



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



**UNIVERSITE ABOU ABOU-BEKR BELKAID
TLEMCEM**

Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES– DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
Pour l'obtention du diplôme de :

Master en Physique
Spécialité: Physique des polymères

Par

MECHICHI Assia

Sur le thème

**Comportement mécanique et thermique
d'un matériau composite:
le PLA renforcé par des fibres Alfa**

Soutenu publiquement le 2 Juillet 2017 devant le jury composé de

Mr MECHERNENE Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M^{me} ARABECHE Khadidja	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BERRAYAH Abdelkader	Professeur	Université d' Tlemcen	Encadreur
Mme ZAIR latifa	MAB	Université de Tlemcen	Co-Encadreur

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle Chetouane

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Mon frère et mes sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité

A mes amies.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de recherche sur les macromolécules LRM.

En premier lieu, je tiens à remercier très vivement Mon encadreur, Monsieur BERRAÏAH ABDELKADER, j'aimerais lui présenter mes vifs sentiments pour sa confiance en me prenant sous son aile, il a été disponible et patient avec toujours l'envie de me transmettre son savoir.

Mes remerciements s'adressent également à madame ZAHER LATIFA, Maître assistante B à l'Université de TLEMCEM pour sa contribution à mes Travaux, ses conseils avisés. Les échanges scientifiques que nous avons eus se sont révélés fructueux.

En second lieu, je remercie chaleureusement Monsieur MECHERNEHE Lahcene, Professeur à l'Université de TLEMCEM, de m'avoir fait l'honneur de présider ce travail. Et madame ARRABECHA Kadidja Maître de conférences A à l'Université de TLEMCEM, pour avoir accepté d'être examinatrice de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous les enseignants du département de physique à qui nous devons notre respect et reconnaissance.

Je souhaite exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire LRM.

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

I.1. Polymères biodégradables.....	03
I.1.1. Biopolymères.....	03
I.1.2. Polymères biodégradables.....	03
a). Définition de la biodégradabilité.....	04
b). Processus de biodégradation	04
I.1.3. Compostables.....	05
I.1.4. Dégradation des matériaux biodégradables.....	05
I.1.5. Marché et applications des bioplastiques.....	05
a). Evolution des capacités de production.....	05
b). Applications	06
I.2. Le polylactide.....	07
I.2.1. Définition	07
I.2.2. Synthèse.....	08
I.2.3. Propriétés.....	08
a) Propriétés thermiques et cristallisation	09
b) Rhéologie et stabilité thermique	10
c) Propriétés mécaniques.....	11
I.2.4. Vieillissement des polymères.....	12
a) Vieillissement physique.....	12
b) Vieillissement chimique.....	13
I.2.5. Applications et marché du PLA	13
I.3. Fibres végétales.....	14

I.3.1. Introduction	14
I.3.2. L'alfa	15
a) Définition	15
b) Méthodes d'extraction	15
c) La morphologie de la plante	16
d) Les substances d'adcrustation	16
e) Propriétés des fibres végétales	17
f) Applications actuelles	17
I.4. Le renforcement des composites	18
I.5. Conclusion	18
Références bibliographiques	19

CHAPITRE II : Matériaux et méthodes d'analyses

II.1. Introduction.....	21
II.2. Matériaux utilisés.....	21
II.2 .1 Fibres Alfa.....	21
II.2 .2 Matrice polymère.....	21
II.3. Extraction des fibres.....	22
II.4. Elaboration des échantillons.....	23
II.5. Méthodes de caractérisation....	24
II.5.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	24
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	26
II.5.3. Microscope optique à lumière polarisée.....	27
Références bibliographiques	28

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation des fibres alfa.....	29
III.1.1. Analyse FTIR.....	29
III.1.2. Microscope optique à lumière polarisée	31
III.2. Caractérisation des composites PLA/Fibres Alfa.....	32
III.2.1. Morphologie des composites.....	32
III.3.2. Propriétés viscoélastiques.....	33
Conclusion Générale	40
Références bibliographiques	42

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Classement des principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité	03
Figure I.2: Classification des polymères biodégradables d'après Avérous	05
Figure I.3: Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics, 2012).....	07
Figure I.4 : Stéréo-isomère de l'acide lactique	09
Figure I.5: Les trois formes isométriques du lactide	10
Figure I.6: Température de transition vitreuse de polylactides contenant différents taux d'isomères L en fonction de la masse molaire.....	11
Figure I.7: La cristallinité relative en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement 1°C/min, 1.5°C/min et 2°C/min.....	12
Figure I.8 : Thermogramme définissant le vieillissement :(a) cas générale (b) PLA à l'état granulé	15
Figure I.9 : Le vieillissement chimique : (a) Variation de l'énergie de fracture en fonction de la masse molaire et α β temps de vieillissement (b) Processus de coupure de chaîne	16
Figure I.10 : Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2012.....	17
Figure I.11 : Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut.....	18

CHAPITRE II : Matériaux et méthodes d'analyses

Figure II.1: PLA en granulés	25
Figure II.2: Extraction des fibres Alfa, (a) après l'eau salée, (b) traitement NaOH et (c) fibres Alfa finales	26
Figure II.3: moule en métal.....	27
Figure II. 4 : Composites PLA/fibres Alfa pour différentes concentrations de fibres	27
Figure II.5 : Q800 de la société TA Instruments et le porte échantillon « simple and dual cantilever » (LRM).....	29
Figure II.6 : Spectres IR des fibres du l'alfa pure	30
Figure II.7 : Microscope optique à lumière polarisée.....	31

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Figure III.1: Spectres IR comparatifs des fibres Alfa pure et pendant le processus de l'extraction.....	32
Figure III.2: Spectres IR des fibres de l'alfa courtes et longues comparés avec la cellulose.....	33
Figure III.3: Morphologie des fibres Alfa au cours de l'extraction.....	34
Figure III.4 : Morphologie des composites PLA/Fibres Alfa	35
Figure III.5: Spectres viscoélastiques de PLA vierge	36
Figure III.6: Spectres viscoélastiques du composite PLA/Alfa 05%.....	37
Figure III.7 : matériaux composites PLA/Alfa 10%	38
Figure III.8 : Module de stockage du PLA/Alfa	38
Figure III.9 : Propriétés viscoélastiques des échantillons PLA/Alfa blanchie à différentes composition	39

LISTE DES tableaux

Tableau 1 : Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET	14
Tableau 2 : comparaison de la composition chimique et les proportions en pourcentage de chaque substance (cellulose, lignine, hémicelluloses, pectine et cire) des fibres Alfa, du Coton, du Lin et du chanvre.....	20
Tableau 3 : Propriétés physiques de différentes fibres	21
Tableau 4 : Propriétés mécaniques en traction de quelques fibres	21

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

A une époque où les émissions de gaz à effet de serre ne cessent d'augmenter et de provoquer le réchauffement climatique, une prise de conscience collective sur les problèmes environnementaux incite les industriels à rechercher des solutions alternatives aux ressources fossiles et à mettre en place des stratégies globales de développement durable [1].

Les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Sur le marché des bioplastiques, il existe une très grande diversité de polymères issus de ressources renouvelables, parmi lesquels on trouve des polyesters tels que le polylactide (PLA).

Le polylactide (PLA) est sans doute l'un des candidats les plus prometteurs pour des développements ultérieurs car non seulement il est biodégradable mais également produit à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon de maïs et la betterave sucrière [2].

Malgré une bonne transparence et une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante, le PLA présente des propriétés mécaniques et barrières moyennes pour devenir un bon emballage alimentaire [3] et appliqué avec une forte valeur ajoutée dans le domaine médical [4]. Pour augmenter sa rigidité, des stratégies ont été prouvées comme l'incorporation des renforts, des charges et le mélange de polymères.

On s'intéresse dans notre travail aux composites à matrice organique (CMO) qui représentent la tranche la plus importante. Comme renfort de la matrice polymère les fibres végétales sont de plus en plus utilisées en tant que moyen de renforcement, principalement dans les industries de l'emballage et de l'automobile. L'utilisation de ces fibres est motivée par une combinaison du respect de l'environnement et de la faisabilité économique [5]. Ces fibres issues de la biomasse présentent de nombreux atouts (impacts environnementaux faibles, bonnes propriétés mécaniques spécifiques)

[6] peuvent provenir à partir d'un large éventail de plantes disponibles telles que : les capsules de coton, les feuilles de sisal, les tiges de jute, le chanvre, le lin, l'alfa...

Ce travail présente une contribution à l'étude thermomécanique d'un matériau composite tel que le polylactide (PLA) renforcé de la fibre végétale l'alfa. Le composite PLA/alfa sera élaboré au laboratoire à partir du PLA sous la forme granulée et de la fibre alfa sous le nom d'esparto grass, produite de l'extraction de la plante brute dénommée *Stipa tenacissima*. Le composite PLA granulé/fibre alfa est chauffé dans une étuve au dessous de la température de fusion du PLA et trempé brusquement dans l'eau froide. Le composite sera par la suite soumis à une caractérisation par microscopie optique MOP et mécanique dynamique DMA.

L'analyse mécanique dynamique DMA nous permet d'accéder en partie à l'effet du renfort alfa sur la rigidité du composite par le module G' pour les faibles températures ou les fortes fréquences. Comme elle peut nous informer sur l'effet du renfort sur la T_g et la cristallinité du composite.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres;

Le premier chapitre comporte des généralités sur polylactide et les fibres naturelles alfa, en particulier les propriétés mécaniques, les méthodes d'élaboration et les domaines d'application du PLA.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés pour la préparation des films composites PLA/Alfa et la méthode d'élaboration de ces composites. Les dispositifs expérimentaux permettant l'étude des propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux sont présentés en détail.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le troisième chapitre. Les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais mécaniques et thermiques en utilisant l'analyse mécanique dynamique (DMA) sont interprétés dans cette partie.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Synthèse bibliographique

I.1. Les polymères biodégradables

I.1.1. Biopolymère

Les principaux polymères biosourcés actuels et émergents sont classés selon leur origine et leur biodégradabilité par Shen [7] comme le montre la Figure I.1.

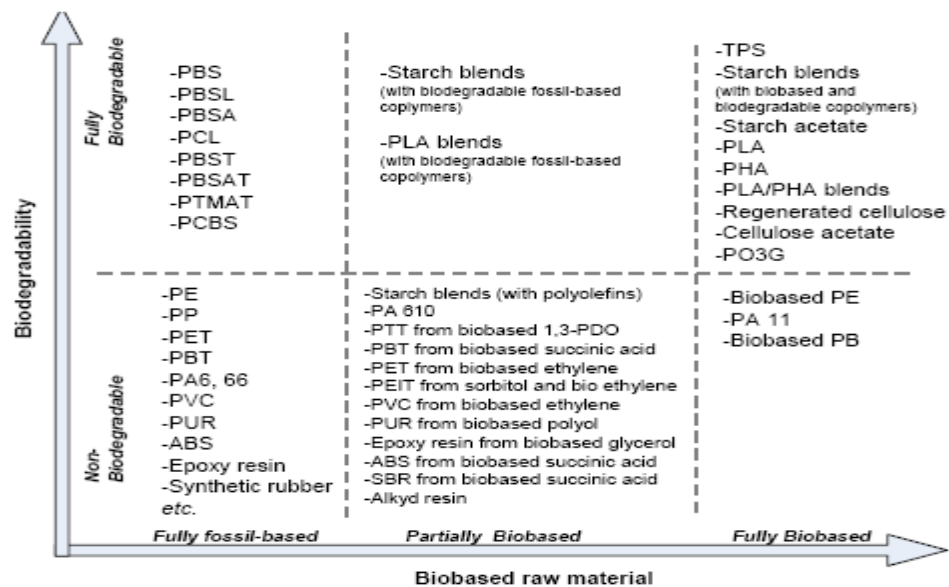


Figure I.1 : Classement des principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [7]

En fonction du critère de biodégradabilité et de l'origine des ressources utilisées pour leur production, les biopolymères peuvent être classés en trois groupes principaux :

- les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables,
- les polymères biodégradables issus de ressources fossiles,
- les polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables.

I.1.2. Polymères biodégradables

Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité pour certains, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. De par leur structure chimique, les bio-

polymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Le plus souvent, la biodégradabilité est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères.

a) Définition de la biodégradabilité

La biodégradabilité d'un matériau se définit comme la capacité intrinsèque du matériau à se dégrader par une attaque microbienne (bactéries, enzymes, champignons), pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse et des résidus. Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques.

Le Comité Européen de Normalisation [(Norme CEN EN13432, 2000)] a proposé qu'un matériau polymère d'emballage soit considéré comme biodégradable par compostage, s'il se transforme en au moins 90% de gaz carbonique et de biomasse en une période de six mois d'enfouissement [8].

b) Processus de biodégradation

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation ont été identifiés. Une première phase est une détérioration du produit, sous l'influence d'actions extérieures : mécaniques comme le broyage, chimiques comme l'irradiation par les ultra-violetts ou thermiques comme la phase de pasteurisation en compostage [9]. On trouve quatre grandes catégories selon la classification de l'Avérous [9] (Figure I.2).

Le polyacide PLA, comme le montre le tableau ci-dessous, est issu de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables.

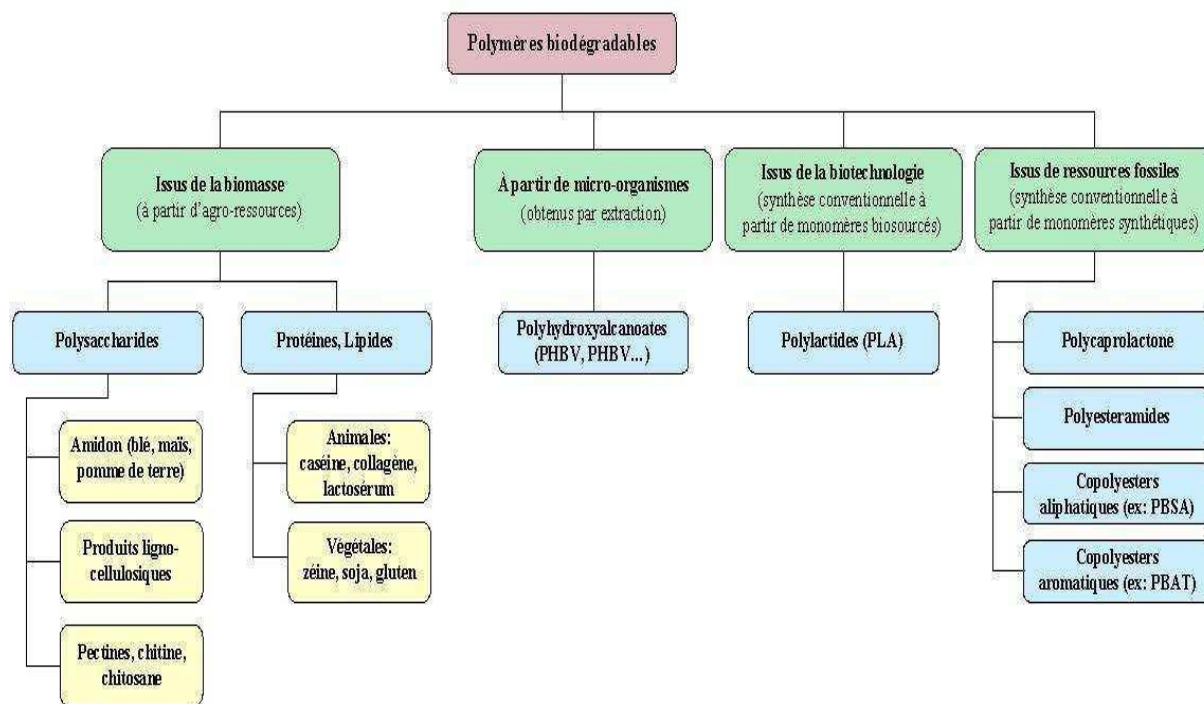


Figure I.2 : Classification des polymères biodégradables d'après Avérous [9].

I.1.3. Compostables

Etant biodégradables, les bioplastiques sont aussi compostables. Le compostage est la mise en œuvre optimisée et contrôlée du processus naturel de biodégradation. Dans les installations de compostage industriel, la quantité d'air, le taux d'humidité et la température peuvent être contrôlés; la durée de compostage peut alors être inférieure à un mois. Un produit biodégradable a vocation à être composté en fin de vie, même s'il peut également être incinéré ou recyclé. Les filières de compostage valorisent les déchets organiques en compost tout en évitant leur mise en décharge. [8]

I.1.4. Dégradation des matériaux biodégradables

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme. La dégradation est un changement destructif de la structure chimique et les propriétés physiques, ou de l'apparence du polymère. Les matériaux polymères biodégradables peuvent être dégradés par voie chimique, physique et/ou biologique, et il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation. Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est en général précédée d'une fragmentation. De ce fait, il est impératif de faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. Un matériau ne se biodégrade pas sauf s'il est en contact avec un environnement favorable en microorganisme. En effet, il peut y avoir confusion avec la photo-dégradation (dégradation sous l'effet des rayons ultra-violet), la bio-fragmentation (biodégradation des additifs et dégradation physique du polymère sans désintégrations moléculaires des éléments synthétiques), la dégradation chimique (hydrolyse, oxydation des liaisons carbone-hydrogène si le matériau est dit oxo-dégradable) et enfin la biodégradation en présence des microorganismes [4].

I.1.5. Marché et applications des bioplastiques

a) Evolution des capacités de production

D'après une étude réalisée en 2009 sur les prévisions de marché des polymères biosourcés, la capacité totale de production de ces polymères est estimée à 360 000 tonnes à la fin de l'année 2007, ce qui représente environ 0,2 % de la production mondiale de plastiques. Cependant, la croissance du marché est rapide (environ 40 % par an entre 2003 et 2007) [7].

La Figure I.3 présente les prévisions de marché effectuées en 2012 par l'association « European Bioplastics ».

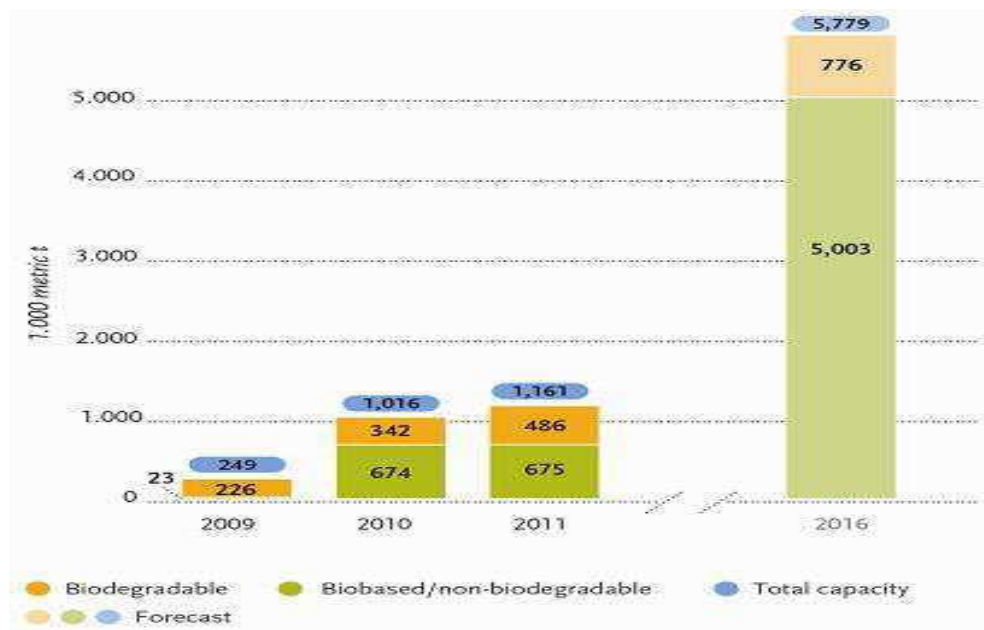


Figure I.3 : Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics, 2012)

b) Applications [10]

- ✓ **Emballages :** Dans le secteur des emballages l'offre des produits biodégradables est réellement aboutie pour de nombreuses applications : emballage alimentaire, capsules de café, particules de calage, sacherie...
- ✓ **Sacs :** Le segment du sac présente un fort potentiel de marché : sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, sacs à sapin, sacs à ciment...
- ✓ **Applications agricoles :** En agriculture, les bioplastiques sont utilisés par exemple pour la fabrication de liens ou clips horticoles, d'agrafes de vigne, de ficelle ou de films de paillage biodégradables... Ils limitent les opérations de collecte et les coûts de ramassage.
- ✓ **Produits à usage unique :** Les bioplastiques sont utilisés dans le secteur de la restauration hors domicile : couverts, gobelets, boîtes...
- ✓ **Produits d'hygiène et cosmétiques :** Des bioplastiques peuvent être incorporés

dans des produits variés : cotons-tiges, couches culottes, produits d'hygiène féminine...

- ✓ **Secteur automobile** Les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicule ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles.
- ✓ **Applications diverses** Des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des os à mâcher pour les chiens, des coques de téléphone...

✓ **Application médicale** : Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture...).

Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile. [1]

I.2. Le polylactide (PLA)

I.2.1. Définition

L'acide polylactique, ou polylactide, appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d'hydroxyacides. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Il existe deux stéréo-isomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique. La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [4].



Figure I.4 : Stéréo-isomère de l'acide lactique

Il présente en outre des propriétés de biocompatibilité et de résorbabilité lui permettant d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée (domaine médical par exemple). Son aptitude à la biodégradation peut également constituer un atout majeur en termes de valorisation (énergétique, agronomique, etc...) des pièces plastiques en fin de vie et de bilan carbone. Néanmoins, comme la plupart des polymères bio-sourcés, il présente un déficit de performances mécaniques par rapport aux plastiques traditionnels pétrochimiques [4].

I.2.2. Synthèse

Carothers est l'un des premiers à s'être intéressé à la synthèse de l'acide polylactique à partir de l'acide lactique, dès 1932. Il obtient cependant un polymère de faible masse molaire possédant des propriétés mécaniques faibles. On confond souvent l'acide polylactique et le polylactide, car ils possèdent la même unité répétitive. La différence entre les deux termes vient du fait que l'acide polylactique est synthétisé directement à partir d'acide lactique alors que le polylactide est produit à partir de lactide [4]. Il existe différentes voies de synthèse de PLA de haute masse molaire :

- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaire (oligomères) en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur.
- L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées et moindre cout.

La présence d'un centre de symétrie dans la molécule d'acide lactique favorise la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons suivant le schéma donné en figure I.5 [8].

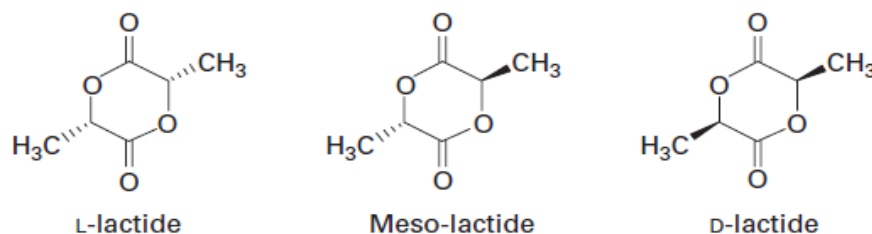


Figure I.5 : Les trois formes isométriques du lactide

La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement (notamment par NatureWorks) est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide (ROP) avec généralement de l'octoate d'étain comme amorceur, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement.

I.2.3. Propriétés

Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques, ainsi qu'au vieillissement physique du PLA [11-13].

a) Propriétés thermiques et cristallisation

- *Propriétés thermiques :*

Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusque 40 %. Les PLA contenant plus de 93 % d'acide lactique L sont semi-cristallins alors que les PLA contenant entre 50 et 93 % d'acide lactique L sont totalement amorphes. Par exemple, le PLLA présente une température de fusion

comprise entre 170 et 183°C et une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 65°C, alors que le PDLA a une température de transition vitreuse de 59°C. Dorgan et al. [11-13] ont montré que la température de transition vitreuse du PLA augmente avec la masse molaire et le taux d'isomère L. La Figure I.6 montre les différents états des polylactides amorphes et semi-cristallins de masses molaires élevées.

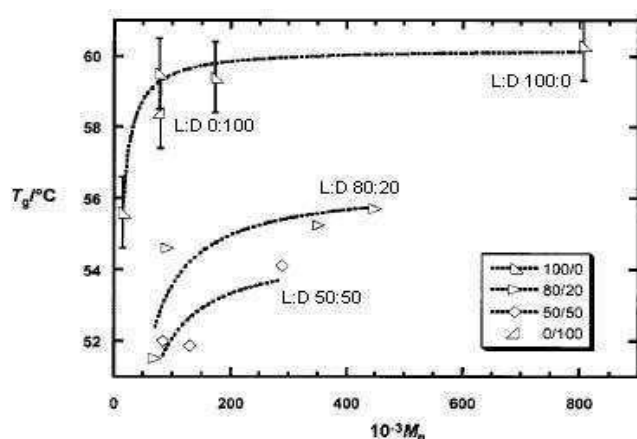


Figure I.6 : Température de transition vitreuse de polylactides contenant différents taux d'isomères L en fonction de la masse molaire [11-13]

• Cristallisation

La microstructure du PLA a été beaucoup étudiée au cours des dernières années, car le niveau de cristallinité détermine une grande partie des propriétés du PLLA (mécaniques, thermiques, chimiques, biodégradation). Le degré de cristallinité dépend de plusieurs facteurs, comme la masse molaire, l'histoire thermique, le procédé de mise en œuvre ainsi que la température et le temps de recuit. Notons que l'homopolymère PLLA a reçu plus d'attention en raison de sa plus longue histoire et de son importance dans le domaine médical. Le taux de cristallinité du PLA est habituellement déterminé par la

DSC (differential scanning calorimetry).

$$\text{cristallinité } \chi \text{ (\%)} = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{93} \times 100$$

Différents auteurs ont mis en évidence l'influence de la cristallinité sur les propriétés barrières du PLA. Tsuji et al. [14] ont montré que plus le taux de cristallinité du PLA est important, plus la perméabilité à la vapeur d'eau est faible. On peut également noter que l'apparence du PLA est affectée par le taux de cristallinité. Les PLA amorphes ou faiblement cristallins sont des matériaux clairs et transparents tandis que le PLA fortement cristallin est un matériau blanc opaque [14]. La Figure I.7 montre la cristallinité relative en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement [15].

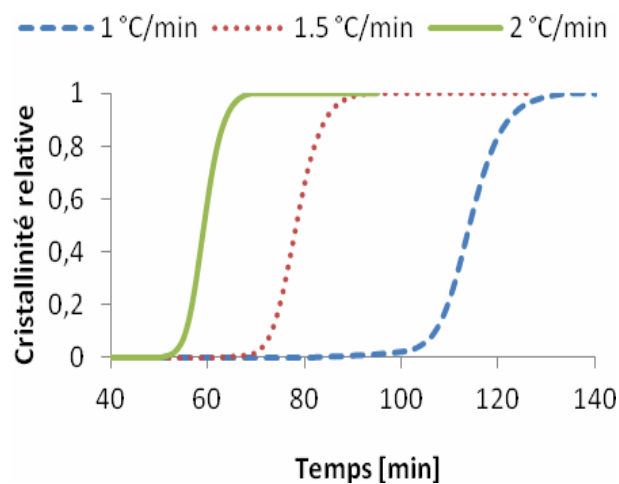


Figure 7: La cristallinité relative en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement 1°C/min, 1.5°C/min et 2°C/min [15]

b) Rhéologie et stabilité thermique

Parmi ces propriétés, la viscosité et l'élasticité du polymère fondu sont d'une importance capitale pour la mise en forme des plastiques. Les facteurs intrinsèques affectant la rhéologie du PLA sont la distribution de masse molaire, la composition (ratio d'isomères L et D) et la stabilité thermique.

- **Rhéologie**

Les PLA de faible masse molaire ($M_w = 40\ 000$ g/mol) ont un comportement quasi-newtonien pour des taux de cisaillement représentatifs de ceux atteints pendant le procédé d'extrusion de films, alors que les polymères de masse molaire plus importante se comportent comme des fluides pseudo-plastiques classiques.

- **Stabilité thermique**

Comme la majorité des polyesters aliphatiques, le PLA présente une stabilité thermique médiocre en milieu fondu. De nombreuses réactions à l'origine de la diminution de la masse molaire du PLA peuvent se produire pendant la mise en forme sous l'effet de la température, du temps de séjour, du cisaillement, de l'hydrolyse due aux traces d'eau restantes, la dépolymérisation, coupures de chaîne aléatoire thermo-oxydante, la formation d'oligomères cycliques d'acide lactique ou de lactide de faible masse molaire.

Ainsi, pour diminuer la dégradation thermique du PLA, il est recommandé de sécher convenablement le polymère avant l'opération de mise en forme afin d'éviter la réaction d'hydrolyse en milieu fondu. Des agents stabilisants peuvent aussi être employés afin de limiter la dégradation du PLA [11-13].

c) Propriétés mécaniques

Le PLA présente des propriétés mécaniques relativement bonnes, avec un module élastique de l'ordre de 3 à 4 GPa et une résistance à la traction allant de 50 à 70 MPa. Cependant, son allongement à la rupture faible (de 2 à 10 %) limite son utilisation. Avec une température de transition vitreuse généralement comprise entre craquelage.

Tableau 1 : Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET [4].

	PLLA	PS	PET
Densité	1.26	1.25	1.4
Résistance à de traction (MPa)	59	45	57
Module élastique (MPa)	3.8	3.2	2.8-4.1
Allongement à la rupture (%)	4-7	3	300
Choc Izod entaillé (J/m)	26	21	59
Température de fléchissement sous charge (°C)	55	75	67

Perego et al. [16] ont étudié l'effet de la masse molaire et de la cristallinité sur les propriétés mécaniques du polylactide. Ils ont montré que les propriétés mécaniques des PLA de masse molaire plus élevée sont légèrement meilleures que celles des PLA de plus faible masse molaire. Ils ont également constaté que le PLLA recuit avait de meilleures propriétés mécaniques que le PLLA non recuit et ont expliqué cette différence par le taux de cristallinité plus important dû à l'étape de recuit.

I.2.4. Vieillissement des polymères

a) Vieillissement physique

Le PLA est affecté par le vieillissement physique lorsqu'il se trouve à une température inférieure à sa température de transition vitreuse. Les PLA faiblement cristallins ont une tendance à subir un vieillissement rapide en quelques jours dans des conditions ambiantes. La température de stockage de l'échantillon est un paramètre très important pour déterminer l'étendue du vieillissement physique. Le vieillissement est d'autant plus rapide que l'on se rapproche de la température de transition vitreuse. En revanche, pour des températures très faibles par rapport à T_g , le vieillissement est extrêmement lent et ses effets disparaissent [4]. La Figure I.8 représente le

thermogramme définissant le vieillissement du PLA dans un cas général et à l'état granulé [17].

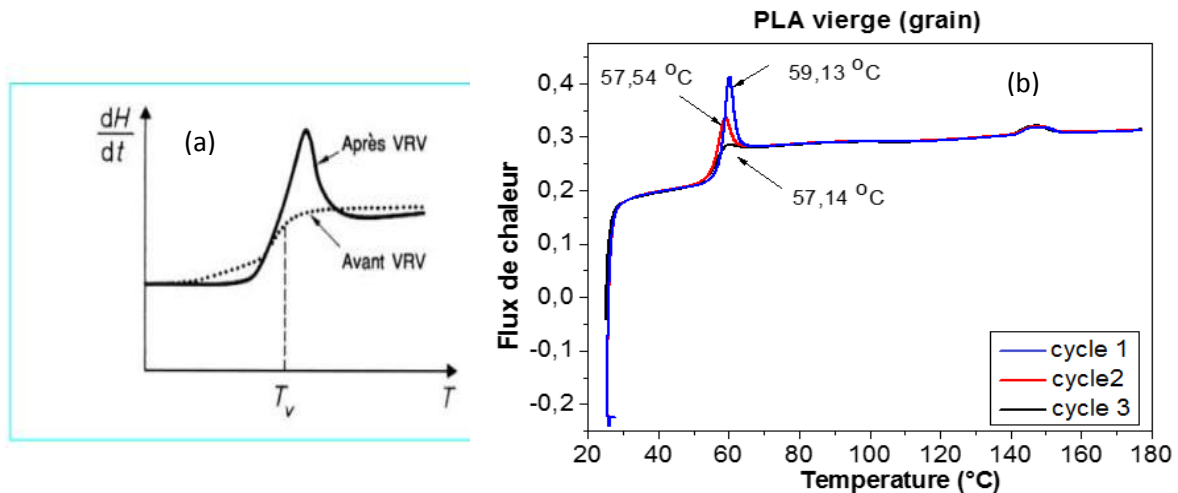


Figure I.8 : Thermogramme définissant le vieillissement : (a) cas générale (b) PLA à l'état granulé [17]

Le vieillissement physique du PLA peut donc avoir des conséquences importantes sur les propriétés macroscopiques du matériau.

b) Le vieillissement chimique

Il existe plusieurs types de vieillissement tel que le vieillissement thermo-chimique, thermo-oxydatif, photochimique, radiochimique, biochimique ...etc. Ces phénomènes sont systématiquement irréversibles et donc synonymes d'endommagement.

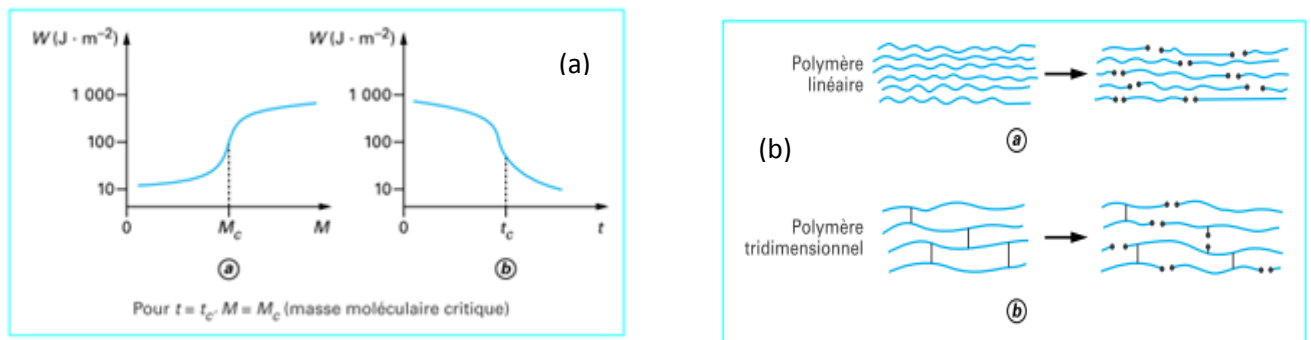


Figure I.9 : Le vieillissement chimique : (a) Variation de l'énergie de fracture en fonction de la masse molaire et $\alpha \beta$ temps de vieillissement (b) Processus de coupure de chaîne

I.2.5. Applications et marché du PLA

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables, à cause de son coût de production important. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité. La création d'une entreprise Cargill Inc. et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de Nature Works LLC au début des années 2000. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications.

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité.

On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, etc.

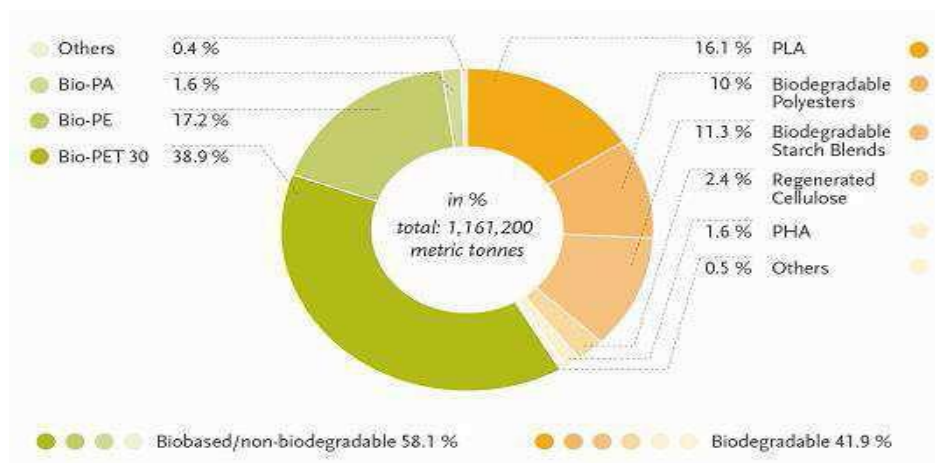


Figure I.10 : Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2012

Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [4].

I.3. Fibre végétale

I.3.1. Introduction

Ces dernières années, on a montré un grand intérêt pour les produits écologiques, renouvelables, biodégradables et recyclables. Des fibres naturelles présentant des caractéristiques telles qu'une faible densité et de bonnes propriétés mécaniques. Dans les bio-polymères, les polymères biodégradables présentent souvent des propriétés mécaniques réduites comparées aux polymères de grande diffusion. Il est possible de les améliorer en les renforçant à l'aide de fibres comme l'alfa, le lin, le chanvre, etc. Le renforcement de ces polymères par des fibres végétales peut permettre de fabriquer des

matériaux composites dont les propriétés peuvent être exploitées dans des domaines techniques très pointus (automobile, matériels sportifs, etc.). Jusqu'à présent, trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des bio-polymères : la médecine, l'agriculture et les emballages. Par ailleurs, le secteur du bâtiment et de l'écoconstruction s'intéresse de plus en plus à ce type de matériaux. Le composant principal des fibres végétales est la cellulose de formule brute ($C_6H_{10}O_5$).

I.3.2. L'alfa

a) définition

C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver. Grâce à la faible consommation d'eau, l'alfa (Figure I.11) est endémique dans la région méditerranéenne d'ouest, une région plutôt sèche. Chaque année la quantité d'alfa poussant diminue à cause d'actions humaines telles que l'exploitation irrationnelle, le surpâturage, les incendies, etc. Alfa est le nom arabe de l'herbe d'esparto. La plante esparto grass a un intérêt écologique, économique et social. Le jour où des applications textiles deviendront disponibles, de nouveaux marchés pourront se développer [18]. L'alfa n'a en effet pas besoin d'insecticides ni de pesticides nuisibles à l'environnement et elle consomme très peu d'eau. La récolte et la transformation actuelle pour applications papetières offrent des emplois aux habitants de la région, ainsi diminuant le taux de chômage et améliorant le niveau de vie [19].



Figure I.11 : Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut

b) Méthodes d'extraction

Il existe une multitude de méthodes d'extraction de fibres cellulosiques dont :

L'extraction mécanique qui consiste à séparer le bois des tiges par broyage et battage appelée *teillage*. L'extraction des fibres peut aussi se faire par action combinée de grattage et de battage appelée *déflexion*. Les tiges sont découpées en morceaux qui sont écrasés sous presse ou par *laminage*. **L'explosion à la vapeur** connue est un procédé thermomécanique et chimique qui permet la déstructuration de la matière lignocellulosique par l'action combinée de la chaleur issue de la vapeur.

L'extraction chimique vise à éliminer la lignine, les pectines et les hémicelluloses (Na_2S), ce dernier est un réducteur, il protège la cellulose et évite son oxydation appelée **Procédé Kraft**. **Le procédé au bisulfite** permet de séparer la lignine des fibres de cellulose en utilisant divers sels de l'acide sulfureux. Les sels utilisés dans le processus de réduction sont en fonction du pH: des sulfites (SO_3^{2-}) ou bisulfites (HSO_3^-).

Le procédé que nous projetons d'utiliser est **le Procédé à la soude** qui n'utilise que la soude NaOH pour dissoudre les substances non cellulosiques telles que la lignine, la pectine et l'hémicellulose, ainsi que les différents constituants formant la réserve et la paroi extérieure de la tige de plante. La température, la pression, la concentration et la durée du traitement sont à définir en fonction du lot, l'âge et le type de la plante de telle façon à ne pas dégrader les fibres cellulosiques. Il est conseillé de contrôler le pH de la solution et l'ajuster autour de 7. Des réducteurs peuvent être rajoutés pour empêcher l'oxydation de la cellulose.

c) La morphologie de la plante

La plante est plutôt une grande herbe dure au lieu d'une plante « normale » avec une grande tige avec des ramifications et des feuilles. Par contre, beaucoup de tiges poussent en forme de cercle (du vue d'en haut) en se partageant la même racine. Les tiges peuvent atteindre une hauteur d'un mètre, et les racines une profondeur de plus d'un

mètre. Les racines sont très ramifiées avec beaucoup de nœuds où de nouvelles racines secondaires commencent [18].

d) Les substances d'adcrustation

Les substances d'adcrustation sont des substances qui se situent à l'extérieur de la paroi végétale, elles ont pour rôle de minimiser les échanges d'eau et de gaz dans le but de protéger la plante [5].

Tableau 2 : comparaison de la composition chimique et les proportions en pourcentage de chaque substance (cellulose, lignine, hémicelluloses, pectine et cire) des fibres Alfa, du Coton, du Lin et du chanvre.

fibre	Cellulose	Hemicellulose	Lignine	Pectine	Cire
Coton	85-90	5.7	0.7-1.6	0-1	0.6
Alfa	45	24	24	5	2
Lin	71	18.6-20.6	2.2	2.3	1.7
chanvre	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	0.8

e) Propriétés des fibres végétales [5]

L'attrait des fibres végétales et leur retour comme matériaux potentiels dans le secteur du textile et des composites sont dûs aux différents avantages qu'elles présentent. Bien entendu, l'effet de ces avantages varie d'une fibre à une autre et dépende de la composition chimique et physique, la structure, le pourcentage de cellulose, l'angle microfibrillaire, la section et le degré de polymérisation.

Tableau 3 : Propriétés physiques de différentes fibres

Fibre	Cellulose (%)	Angle microfibrillaire (°)	Diamètre (µm)	Longueur (mm)	Rapport L / d
Coton	85 - 90	33	19	35	1842
Alfa	45	-	5 - 95	5 - 50	1964
Lin	71	10	5 - 76	4 - 77	1687
Chanvre	70-74	6.2	10 - 51	5 - 55	960

Tableau4 : Propriétés mécaniques en traction de quelques fibres

fibre	E (GPa)	All (%)	contrainte(MPa)	Densité
Coton	5,5 - 12,6	7 - 8	287 - 597	1,5 - 1,6
Alfa	12.7	1.6	75 - 154	1.51
Lin	58	1.6	1339	1,53
Chanvre	35	1,6	389	1.07

f) Applications actuelles

Aujourd'hui l'alfa est utilisé comme plante, elle-même est utilisée :

- pour produire des objets tels que paniers, tapis et cordes (applications artisanales)
- comme nourriture par les animaux sauvages comme la gazelle, le lièvre, etc.
- comme nourriture pour le bétail.

D'autre côté les fibres courtes alfa sont utilisées pour ;

- des applications papetières, dans la fabrication de papier de qualité supérieure, billets de banque...
-

- des applications techniques comme des non-tissés et le renforcement des composites. Pour obtenir des fibres d'une telle courte longueur, des procédés agressifs sont appliqués [18].

A présent, des applications textiles, c'est-à-dire des fils, des tissus, des tricots, etc., n'existent pas encore sur le marché.

I.4. Le renforcement des composites

La matrice des composites est souvent un polymère, et la recherche des polymères biodégradables est en plein essor. Une application possible de fibres naturelles dans le domaine du renforcement est l'alfa sous forme de fibres courtes.

Le problème principal, qui se pose avec l'utilisation des fibres naturelles comme matériel de renforcement, est la cohésion et la liaison de la fibre avec la matrice. Les fibres naturelles sont hydrophiles, en revanche les polymères utilisés comme matrices sont souvent hydrophobes. Par conséquent, les groupes fonctionnels ne se lient pas facilement. Ainsi le composite perd ses propriétés mécaniques et se casse plus facilement au niveau de la liaison. Des prétraitements peuvent diminuer l'hydrophilie des fibres naturelles (augmentation du caractère hydrophobe) et augmenter l'hydrophilie des polymères (diminution du caractère hydrophobe) pour qu'une meilleure liaison soit possible. Les prétraitements sont appliqués dans la plupart des cas sur les fibres de renforcement, parce que les modifications des polymères peuvent influencer négativement la réalisation des propriétés mécaniques désirées [17].

I.5. Conclusion

L'optimisation des propriétés mécaniques des composites à base de fibres naturelles passe donc essentiellement par une amélioration de l'interface polymère/fibre. En effet, une forte adhésion à l'interface est nécessaire pour un transfert de contrainte efficace. On utilise, à cet effet, des méthodes physiques ou chimiques telles que :

- Caractérisation des matériaux;
- Développement de produit et choix des polymères;
- Adaptation des procédés de transformation;
- Développement de formulations à base du renfort;

Dans ce cas : amélioration des formulations de l'acide poly lactique (PLA) à partir de renforts.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET MÉTHODES D'ANALYSES

II.1. Introduction :

On s'intéresse dans ce chapitre, à l'élaboration et les techniques de caractérisation des matériaux PLA/Alfa. De ce fait, il faut d'abord définir les caractéristiques des matériaux utilisés et élucider les techniques qui peuvent être utilisées pour l'extraction des fibres de l'alfa. Le but principal est d'étudier l'effet du mode d'élaboration et de la forme des fibres Alfa sur le comportement thermomécanique des composites finals. Des films composites PLA/Fibres de Alfa ont été préparés à morphologies différentes.

L'influence de la concentration en Alfa sur les propriétés mécaniques des composites est tenue en compte pour comprendre les effets de renfort. Les travaux expérimentaux sont effectués au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM de Tlemcen. Ainsi, trois techniques d'analyse ont été employées : l'analyse mécanique dynamique DMA, la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier FTIR et la optique microscopie à lumière polarisée.

II.2. Matériaux utilisés :**II.2.1. Fibres Alfa :**

Les fibres d'alfa sont extraites des tiges d'alfa brutes, par différents procédés tels que l'extraction mécanique, chimique ou enzymatique [5]. Les fibres d'alfa sont de section circulaire avec une zone creuse centrale. Elles sont biodégradables et elles proviennent d'une source renouvelable. La structure de la fibre d'alfa est hétérogène, elle est constituée principalement de 40 % à 50 % de cellulose, de 17,71 % à 24 % de lignine, 22,15 % à 28 % d'hémicellulose et de 5% de cire [6-9].

II.2.2. Matrice Polymère:

Le polylactide 4043D, utilisé lors de cette étude, est produit par Nature-Works LLC (Etats-Unis). Il a été choisi pour ses différentes applications (extrusion, thermoformage, injection et films bi-orientés). Le procédé de synthèse du PLA utilisé par Nature-Works LLC est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Le polylactide 4043D se présente sous la forme de granulés opaques relativement gros (de 2-4 mm) comme montre figure II. 1.



Figure II.1 : PLA en granulés

II.3. Extraction des fibres :

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

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

La deuxième étape consiste à laver les fibres avec l'eau distillée et les mettre ensuite dans une solution de NaOH avec une concentration de 120 g/l (Figure II.2 (b)). La solution a été chauffée pendant deux heures à une température de 100°C et sous une pression atmosphérique. Finalement les fibres obtenues ont été rincées plusieurs fois avec l'eau distillée et séchées à l'air libre [20]. La figure II.2 (c) illustre les fibres finales obtenues. Un blanchiment est fait avec l'eau de javel (figure II.2 (d)).

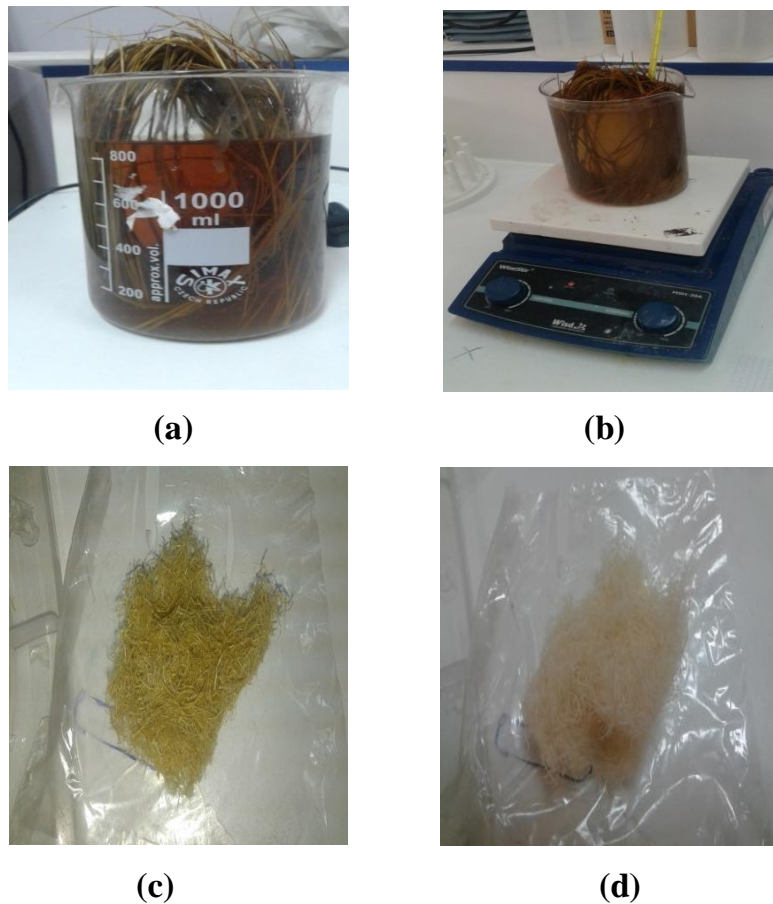


Figure II.2 : Extraction des fibres Alfa, (a) après l'eau salée, (b) traitement NaOH et (c) fibres Alfa finales

II.4. Elaboration des échantillons :

Le polylactide PLA en granulés est prédisposé dans un moule métallique (Figure II.3). Les granulés sont séparés du métal par une feuille de silicone afin d'éviter un transfert de matière, et sont organisés de telle manière à éliminer un maximum de vide. Ce moule a été conçu pour l'élaboration des échantillons avec des dimensions adaptées à la DMA. Ceci nous a permis de façonner des éprouvettes pour des tests de flexion simple et double encastrement « Single and duale cantilever ».



Figure II.3 : moule de métal

Le moule contenant le PLA est chauffé dans une étuve à 180°C jusqu'à la fusion de polymère. Le temps de chauffe est de deux heures. Le liquide obtenu a été trempé dans l'eau pour obtenir un film rigide. Ce film est mixé avec les fibres courtes d'Alfa. Le mélange est chauffé une autre fois à 200 °C.

Différents échantillons sous forme d'éprouvettes parallélépipédiques de dimensions d'environ 3×11×35 mm³ (Figure II.4), sont réalisés pour différentes concentrations des fibres afin d'examiner l'effet de ces dernières sur les propriétés des matériaux. Le taux de fibres est de 2.5% à 10% en poids.

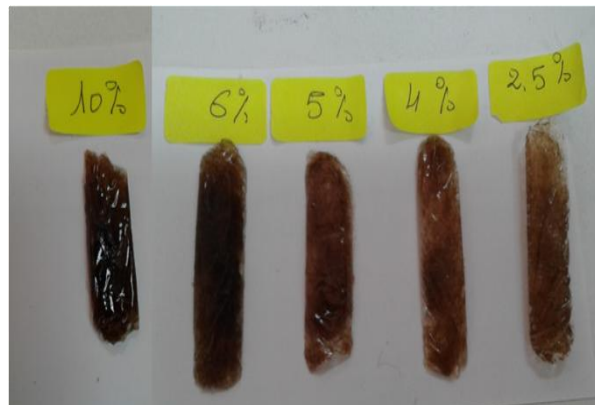


Figure II.4 : Composites PLA/fibres Alfa pour différentes concentrations de fibres.

II.5. Méthodes de caractérisation :

II.5.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique est consacrée à l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques d'un matériau généralement viscoélastique. Lors d'un essai mécanique dynamique, l'échantillon subit une déformation sinusoïdale en fonction du temps et de la température, ce qui permet d'obtenir des informations non seulement sur les propriétés mécaniques essentielles pour les applications mais aussi sur les mouvements moléculaires et la structure d'un matériau. Le déphasage entre les signaux d'entrée sinusoïdaux et les signaux de sortie est donné par l'angle de phase δ . Le signal de déformation d'un matériau viscoélastique est donné par:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Avec :

ε_0 est l'amplitude du cycle de déformation

$\omega = 2\pi f$ est la pulsation en rad/s et t est le temps.

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

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Avec :

σ_0 est l'amplitude du cycle de contrainte.

La DMA nous permet de mesurer le module élastique ou de conservation E' qui représente la composante élastique du matériau et nous renseigne sur la rigidité de ce dernier, le module de perte E'' représentant la composante visqueuse du matériau et le facteur de perte $\tan\delta$. Les équations suivantes correspondent aux trois paramètres successivement :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Les essais mécaniques dynamiques sont réalisés par un spectromètre mécanique Q800 TA Instruments (Figure II.5) sur les éprouvettes des dimensions désirées. Une déformation est appliquée à une amplitude commandée dans une gamme d'une réponse viscoélastique linéaire. Les mesures sont faites à une fréquence de déformation constante de 1Hz avec un taux de chauffage de 3 °C/min à partir de la température 30°C.

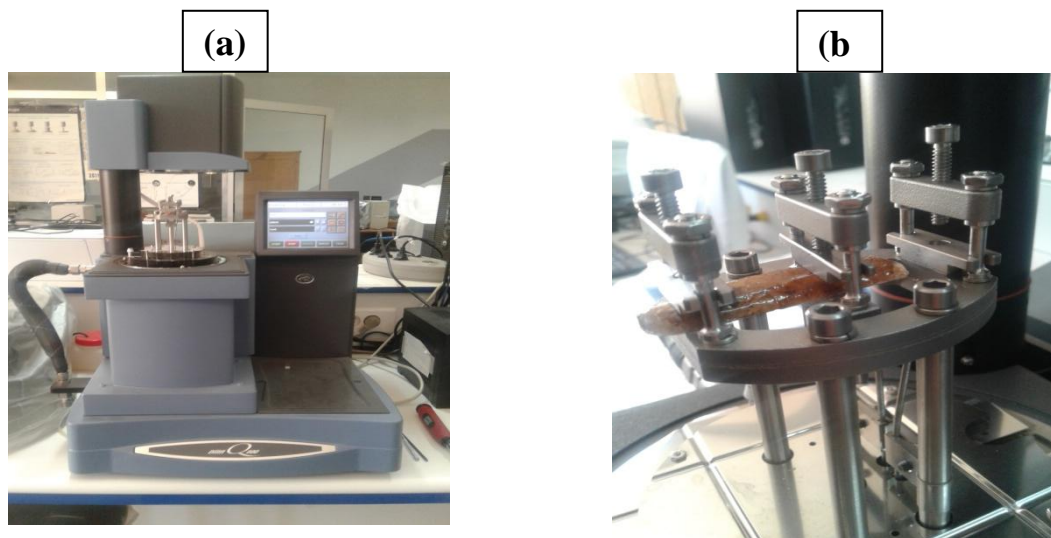


Figure II.5: (a) la DMA Q800 de la société TA Instruments (vue générale) et (b) le porte échantillon « simple and dual cantilever » (LRM).

II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

Les spectres IRTF ont été réalisés à 23°C à l'aide d'un spectromètre Cary 640 FTIR. C'est un spectromètre facile à utiliser et il possède une excellente performance. Il est disponible en configuration IR ou proche IR et est idéalement adapté aux analyses d'identification et de vérification.

Les spectres des films composites PLA/fibres Alfa ont été réalisés par transmission directe entre 500 et 4000 cm^{-1} . La figure II.6 montre une analyse préliminaire par infra rouge de la fibre Alfa pure. La bande qui s'étend de 3600 à 3000 cm^{-1} est assignée à la vibration des groupes hydroxyles (-OH) liés à la cellulose. La bande d'intensité moyenne qui se trouve vers 2926 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H et du groupement -CH₂ des segments de la cellulose et de la lignine.

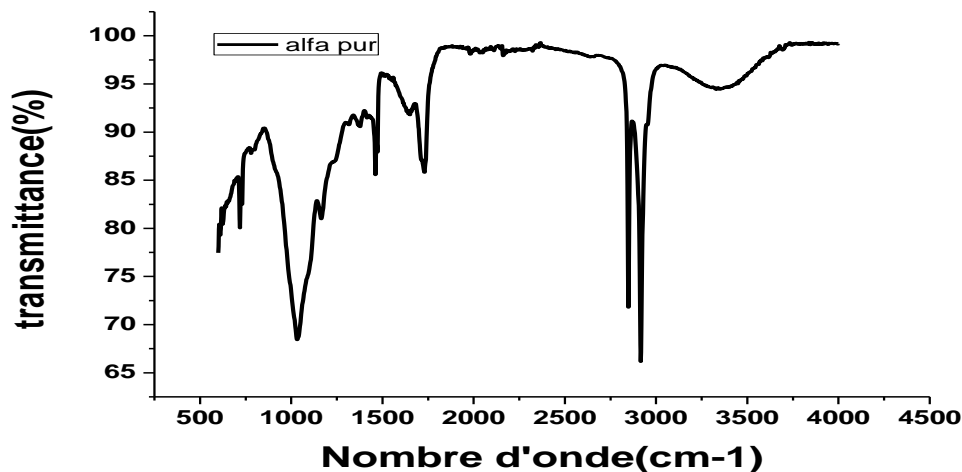


Figure II.6 : Spectres IR des fibres du l'alfa pure

On remarque aussi une bande à 2330 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations des groupements formant la structure du dioxyde de carbone (CO_2) se trouvant dans l'air de la chambre d'analyse. Le spectre montre aussi une bande de transmittance vers 1739 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$ des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (xylanes) ou pectines se trouvant dans la fibre du l'alfa. La bande de transmittance se trouvant à 1642 cm^{-1} est associée à la déformation ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) de l'eau absorbée par la fibre.

Les bandes d'absorption se situant entre 1453 et 1412 cm^{-1} et à 1383 cm^{-1} sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose.

II.5.3. Microscope optique à lumière polarisée

La microscopie optique à lumière polarisée (MOP) a été utilisée pour déterminer la morphologie des fibres Alfa après chaque étape d'extraction et aussi celle des composites PLA/Alfa. La limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. Le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée. L'échantillon caractérisé est déposé sur une lame de verre. La morphologie est observée pour un grossissement de $\times 10$ avec le polariseur analyseur parallèle-parallèle. Le microscope optique à lumière polarisée OPTIKA est équipé par une caméra d'acquisition et relié avec un logiciel adapté (Figure II.7).



Figure II.7 : Microscope optique à lumière polarisée

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation de PLA mélangé avec des fibres Alfa. Dans un premier temps, nous présenterons une analyse d'extraction des fibres Alfa par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR puis avec la microscopie optique à lumière polarisée MOP.

La dernière partie sera consacrée à une caractérisation par l'analyse mécanique dynamique DMA afin de déterminer l'influence des fibres sur les propriétés viscoélastiques d'un matériau biodégradable.

III.1. Caractérisation des fibres d'Alfa :

III.1.1. Analyses FTIR :

La figure III.1 illustre les spectres IR des fibres de l'alfa pure et pendant chaque étape de traitement d'extraction. Après l'eau salée, on remarque l'existence de la bande qui se trouve vers 2926 cm^{-1} , traduisant les vibrations d'élongation des liaisons C-H et du groupement $-\text{CH}_2$ des segments de la cellulose et de la lignine.

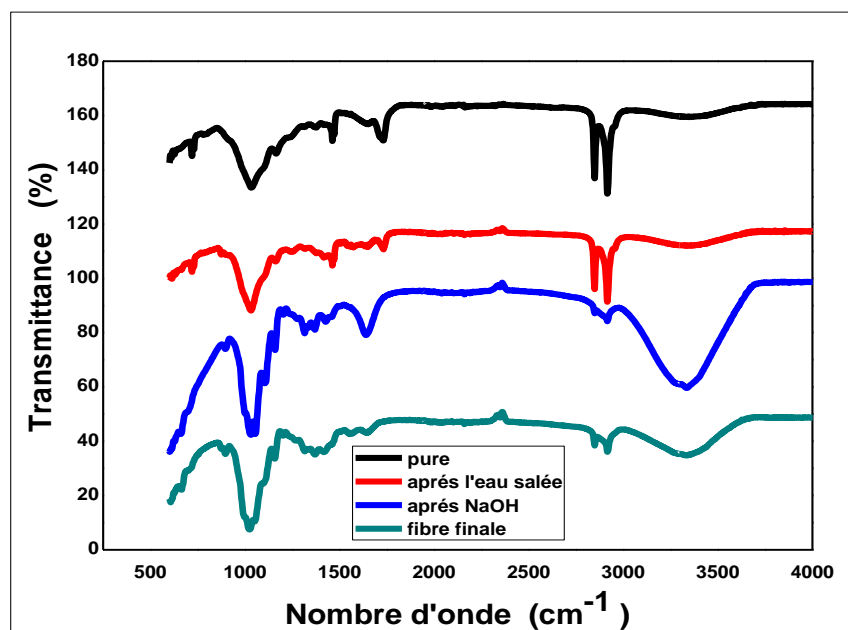


Figure III.1 : Spectres IR comparatifs des fibres Alfa pure et pendant le processus de l'extraction.

Après le traitement par le NaOH, on remarque une large bande dans l'intervalle de 3600 à 3000 cm^{-1} correspond aux groupes hydroxyles (-OH). La bande à 1739 cm^{-1} associée aux groupements carbonyles C=O n'est plus observée après le traitement par NaOH, ce qui peut être expliqué par une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères.

Le spectre de la fibre finale obtenue par un séchage des fibres traitées par la soude présente une diminution de la bande à 1642 cm^{-1} caractérisant la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre. On peut remarquer aussi la disparition des bandes à 1480 cm^{-1} caractérisant les pectines, les lignines et les hémicelluloses, et à 1325 cm^{-1} indiquant la déformation dans le plan de groupe CH_2 .

La figure III.2 illustre une comparaison des spectres des fibres Alfa courtes et longues avec celui de la cellulose. On observe que les fibres longues et courtes présentent pratiquement la même allure que celle de la cellulose pure.

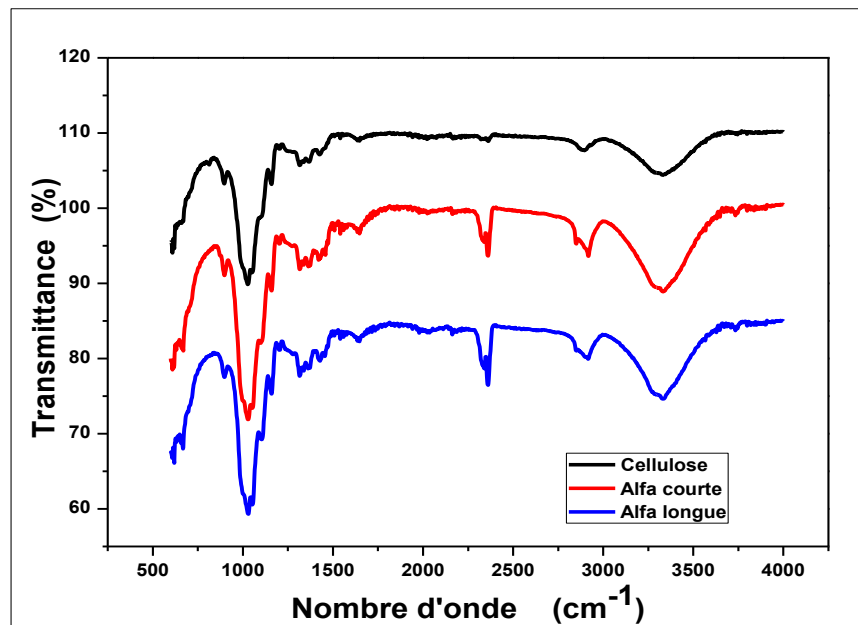


Figure III.2: Spectres IR des fibres de l'alfa courtes et longues
Comparés avec la cellulose.

III.1.2. Caractérisation par microscopie optiques:

Les changements morphologiques des fibres peuvent également être observés par microscopie optique à lumière polarisée. La figure III.3 représente les images obtenues par microscopie optique des fibres non traitées et après les différentes étapes de l'extraction. Les fibres non traitées (a) possèdent un diamètre d'environ 638 μm . On peut remarquer la nature résistante de la surface de la fibre recouverte par les graisses, les cires ou encore des polysaccharides tels que les lignines, hémicelluloses ou pectines.

Les fibres traitées ont un diamètre inférieur aux fibres non traitées et leur rugosité de surface est réduite du fait de la dissolution partielle des parties amorphes des fibres. Après l'eau salée (b), le diamètre des fibres est au voisinage de 565 μm et même avec des diamètres inférieurs.



(a) : Fibre non traitée



(b) : Après l'eau salée



(c) : Après NaOH



(d) : Alfa final

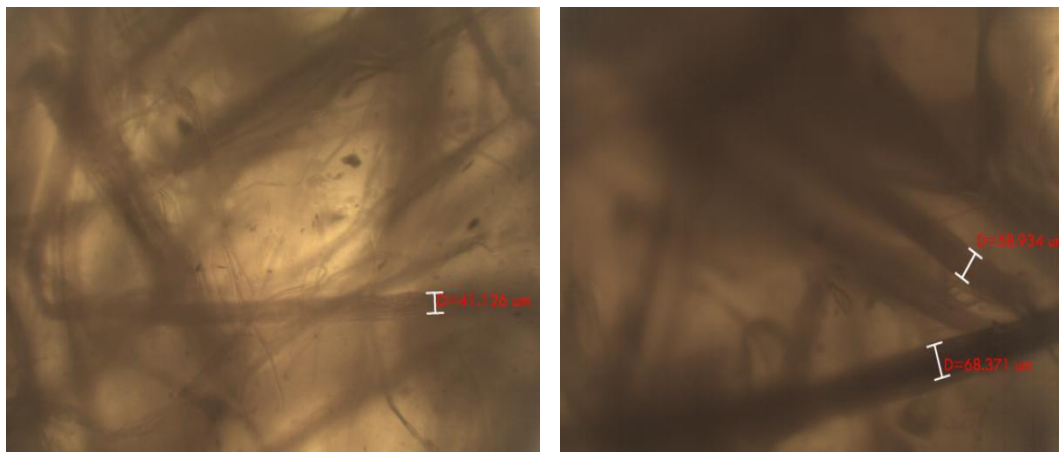
Figure III.3 : Morphologie des fibres Alfa au cours de l'extraction.

Après le traitement par la soude (c), leurs diamètre est réduit à une moyenne de 235 μm . Les fibres deviennent plus fragiles, l'hémicellulose et la lignine sont dissoutes. Les fibres finales (d) sont très souvent associées en paquets et sont difficiles à séparer les unes des autres, ce qui rend leur utilisation difficile pour les traitements ultérieurs ou en tant que renfort de polymères. On remarque bien l'apparition des fibrilles et le diamètre moyen des fibres est d'environ 75 μm .

III.2. Caractérisation du composite PLA/Fibres Alfa :

III.2.1. Morphologie des composites :

La morphologie des composites PLA/fibres Alfa est illustrée par la microscopie optique pour des concentrations de 05 et 10% en Alfa. On remarque une dispersion non homogène des fibres dans la matrice polymère, avec un diamètre variant entre 41 et 70 μm , surtout pour le composite 10% en Alfa. Il y a des zones riches en fibres et d'autres riches en matrice. On peut dire aussi que l'orientation des fibres est aléatoire, ceci est dû aux dimensions des fibres et aux propriétés viscoélastiques de la matrice PLA à l'état fondu.



(a) 05% Alfa

(b) 10% Alfa

Figure III.4 : Morphologie des composites PLA/Fibres Alfa.

III.2.2. Propriétés viscoélastiques :

La DMA a été utilisée pour déterminer les propriétés thermomécaniques du PLA. Ainsi le module élastique G' et le module visqueux G'' sont déterminés avec une vitesse de chauffe de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ et une fréquence de 1Hz en fonction de la température et de la concentration en fibre Alfa.

L'analyse DMA a été réalisée sur différents types d'échantillons, le PLA vierge et avec différentes compositions de fibres d'Alfa 5 et 10%.

La figure III.5 montre les spectres viscoélastiques du PLA vierge. Le module de conservation E' donne un plateau vitreux d'environ 1740 MPa vers les basses températures ; le matériau a un comportement d'un solide élastique. Ce plateau est suivi d'une relaxation caractérisant la transition vitreuse à $T_g = 71.3^\circ\text{C}$ représentée par le pic de la $\tan\delta$. Lors de cette transition une diminution brusque du module G' est observée et le matériau devient moins rigide.

Le module de perte G'' est élevé à cause de dissipations importantes. Il présente un maximum caractérisant aussi la température de transition vitreuse.

Le changement de l'allure des modules G' et G'' au delà de 80°C caractérise la cristallisation du matériau (représentée par la température T_c) qui donne un peu plus de cohésion au matériau.

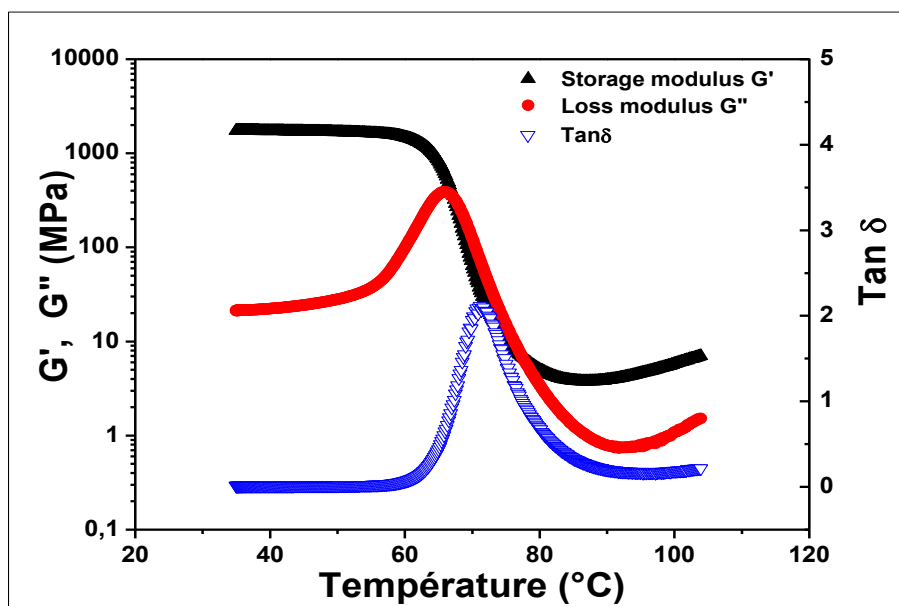


Figure III.5: Spectres viscoélastiques de PLA vierge.

Les spectres viscoélastiques du composite PLA/05%Alfa sont représentés sur la figure III.6. On repère un plateau vitreux de l'ordre de 18000 MPa, d'environ dix fois plus grand que celui de matrice PLA, donnant ainsi au matériau une plus forte rigidité. En chauffant l'échantillon, on remarque une chute du module élastique jusqu'à la température 80°C passant par une $T_g=172^\circ\text{C}$. Le module G' augmente jusqu'à de la température de cristallisation $T_c=122^\circ$, montre un plateau avant de chuter après la température de fusion qui apparait à environ 145°C.

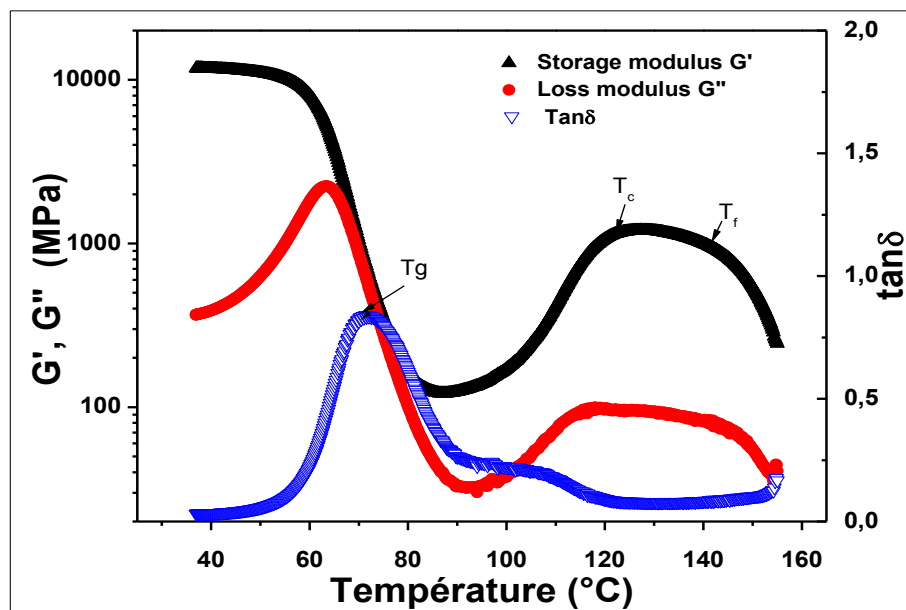


Figure III .6 : Spectres viscoélastiques du composites PLA/Alfa 5%

Pur la concentration 5% en fibres d'Apha, les spectres viscoélastiques du composite PLA/5%Alfa, montrent une plus forte rigidité pour les basses températures (inférieures à 60°C), une cristallinité apparente et une fusion bien définie tandis que pour le PLA vierge, la T_c et la T_f ne sont pas clairement observées du fait que ce dernier est amorphe à la source.

Les spectres viscoélastiques du composite PLA/10%Alfa (figure III 7) montrent les mêmes allures que celles trouvées pour le PLA vierge mais avec forte baisse de la rigidité (plateau vitreux environ dix fois moins que celui du vierge). Ceci peut être expliqué par la faible comptabilité entre la matrice et la fibre ainsi que la longueur inappropriée de la fibre alpha. L'encombrement de fibres et fibrilles engendrent trop de vide source de perte de rigidité (figure III 4b).

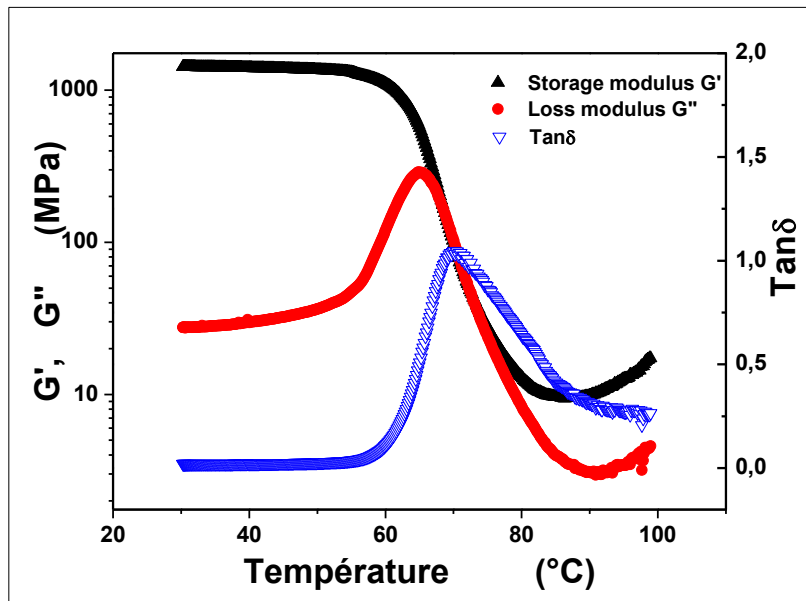


Figure III.7 : matériaux composites PLA/Alfa 10%

La figure III.8 récapitule l'évolution des modules de stockage G' en fonction de la température à différentes concentrations d'Alfa. Pour les températures en dessous de 60°C , la rigidité augmente de dix fois pour 5% d'alfa et reprend celle du vierge pour le mélange 10% d'alfa. Au delà de 80°C (au dessus de la T_g), G' augmente progressivement caractérisant une recristallisation à froid ce qui peut être facilement vérifié par la technique DSC.

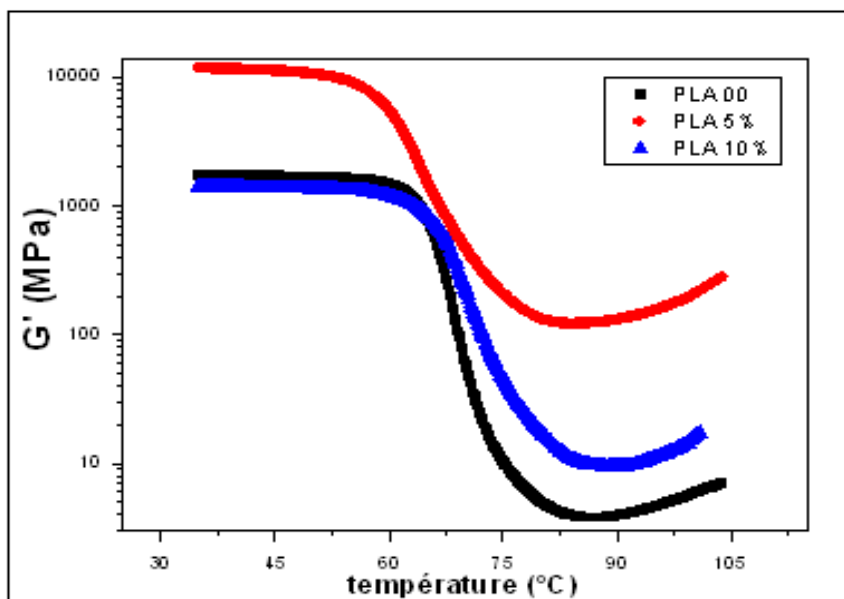


Figure III.8 : Module de stockage du PLA/Alfa

Pour plus de commodité les échantillons sont blanchis à eau de javel (Figure II 2d). Dans ce cas la disparition des groupements OH caractérisant les interactions entre la matrice et la fibre affaiblie leur compatibilité.

Les figures III 9 donnent les propriétés viscoélastiques des échantillons blanchis à eau de javel. L'ajout de 2.5% et 6% d'alfa fait baisser la rigidité au dessous de la température 60°C. La rupture des deux échantillons se produit vers 100°C. Dans le cas du composite avec 10% d'alfa l'échantillon poursuit sa marche et montre une température de recristallisation à 107.6°C et une fusion à 148.9°C. Entre ces deux températures il montre un plateau caoutchoutique avec une forte élasticité.

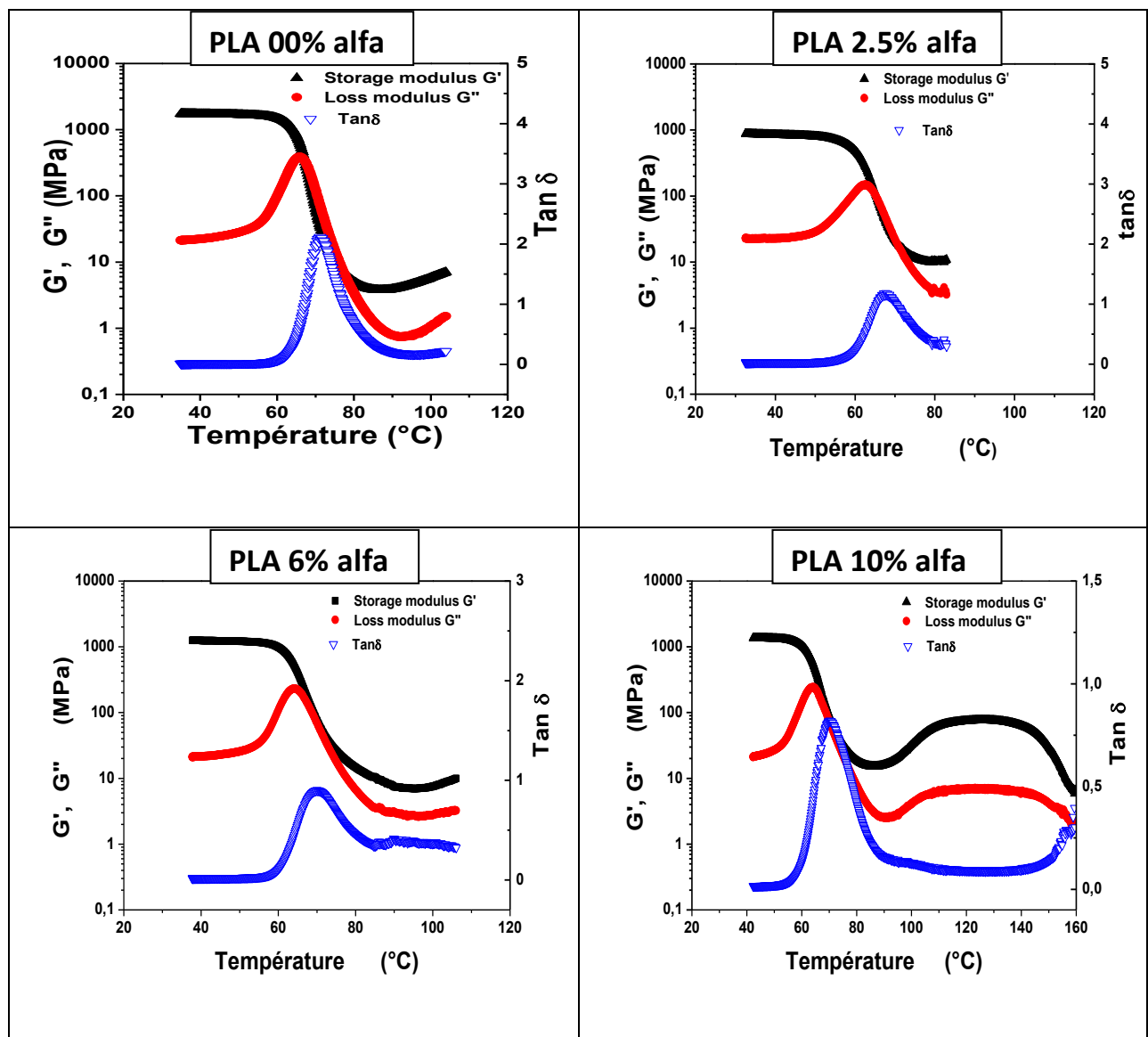


Figure III.9 : Propriétés viscoélastiques des échantillons

PLA/Alfa blanchie à différentes compositions.

Conclusion générale

Ce travail de mémoire repose sur l'élaboration et la caractérisation d'un composite à base de polymères. Le mélange se compose d'un polymère, le polyacide lactique PLA qui est produit à partir de ressources renouvelables biodégradables et dont certaines propriétés sont médiocres (la stabilité thermique, la résistance au choc, etc.), et des fibres végétales issues de l'Alfa. L'extraction de la fibre Alfa a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier, l'analyse mécanique dynamique DMA et la microscopie optique MOP ont été utilisées pour l'étude des propriétés mécaniques et structurales du composite PLA/fibre Alfa.

L'utilisation des fibres Alfa s'avère une alternative plus respectueuse de l'environnement. La substitution des fibres synthétiques par des fibres biodégradables et issues de ressources renouvelables contribue à la protection de l'environnement. Les fibres Alfa constitue une richesse végétale la plus abondante en Algérie. Pour le renforcement de la matrice polymérique (polyacide lactique), les fibres Alfa ont subi des traitements alcalins (NaOH) et javel. Par conséquent, nous avons extrait les fibres cellulose de couleur marron dans le premier cas et banche dans second cas.

Les résultats obtenus par la microscopie optique ont montré les différentes étapes d'extraction de la fibre. Ceci a été confirmé par la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier qui dont le spectre obtenu après l'extraction des fibres est semblable à celui de la cellulose pure.

La caractérisation par l'analyse mécanique dynamique a permis de suivre les propriétés viscoélastiques telles que E' , E'' et $\tan\delta$ du matériau composite PLA/fibre Alfa pour différentes compositions en fibres et différents modes d'extraction de la fibre.

Pour une composition de 5% en Alfa et pour le mode de traitements alcalins (NaOH), les spectres viscoélastiques ont montrés un renfort considérable à des températures au dessous de 60°C. Pour une composition de 10% en fibre G' chute brusquement et la fibre perd sa qualité de renfort, ceci est dû éventuellement à la taille de la fibre qui

n'est pas adéquate au renfort et qui crée beaucoup de vide autour d'elle, fragilisant ainsi le composite.

Dans le cas du mode de blanchiment par l'eau de javel, jusqu'à 10% en fibre, l'effet de renfort n'est pas évident mais on assiste à une forte cristallinité et un gain d'élasticité au dessus de la T_g .

Pour mener à bien ce travail, une étude préalable en fonction de la taille de la fibre doit être faite. La compatibilité matrice/fibre doit être contrôlée aussi par un bon malaxage et éventuellement l'ajout d'un agent compatibilisant. Le mode d'élaboration du composite dépend énormément de la température, de la vitesse de chauffe et du refroidissement (trempe dans l'eau froide, à l'air libre, ...).

Références bibliographiques

- [1] Anne LE DUC le 20 Décembre 2013, Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère, MINES ParisTech CEMEF – UMR CNRS 7635.
- [2] Donald Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), Journal of Polymers and the Environment, Vol. 9, No. 2, April 2001 (q 2002).
- [3] Sandra Domenek et al, Influence de la plastification et du recuit sur les propriétés mécaniques et barrière de l'acide polylactique, MATERIAUX 2010 – 18-22 octobre 2010 – Nantes, France
- [4] Thibaut GERARD, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français.
- [5] Mohamed DALLEL, Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*) : Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Université de Haute Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT) ,2012
- [6] Mohamed RAGOUBI, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits et Environnement.
- [7] Shen L, Haufe J, Patel M, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
- [8] Christophe Doukhi-de-Boissoudy, Jean-François Gleizes, Les bioplastique, Passion Céréales • Club Bio-plastiques, Février 2012.
- [9] Avérous L, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews, 2004, C44(3):231-274.
- [10] Lionel Sambha'A, Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale. Autre. L'université de haute alsace-Mulhouse, 2011.Français.

- [11] Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M, Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s, *Journal of Polymers and the Environment*, 2000, 8(1):1-9.
- [12] Dorgan JR, Janzen J, Clayton MP, Hait SB, Knauss DM, Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid), *Journal of Rheology*, 2005, 49(3):607-619.
- [13] Dorgan JR, Rheology of poly(lactic acid), dans "Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications", ed.: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, 2010, 125-139.
- [14] Tsuji H, Okino R, Daimon H, Fujie K, Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(5):2245-2252.
- [15] Aissani Souhila. Etude de comportement du viscoélastique du Polyacide lactique PLA.UNIVERSITE Abou bakr belkaid-Tlemcen 2016
- [16] Perego G, Cella GD, Bastioli C, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59(1):37-43.
- [17] M. BOUTAOUS et al. Analyse de la cristallisation du PLA (Acide PolyLactique) sous écoulement : quantification des effets thermique et mécanique, CETHIL, UMR 5008, CNRS, INSA Lyon, Université Lyon1 – F-69621 Villeurbanne, France
- [18] Eva Rogge, Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'ALFA (Esparto grass) en vue d'applications textiles, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace (UHA), Filière Textile et Fibres, sous la direction de prof. Jean-Yves Drean
- [19] S. BEN BRAHIM, R. BEN CHEIKH, M.BAKLOUTI, the alfa fibers in composite materials ,Ecole Nationale d'Ingénieurs de tunis,BP37, Belvédère,1002 Tunis,Tunisia .
- [20] M. ROKBI, H. OSMANI, L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa, 20^{ème} Congrès Français de Mécanique, Besançon, 29 août au 2 septembre 2011.

Mots clés :PLA , ALFA , DMA , MOP , élaboration

Résumé

Cetravail est consacré à l'élaboration et la caractérisation d'un composite à base de polymère biodégradable le poly acide lactide PLA. Pour améliorer sa résistance thermomécanique, ce composite est renforcé par des fibres végétales l'Alfa. Les fibres Alfa ont subi un traitement alcalin (NaOH). Les résultats obtenus par la microscopie optique ont montré les différentes étapes d'extraction de la fibre. Ceci a été confirmé par la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier qui a montré un spectre semblable à celui de la cellulose pure après l'extraction des fibres. Le matériau composite PLA/Fibres Alfa a été caractérisé par l'analyse mécanique dynamique DMA et la microscopie optique à lumière polarisée MOP. Les résultats obtenus par DMA montrent une augmentation du module vitreux en fonction la composition à 05 % de fibres. Pour la composition 10% de fibres, le composite perd sa rigidité.

Abstract

This work is devoted to the development and characterization of a composite biodegradable polymer polyactide PLA. To improve its thermomechanical resistance, this composite is reinforced by Alfa fibers. Alfa fibers underwent alkaline treatment (NaOH). The results obtained by optical microscopy showed the different steps of extraction of the fiber. This was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy which showed a spectrum similar to that of pure cellulose after fiber extraction. The PLA / Alfa Fiber composite material was characterized by DMA dynamic analysis and MOP polarized light microscopy. The results obtained by DMA show an increase in the vitreous modulus as a function of the composition at 05% of fibers. For the composition 10% of fibers, the composite loses its rigidity.

ملخص

هذا العمل مخصص لتحضير وتشخيص مركب أساسا من مبلمر بيو دقردابل بولي أسيد لكتيد . لتحسين مقاومته الميكانيكية الحرارية، هذا المركب مدعم بألياف نباتية الحلفاء. تم استعمال للحصول على ألياف الحلفاء. النتائج المتحصل عليها بالمجهر الالكتروني اظهرت مختلف مراحل انتزاع الالياف. هذا ما تم تاييده بطيفية الاشعة فوق الحمراء التي اظهرت طيف شبيهه بطيف السيليلوز. مركب بولي أسيد لكتي الياف الحلفاء شخص بالتحليل الميكانيكي الديناميكي و المجهر الالكتروني. النتائج اظهرت 5 التركيب الاليافي 10% التركيب الاليافي % ارتفاع في الطويلة الزجاجية بدلالة فقد صلابته.