



HAL
open science

Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa

Karama Elfehri Borchani

► **To cite this version:**

Karama Elfehri Borchani. Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa. Polymères. Université de Lyon; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016LYSES010 . tel-01808976

HAL Id: tel-01808976

<https://theses.hal.science/tel-01808976>

Submitted on 6 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE EN COTUTELLE

Présentée à

L'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

**Matériaux et Environnement de l'ENIS
Et
Science et Génie des Matériaux de l'UJM**

Par

Karama ELFEHRI BORCHANI

(Ingénieur en Génie des Matériaux)

**Développement d'un composite à base d'un
polymère biodégradable et de fibres extraites
de la plante d'Alfa**

Soutenue le 26 février 2016, devant le jury composé de :

Mme Tatiana BUDTOVA	Directeur de recherche à MINES ParisTech	Président
Mr Abdelhak AYADI	Maître de conférences à l'ENI de Sfax	Examineur
Mr Chedly BRADAI	Professeur à l'ENI de Sfax	Rapporteur
Mr Thierry AUBRY	Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale	Rapporteur
Mr Mohamed JAZIRI	Professeur à l'ENI de Sfax	Directeur de thèse
Mr Christian CARROT	Professeur à l'UJM de Saint-Etienne	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP de Saint Etienne) et le laboratoire d'Electrochimie et Environnement (LEE) de l'école nationale d'ingénieurs de Sfax – Tunisie.

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Christian CARROT, directeur de l'IMP de Saint Etienne et le Pr. Ridha ABDELHEDI, directeur de LEE pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je souhaite remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, Pr. Christian CARROT et Pr. Mohamed JAZIRI, qui ont permis l'existence de ce partenariat franco-tunisien. Leur soutien m'a été à tous les niveaux ; scientifique surtout, mais aussi moral. Les discussions scientifiques qu'on a pu échanger tout au long de ces années de travail m'ont été d'un grand intérêt. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail : Mr Thierry AUBRY et Mr Chedly BRADAI pour avoir été les rapporteurs, Mme Tatiana BUDTOVA et Mr Abdelhak AYADI pour avoir été les examinateurs et Mr Jamel BOUAZIZ pour avoir été le président du jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les doctorants du laboratoire IMP, anciens et actuels, pour l'ambiance conviviale qui m'a été offerte pendant mes séjours en France. Vous êtes incroyables et inoubliables : Nidhal, Meral, hichem, Tarik, Dalila, Fanny, Alix, Ked, Cyrine, Hana, Anouar, Mouhja, Benjamin, Pierrick et tous les autres. Je tiens à remercier Gilles, Cyril, Claude, Caroline et Marlène pour leur aide technique. Je remercie également tous les autres membres permanents (Melinda, Fred, Yvan, Mohammed, Nathalie, Corinne, Jean Charles ...).

Je tiens finalement à remercier chaleureusement tous mes camarades du laboratoire LEE pour le plaisir que j'ai eu à travailler en leur compagnie. Je leur garde une profonde reconnaissance et leur exprime ma sincère amitié. Ainsi que tous mes amis du département Génie des Matériaux et Génie Mécanique de l'ENIS.

Dédicaces

Je dédie cette thèse de doctorat

*A mes chers parents
A mon cher mari et mon petit ange Mohamed Karim
Et à mes deux frères*

KARIMA

Sommaire

Introduction générale	5
CHAPITRE 1 Bibliographie	9
Introduction	9
I. Les fibres naturelles végétales	9
I.1. Présentation et propriétés.....	9
I.2. Structure et composition	11
I.2.1. La cellulose	12
I.2.2. Les hémicelluloses.....	13
I.2.3. Les lignines	13
I.3. Utilisations des fibres végétales comme renforts des polymères	14
I.4. Modification chimique des fibres végétales	15
I.4.1. Traitement alcalin à la soude	16
I.4.2. Traitement par acétylation.....	17
I.4.3. Traitement au permanganate	18
I.4.4. Traitement au silane.....	18
I.5. Généralités sur les fibres d'Alfa	19
I.5.1. Présentation générale	19
I.5.2. Les applications	20
I.5.3. Les propriétés mécaniques des fibres d'Alfa en comparaison avec d'autres fibres végétales	20
II. Les polymères biodégradables	21
II.1. Généralités.....	21
II.2. Classification des polymères biodégradables	23
II.2.1. Les polyesters biodégradables	24
II.2.1.1. Les polyesters produits par des microorganismes.....	24
II.2.1.2. Les polyesters issus de monomères bio-dérivés.....	24
II.2.1.3. Les polyesters issus de la pétrochimie	25
II.3. Applications	26
III. Les biocomposites	27
III.1. Mise en œuvre des biocomposites.....	27
III.2. Les performances des biocomposites.....	28
III.2.1. Les propriétés mécaniques.....	29
III.2.2. Les propriétés thermiques	30
III.2.3. Les propriétés rhéologiques	31
Conclusion	32
CHAPITRE 2 Matériaux et techniques expérimentales	35
Introduction	35
I. Matériaux	35

I.1. Matrice.....	35
I.2. Extraction des fibres d'Alfa et traitement à la soude	36
II. Elaboration des matériaux biocomposites	37
II.1. Extrusion bivis (compoundage)	37
II.2. Les conditions d'extrusion des biocomposites	38
II.3. Compositions et nomenclature des formulations préparées	40
II.4. Préparation des éprouvettes injectées.....	41
III. Techniques de caractérisation	42
III.1. Composition chimique des fibres d'Alfa	42
III.2. Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	43
III.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	43
III.3.1. En phase solide (CPMAS)	44
III.3.2. En phase liquide (haute résolution)	44
III.4. La diffraction des rayons X.....	45
III.5. Caractérisation thermique.....	45
III.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	45
III.5.2. Analyse Calorimétrique différentielle (DSC).....	46
III.6. Caractérisation mécanique	46
III.6.1. Essai de traction	46
III.6.2. Essai de choc Charpy	47
III.7. Caractérisation morphologique	48
III.7.1. Microscopie optique.....	48
III.7.2. Microscopie à balayage électronique.....	49
III.8. Caractérisation rhéologique	49
 CHAPITRE 3 Caractérisation des constituants des biocomposites	 51
Introduction.....	51
I. Caractérisation des fibres d'Alfa	51
I.1. Analyse Morphologique.....	51
I.1.1. Etude de la Morphologie par microscope électronique à balayage (MEB)	51
I.1.2. Etude de la Morphologie par microscope optique (MO)	54
I.2. Analyse chimique	56
I.3. Analyse structurale	57
I.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR	57
I.3.2. Caractérisation par ¹³ C-CP/MAS-RMN du solide	60
I.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	62
I.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	63
II. Caractérisation de la matrice.....	65
II.1. Par spectroscopie FT-IR	65
II.2. Par ¹ H-RMN en phase liquide	66
II.3. Par Analyse thermogravimétrique (ATG).....	67
Conclusion	68

CHAPITRE 4 Caractérisation des biocomposites	71
Introduction	71
I. Etude des propriétés morphologiques	71
II. Etude des propriétés thermiques	74
II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	74
II.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	76
II.2.1. Lors d'une montée en température	76
II.2.2. Lors du refroidissement	78
III. Etude des propriétés mécaniques	81
III.1. En traction	81
III.2. Résistance aux chocs (essai Charpy).....	86
IV. Etude des propriétés viscoélastiques en sollicitations dynamiques	86
IV.1. Balayage en temps	87
IV.2. Balayage en fréquence	88
IV.2.1. Influence des fibres sur le comportement rhéologique en régime dynamique lors des balayages en fréquence	91
IV.2.2. Influence du traitement alcalin des fibres d'Alfa sur le comportement rhéologique en régime dynamique lors des balayages en fréquence	92
Conclusion	93
 CHAPITRE 5 Cinétique de cristallisation du Mater-Bi[®] et de ses biocomposites	96
Introduction	96
I. Suivi de la cristallisation en DSC à différentes vitesses de refroidissement	96
II. Cinétique de cristallisation	98
II.1. Cinétique de cristallisation en DSC	98
II.1.1. En non-isotherme.....	98
II.1.2. En isotherme	102
II.2. Cinétique de cristallisation en spectrométrie mécanique dynamique.....	102
II.2.1. En isotherme	102
II.2.2. En non-isotherme.....	109
II.3. Superposition DSC - spectrométrie mécanique.....	109
II.4. Détermination des constantes d'Avrami en isotherme	111
Conclusion	114
 Conclusion générale	117
 Références bibliographiques	121
 Publications et communications	131

Introduction générale

Introduction générale

Les politiques actuelles concernant les matières plastiques se basent sur trois principes : le respect de l'environnement et des hommes, la réduction des déchets et des matières polluantes et le remplacement des matières issues du pétrole par des matières renouvelables et disponibles en quantité suffisante. La substitution des polymères de synthèse par des polymères préparés à partir de ressources renouvelables, ainsi que des fibres synthétiques par des fibres naturelles est un sujet de recherche très actuel pour de nombreuses raisons économiques, environnementales et de marketing.

Plusieurs travaux étudient l'utilisation des fibres végétales (lin, chanvre, kénaf, coton, jute, sisal, coco, abaca, bois... etc) comme alternative aux fibres minérales utilisées traditionnellement comme renforts dans les matrices polymères thermoplastiques, notamment les polyoléfinés ; ils visent divers secteurs d'applications tels que les transports, l'emballage, le bâtiment, etc... Cependant, les fibres végétales utilisées comme renfort dans les matériaux composites, posent fréquemment des problèmes de compatibilité avec la matrice. En effet, la différence de polarité entre les fibres naturelles hydrophiles et les matrices conventionnelles, souvent hydrophobes, se traduit par la faible aptitude de transfert de charge au niveau de l'interface, et donc par une tenue mécanique médiocre. Il est donc nécessaire de modifier la matrice ou les fibres au moyen de méthodes physiques ou chimiques. De plus, ce type de composites n'est pas entièrement biodégradable ; ainsi, leur performance écologique est plus réduite qu'attendue. Pour prévenir ces limitations, on a envisagé le remplacement des matrices organiques traditionnelles non biodégradables par des bioplastiques ou des polymères biodégradables. Parmi les polymères biodégradables commercialisés, les plus attrayants, on trouve des polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique, les polyesters, les polyesters amides et des polymères provenant de matières premières renouvelables telles que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, les polyhydroxyalcanoates (PHA) et le polyacide lactique (PLA). En fait, le coût et les propriétés thermomécaniques, qui représentent les inconvénients majeurs des polymères biodégradables, peuvent être améliorés grâce à l'incorporation des fibres naturelles comme renfort, tout en préservant la biodégradabilité du matériau composite ainsi obtenu.

Notre travail s'inscrit dans cette mouvance ; il a pour objet de mettre au point des nouveaux biocomposites à base de polymère biodégradable et de fibres végétales traitées ou non, aisément transformable par extrusion ou par injection et ayant de bonnes propriétés permettant d'envisager plusieurs applications. Nous nous sommes intéressés aux fibres courtes extraites de la plante d'Alfa (*Stipa tenacissima* L.) qui constitue l'une des richesses végétales abondantes en Tunisie et qui, jusqu'à nos jours, reste peu exploitée dans le domaine de fabrication des biocomposites. Ainsi, dans ce travail, de nouveaux biocomposites à propriétés spécifiques ont été élaborés à partir de fibres naturelles cellulosiques originaires de l'Alfa, en utilisant comme matrice un biopolymère basé sur un polyester, le Mater-Bi® (PEM) NF803 de Novamont (Italie).

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier est une étude bibliographique qui traite dans une première partie des fibres naturelles végétales (structure, propriétés et disponibilité) en général et des fibres d'Alfa en particulier, ainsi que des différents types de modification chimique utilisés pour les fibres naturelles dans la littérature. Ensuite, les différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables sont présentées. Dans une troisième partie nous faisons état des différents travaux consacrés aux matériaux biocomposites et plus spécialement à l'utilisation de fibres naturelles dans diverses matrices telles que les polymères biodégradables ; ainsi, nous présentons l'influence de l'adjonction des fibres végétales sur les différentes propriétés de ces matériaux.

Le deuxième chapitre présente les différentes matières premières utilisées dans cette étude et traite des techniques de préparation des fibres courtes à partir de la plante d'Alfa, les techniques et les conditions de mise en œuvre des biocomposites ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimique, morphologique, thermique, rhéologique et mécanique utilisées.

Le troisième chapitre porte sur la caractérisation des matériaux constitutifs des biocomposites à élaborer à savoir les trois types de fibres courtes d'Alfa utilisées comme charge ainsi que le polymère Mater-Bi® NF803 utilisé comme matrice des mélanges.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de divers paramètres notamment le traitement alcalin et la teneur des fibres présentent dans les systèmes, sur les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques ainsi que sur la morphologie des biocomposites.

Le dernier chapitre s'intéresse à l'étude des cinétiques de cristallisation en isotherme et en anisotherme du Mater-Bi et des biocomposites par deux voies différentes : la calorimétrie

ainsi que la rhéologie. Nous avons essayé de comparer et d'établir la loi de correspondance entre ces deux voies. Dans le cas de la cristallisation isotherme, on a calculé les constantes de la cinétique de cristallisation à partir de l'approche d'Avrami.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui rassemble une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et une présentation des futures orientations qui visent à compléter nos investigations.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le laboratoire Ingénierie des Matériaux polymères de Saint Etienne (IMP, UMR CNRS 5223) sous la direction du Professeur Christian CARROT et le laboratoire Electrochimie et Environnement (LEE) de l'école Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS) sous la direction du Professeur Mohamed JAZIRI.

Chapitre 1
Bibliographie

Chapitre 1 Bibliographie

Introduction

Cette introduction présente les différentes classes de matériaux biodégradables, les fibres d'origine végétale, en particulier les fibres d'Alfa, les biopolyesters ainsi que les traitements de surface des fibres. Les principales propriétés caractéristiques et les applications seront décrites. Une présentation générale des biocomposites à base de fibres naturelles d'origine végétales traitées et non traitées sera également exposée. Leur structure, leur comportement général, ainsi les techniques de mise en œuvre de ces matériaux seront recensées.

I. Les fibres naturelles végétales

I.1. Présentation et propriétés

Les fibres naturelles sont généralement classées en fonction de leur origine : animale, minérale et végétale. Les fibres végétales sont essentiellement représentées par les fibres lignocellulosiques qui proviennent habituellement du bois (de résineux ou de feuillus) ainsi que d'autres types de fibres dites agricoles telles que :

- les fibres libériennes (extraites de liber de plantes) : le lin, le chanvre et le kenaf ,
- les fibres des feuilles : l'abaca, la palme et le sisal ,
- les fibres des graines : le coton et le kapok ,
- les fibres du fruit : les noix de coco ,
- les fibres des tiges: l'Alfa, les pailles de céréales, le bambou et le maïs.

Depuis plusieurs siècles, les fibres végétales sont utilisées dans de nombreux domaines d'application tels que le papier et le textile (habillement, ameublement). Actuellement, avec l'intérêt croissant pour les produits respectueux de l'environnement, des fibres naturelles sont destinées à de nouvelles applications comme renfort de matrices polymères biodégradables ou non (Faruk *et al.*, 2012 ; Bledzki *et Gassan*, 1999 ; Eichhorn *et Young*, 2004 ; Oksman, 2000). Les principaux secteurs d'application de ces nouveaux matériaux sont : le bâtiment, l'automobile, les équipements industriels, l'électronique et le sport (Zimmiewska *et al.*, 2011). Les avantages majeurs que représentent les fibres naturelles par rapport aux fibres traditionnellement utilisées dans les composites (fibres de carbone ou fibre de verre) sont le

faible coût, les propriétés mécaniques, la faible densité, la biodégradabilité, la disponibilité ; ainsi elles sont neutres quant aux émissions de CO₂ dans l'atmosphère et ne demandent que peu d'énergie pour être produites.

Les fibres végétales proviennent de différentes sources et présentent différentes propriétés fonctionnelles (tableau 1.1). Comparées aux fibres de verre communément utilisées dans le renforcement des matériaux polymères, les fibres naturelles possèdent des performances mécaniques moindres ; cependant, comme leur densité est plus faible, ces fibres présentent des propriétés spécifiques équivalentes aux fibres de verre. De telles caractéristiques peuvent répondre aux exigences de certaines applications pour lesquelles les niveaux de sollicitations sont limités et où le souci de légèreté combiné à une réduction des coûts est recherché. De plus, l'utilisation de ces fibres dans les matériaux composites, notamment à matrice thermoplastique, présente des retombées bénéfiques sur l'environnement, contrairement aux fibres de verre qui ont des impacts négatifs pour l'environnement et pour l'homme (allergie de la peau, cancer pulmonaire...etc.).

Tableau 1.1. *Propriétés physique et mécanique des fibres naturelles par rapport aux fibres classiques de renforcement (fibre de verre) (Li et al., 2007 ; Groupe Français d'études et d'applications des polymères, 2000)*

Type des fibres	Masse volumique (g/cm ³)	Allongement (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Coton	1,5-1,6	3,0–10,0	287–597	5,5–12,6
Jute	1,3–1,4	6 1,5–1,8	393–800	10–30
Lin	1,4–1,5	1,2–3,2	345–1500	27,6–80
Chanvre	1,48	1,6	550–900	70
Ramie	1,5	2,0–3,8	220–938	44–128
Sisal	1,33–1,5	2,0–14	400–700	9,0–38,0
coir	1,2	15,0–30,0	175–220	4,0–6,0
Bois (kraft)	1,5	9-21	1000	40
Fibre de verre E	2,5	2,5–3,0	2000–3500	70,0
Fibre de verre S	2,5	2,8	4570	86,0

I.2. Structure et composition

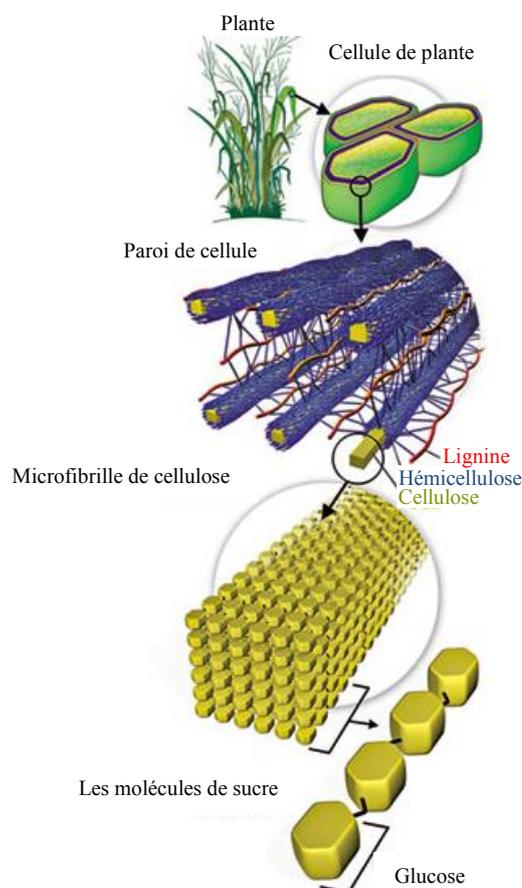


Figure 1.1. Représentation schématique de la hiérarchie structurale dans une fibre végétale (Chemical engineering news, 2008)

Les principaux composants des fibres naturelles sont: la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Elles contiennent aussi des protéines, des extractibles et certains composés inorganiques en faibles proportions (Bledzki *et* Gassan, 1999). Chaque fibre se présente comme un biocomposite multicouche dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose (voir figure 1.1). 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 (Siqueira *et al.*, 2010).

La composition des fibres naturelles varie selon leurs origines botaniques, les conditions climatiques, la maturité et le mode d'extraction (Dalour Hossen Beg, 2007 ; Bismarck *et al.*, 2005) (Tableau 1.2).

La composition chimique, la structure, les défauts et les dimensions des cellules des fibres sont les principaux paramètres qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres

notamment les propriétés mécaniques (Kompella *et* Lambros, 2002). En règle générale, la résistance à la traction et le module d'Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose.

Tableau 1.2. Composition massique de quelques fibres naturelles (Li *et al.*, 2007 ; Groupe Français d'études et d'applications des polymères, 2000)

Type des fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendres (%)
Lin	71	2,2	18,6-22,6	2.3	-
Kenaf	31-57	15-19	21,5-23	-	2-5
Jute	45-71,5	12-26	13,6-21	0,2	0,5-2
Chanvre	57-77	3,7-13	14-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-91	0,6-0,7	5-16,7	1,9	-
Abaca	56-63	7-9	15-17	-	3
Sisal	47-78	7-11	10-24	10	0,6-1

I.2.1. La cellulose

La cellulose est un des constituants polysaccharidiques de la paroi des cellules des plantes de formule empirique $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elle joue un rôle structural à la base de l'architecture de la paroi des plantes (figure 1.2). C'est la substance organique la plus abondante dans la nature. La cellulose est le composant majoritaire des fibres naturelles. C'est un polymère linéaire constitué par un enchaînement du dimère cellobiose formé de deux molécules de β -glucose (voir figure 2). Le nombre de molécules de cellobiose correspond au degré de polymérisation. Ce degré est de l'ordre de 14000 dans la cellulose native et de 2500 après purification. Ces chaînes macromoléculaires peuvent être disposées, soit régulièrement, dans ce cas on parle de régions cristallines, soit de façon aléatoire quand il s'agit de régions amorphes (Mitra *et* Mukherjee, 1980). Le taux de cristallinité dépend de l'origine de la cellulose. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa en comparaison avec celui de la fibre de verre qui est de l'ordre de 75GPa (Dalour Hossen Beg, 2007).

Les macromolécules de cellulose sont assemblées en microfibrilles dont l'association constitue la fibre. Dans ces structures, les macromolécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes. Suivant l'organisation des chaînes moléculaires, on distingue deux types

de cellulose à savoir la cellulose native (cellulose I) et celle régénérée (cellulose II). Cette dernière provient du traitement chimique de la cellulose native par la soude suivie d'un séchage. En fait la structure semi cristalline de la cellulose native évolue et forme d'autres structures allomorphes. Des traitements chimiques permettent de passer d'une structure à une autre.

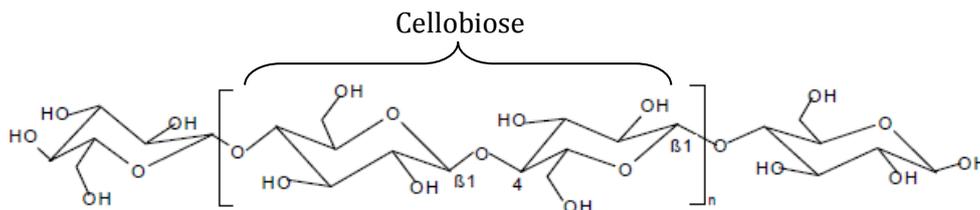


Figure 1.2. Structure de la cellulose

I.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent une classe de polymères amorphes présentant une grande diversité de structure. En effet, on appelle hémicellulose tout polysaccharide présent dans la paroi végétale n'étant ni cellulose, ni substance pectinique. Parmi eux, on retrouve les arabinanes, les xylanes, les galactanes, les mannanes, et les glucanes (Thiebaud, 1995). Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire. Elles jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée, liant les fibrilles de cellulose entre elles. Elles sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Elles ont un degré de polymérisation 100 fois plus petit que celui de la cellulose native et une structure en forme d'hélice qui leur confère une certaine souplesse.

I.2.3. Les lignines

La lignine est, après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur terre. Elle se dépose dans la paroi secondaire de certaines cellules végétales, leurs confère la solidité et, étant elle-même hydrophobe, leurs octroie aussi un pouvoir d'imperméabilité.

Les lignines sont des polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type phénylpropane (les alcools p-coumaryliques, sinapyliques et coniféryliques). La structure des lignines est différente selon la provenance des fibres

naturelles choisies, et pour une même origine végétale, elle varie selon qu'il s'agisse de la lignine des parois des fibres ou bien celle de la lamelle (Thiebaud, 1995).

I.3. Utilisations des fibres végétales comme renforts des polymères

La connaissance des propriétés caractéristiques des fibres est nécessaire en vue de leur utilisation comme renforts dans les matériaux composites à matrice organique. Les fibres végétales présentent en général de bonnes propriétés mécaniques, mais leur utilisation est limitée à cause de leur caractère hydrophile et de leur faible stabilité thermique. De même, la compatibilisation fibres-matrice, à travers l'incorporation d'un agent de couplage, va dépendre non seulement de la nature de la matrice polymère mais également du type de fibres. La grande variété des fibres naturelles et le large éventail d'applications des matériaux composites ainsi élaborés, sont à l'origine du grand nombre de travaux réalisés dans ce domaine (Faruk *et al.*, 2012 ; Bledzki *et Gassan*, 1999 ; Oksman, 2000).

Des études concernant l'utilisation des fibres végétales comme alternative aux fibres de verre couramment additionnées aux thermoplastiques, lesquels sont de nature plutôt hydrophobe et majoritairement apolaire comme les polyoléfines, ont conduit à des composites facilement recyclables (Jayaraman, 2003). L'inconvénient majeur de l'emploi des fibres naturelles avec ce type de polymère reste l'incompatibilité de ces composants ; la nature hydrophile et polaire des fibres en est à l'origine. Celles-ci vont présenter une faible adhésion à la matrice et une moindre dispersion dans le milieu ; en conséquence, les propriétés, notamment mécaniques, du composite seront diminuées.

Pour résoudre ces problèmes, différents traitements surtout au niveau des fibres sont utilisés afin d'améliorer leurs adhésion avec la matrice et d'augmenter leur stabilité thermique (Vignon *et al.*, 1996 ; Joffe *et al.*, 2003). Il s'agit de traitements physiques comme le corona, le plasma et thermique de réticulation ou bien chimiques comme le traitement alcalin et le greffage par du silane, de l'acide acétique, ou encore de molécules à base de benzoyl, d'isocyanate ou de triazin (Ragoubi *et al.*, 2010 ; Zafeiropoulos *et al.*, 2001 ; Xie *et al.*, 2010 ; Zafeiropoulos *et Baillie*, 2007 ; Karmarkar *et al.* 2007).

De nombreuses études traitent des composites à matrice polymère biodégradable, telles que les polyesters thermoplastiques biodégradables comme le PLA, ce qui permet d'obtenir des composites entièrement biodégradables (Keller, 2003 ; Bourban *et al.*, 1997 ; Dufresne *et al.*,

2003). De plus, ce type de matrice est compatible avec les fibres naturelles puisque leurs structures sont proches.

I.4. Modification chimique des fibres végétales

Les fibres végétales doivent être traitées afin d'améliorer leur accrochage et leur dispersion dans les matrices polymères. Les différents traitements qui peuvent être appliqués sont généralement classés en deux catégories : chimiques et physiques. On s'intéresse dans cette partie plutôt au traitement chimique qui permet de nettoyer la surface de la fibre, de modifier sa composition chimique, d'abaisser la rétention de l'humidité, d'augmenter sa rugosité, de modifier les propriétés mécaniques et d'améliorer sa stabilité thermique.

La modification chimique des fibres végétales revient en réalité à modifier la cellulose, composant majoritaire des fibres. La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés chimiques et physiques. En effet, la zone amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la zone cristalline (Regiani *et al.*, 1998).

Les modifications chimiques qui ont été menées sur les fibres naturelles dans la littérature, ont entraîné une amélioration de la qualité de surface qui adhère bien à la matrice polymère (Kalia *et al.*, 2009). Nous citons ici, à titre d'exemples, le traitement à la soude (NaOH), l'acétylation, le traitement au permanganate ou au silane et les prétraitements avec différents agents de couplage. Le Tableau 1.3 présente les valeurs de quelques propriétés mécaniques en fonction du traitement chimique de la fibre de palmier. L'effet des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques des fibres peut provoquer une diminution des propriétés en traction. Cette diminution est due à la délignification et à la dégradation des chaînes cellulosiques pendant le traitement chimique. L'allongement à la rupture de ces fibres augmente d'une façon générale.

La plupart des traitements chimiques qui ont été utilisés, diminuent la résistance à la traction des fibres en raison de l'élimination d'une bonne partie de matières non cellulosiques (de cémentation), à l'exception du traitement à l'acrylique et le traitement au silane qui favorisent la formation d'une liaison covalente forte. Aussi, dans ces derniers cas, une amélioration de la rigidité des fibres a pu être distinguée.

Tableau 1.3. Propriétés mécaniques de la fibre de palmier après divers traitements (Kalia *et al.*, 2009)

Type de traitement	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)
Non traitée	248	6,7	14
Traitement alcalin	224	5	16
Traitement à l'acétate	143	2	28
Traitement au peroxyde	133	1	24
Traitement au permanganate	207	4	23
Traitement au silane	273	5,2	14
Traitement à l'acrylique	275	11,1	26
Greffage d'acrylonitrile	95	1,7	24

Les fibres non traitées semblent posséder de bonnes propriétés mécaniques, mais une fois incorporées dans une matrice, conduisent à l'obtention d'un composite beaucoup moins performant mécaniquement, donc inintéressant (Kalia *et al.*, 2009). C'est la raison pour laquelle il convient de traiter les fibres végétales. En effet la modification chimique des fibres non seulement diminue l'absorption de l'humidité mais augmente aussi la mouillabilité des fibres par la matrice polymère ; elle améliore les forces de liaisons inter-faciales. Le composite ainsi obtenu présente de bien meilleures propriétés mécaniques (Mohanty *et al.*, 2000).

Plus de détails, concernant l'effet de l'ajout des fibres naturelles traitées et non traitées sur le comportement mécaniques des composites, seront donnés plus loin.

I.4.1. Traitement alcalin à la soude

Le traitement des fibres le plus couramment employé est le traitement alcalin appelé aussi la mercerisation. Il s'agit d'une méthode ancienne largement utilisée dans le domaine du textile. Il est aussi considérablement utilisé avec les fibres végétales lorsqu'elles sont destinées au renforcement des thermodurcissables et des thermoplastiques (Ray *et al.*, 2001 ; Mwaikambo *et Ansell*, 1999 ; Sreekala *et al.*, 1997).

Le schéma de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec la cellulose est le suivant:



Ce traitement permet d'éliminer les composants indésirables de la fibre, telles que l'hémicellulose, la lignine, la pectine et les huiles (Le Troedec *et al.*, 2008 ; Zafeiropoulos *et al.*, 2001) ; ce qui entraîne des modifications dimensionnelles, morphologiques et mécaniques des fibres (Alvarez *et Vazquez*, 2006 ; Arrakhiz *et al.*, 2012 ; Qin *et al.*, 2008). La texturation de surface par apparition des microfibrilles provoque une rugosité. Ceci peut faciliter l'accrochage physique et générer une meilleure imprégnation de la matrice.

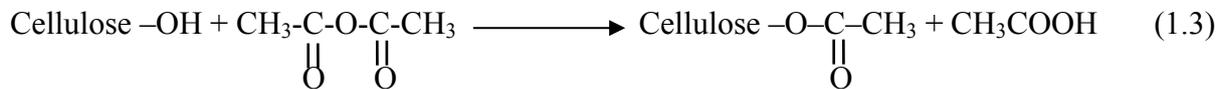
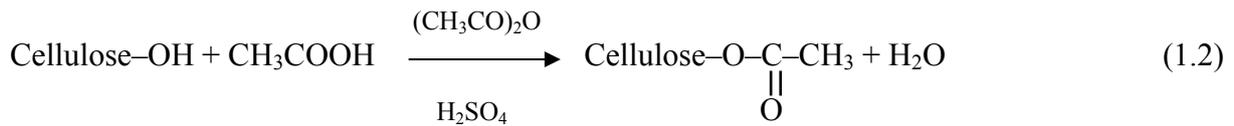
Après traitement alcalin, le taux de cristallinité de la fibre augmente à cause de l'élimination des parties amorphes (Le Troedec *et al.*, 2008 ; Jayaramudu *et al.*, 2011). Néanmoins, la soude à certaines concentrations a tendance à diminuer la cristallinité des fibres. Or, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces dernières après traitement alcalin dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité (Mwaikambo *et al.*, 2000).

En effet, si le traitement est réalisé à haute concentration de soude ou pendant un temps long, il peut y avoir une extraction excessive de l'hémicellulose et de la lignine. Ceci, peut provoquer l'endommagement et la dégradation des parois des cellules et par conséquent un abaissement des propriétés mécaniques de la fibre (Rodriguez *et al.*, 2007).

Le traitement d'alcalinisation influence aussi les propriétés thermiques des fibres naturelles (Narendar *et Dasan*, 2014 ; Sreekala *et al.*, 1997 ; Ray *et al.*, 2001 ; Loan, 2006). Narendar *et Dasan* (2014) ont étudié la modification chimique des fibres de noix de coco ; ils ont montré que le traitement à la soude à une concentration de 5% pendant 4 heures améliore la stabilité thermique de la fibre.

I.4.2. Traitement par acétylation

Le traitement par acétylation est une méthode utilisée pour modifier la surface des fibres végétales afin de la rendre moins hydrophile (Haseena *et al.*, 2007 ; Hil *et al.*, 1998). Le principe consiste à faire réagir les fonctions hydroxyles (-OH) de la fibre avec les groupements acétyles (CH₃CO-). Cette substitution convertit le caractère de la fibre et lui confère une surface hydrophobe. Les fonctions hydroxyles engagées dans la réaction appartiennent aussi bien aux composants minoritaires de la fibre (hémicelluloses et lignine) qu'à la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des zones cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques. Les réactions d'acétylation, avec (1.2) et sans catalyseur acide (1.3), sont respectivement représentées ci-après (Sreekala *et al.*, 1997 ; Li *et al.*, 2007) :



Comme l'acide acétique ne réagit pas facilement avec la cellulose, il convient de le remplacer par l'anhydride acétique. Afin d'accélérer la réaction, les fibres peuvent être préalablement trempées dans l'acide acétique ensuite traitées avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 heures. Le traitement d'acétylation permet d'améliorer la stabilité thermique des fibres végétales (Rana *et al.*, 1997 ; Albano *et al.*, 1999) et de réduire significativement l'hygroscopicité des fibres naturelles (Li *et al.*, 2007, Bessadok *et al.*, 2008).

I.4.3. Traitement au permanganate

Le principe du traitement au permanganate (ions MnO_4^-) consiste en la création de sites radicalaires dans la cellulose des fibres naturelles, ce qui va permettre d'accroître sa réactivité avec les matrices polymères (Li *et al.*, 2007 ; Kalia *et al.*, 2009).

D'une manière générale ce type de traitement est réalisé en utilisant le permanganate de potassium (KMnO_4) en solution (dans l'acétone) à différentes concentrations avec une durée de trempage de 1 à 3 minutes, après un prétraitement alcalin (Paul *et al.*, 1997 ; Joseph *et al.*, 1996 ; Li *et al.*, 2007 ; Kalia *et al.*, 2009). Ainsi, le caractère hydrophile des fibres naturelles s'amenuise et par conséquent, l'absorption d'eau du composite renforcé par ces fibres se réduit. La tendance hydrophile de la fibre diminue avec l'augmentation de la concentration du KMnO_4 . Néanmoins, aux concentrations supérieures à 1%, on induit la dégradation de la fibre naturelle (Li *et al.*, 2007).

I.4.4. Traitement au silane

La modification des fibres végétales par les silanes est une technique qui a été largement étudiée (Agrawal *et al.*, 2000 ; Pickering *et al.*, 2003 ; Li *et al.*, 2007) . Les silanes sont des composés chimiques de formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, comme les alcoxydes de silicium. Ils sont de nature hydrophile avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la fibre hydrophile et l'autre avec la matrice, jouant ainsi le rôle d'agent de

pontage entre les phases du composite. L'absorption de silane dépend de plusieurs facteurs, comme la température et le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité.

Agrawal *et al.*, (2000) ont étudié l'effet de la modification chimique des fibres de palmier par le silane. Ils ont démontré que ce type de traitement augmente la compatibilité entre les fibres et la résine, tout en générant une amélioration de la résistance à la traction et de la stabilité thermique des composites.

I.5. Généralités sur les fibres d'Alfa

I.5.1. Présentation générale



Figure 1.3. *Paysage de touffes d'Alfa*

L'Alfa (de l'arabe halfa), ou Sparte (*Stipa tenacissima* L.) est une plante, à tige cylindrique, herbacée vivace de la famille des poacées, originaire des régions arides et semi arides méditerranéennes à l'exclusion des secteurs désertiques: Afrique du Nord (le Maroc, l'Algérie la Tunisie, et la Libye) et Europe du Sud (l'Espagne et l'Italie) (Trache *et al.*, 2014). Cette espèce, disposant de feuilles effilées, pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes nappes dans les régions d'aridité moyenne (Figure 1.3). La répartition territoriale connue à ce jour est estimée à (Dallel, 2012) :

- Algérie: 4.000.000 ha,
- Maroc: 3.186.000 ha,
- Tunisie: 600.000 ha,

- Lybie: 350.000 ha,
- Espagne: 300.000 ha.

La composition chimique (% massique) approximative de l'Alfa est la suivante: la cellulose (44 - 47%), L'hémicellulose (22 - 35%), la lignine (19 - 24%) et les cendres (2 - 5%) (Marrakchi *et al.*, 2011 ; Hamzaa *et al.*, 2013).

La plante présente un intérêt écologique et économique. En effet, elle n'a pas besoin d'insecticides ni de pesticides nocifs à l'environnement et elle consomme très peu d'eau. En plus, l'Alfa joue un rôle important dans la lutte contre la désertification et l'érosion. La récolte et la transformation actuelle pour différentes applications offrent des emplois aux habitants des régions où elle existe.

I.5.2. Les applications

L'Alfa présente plusieurs applications aujourd'hui qu'on pourrait classer comme suit : Les tiges d'Alfa sont utilisées :

- pour la fabrication des produits artisanaux tels que les tapis, les paniers et les cordes,
- comme nourriture par les animaux sauvages et pour le bétail.

Les fibres d'Alfa sont utilisées :

- pour des applications papetières dans la fabrication de papier de qualité supérieure, de papier filtre et de papier condensateur (diélectrique),
- pour des applications techniques renforcement des composites. En effet, dernièrement quelques études ont utilisé des fibres d'Alfa comme renfort de polymères thermoplastiques (Bessadok *et al.*, 2009, Ben Brahim *et* Ben Cheikh, 2007 ; Abdelmouleh *et al.*, 2007) ou biodégradables (Abdelmouleh *et al.*, 2007 ; Belhassen *et al.*, 2008).

I.5.3. Les propriétés mécaniques des fibres d'Alfa en comparaison avec d'autres fibres végétales

Le tableau 1.4 résume les propriétés spécifiques des principales fibres naturelles utilisées comme renforts des matériaux polymères. Il présente les propriétés mécaniques en traction des principales fibres naturelles.

Tableau 1.4. Densité et performances mécaniques en traction des fibres d'Alfa et de principales fibres naturelles utilisées comme renforts des polymères (Ben Brahim et Ben Cheikh, 2007)

Fibres	Masse volumique (g/cm ³)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Alfa	1,4	1,5–2,4	134–220	13–17,8
Agave	1,4	20	350	4,2
Coton	1,5	7–8	191–398	3.6–8.4
Jute	1,3	1,5–1,8	300–600	20
Lin	1,5	2,7–3,2	230–690	18
Chanvre	1,5	1,6	460	17
Ramie	1,5	3,6–3,8	266–630	42–86
Sisal	1,5	2–2,5	340–423	6–14
Bois	1,5	–	666	26

Les fibres d'Alfa possèdent une élongation à la rupture de l'ordre de 1,5-2,4%, proche de celle du jute (1,5-1,8%), du chanvre (1,6%) et du sisal (2-2,5%). La contrainte à la rupture des fibres d'Alfa est de l'ordre de 134-220 MPa, proche de celle du coton (191-398 MPa). Le module d'Young de l'Alfa (13-17,8 GPa) est proche de celui du lin (18 GPa) et du chanvre (17 GPa) et est supérieur de celui du coton (3,6-8,4 GPa) et de l'agave (4,2 GPa). La ramie présente la fibre végétale la plus rigide avec un module d'Young de 42-86 GPa.

D'une façon générale, les propriétés mécaniques en traction des fibres d'Alfa sont comparables à celles du jute, du lin, du chanvre et du sisal. Donc les fibres d'Alfa peuvent représenter un bon concurrent de ces derniers.

II. Les polymères biodégradables

II.1. Généralités

Les matériaux biodégradables, selon la norme de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) D-5488-94d, sont des matériaux qui peuvent subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Si la biodégradabilité

est mesurée dans les conditions de compostage (température, humidité relative et oxygénation contrôlés), on parle alors de compostabilité (Avérous, 2004).

La norme européenne EN 13432:2000 est analogue à celle de l'ASTM mais les conditions du compost définies par ces deux normes sont différentes (Avérous, 2004). L'établissement de normes a autorisé la certification puis la commercialisation des matériaux biodégradables malgré l'absence d'une législation internationale concernant la compostabilité et la biodégradabilité. Les produits disponibles sont déjà nombreux. Le tableau 1.5 présente les principaux polymères biodégradables commerciaux. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux.

Tableau 1.5 *Les principaux polymères biodégradables commerciaux* (Avérous, 2004)

Matériau	Producteur	Composition
Mater-Bi	Novament S.p.A (Italie)	Amidon de maïs
Solanyl	Rodenburg Biopolymers (Pays-Bas)	PLA à base de fécule de pomme de terre
NatureWorks	Cargill (USA)	PLA à partir de maïs
Lacea	Mitsui Chemicals (Japon)	PLA
Biomer	Biomer (Allemagne)	PHB, PLA
Biocycle	PHB Industriel (Brésil)	PHB
Biopol	Metabolix Inc (USA)	PHB- PHV
CAPA	Solvay Interlox (Belgique)	Polycaprolactone (obtenu par transformation d'huile végétale)
Eastar Bio	Novament S.p.A (Italie)	Butanediol, acide adipique, acide téréphtalique, acide gras
Bionolle	Showa Denko (Japon)	Butanediol, acide adipique, acide succinique, acides gras
Ecoflex	BASF (Allemagne)	Butanediol, acide adipique, acide téréphtalique, acides gras
Ecovio	BASF (Allemagne)	PLA+Ecoflex
Bio Par	BIOP Polymer Technologies AG (Allemagne)	Amidon de pomme de terre+Ecoflex
Natureflex	UCB (Allemagne)	Cellulose
Bioceta	Mazzucchelli (Italie)	Diacétate de cellulose

II.2. Classification des polymères biodégradables

Selon les voies de synthèse et l'origine des matières premières, on distingue deux grandes familles des polymères biodégradables à savoir les polyesters biodégradables et les agro-polymères (Figure 1.4). Les agro-polymères sont en général directement extraits de la biomasse. Ce sont des polysaccharides (comme la cellulose et l'amidon), des lipides ou des protéines qui peuvent être d'origine animale (comme la caséine et la kératine) ou bien d'origine végétale (comme le gluten et le coton). Dans la famille des polyesters appelés aussi biopolyesters, on retrouve les polyesters qui sont soit produits par des microorganismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie.

Tous ces polymères, à part ceux issus de la pétrochimie (les polyesters), proviennent des ressources renouvelables.

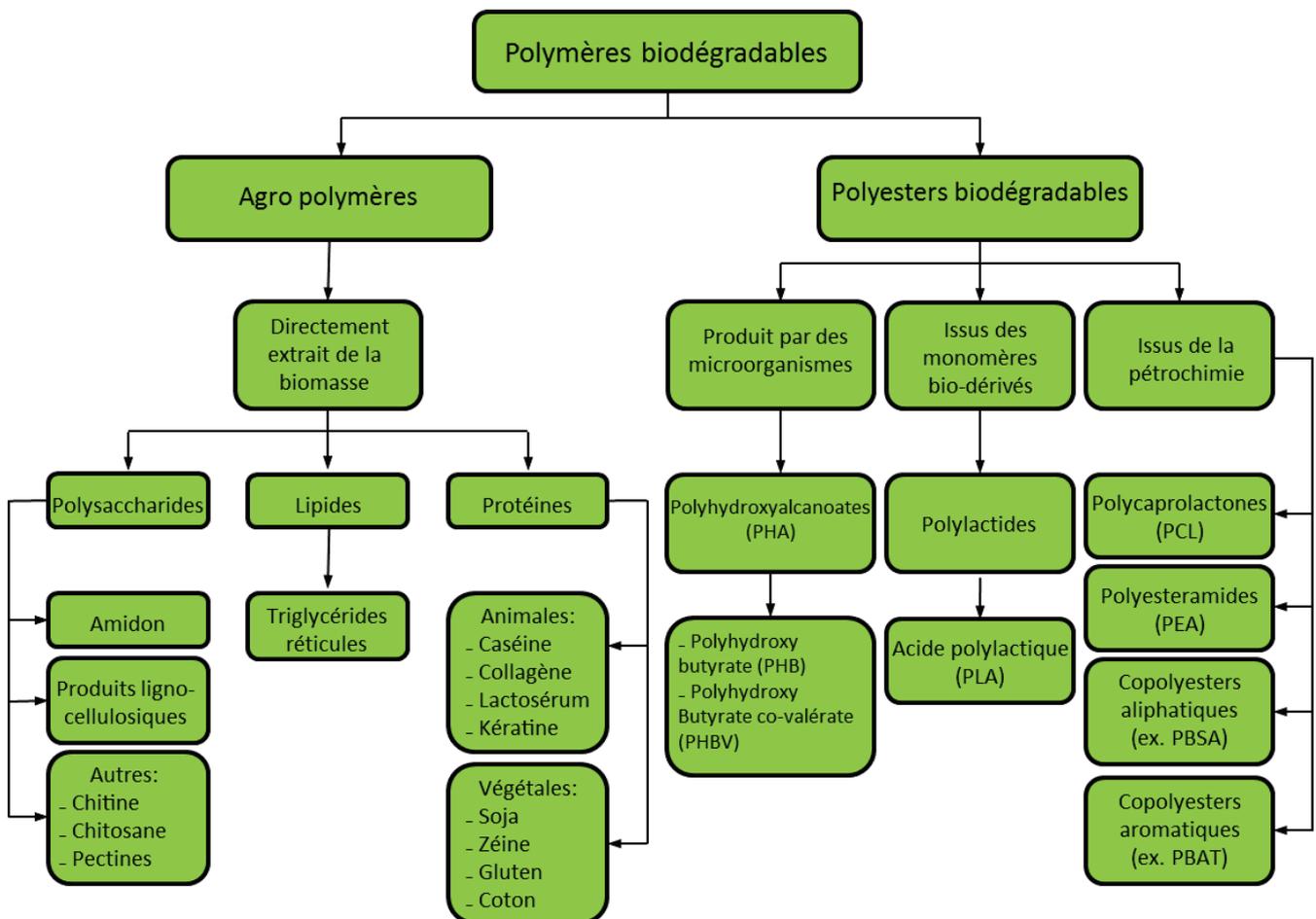


Figure 1.4. Classification des polymères biodégradables (Avérous, 2004)

II.2.1. Les polyesters biodégradables

II.2.1.1. Les polyesters produits par des microorganismes

Ce sont des polymères d'origine microbienne, ils s'accumulent dans le cytoplasme de bactéries par fermentation en utilisant l'amidon ou le sucre pour fabriquer des polyesters (Avérous, 2013). On distingue principalement le PHA (polyhydroxyalcanoate) qui fait partie d'une famille de biopolymères qui présente des caractéristiques similaires aux plastiques conventionnels tout en étant biodégradable. Il est produit naturellement par certaines bactéries sous forme de microgranules intracellulaires. Sur les 300 bactéries connues qui produisent les PHAs, on compte la production d'au moins 80 monomères différents de hydroxyalcanoates. Les propriétés mécaniques de ces polymères dépendent de la structure chimique des monomères qui les composent. Même si les bactéries arrivent à produire par fermentation des quantités de PHAs représentant jusqu'à 80-90 % de leur poids sec, le coût de production de ce plastique biodégradable est élevé. Le PHB (Polyhydroxybutyrate) est lui un biopolymère à haut taux de cristallinité (80%). Il présente des propriétés voisines à celles du polypropylène et il est caractérisé par rapport aux autres polyesters biodégradables par sa haute température de fusion (173-180°C). Comme il est difficile à mettre en œuvre, on le plastifie généralement par l'ester citrique.

II.2.1.2. Les polyesters issus de monomères bio-dérivés

Ce sont des polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques (le polyacide lactique noté PLA). Le PLA est un polyester que l'on obtient par estérification de l'acide lactique qui résulte par exemple de la fermentation bactérienne de l'amidon (Avérous, 2013). Le PLA est un polymère qui se dégrade rapidement en présence d'humidité, à T=50-70°C. La température de transition vitreuse est comprise entre 50°C et 80°C et la température de fusion varie entre 130 et 195°C. La masse volumique du PLA est de l'ordre de 1,25 g/cm³. Le PLA est caractérisé par ses bonnes propriétés mécaniques, sa légèreté, sa biodégradabilité et sa biocompatibilité. Il a été largement utilisé pour des applications dans le domaine biomédical (Chen *et al.*, 2003 ; Van de Velde *et Kiekens*, 2002). Il possède des propriétés proches de celles des plastiques conventionnels (tels que le polyéthylène ou le polypropylène), son coût est relativement faible (environ 2 €/kg) par rapport aux autres biopolyesters. Sa disponibilité sur le marché a permis d'élargir ses domaines d'application (Avérous, 2013).

II.2.1.3. Les polyesters issus de la pétrochimie

De nombreux polymères biodégradables peuvent être produits à partir de ressources pétrochimiques (fossiles), notamment le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le carbonate de polyester (PEC), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques (PBAT).

Le polycaprolactone (PCL) est un polyester synthétique biodégradable. C'est un polymère linéaire obtenu à partir du monomère ϵ -caprolactone en présence d'alcool (Rutot *et* Dubois, 2004). Les masses molaires de ces polymères varient de 20000 jusqu'à 100000 g/mol, en général. Le PCL est un polymère hydrophobe, semi cristallin (67%) et sa masse volumique est de l'ordre de 1,11 g/cm³. La température de transition vitreuse est de l'ordre de -60°C et sa température de fusion varie entre 55 et 60°C (Van de Velde *et* Kiekens, 2002 ; Terzopoulou *et al.*, 2015). Sa faible température de fusion limite son utilisation. Il est alors généralement mélangé avec d'autres polymères ou modifié (Terzopoulou *et al.*, 2015 ; Avérous, 2004 ; Avérous *et* Fringant, 2001). L'avantage principal de ce polyester réside dans sa ductilité. En effet il présente une déformation à la rupture supérieur à 400%, tandis que son module élastique est faible et varie entre 200–400 MPa (Terzopoulou *et al.*, 2015). La décomposition de ce polyester est plus longue que celle du PLA. Le PCL est consommé lentement par des microorganismes au cours de la biodégradation.

Le polybutylène succinate co-adipate (PBSA) et le polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT) ont des structures chimiques semblables. Ils sont synthétisés par réaction de polycondensation de glycols et d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques. Le PBSA est un copolyester aliphatique, semi-cristallin possédant une température de fusion de l'ordre de 90 à 120°C. Il peut être mis en forme par extrusion comme les polymères thermoplastiques synthétiques. Il possède une température de transition vitreuse est de l'ordre de -45 à -10°C et une masse volumique de 1,25 g/cm³ (Fujimaki, 1998).

Le PBAT est un copolyester aliphatique aromatique, de masse volumique égale à 1,21 g/cm³. Il possède une température de transition vitreuse de l'ordre de -30°C et une température de fusion de l'ordre de 110 à 115°C (Gu *et al.*, 2008 ; Fang *et* Hanna, 2001). Le PBAT est synthétisé par réaction de condensation du butane-1,4-diol, d'acide adipique et d'acide téréphtalique. Il présente une biodégradabilité plus élevée que les polyesters aromatiques tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) qui est le polyester le plus utilisé, mais ses propriétés

mécaniques sont inférieures. Afin d'augmenter ses propriétés, le PBAT est souvent renforcé par des fibres végétales (Terzopoulou *et al.*, 2015).

II.3. Applications

Les principales applications des polymères biodégradables et notamment des biopolyesters sont des applications à courte durée de vie tels que : l'emballage, l'agriculture, la chirurgie, les loisirs.... (Avérous, 2007 ; Terzopoulou *et al.*, 2015 ; Van de Velde *et Kiekens*, 2002).

Dans le domaine de l'emballage les polymères biodégradables offrent une large gamme d'applications. D'une part, dans le secteur d'emballage alimentaire, on trouve des produits comme les rapiers et les pots en PLA, les barquettes destinées aux fruits et légumes, les gobelets jetables, les films et filets pour fruits et légumes (Petersen *et al.*, 1999). D'autre part, dans le secteur d'emballage non alimentaire, des films transparents sont proposés pour emballer divers produits de grande consommation comme les produits d'hygiène, de calage, blister.

Le secteur médical et pharmaceutique est un autre créneau actuel important pour les applications des polymères biodégradables ; on trouve notamment les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. En ingénierie tissulaire, les biopolyesters sont largement utilisés comme structure poreuse, car ils présentent souvent une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable. Les polymères biodégradables sont également utilisés en tant que fils résorbables ou comme matrices implantables pour la libération contrôlée de médicaments dans le corps humain. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires (Malafaya *et al.*, 2007).

Dans le domaine de l'agriculture, le remplacement des films de paillage à base de polymères conventionnels par des films à base de polymères biodégradables s'impose progressivement. En effet, la fonction principale de ces films est de réduire l'évaporation de l'eau et d'augmenter la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes. La biodégradabilité des biopolymères est une propriété très avantageuse pour ce type d'application, elle évite les opérations de collecte et de traitement des déchets effectuées suite à l'utilisation des paillis conventionnels.

En agriculture marine, les biopolymères sont utilisés pour fabriquer les filets et les cordes de pêche. Ils sont aussi employés comme supports pour les cultures marines (Rabetafika, 2002).

En général, les biopolyesters ne peuvent pas être considérés comme étant très compétitifs compte tenu du fait que certaines de leurs propriétés sont plus faibles et leur coût plus élevé par rapport à leurs homologues fossiles. Par conséquent, pour étendre les champs de leurs applications et afin de réduire leurs coûts, ces biopolymères peuvent être renforcés par des fibres végétales (Oksman *et al.*, 2003, Baiardo *et al.*, 2004, Avérous, 2011 ; Terzopoulou *et al.*, 2015). En effet l'association de charges lignocellulosiques pourrait apporter une grande amélioration des propriétés des biocomposites ainsi obtenus (tels que la rigidité, la cristallinité, la stabilité thermique, etc.) (Avérous, 2011 ; Terzopoulou *et al.*, 2015).

III. Les biocomposites

Les biocomposites (composites biodégradables) sont une catégorie particulière de matériaux composites. Ils sont obtenus par mélange de polymères biodégradables avec des renforts aussi biodégradables (par exemple des fibres naturelles). Comme les composants principaux sont biodégradables, le composite dans son ensemble l'est également (Avérous, 2007 ; Terzopoulou *et al.*, 2015).

III.1. Mise en œuvre des biocomposites

Les techniques de mise en œuvre des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont celles couramment utilisées par ailleurs pour la fabrication de pièces à renforts classiques tels que les fibres de verre, carbone ou aramide (Baley, 2005). Il existe plusieurs procédés pour élaborer et mettre en forme les composites qui sont : l'extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ; l'imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils ; le dépôt pour les composites en sandwichs.

Ces procédés sont souvent suivis d'un moulage qui détermine les formes du matériau composite. Le moulage peut être effectué de plusieurs manières :

- sous pression (par injection simultanée, au contact) : procédés le plus simple permettant la fabrication de pièces en grande quantité et à bas coût. Le taux de fibres est toutefois limité ;
- par compression (à froid, à chaud, par injection de résine) : pour fabriquer des formes profondes et délicates. Il s'agit d'un procédé utilisé pour les composites à fort taux de fibres ou des pièces produites en grande série ;
- sous vide (pour des pièces de petites et moyennes quantités) ;

- en continu : pour la fabrication des pièces planes ou ondulés, les composites en sandwichs sont souvent réalisés par ce procédé ;
- par centrifugation : technique utilisée pour l'élaboration des formes cylindriques (tubes, tuyaux) ;
- par pultrusion : c'est une technique utilisée d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifils, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Ce procédé donne des composites de hautes performances mécaniques suivant l'axe car les taux de renforts peuvent atteindre 80% ;
- par enroulement filamentaire (circonférentiel, hélicoïdal, mandrin) permettant la conception de pièces (sphériques et cylindriques) avancées. Le taux de renforts dans le matériau peut atteindre 80% donc de hautes caractéristiques mécaniques. Cependant, c'est un procédé très cher.

Après la présentation globale des différentes techniques d'élaboration des matériaux biocomposite, on s'intéresse dans ce paragraphe aux biocomposites à matrice thermoplastique. En effet, ce type de matériaux présente des avantages tels que des temps de cycle de mise en œuvre très courts et la possibilité de les recycler pour changer la géométrie de la pièce en appliquant un nouveau cycle de température et de pression. Pour les biocomposites, les techniques de transformation les plus utilisées sont l'extrusion mono ou bivis, le mélangeur interne, la compression et le moulage par injection (Oksman, 2000 ; Keller, 2003 ; Iannace *et al.*, 2001). Néanmoins, la faible stabilité thermique des fibres naturelles aux températures de mise en forme des polymères thermoplastiques demande une attention particulière. Ce problème a été discuté par plusieurs auteurs. Netravali et Chabba (2003) proposent de ne dépasser 175°C pendant une longue période. Jana *et Prieto* (2002) et Joffe *et al.* (2003) de ne dépasser 200°C pendant 5 minutes et Taj *et al.* (2007) proposent de ne pas excéder 230°C. Le caractère instable des fibres végétales à des températures proches de 200°C impose de maîtriser le cycle de transformation (Baley et Bodros, 2006).

III.2. Les performances des biocomposites

L'addition de fibres végétale à une matrice biodégradable affecte d'une manière significative les propriétés physiques du matériau composite résultant, tels que la performance mécanique, thermique, la décomposition et la cristallinité. D'une manière générale, les performances des matériaux biocomposites dépendent principalement de la méthode d'élaboration des composites, de la nature des fibres utilisées, du facteur de forme des fibres, de l'orientation

des fibres dans la matrice, de la fraction volumique des fibres, de la force d'adhésion inter-faciale fibre-matrice, de l'efficacité de transfert des contraintes à l'interface et du degré de cristallinité de la matrice (Terzopoulou *et al.*, 2015, Dufresne *et al.*, 2003).

La partie suivante consistera à la présentation des propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques de quelques exemples de la littérature des biocomposites à base de biopolyesters et de fibres végétales traitées et non traitées.

III.2.1. Les propriétés mécaniques

Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés mécaniques des biocomposites à base de fibres végétales. Oksman *et al.* (2003) ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de lin dans le PLA. Une extrudeuse baxis a été utilisée pour disperser les mélanges contenant jusqu'au 40% en masse de fibres suivi par une opération de mise en forme à l'aide du moulage par compression. Les auteurs ont démontré que la rigidité en flexion du PLA a augmenté de 3,4 à 8,4 GPa avec l'ajout de 30 (% m) de fibres de lin. Le composite de PLA/fibres de lin possède une résistance à la traction 50% plus élevée que celle des composites de polypropylène/fibres de lin qui sont habituellement employés dans plusieurs applications industrielles tel que l'industrie automobile. L'étude au MEB a démontré une bonne dispersion et orientation des fibres de lin dans la matrice PLA ce qui explique l'amélioration des propriétés mécaniques. Mais, l'adhésion inter-faciale fibre/polymère n'était pas excellente et doit être améliorée afin d'optimiser les propriétés mécaniques des biocomposites.

Belhassen *et al.*, (2008) ont mené des recherches sur l'effet de l'incorporation des fibres d'Alfa traitées à la soude, à une matrice biopolymère commerciale Biopar-S® qui est un polyester à base d'amidon. Dans cette étude, les biocomposites ont été élaborés dans un mélangeur interne suivi d'une opération d'injection. Les auteurs ont montré que l'incorporation des fibres lignocellulosiques dans ce type de biopolymère provoque une forte augmentation du module d'élasticité et de la résistance maximale à la traction et à la flexion des biocomposites en fonction du taux de fibres en passant de 10 à 30 (% m) avec une diminution de l'allongement à la rupture. Une augmentation de la résistance aux chocs des biocomposites a été aussi démontrée. Les auteurs ont expliqué l'amélioration de la résistance mécanique par les images MEB qui ont prouvé la forte adhésion entre les fibres d'Alfa et la matrice ainsi que par la valeur du facteur de forme des fibres qui dépasse la valeur critique.

Russo *et al.*, (2013) ont préparé des biocomposites à base des fibres de kénaf en utilisant deux types de polymères biodégradables à savoir le PBAT et le PHBV ainsi qu'un polymère

conventionnel qui est le PEbd. Les composites ont été élaborés dans un mélangeur interne suivi d'une opération de moulage par compression. Les fibres de kénaif ont subi un traitement alcalin à la soude ainsi qu'un traitement au silane. L'étude au MEB des échantillons a démontré une meilleure compatibilité des fibres de kénaif avec la matrice PHBV par rapport au PBAT et au PEBD. Cette constatation morphologique justifie le comportement mécanique de ces matériaux. En effet, les composites à base de PHBV présentent l'amélioration la plus prononcée de la résistance à la flexion et aux chocs, indépendamment du traitement de fibres adopté en raison de la bonne adhésion inter-faciale fibre/matrice. Les auteurs ont conclu que les biocomposites avec les fibres de kénaif à base de PHBV et PBAT peuvent fournir une alternative aux matières thermoplastiques classiques tout en conservant de bonnes performances et en réduisant les coûts.

Alvarez et Vazquez (2006) ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de sisal traitées et non traitées à un polymère biodégradable Mater-Bi® grade Y dont la formulation est inconnue. Deux types de traitements ont été utilisés ; le traitement alcalin à une concentration de 5% (m/v) et l'acétylation. Il a été démontré que les deux traitements ont modifié la morphologie des fibres en enlevant les matériaux de cimentation, en créant des vides et en produisant la fibrillation de la fibre. Ces effets conduisent à une meilleure adhésion entre les fibres traitées et la matrice ce qui provoque une amélioration des performances mécaniques des biocomposites notamment la rigidité et la ténacité.

III.2.2. Les propriétés thermiques

Pan *et al.* (2007) ont étudié l'effet de l'ajout des fibres courtes de kénaif à des teneurs de 0, 10, 20, et 30% en masse à une matrice biopolyester poly-L-lactide (PLLA). Les propriétés thermiques des biocomposites ont été examinées par différents techniques (DSC, ATG et microscopie optique à lumière polarisée). L'étude de la cristallisation anisotherme en DSC a démontré que la température de transition vitreuse (T_g) ne change pas après l'ajout des fibres de kénaif mais que la température de fusion (T_f) augmente légèrement et que la température de cristallisation (T_c) augmente significativement avec l'augmentation du taux de fibres dans le composite. Le taux de cristallisation est supérieur à celui de la matrice pure. Pour la cinétique de cristallisation isotherme, les auteurs ont montré que le temps de demi-cristallisation diminue significativement en présence des fibres. En effet, avec l'ajout de 30% de fibres de kénaif, les temps de demi-cristallisation isotherme à 120°C et 140°C diminuent respectivement de 46,5% et 28,1% par rapport au PLLA pur. Par microscopie optique à lumière polarisée, les auteurs ont confirmé que l'ajout de fibres naturelles augmente la densité de nucléation et

diminue considérablement la taille des sphérolites, ce qui prouve que les fibres de kénaf ont un fort effet nucléant sur la matrice PLLA. En ce qui concerne, l'étude de la stabilité thermique par ATG, les auteurs ont montré que la stabilité thermique des biocomposites diminue en comparaison avec le PLLA pur d'autant plus que la teneur en fibres contenue dans le matériau composite augmente.

Huang *et al.* (2010) ont préparé des biocomposites à base de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et de fibres de bambou dans un mélangeur interne. Ils ont prouvé par DSC que la température de fusion (T_f) et celle du début de cristallisation ($T_{onset c}$) des biocomposites sont plus élevées que celles de la matrice seule. La cinétique de cristallisation isotherme a été aussi étudiée par DSC. La diminution du temps de demi-cristallisation après l'ajout des fibres a prouvé que la cinétique de cristallisation des biocomposites PCL/fibres de bambou est plus rapide que celle de la matrice pure à une température donnée, ce qui implique que les fibres de bambou ont agi comme un agent de nucléation pour la matrice PCL. Les auteurs concluent aussi que l'ajout de fibres de bambou induit une nucléation hétérogène et augmente la capacité de cristallisation du polymère. Des constatations similaires ont été rapportées par Pinheiro *et al.* (2014) sur des biocomposites à base de PBAT et des fibres de Munguba.

III.2.3. Les propriétés rhéologiques

L'addition des fibres végétales à une matrice biopolymère affecte significativement les diverses propriétés physiques des matériaux biocomposites. Cependant, la plupart des recherches dans la littérature s'intéressent à l'étude des performances mécaniques, la dégradation thermique, la cristallinité et la biodégradabilité tout en négligeant les propriétés rhéologiques. Pourtant la caractérisation rhéologique est importante pour la mise en évidence du caractère renforçant ou non des fibres naturelles en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure mais aussi pour détecter la dégradation du matériau, la présence d'agrégats et la présence d'un réseau percolant.

Mittal *et al.* (2014) ont examiné les propriétés rhéologiques des biocomposites à base de farine de noyaux de dates et deux types de biopolyesters le PLA et le PBAT à l'aide d'un rhéomètre AR 2000 (TA Instruments). Il a été démontré d'une part, que le comportement rhéologique des biocomposites étudiés est dominé par un comportement visqueux et d'autre part que le module de conservation et celui de perte augmentent en fonction du taux de charges présent dans le mélanges en passant de 0 à 40 % m. Dans les cas des biocomposites à base PLA et à des taux de charges élevés (30 et 40%) ces modules sont significativement plus

importants pour que les autres mélanges. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la présence d'agrégats de charges, ce qui a été confirmé par les clichés du MET ainsi que par l'absence d'interactions entre la matrice PLA et la farine de noyaux de dates. Dans une autre étude réalisée par Gaudin *et al.* (2007) sur les biocomposites à base de PLA et des farines de bois, les auteurs ont mis en évidence, grâce à la caractérisation rhéologique, le caractère renforçant de ces charges en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure, une différence de plus d'une décade sépare leurs modules de conservation.

Conclusion

Ce travail s'intéresse à l'élaboration d'un nouveau biocomposite à base de Mater-Bi® et des fibres végétales extraites de la plante d'Alfa. Il s'avère pratiquement et économiquement intéressant d'utiliser cette plante pour produire des renforts sous forme de fibres. En effet, cette ressource végétale constitue une ressource renouvelable, de faible coût, naturellement biodégradable et possède de nombreuses qualités techniques élevées. Ses propriétés mécaniques importantes et sa faible densité en font une candidate à tester pour remplacer les autres fibres naturelles (comme le lin, le sisal, le chanvre, etc...) ou encore les fibres conventionnelles (comme les fibres de verre ou de carbone).

A la lumière de l'étude bibliographique sur les différents types de modifications chimiques, il apparaît intéressant de traiter les fibres naturelles afin de faciliter leur accrochage et leur dispersion dans les matrices polymères en nettoyant la surface de la fibre, en modifiant sa composition chimique, en abaissant la rétention de l'humidité, en augmentant sa rugosité, en modifiant les propriétés mécaniques et en améliorant sa stabilité thermique. Dans notre étude, nous avons choisi de traiter la plante d'Alfa avec de la soude qui représente l'un des traitements le moins cher et le plus facile à réaliser.

L'étude bibliographique menée sur les biocomposites a mis en exergue le développement très rapide et les diverses applications de ces matériaux pour des technologies beaucoup plus respectueuses de l'environnement. Les propriétés de ces matériaux dépendent de leur structure et du procédé et des paramètres de mise en œuvre. Cependant, les paramètres de mise en forme et la composition des composites ne seront fixés qu'après une étude expérimentale des différents constituants des biocomposites.

La démarche adoptée pour cette thèse consistera alors à évaluer, à travers diverses formulations, les propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques et rhéologiques des

nouveaux composites. Un intérêt particulier sera porté à la caractérisation de la cinétique de cristallisation de ces matériaux.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les données techniques concernant le matériau sur lequel l'étude a porté, le protocole d'extraction des fibres d'Alfa, ainsi que les procédures utilisées dans l'élaboration des biocomposites et la nomenclature des formulations étudiées dans ce travail. Les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis d'analyser et d'étudier les propriétés des matériaux produits vont être aussi exposées.

I. Matériaux

I.1. Matrice

La matrice biopolymère choisie dans cette étude est le polyester Mater-Bi (PEM) NF803 fourni par la société Novamont (Italie) ; c'est une matière thermoplastique qui est totalement biodégradable. Sa composition chimique n'est pas connue avec exactitude, mais selon le producteur, il s'agit d'un mélange de polyester et d'amidon, auquel sont incorporés des adjuvants. Les caractéristiques données sur la fiche technique de ce produit sont présentées dans le tableau 2.1. Plus de détails sur la composition chimique et les propriétés de ce biopolymère seront donnés dans la suite de ce travail.

Le Mater-Bi[®] est un polymère très sensible à l'humidité et avant transformation en phase fondue, il doit être étuvé sous vide entre 4 à 6 heures à 60°C, selon les préconisations du producteur afin de limiter son hydrolyse au cours du cycle thermomécanique de mise en œuvre.

Tableau 2.1. Caractéristiques du Mater-Bi NF803

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthode de test
Indice de fluidité à chaud (150°C/5 kg)	3,5	g/10 min	ASTM D 1238
Masse volumique à 23°C	1,27	g/cm ³	Pycnomètre
Point de fusion	110	°C	DSC
Module d'Young	230	MPa	ASTM D882
Contrainte à la rupture	25	MPa	ASTM D882
Allongement à la rupture	300	%	ASTM D882

I.2. Extraction des fibres d'Alfa et traitement à la soude

Les fibres naturelles utilisées dans l'élaboration des biocomposites sont des fibres qui ont été extraites, au laboratoire, à partir des tiges d'Alfa. Cette plante est issue de la région de Kairouan, située au centre de la Tunisie. Elle a été récoltée en fin de maturité courant la période s'étendant de Mars à Juin 2011.

Les fibres courtes d'Alfa ont été obtenues après des traitements chimiques et mécaniques des tiges d'Alfa selon le protocole décrit ci-après.

On découpe les tiges d'Alfa en petits morceaux de longueur 3 à 4 cm environ (figure 3.a), puis on les immerge dans une solution de NaOH. Nous avons procédé au traitement alcalin en utilisant deux concentrations différentes : 0,25M (ou 1% m/v) ou 1,25M (ou 5% m/v). La durée du traitement est de 6 heures à la température de 60°C, avec 10g de tiges d'Alfa par litre de solution. Une fois récupérées, les tiges sont rincées à l'aide d'une solution eau distillée/acétone (50/50) jusqu'à pH 7. Par la suite, les tiges sont blanchies dans une solution diluée de NaClO afin d'enlever la lignine résiduelle (figure 2.1 (a)). Enfin, elles sont lavées une seconde fois avec la solution (acétone/eau distillée) et séchées dans une étuve sous vide à une température de 60 °C pendant 48 h.

Pour l'obtention de fibres non traitées, les tiges déjà coupées en petit morceaux sont stockées dans l'alcool afin d'éliminer les huiles, puis dans l'eau distillée pendant 2 h à 60 °C pour enlever les impuretés minérales. Elles sont finalement séchées dans une étuve sous vide pendant 48 h à 60 °C.

En vue d'aboutir aux fibres courtes d'Alfa, les tiges, aussi bien traitées (avec 1% et 5% de NaOH) que non traitées, sont finement fractionnées dans un broyeur à couteaux (Retsch®), et ensuite tassées à l'aide d'un tamis de 200 µm. Les fibres obtenues sont séchées de nouveau

dans une étuve sous vide pendant 12 h à 60 ° C. La figure 2.1 (b) représente les 3 types de fibres courtes d'Alfa ainsi obtenues.

Le broyage n'est réalisé qu'après traitement chimique ; en effet, les fibres traitées à la soude et séchées sont très souvent accolées et deviennent difficiles à séparer les unes des autres, mais se prêtent bien au broyage. Par contre, si elles sont traitées après avoir été pulvérisées, les fibres ne sont plus récupérables.

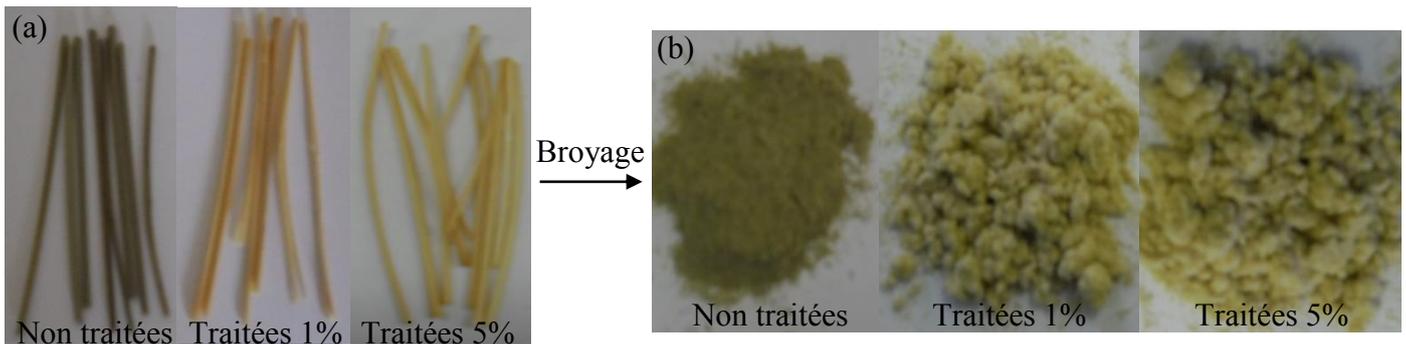


Figure 2.1. (a) Les tiges d'Alfa et (b) Les fibres courtes d'Alfa

II. Elaboration des matériaux biocomposites

L'élaboration des matériaux biocomposites est une étape importante par son influence sur les propriétés du produit fini. En effet, le procédé et les paramètres de mise en œuvre sont déterminants vis à vis des performances recherchées du composite. La technique de transformation utilisée dans ce travail est l'extrusion bivis qui est une méthode classique bien adaptée pour la mise en forme des mélanges à matrice thermoplastique.

II.1. Extrusion bivis (compoundage)

Le procédé d'élaboration de mélanges (« compounds ») par extrusion bivis est couramment employé dans l'industrie de la plasturgie depuis 1935 (Vergnes *et al.*, 2000). C'est en effet une méthode permettant de réaliser des mélanges en continu par l'intermédiaire d'un système rotatif de deux vis dans un fourreau régulé en température. Comme pour toutes les méthodes d'extrusion, la machine est souvent alimentée par la trémie, via un doseur volumétrique ou massique, en matière solide (polymère et charge) sous forme de granulés ou de poudres. La matière fondue et plastifiée, est convoyée par écoulement dans les canaux des vis pendant la rotation ; la pression générée la force à passer par une filière qui lui confère la forme désirée. La section est, ensuite, solidifiée par refroidissement.

Contrairement à l'extrudeuse monovis, l'extrudeuse bivis fonctionne en n'étant qu'incomplètement remplie. Donc, le convoyage du système fondu ne se fait pas de la même manière qu'en monovis. Il existe différents types d'extrudeuse bivis que l'on distingue par les particularités suivantes :

- le sens de rotation des vis (co-rotative ou contre-rotative),
- l'interpénétration des vis (tangentes, partiellement ou complètement interpénétrées),
- le nombre de filets par vis,
- le type de vis (parallèles ou coniques),
- le profil de vis modulable ou non.

Le choix de la configuration du profil de vis dépend de l'application désirée ou du matériau que l'on veut produire. Dans notre cas, il s'agit d'élaborer des mélanges à base de biopolymère et de fibres naturelles courtes. Le but est d'assurer une bonne distribution et la dispersion la plus homogène possible, des fibres de la charge dans la matrice polymère fondue. Donc, on peut favoriser des zones de malaxage qui augmentent le cisaillement appliqué à la matière, ou bien on peut favoriser la dispersion des fibres en jouant sur les emplacements des divers éléments constituant le profil de vis.

L'extrudeuse bivis corotative interpénétrée à profil modulable répond parfaitement à cette application. En effet, ce type de vis présente de meilleures caractéristiques concernant les mélanges distributifs et dispersifs, en comparaison avec leurs homologues de configuration contrarotative tangente ou interpénétrée (Vergnes *et al.*, 2000). Cependant, l'état de dispersion dans les biocomposites élaborés ne va pas dépendre uniquement du type d'extrudeuse utilisée, mais aussi des paramètres d'écoulement du mélange dans l'extrudeuse (temps de séjour, taux de cisaillement...) qui sont déterminés par les paramètres opératoires de mise en œuvre (débit d'alimentation, vitesse de rotation de vis, température fourreau...) et par le profil de vis. En effet, la géométrie du profil de vis est complexe, à cause de la grande variété des éléments que l'on peut disposer le long de la vis. Ces éléments sont les éléments de vis, qui peuvent être à pas inverse (restrictif) ou à pas direct (convoyeur) et les éléments malaxeurs.

II.2. Les conditions d'extrusion des biocomposites

Les biocomposites ont été réalisés dans une extrudeuse bivis CLEXTRAL BC21, équipée de deux vis modulaires corotatives, à filets conjugués et interpénétrés. Le fourreau est composé de 9 modules de 100 mm, réglés individuellement en température. La filière utilisée est de type jonc de diamètre 4 mm. Les caractéristiques de cette machine sont les suivantes :

longueur des vis = 900 mm ; diamètre de vis = 25 mm (ainsi, $L/D = 36$) ; entraxe = 21 mm ; profondeur du filet = 4 mm. Avant passage dans l'extrudeuse, les deux constituants du matériau (Mater-Bi[®] et fibres naturelles) sont étuvés sous vide à 60°C pendant 24 heures puis mélangés mécaniquement à froid.

L'extrusion des biocomposites a été réalisée avec une vitesse de rotation des vis de 100 à 115 rpm, avec un débit réglé à 2 kg/h (fixé par le dosage pondéral de la matière à l'alimentation). La vitesse de rotation et le débit ont été maintenus sensiblement constants pour tous les mélanges.

La figure 2.2 présente le profil de vis, adopté dans notre étude, ainsi que le profil de température affiché au niveau des neuf zones de régulation du fourreau. La température de la filière (dixième zone) est égale à 150°C.

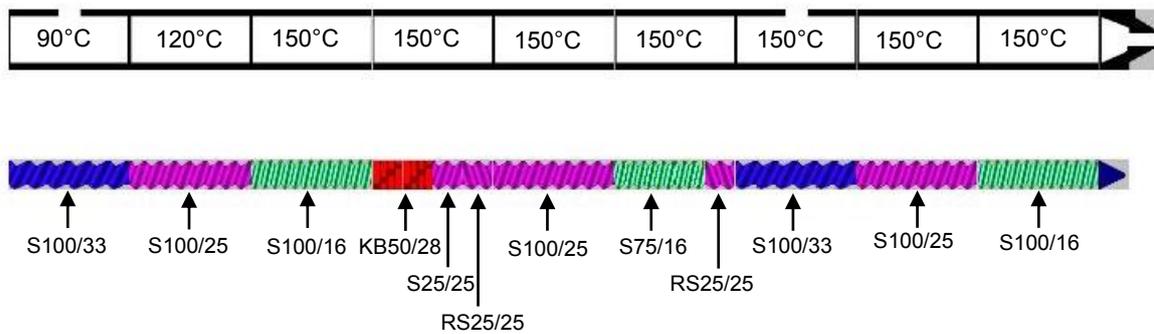


Figure 2.2. Profils des vis et de température utilisés pour la réalisation des biocomposites.

Avec S: élément de vis (longueur en mm / pas en mm), RS: élément de vis inverse (longueur en mm / pas en mm), KB: zone de malaxage (longueur totale des blocs associés en mm / angle entre deux blocs consécutifs en degré)

Agissant sur la matière, les deux vis vont ainsi accomplir trois actions principales: le compactage et le transport du lit solide, sa fusion graduelle et donc son écoulement dans le milieu, ainsi que la plastification et l'homogénéisation de l'ensemble du système (Vergnes *et al.*, 2000).

La première zone de transport du mélange relativement longue (12D), se termine par une zone de fusion-compression progressive. Une zone de malaxage (2D) assure une élimination des infondus ainsi qu'un pré-mélange du milieu ; la coexistence de polymère non fondu et fondu dans cette zone à haut cisaillement, va favoriser la dispersion des fibres. La matière fondue après malaxage passe par une zone de compression courte (1D), puis par un contre filet (1D), avant de subir de nouveau une phase de compression (7D) ; en vue de mieux

contrôler la dispersion. La matière pénètre ensuite dans une zone de contre filet (1D), puis est remise en pression progressivement (12D) avec dégazage au début de cette zone de compression, avant passage dans la filière. En sortie de filière, l'extrudat sous forme de jonc subit un refroidissement par passage dans un bac d'eau froide. Le matériau est ensuite séché puis découpé sous forme de granulés (Figure 2.3).

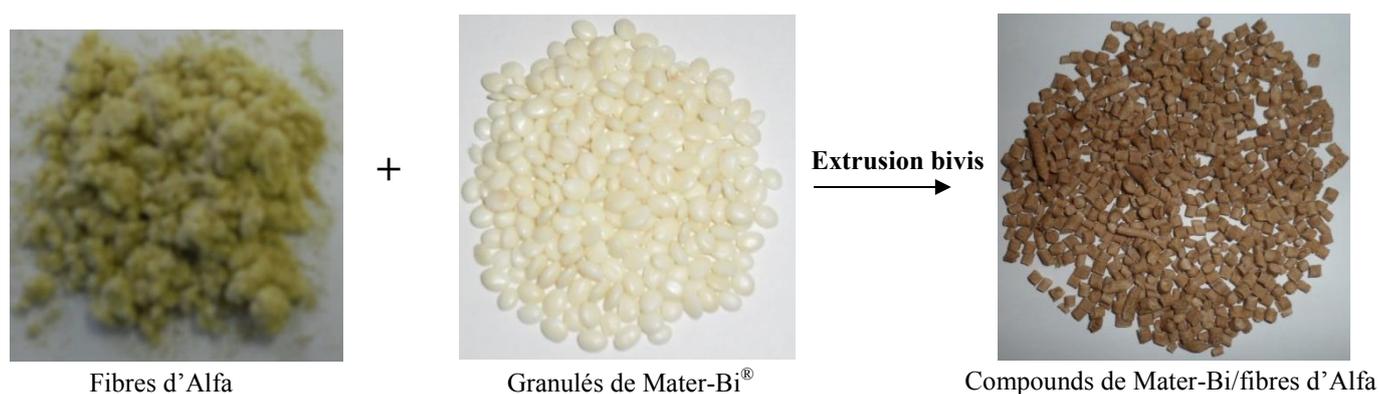


Figure 2.3. *Compounds de Mater-Bi/fibres d'Alfa*

II.3. Compositions et nomenclature des formulations préparées

Les matériaux biocomposites élaborés dans notre étude, sont constitués d'une matrice biopolymère (Mater-Bi[®] NF803) renfermant l'un des trois types de fibres courtes d'Alfa, notamment les fibres vierges non traitées, les fibres traitées 1% NaOH et celles traitées 5% NaOH. Ainsi, des mélanges aux différentes compositions (0, 15, 20 et 25% en masse de fibres traitées ou non) ont été préparés par pesée. En conséquence, nous allons nous intéresser essentiellement à l'étude de l'effet des deux paramètres, à savoir le traitement alcalin et le taux de fibres présent, sur les propriétés des biocomposites élaborés. Le tableau 2.2 représente la nomenclature adoptée pour les différentes formulations préparées.

Tableau 2.2. Nomenclature des différents biocomposites préparés

	Nomenclature	(% m) Mater-Bi	(% m) fibre
	MaterBi	100	0
Fibres d'Alfa non traitées (ANT)	MaterBi/ANT (85/15)	85	15
	MaterBi/ANT (80/20)	80	20
	MaterBi/ANT (75/25)	75	25
Fibres d'Alfa traitées 1% (AT1)	MaterBi/AT1 (85/15)	85	15
	MaterBi/AT1 (80/20)	80	20
	MaterBi/AT1 (75/25)	75	25
Fibres d'Alfa traitées 5%(AT5)	MaterBi/AT5 (85/15)	85	15
	MaterBi/AT5 (80/20)	80	20
	MaterBi/AT5 (75/25)	75	25

II.4. Préparation des éprouvettes injectées

La préparation des éprouvettes destinées à la caractérisation des matériaux composites MaterBi/fibres d'alfa, ainsi élaborés aux différentes compositions, a été réalisée par le procédé de moulage par injection.

Le moulage par injection consiste à ramollir la matière introduite sous forme de granulés et à l'injecter sous pression à travers une buse vers l'empreinte d'un moule. La micro-presse d'injection utilisée est une presse de marque Babyplast. Sur cette micro-presse, la matière est chauffée par conduction et par effet de cisaillement par passage dans une « torpille » de cisaillement à partir d'un pot de transfert. L'injection est effectuée à une température de 150°C et à une pression de 100 bars pour tous les mélanges. Cette technique permet de réaliser des éprouvettes de traction de type ISO 1/2 (Figure 2.4), ainsi que des éprouvettes pour l'essai Charpy de type ISO 179-1 / 1 (barreaux parallélépipédiques de dimensions 80 x 10 x 4 mm). Les détails de dimensions des éprouvettes haltères seront représentés dans la partie caractérisation mécanique des matériaux.

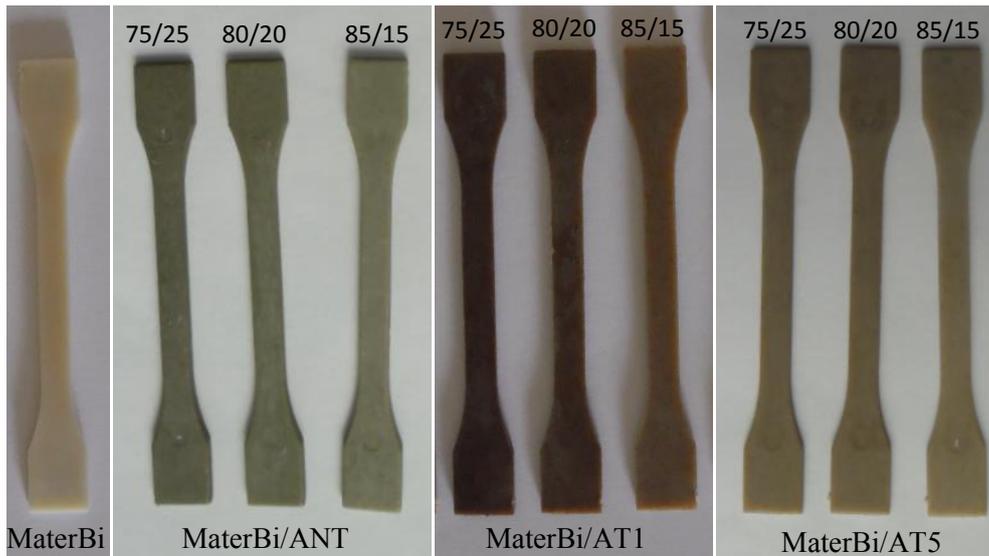


Figure 2.4. Eprouvettes de traction du Mater-Bi et ces biocomposites

III. Techniques de caractérisation

Une caractérisation des trois types de fibres d'Alfa utilisées et de la matrice biopolymère (Mater-Bi®), a été réalisée.

III.1. Composition chimique des fibres d'Alfa

La détermination de la composition chimique des trois types de fibres utilisées comme charge renforçante a été faite après une succession d'extractions qui a permis d'isoler les principales substances contenues dans les fibres à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les pourcentages en lignine, hémicellulose et cellulose ont été calculés. Tous les tests ont été effectués selon les procédures décrites dans la littérature (Jayaramudu *et al.*, 2010).

Pour ce faire, les fibres d'Alfa ont été séchées dans une étuve à vide pendant 24 h à 80°C jusqu'à obtention d'une masse constante. Ensuite, elles sont pré-traitées dans une solution de toluène/éthanol (2:1, v/v) à une température de 60°C et maintenues sous reflux pendant six heures afin d'éliminer les graisses et les cires. Elles sont par la suite lavées à l'éthanol puis séchées dans une étuve à vide pendant 24 heures à une température de 80°C.

Pour dégarnir la lignine des fibres, les fibres pré-traitées, sont portées à ébullition pendant 2 heures dans une solution de chlorite de sodium 0,7% (m/v), à pH = 4 et avec un rapport de 1:5. Ensuite, elles sont placées dans une solution de bisulfate de sodium à 5% (m/v) pendant

45 minutes. De cette manière, l'entièreté de la lignine est éliminée et le taux de lignine et d'holocellulose (cellulose et hémicellulose) contenu dans les fibres peut être calculé après séchage et pesée de la quantité d'échantillon restante.

Enfin, pour évaluer le taux de cellulose et d'hémicellulose, une quantité donnée d'holocellulose est immergée dans une solution de NaOH (17,5%) pendant 60 minutes. L'excès de soude est ensuite éliminé par lavage puis l'échantillon est séché. Le taux de cellulose correspond à la masse du résidu sec.

Chaque test est effectué 3 fois et les résultats présentés dans le chapitre suivant correspondent à la moyenne des mesures.

III.2. Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer la nature chimique d'un produit par identification de bandes d'absorption caractéristiques sur un spectre infrarouge. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration (déformation, élongation) d'une liaison chimique interatomique, ionique ou entre groupements fonctionnels. La comparaison entre rayonnement incident et transmis (ou absorbé) à travers l'échantillon permet alors de déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Les spectres infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type NICOLET NEXUS avec un nombre de balayages de 32 et une résolution de 4 cm^{-1} .

Dans le cas des échantillons de fibres d'Alfa (traitées ou non), le spectre est obtenu en mode transmission en dispersant les fibres broyées dans une pastille de bromure de potassium KBr (un support transparent en infrarouge). On mélange intimement 2 mg des fibres à analyser avec 100 mg de KBr dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Une pastille de ce mélange est ensuite préparée, au moyen d'une presse hydraulique et placée sur un collimateur. Pour la caractérisation de la matrice, l'analyse est faite en mode ATR (réflexion totale atténuée) et l'échantillon est sous forme de film d'épaisseur $\sim 120\mu\text{m}$. Il a été obtenu par compression sous une pression de 250 bars et à une température de 150°C .

III.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique est basée sur l'absorption par un noyau des rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de connaître l'environnement électronique

des noyaux magnétiques des molécules qui possèdent un moment angulaire de spin non nul (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ...).

III.3.1. En phase solide (CPMAS)

En RMN ^{13}C du solide, le signal obtenu est amplifié par utilisation de la séquence de polarisation croisée (CP) car les isotopes du noyau de carbone ne sont en général présents qu'en faible abondance. En effet, cette méthode est basée sur le transfert de polarisation entre les atomes d'hydrogènes abondants et les atomes de carbone.

En plus de l'utilisation de la séquence de polarisation croisée, les spectres sont enregistrés en utilisant la technique de l'angle magique (MAS). La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenner mécaniquement l'anisotropie de déplacement chimique par une rotation rapide de l'échantillon selon un axe faisant avec le champ magnétique un angle de $54,44^\circ$; ce qui a pour conséquence d'affiner les raies de résonance et avoir une meilleure résolution.

Les spectres RMN des fibres d'Alfa (traitées ou non) ont été obtenus en ^{13}C -RMN en phase solide avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CP-MAS : Cross Polarized – Magic Angle Spinning) à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300WB. Les échantillons ont été placés dans un rotor en zirconium.

La fréquence de rotation est de l'ordre de 8 KHz. Les spectres ont été enregistrés avec un temps de contact de 1 ms, un temps d'acquisition (AQ) de 25 ms et un délai entre chaque impulsion de 5 s.

III.3.2. En phase liquide (haute résolution)

La RMN des liquides est un outil de base pour l'étude des petites molécules organiques en solution, substances naturelles ou synthétiques, et l'étude des macromolécules solubles (protéines, polysaccharides, polymères synthétiques).

Le spectre ^1H -RMN du Mater-Bi[®] a été enregistré dans une solution de chloroforme deutéré (CDCl_3) en utilisant un spectromètre Bruker Avance II à la température ambiante et à une fréquence de 250 MHz. L'échelle de déplacement chimique est étalonnée sur la base du pic de TMS (0 ppm).

III.4. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline de composés organiques ou minéraux. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ_i bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances d_i entre plans atomiques ou moléculaires par la formule de Bragg :

$$2d_i \sin \theta_i = n \lambda \quad (2.1)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et n un nombre entier.

Le diagramme enregistré sur un détecteur à deux dimensions est constitué d'anneaux, d'arcs ou de tâches selon que l'on a à faire à une poudre isotrope, un échantillon orienté ou un monocristal. Dans les trois cas, les distributions radiales et angulaires des réflexions et leurs intensités sont caractéristiques de la structure du spécimen. La distance au centre de chaque réflexion est reliée à l'espacement réticulaire d'une famille de plans cristallins par la loi de Bragg.

L'appareil utilisé est de type Bruker D8 Advance. Cet appareil est équipé d'un tube à anticathode de cuivre émettant une onde lumineuse de longueur $K\alpha_1 = 0,15406$ nm. Les conditions d'excitation sont : $U = 40$ kV, $I = 40$ mA et l'angle 2θ passe de 5 à 60° avec un pas de $0,02^\circ$ et une vitesse de pas de 1s/pas. Une poudre fine des trois types de fibres d'Alfa a été analysée. Tous les diffractogrammes RX ont été traités en utilisant le logiciel EVA et l'attribution des indices de Miller pour chaque pic a été effectuée en utilisant le programme Mercury 3.0 comme expliqué par French (2014).

III.5. Caractérisation thermique

III.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des changements de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un équipement Mettler Toledo. Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons avec une masse de 7-10 mg, une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 700°C et sous un flux d'azote

(80 ml/min). L'objectif est d'étudier la stabilité thermique de nos échantillons (fibres seules, polymère vierge, et matériaux composites).

III.5.2. Analyse Calorimétrique différentielle (DSC)

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre une référence et un échantillon, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau examiné. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme DSC. Le bilan thermique s'écrit donc :

$$Q = m C_p \Delta T \quad (2.2)$$

Avec Q : quantité de chaleur échangée en joule (J),

m : masse de l'échantillon en gramme (g),

ΔT : différence de température en Kelvin (K),

C_p : capacité calorifique (J/g K).

Les analyses ont été effectuées sur appareil DSC de type TA Q10. Des fragments de Mater-Bi[®] pur et de biocomposites extrudés d'environ 5 mg ont été pesés avec précision, puis placés dans une capsule hermétique en aluminium que l'on a introduit dans le four. Les rampes de température imposées sont de 10°C/min pour les cycles de chauffage et de refroidissement. Le balayage en température est effectué de -80°C à 180°C. Chaque échantillon subit deux cycles de chauffage-refroidissement. Le premier cycle a pour rôle d'effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon, les résultats des caractéristiques thermiques obtenus par DSC sont issus de la deuxième montée et de la deuxième descente en température et sont exploités avec le logiciel TA Universal Analysis.

III.6. Caractérisation mécanique

III.6.1. Essai de traction

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés sur les éprouvettes injectées. Les éprouvettes testées sont de type haltères conformément aux spécifications des normes (éprouvette dite « ISO ½ »), d'essais normalisés (NF T 51-034) et sont soumises à une déformation, à vitesse constante de 10 mm/min jusqu'à la rupture. L'éprouvette est représentée sur la figure 2.5 et ses dimensions sont portées dans le tableau 2.3.

Le comportement mécanique des différents mélanges mis en œuvre, a été mesuré à partir d'essais de traction uniaxiale sur une machine de type ADAMEL LHOMARGY DY22, à une vitesse de déformation de 10 mm/min et à la température ambiante (~23°C). Elle permet, la mesure et l'enregistrement de la force nécessaire à un allongement donné à vitesse constante. Ainsi, à partir du tracé de la courbe contrainte en fonction de la déformation obtenue, on détermine les valeurs du module, des contraintes et des déformations correspondantes. Pour chaque mélange, les valeurs sont une moyenne réalisée sur 10 éprouvettes.

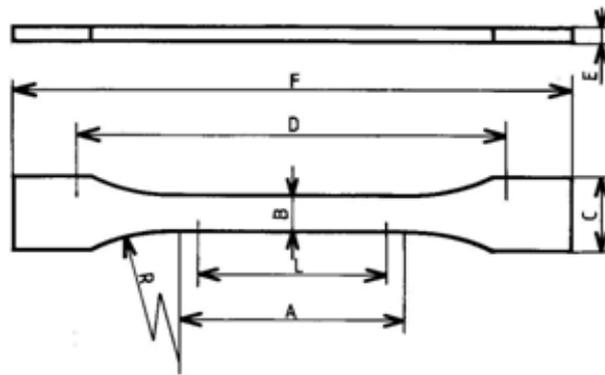


Figure 2.5. Forme de l'éprouvette haltère de traction –type ISO (1/2)

Tableau 2.3. Dimensions normalisées de l'éprouvette haltère

L	A	B	E	F	C	D	R
$25 \pm 0,5mm$	$30 \pm 0,5mm$	$5 \pm 0,5mm$	$2 \pm 0,4mm$	75 mm	$10 \pm 0,5mm$	$57,5 \pm 3mm$	30mm

Avec D : distance initiale entre les mors,

L : distance entre les repères,

A : partie entre les congés.

III.6.2. Essai de choc Charpy

L'essai Charpy a pour but de déterminer la résistance aux chocs des matériaux, permettant aussi de caractériser le comportement à la rupture d'une éprouvette contenant ou non un défaut initial. . On mesure ainsi leur résilience, qui correspond à l'énergie consommée pour rompre une éprouvette de référence de section connue en utilisant un « mouton-pendule». L'entaille peut revêtir diverses formes : en U ou, le plus souvent, en V. L'énergie consommée

pour rompre le barreau est mesurée en faisant la différence d'énergie potentielle entre la hauteur de chute du « mouton » et celle à laquelle il remonte après avoir rompu le barreau. L'énergie de rupture ainsi déterminée s'appelle la résilience. Plus elle est élevée, plus le matériau est tenace.

Ainsi la résilience, généralement notée K_{cv} se calcule comme suit :

$$K_{cv} (J/cm^2) = \frac{m g \Delta H}{S} \quad (2.3)$$

Avec m : masse du pendule (Kg),
 g : accélération terrestre (ms^{-2}),
 ΔH : différence de hauteur (m),
 S : section (cm^2).

Notre essai a été réalisé sur une machine choc Charpy CEAST lot EP 3080 avec un pendule de type ASTM D256 et d'énergie 5J. La résistance au choc est mesurée sur une moyenne de dix échantillons. L'éprouvette utilisée présente les dimensions suivantes : $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. L'essai est réalisé dans les conditions de la norme ISO 179-1/ 1 e A, avec une dimension de l'entaille telle que celle représentée sur la figure 2.6 et la distance entre appuis est de 62 mm. L'entaille est réalisée sur une machine Notchvis CEAST.

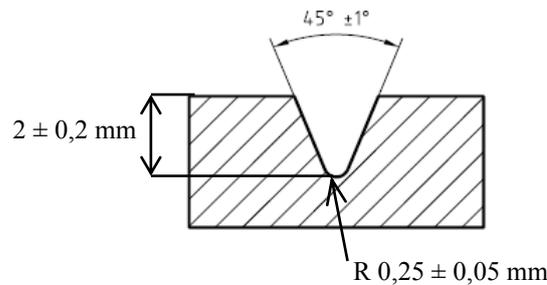


Figure 2.6 Dimension de l'entaille

III.7. Caractérisation morphologique

III.7.1. Microscopie optique

Une étude microscopique a été effectuée sur les trois types de fibres en utilisant un microscope optique Leica équipé d'un appareil photo numérique afin de contrôler la taille des fibres après le broyage. La détermination de la répartition en taille des fibres a été réalisée grâce au logiciel ImageJ. On dépose une pincée de fibres sèches sur la lame porte-échantillon du microscope optique, puis elles sont séparées et réparties de façon uniforme sur la surface.

Pour chaque type de fibres plusieurs micrographies des échantillons ont été analysées par le logiciel ImageJ de façon à donner des longueur, diamètre moyens et facteur de forme (rapport entre longueur et diamètre) représentant une moyenne sur plus de 1000 fibres.

III.7.2. Microscopie à balayage électronique

Les caractérisations morphologiques des différents mélanges ainsi que celles des fibres, ont été réalisées grâce à un mini Microscope Électronique à Balayage (mini MEB) HIROX SH-4000M avec une tension d'accélération de 15 kV. L'observation est effectuée sur des surfaces de rupture des échantillons cryo-fracturés dans de l'azote liquide afin d'éviter toutes déformations plastiques et altérations de la morphologie. Une métallisation à l'or est ensuite réalisée pour rendre le matériau conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur l'échantillon.

III.8. Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques à l'état fondu ont été réalisées sur les différents biocomposites en utilisant un rhéomètre à déformation imposée ARES de TA Rheometric Scientific. Une configuration de type plan-plan a été utilisée avec un diamètre de plateau de 25 mm. Les échantillons, sous forme de barreaux injectés, sont introduits entre les deux plateaux à une température de 180°C. Puis on descend le plateau supérieur jusqu'à avoir un entrefer entre les deux plateaux de 2 mm ensuite on enlève l'excès de matière. Pour chaque échantillon des balayages en fréquence de 100 à 0,01 rad/s à des températures de 140, 160 et 180°C sont réalisés. Les balayages en fréquence se font dans le domaine linéaire à une déformation imposée de 2%. Afin de vérifier la stabilité thermique des échantillons à ces températures, un balayage en temps est réalisé à une fréquence de 1 rad/s et dans le domaine linéaire à une déformation de 10%.

Chapitre 3

Caractérisation des constituants des biocomposites

Chapitre 3 Caractérisation des constituants des biocomposites

Introduction

Les propriétés attendues pour un matériau composite doivent être meilleures que la somme de celles des phases qui le compose. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographie, seule la connaissance de la composition et des propriétés des composants, ainsi que des étapes de leur assemblage permet de comprendre les mécanismes d'interaction susceptibles de se produire entre la matrice et les fibres et de contribuer au renfort. C'est dans cette optique que ce chapitre a été conçu. Tout d'abord, nous présenterons les caractéristiques physico-chimiques, thermiques et morphologiques des trois types de fibres d'Alfa utilisées. La composition chimique de la matrice polymère utilisée (Mater-Bi® NF803) sera aussi déterminée.

I. Caractérisation des fibres d'Alfa

I.1. Analyse Morphologique

I.1.1. Etude de la Morphologie par microscope électronique à balayage (MEB)

La figure 3.1 présente les micrographies obtenues au MEB. Les observations ont été réalisées aussi bien sur la surface extérieure que sur la coupe longitudinale des tiges d'Alfa traitées et non traitées, avant broyage, aux différents grossissements ; une coupe transversale d'une tige non traitée est aussi représentée sur la figure 3.1 (c). Comme toutes les fibres naturelles, les tiges d'Alfa sont assimilables à un matériau composite renforcé par plusieurs fibres élémentaires (fibrilles) de cellulose liées entre-elles, dans le sens de la longueur, de la lignine et d'autres matériaux non cellulosiques ; l'ensemble est recouvert régulièrement par des cires et des impuretés (figure 3.1 (a), (d) et (f)) (Fiore *et al.*, 2014; Mwaikambo *et Ansell*, 2002). L'observation effectuée au niveau de la surface transversale (figure 3.1 (c)), révèle que les fibres sont également caractérisées par une section circulaire avec la présence de micropores. Les observations réalisées sur des coupes longitudinales (figure 3.1 (b), (e) et (g)), montrent qu'à l'intérieur, les tiges présentent un nombre important de petits éléments placés de façon régulière et qui entourent les faisceaux de fibres. Ces éléments représentent les cellules en forme de virgule, qui subsistent en abondance dans les tiges d'Alfa.

La comparaison des différentes micrographies des tiges d'Alfa traitées et non traitées, montre des changements morphologiques de la tige d'Alfa suite au traitement chimique à la soude (figure 3.1 (a), (d) et (f)). La surface des tiges d'Alfa non traitées est lisse, tandis que celle des tiges traitées montre des fibrilles exposées. L'aspect rugueux du faciès s'amplifie avec la concentration du traitement alcalin (de 1% à 5%). Ainsi, la rugosité de la surface des fibres traitées augmente avec l'élimination de matières non cellulose comme la lignine, l'hémicellulose et la cire (Narendar *et* Dasan, 2014). L'accroissement de la rugosité surfacique améliore l'adhésion interfaciale entre la matrice polymère et les fibres naturelles et contribue au rôle renforçant des fibres (Narendar *et* Dasan, 2014).

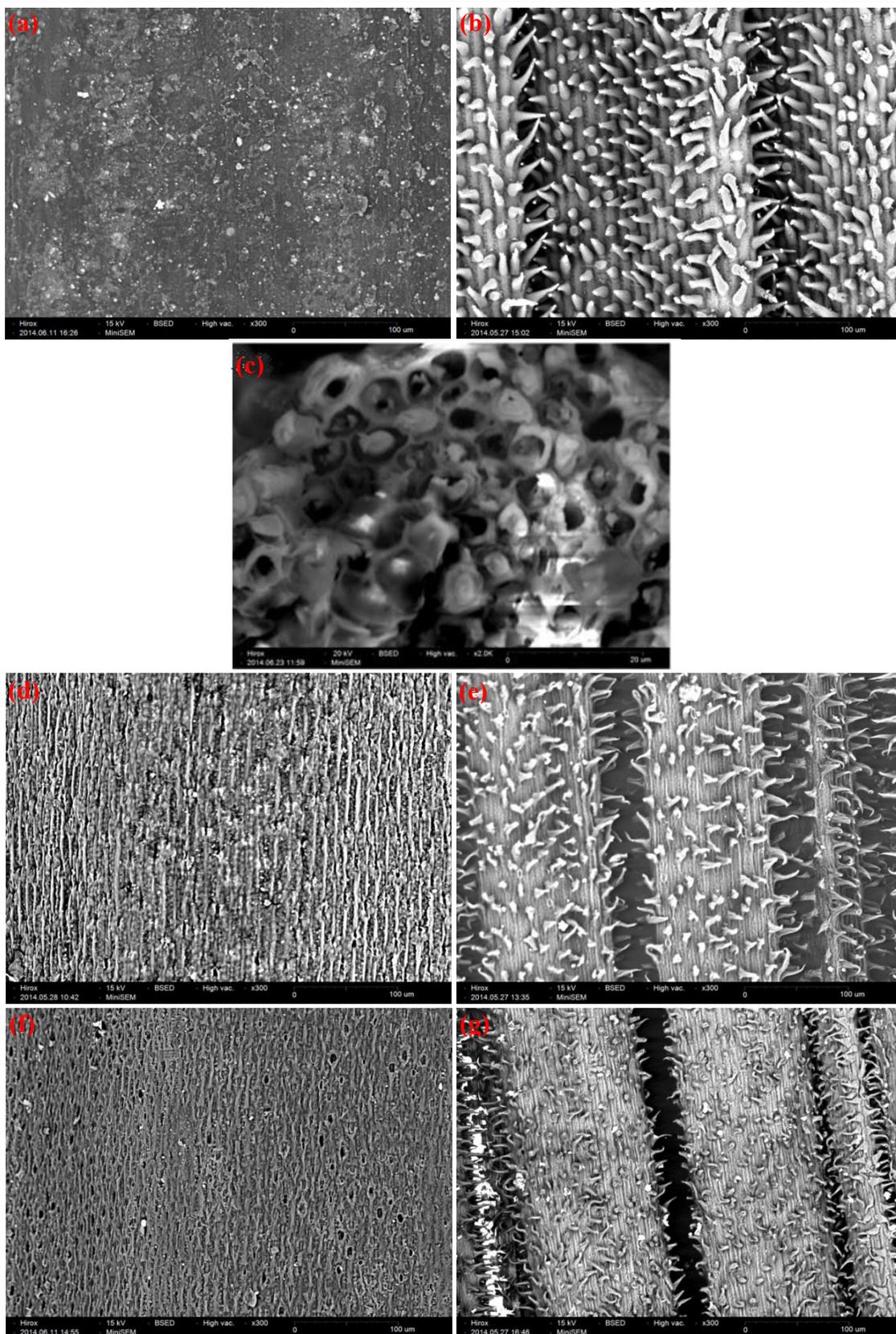


Figure 3.1. Images MEB d'une tige d'Alfa : (a) non traitée, surface extérieure, (b) non traitée, coupe longitudinale, (c) non traitée, coupe transversale, (d) traitée 1 %, surface extérieure, (e) traitée 1 %, coupe longitudinale, (f) traitée 5 %, surface extérieure, (g) traitée 5 %, coupe longitudinale

I.1.2. Etude de la Morphologie par microscope optique (MO)

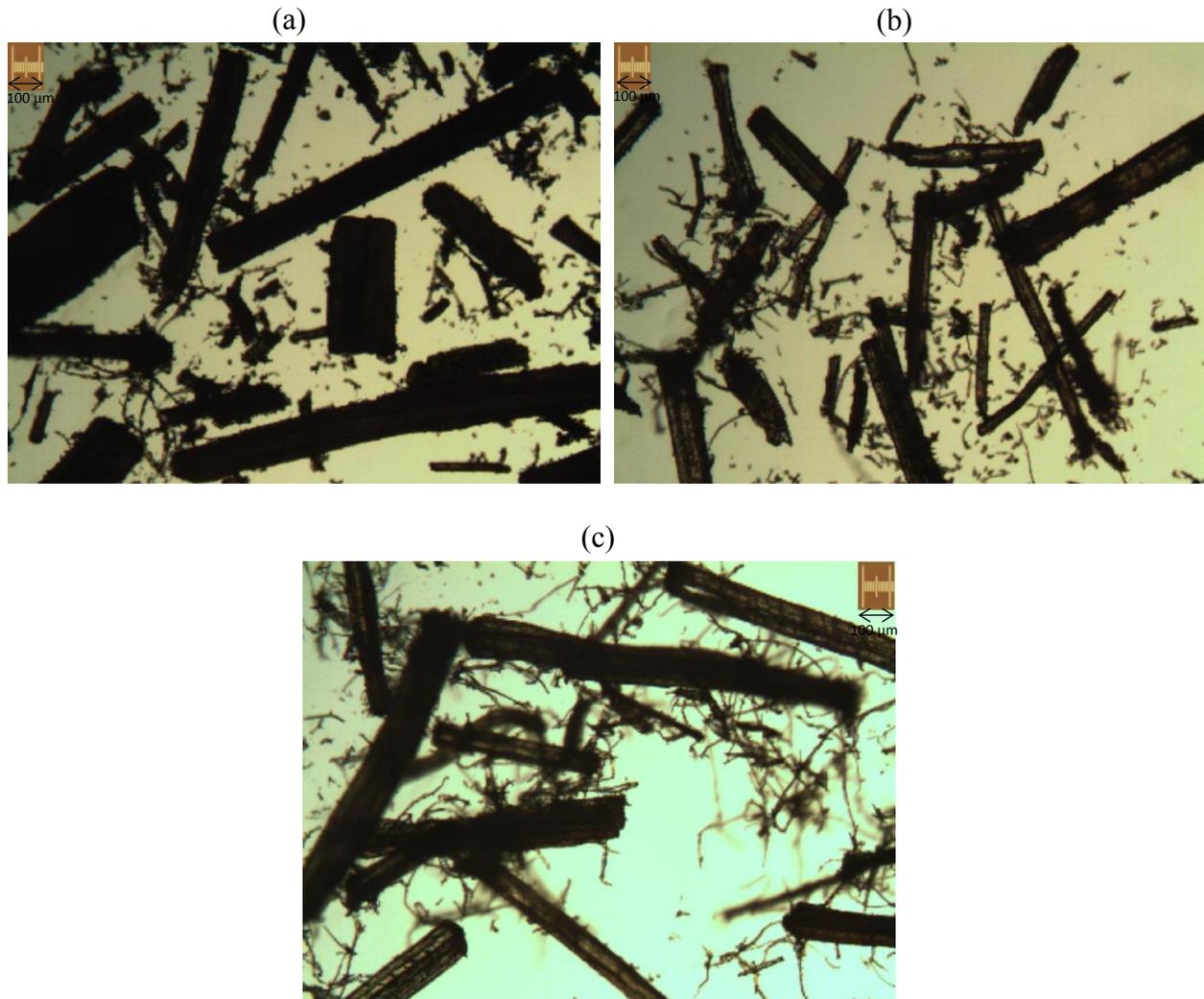


Figure 3.2. *Micrographies des fibres obtenues au microscope optique avec un grossissement 50 x : (a) Alfa non traitée, (b) Alfa traitée 1%, (c) Alfa traitée 5%*

Des observations au microscope optique ont été réalisées sur les fibres naturelles et sur celles traitées à 1% et 5%. Les micrographies obtenues sont présentées sur la figure 3.2 ; leur analyse par le logiciel ImageJ a permis d'établir des histogrammes de répartition aussi bien des longueurs que des diamètres des fibres, diagrammes présentés sur la figure 3.3.

L'examen des histogrammes fait apparaître une distribution des longueurs pour les trois types de fibres, non traitées et traitées à 1% et 5%. Ces distributions larges entre 20 et 2500 μm, présentent des longueurs moyennes en nombre respectivement égales à 680, 590 et 540 μm. Les fibres montrent des diamètres compris en général entre 2 et 200 μm ; les moyennes en nombre des diamètres des fibres sont égales à 40, 31 et 26 μm. Cette diminution des dimensions (longueurs et diamètres) des fibres peut être attribuée à l'élimination, suite au

traitement chimique, de la fraction extractible (lignine et hémicellulose) ainsi que d'une partie de la cellulose amorphe. En effet, ce type de traitement peut causer une légère détérioration de la structure de la tige caractérisée notamment par l'ostentation de fibrilles cellulosiques. De ce fait, les fibres traitées obtenues après broyage s'avèrent plus fines et plus courtes (Chowdhury *et al.*, 2013, Ouajai *et Shanks*, 2005) que leurs homologues non traitées. Ces données permettent de calculer le facteur de forme (L/d), paramètre qui influence les propriétés mécaniques (Belhassen *et al.*, 2008). Plusieurs études comparant des farines, des particules et des fibres, ont montré que pour des facteurs de formes faibles ($L/d < 10$), les renforts se comportent plutôt comme des charges, alors que dans le cas contraire ($L/d > 10$), les renforts confèrent aux composites de meilleures caractéristiques mécaniques (Ragoubi, 2010 ; Kwon *et al.* 2014). Dans notre cas, les fibres présentent des facteurs de formes égales à 17, 19 et 21 respectivement pour les fibres non traitées et traitées à 1% et 5%. Donc, les trois types fibres sont susceptibles de renforcer un composite à matrice thermoplastique.

D'après cette étude morphologique, les fibres, obtenues après traitement à la soude et broyage, ont des dimensions plus petites mais un facteur de forme plus important que leurs analogues vierges.

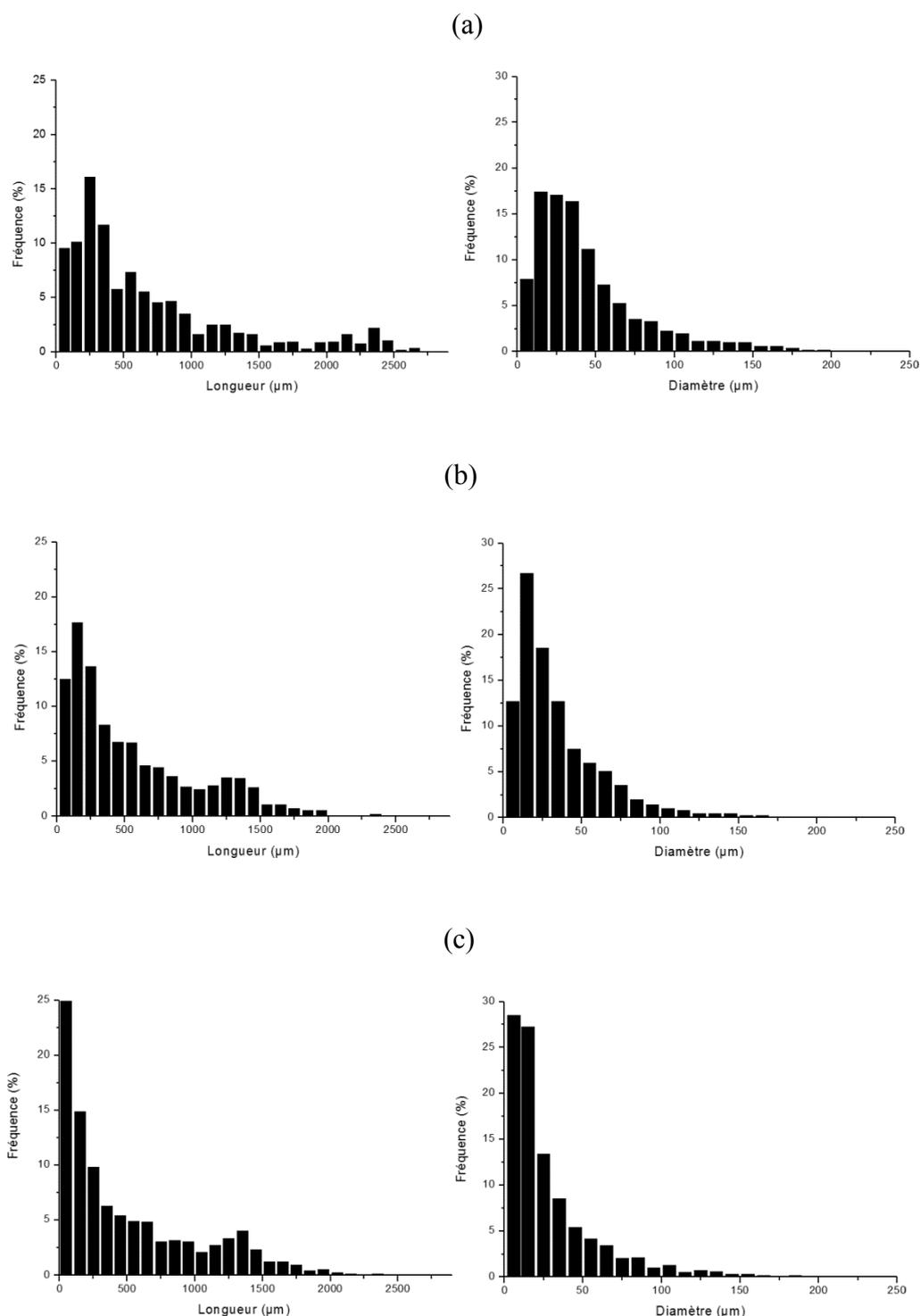


Figure 3.3. Histogrammes de distribution de longueurs et de diamètres des fibres d'Alfa : (a) non traitées, (b) traitées 1% et (c) traitées 5%

I.2. Analyse chimique

Le tableau 3.1 donne la composition chimique des fibres d'Alfa brutes et traitées. Les pourcentages massiques de cellulose, de l'hémicellulose et de lignine dans les fibres d'Alfa

brutes sont respectivement égaux à 46,1%, 30,2% et 19,9% en masse. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés par Marrakchi *et al.* (2011) et par Hamzaa *et al.* (2013). Le tableau 3.1 montre, qu'après traitement chimique à l'hydroxyde de sodium suivi par l'étape de blanchiment à l'hypochlorite de sodium, les teneurs en hémicellulose et en lignine diminuent, ce qui provoque corrélativement l'augmentation du taux de cellulose dans les fibres traitées. L'augmentation de la concentration en NaOH du traitement entraîne également une réduction des taux d'hémicellulose et de lignine contenus dans la fibre. En effet, après traitement alcalin à la concentration de 5%, la fibre ne présente que de très faibles quantités d'hémicellulose et de lignine respectivement égales à 3,7 et 0,8% en masse.

Tableau 3.1. *Composition chimique des fibres d'Alfa*

Composant	Non traitées	Traitées 1%	Traitées 5%
Cellulose (% m)	46,1	78,2	93,8
Hémicellulose (% m)	30,2	11,6	3,7
Lignine (% m)	19,9	4,9	0,8

I.3. Analyse structurale

I.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR

La figure 3.4 donne les spectres infrarouges obtenus pour les fibres Alfa, brutes et traitées à 1 ou 5% de soude. Le tableau 3.2 synthétise les nombres d'ondes des principales bandes d'absorption, associées aux constituants de la fibre.

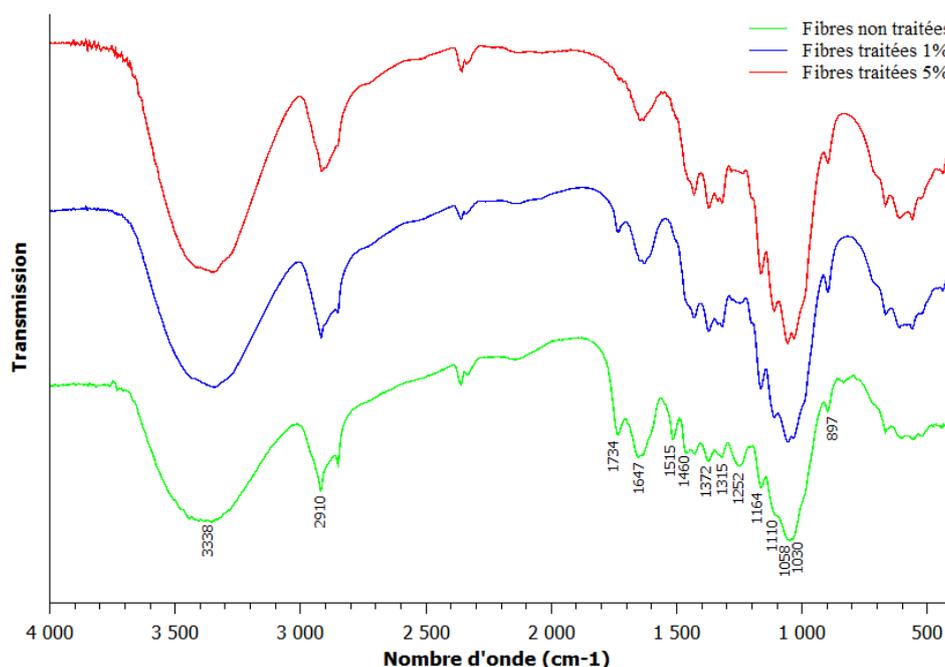


Figure 3.4. Spectres infrarouges des trois types de fibres d'Alfa

Le traitement chimique d'alcalisation entraîne l'endommagement de certains composants de l'Alfa, notamment la lignine et l'hémicellulose, qui seront presque totalement dissous et extraits de la fibre. Sur les spectres IR de la figure 3.4, les conséquences de ces effets sont bien discernables. Ainsi, en comparant les trois spectres des fibres brutes et traitées, on remarque la disparition des pics à 1515 et 1460 cm^{-1} , attribués à la lignine, dans les spectres des fibres traitées à 1% et 5% de soude. Cela est dû à la délignification due surtout au traitement chimique mais aussi à l'étape de blanchiment qui s'en suit avec la solution de NaClO . En effet, l'hypochlorite de sodium est un oxydant qui réagit avec les constituants de la lignine, induisant son extraction des fibres naturelles (Narendar *et* Dasan, 2014).

De plus, on observe une diminution de l'intensité des bandes à 1734 et à 1252 cm^{-1} dans le spectre des fibres traitées à 1% de soude, ces bandes sont associées à l'hémicellulose (Tableau 3.2) ; ces deux pics sont absents dans le spectre des fibres traitées à 5% de soude. Par ailleurs, l'intensité du pic situé entre 3100 et 3800 cm^{-1} , attribué aux groupements hydroxyles de la cellulose, augmente après traitement par la soude aux deux concentrations ; ceci confirme l'accroissement du pourcentage de la cellulose dans les fibres traitées (Narendar *et* Dasan, 2014 ; Jayaramudu *et al.*, 2010 ; Alvarez *et* Vazquez, 2006). Ces résultats sont en accord avec les compositions déterminées pour les trois types de fibres (tableau 3.1).

Tableau 3.2. Correspondance des bandes d'absorption obtenues sur le spectre IR avec les différents composants de la fibre d'Alfa

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Origine du pic	Référence
3100-3800	Vibration de valence du groupement hydroxyle O-H en cellulose.	Paiva <i>et al.</i> , 2007 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Alvarez and Vazquez, 2006
2910, 2848	Vibration de valence du groupement C-H de la liaison CH et CH ₂ (cellulose-hémicellulose).	Paiva <i>et al.</i> , 2007 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Liu <i>et al.</i> , 2014
1734	Vibration de valence de la liaison C=O (groupes ester et acide carboxylique de l'hémicellulose).	Alvarez and Vazquez, 2006 ; Liu <i>et al.</i> , 2014
1647	déformation des groupements OH de l'eau adsorbée.	Paiva <i>et al.</i> , 2007 ; Sila <i>et al.</i> , 2008 ; Lopattananon <i>et al.</i> , 2006
1515	C=C squelette aromatique (lignine).	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Liu <i>et al.</i> , 2014
1460	Vibration de déformation de la liaison C-H en lignine.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Sila <i>et al.</i> , 2008
1430	Vibration de déformation de la liaison C-H en lignine et en cellulose.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Lopattananon <i>et al.</i> , 2006
1252	C-H bending dans l'hémicellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012; Lopattananon <i>et al.</i> , 2006
1372	Vibration de déformation de la liaison C-H en cellulose et hémicellulose.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Oh <i>et al.</i> , 2005 ; Sila <i>et al.</i> , 2008
1315	Vibration de déformation de la liaison O-H et de la liaison CH ₂ .	Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Oh <i>et al.</i> , 2005
1164	Vibration antisymétrique du pont C-O-C du β-glucose.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Oh <i>et al.</i> , 2005 ; Sila <i>et al.</i> , 2008
1110	Stretching ring in plane.	Oh <i>et al.</i> , 2005
1058	Vibration de valence de la liaison C-O de la cellulose.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Oh <i>et al.</i> , 2005 ; Sila <i>et al.</i> , 2008
1030	Vibration de valence de la liaison C-O dans la cellulose et l'hémicellulose.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Oh <i>et al.</i> , 2005 ; Sila <i>et al.</i> , 2008
897	liaison (C-O-C) du β-glucose.	Popescua <i>et al.</i> , 2012; Oh <i>et al.</i> , 2005 ; Sila <i>et al.</i> , 2008

I.3.2. Caractérisation par ^{13}C -CP/MAS-RMN du solide

La figure 3.5 présente les trois spectres ^{13}C -RMN obtenus pour les fibres d'Alfa brutes, traitées à 1% et à 5% de soude. Dans le tableau 3.3, sont portés les déplacements chimiques enregistrés. Ils correspondent aux différents groupements présents dans les principaux composants de la fibre d'Alfa.

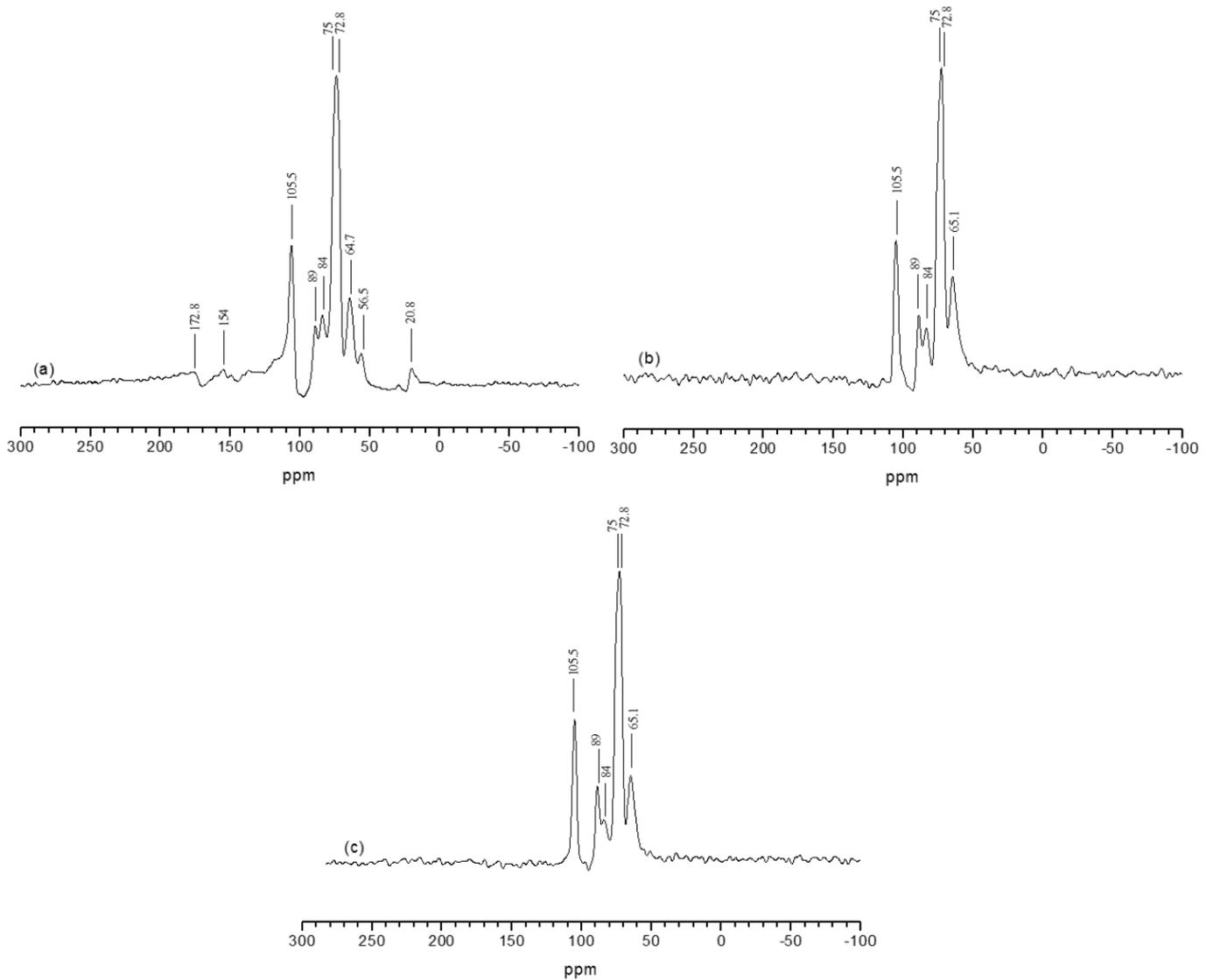


Figure 3.5. Spectres ^{13}C -RMN de l'Alfa non traitée (a), traitée 1% (b) et traitée 5% (c)

En comparant les trois spectres ^{13}C -RMN (CP-MAS) de la figure 3.5, notamment ceux des fibres l'Alfa traitées (b) et (c) par rapport à celui obtenu pour les fibres d'Alfa non traitées (a), on remarque bien la disparition au niveau des spectres (b) et (c) des quatre bandes localisées respectivement à 172, 154, 56,5 et 20,8 ppm. D'après le tableau 3.3, ces pics d'absorption sont associés à la lignine (56,5 et 154 ppm) et à l'hémicellulose (20,8 et 172 ppm). Les pics

communs entre les trois spectres (a), (b) et (c), localisés à 64,6, 72-75, 84-88,9 et 105,5 ppm, sont attribués respectivement aux carbones C6, C2/C3/C5, C4, C1 de la cellulose (tableau 3.3). Les résultats trouvés par analyse RMN viennent ainsi confirmer ceux obtenus par spectroscopie infrarouge.

Tableau 3.3. Attribution des bandes d'absorption des spectres RMN

Déplacement chimique (ppm)	Origine	Référence
20,8	Carbones de la liaison CH ₃ du groupement acétyle de l'hémicellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006
56,5	Groupe méthoxyle (-OCH ₃) présent dans la lignine.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006
64,6	Carbones C-6 de la cellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Focher <i>et al.</i> , 2001
72 -75	Carbones C-2, C-3 et C-5 de la cellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Focher <i>et al.</i> , 2001
84	Carbones C-4 de la cellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Focher <i>et al.</i> , 2001
88,9	Carbones C-4 de la cellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Focher <i>et al.</i> , 2001
105,5	Carbones C-1 de la cellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006 ; Popescua <i>et al.</i> , 2012 ; Focher <i>et al.</i> , 2001
154	Résonnance aromatique de la lignine.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006
172,8	Groupe méthyle du CH ₃ COO de l'hémicellulose.	Reddy <i>et al.</i> , 2012 ; Sbiai, 2011 ; Martins <i>et al.</i> , 2006

I.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

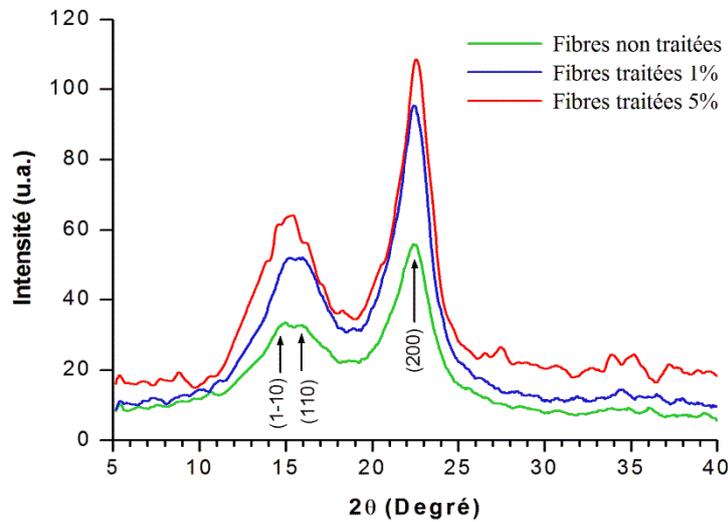


Figure 3.6. Diffractogrammes RX des trois fibres d'Alfa non traitées et traitées à 1 et 5% de soude

La figure 3.6 représente les diffractogrammes RX enregistrés pour les fibres d'Alfa brutes et traitées à 1 et 5% de soude. Sur ces spectres les trois types de fibres d'Alfa présentent principalement deux pics. Le premier, large et multiple, aux angles de Bragg $14,88^\circ$ et $16,09^\circ$, correspond aux plans cristallographiques (1-10) et (110). Le second étroit à $22,86^\circ$ est associé au plan cristallographique (200). Ces deux pics sont caractéristiques de la cellulose I (French and Santiago Cintrón, 2013; Yan *et al.*, 2014; Yue *et al.*, 2012; Zuluaga *et al.*, 2009).

Ainsi, après le traitement alcalin aussi bien à une concentration de 1% (m/v) que de 5% (m/v), les fibres d'Alfa n'ont pas changé d'état polymorphique, en particulier sans transformation de la cellulose I à la cellulose II. Ce résultat concorde avec ceux d'Oudiani *et al.* (2011), de Gupta *et al.*, (2013), ainsi que de Yan *et al.* (2014) qui ont montré que la transition de phase depuis la cellulose I à la cellulose II des fibres naturelles après un traitement alcalin, ne s'obtient qu'à une concentration de NaOH située dans l'intervalle 5 à 10% (m/v) et ne devient totale qu'à une concentration de 15% (m/v).

L'indice de cristallinité (CrI) des fibres d'Alfa peut être estimé par la méthode de Segal (Segal *et al.*, 1959). Cet indice est déterminé d'après l'expression suivante :

$$CrI = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \times 100 \quad (3.1)$$

Dans laquelle $I_{(200)}$ et $I_{(am)}$ sont les intensités des raies 200 ($I_{(200)}$, $2\theta = 22,8^\circ$), et 110 ($I_{(am)}$, $2\theta = 18,0^\circ$).

$I_{(200)}$, représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que $I_{(am)}$ représente seulement la partie amorphe.

Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe est la même pour les angles à $18,0^\circ$ et à $22,8^\circ$, et que la cellulose cristalline ne contribue pas à l'intensité diffractée à 18° . De fait, la détermination de l'indice de cristallinité reste discutable car elle ne prend en compte que les intensités des raies et non l'intensité intégrée des pics de diffraction. Néanmoins, cette méthode reste largement utilisée et se retrouve dans de nombreux travaux (Sedan, 2007 ; Sbiai, 2011 ; Thygesen *et al.*, 2005 ; Kargarzadeh *et al.* 2012).

L'indice de cristallinité (CrI) augmente après le traitement alcalin, passant de 59,5% pour l'Alfa brute à 66,7% et 67,1% respectivement pour les fibres traitées à 1% et 5%. Cette augmentation est la conséquence de l'élimination des composants amorphes suite au traitement alcalin réalisé sur les fibres d'Alfa (Le Troedec *et al.*, 2008 ; Jayaramudu *et al.*, 2011).

I.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'étudier la stabilité thermique des trois types de fibres d'Alfa, une analyse thermogravimétrique a été réalisée. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG) de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics. On perd toutefois une information essentielle, à savoir la masse résiduelle de l'échantillon en fin d'expérience. Le tableau 3.4 donne les différentes températures de dégradation (T_d : température du début de dégradation, T_m : température maximale de dégradation et T_f : la température finale de dégradation) obtenues pour les fibres d'Alfa avant et après traitement alcalin.

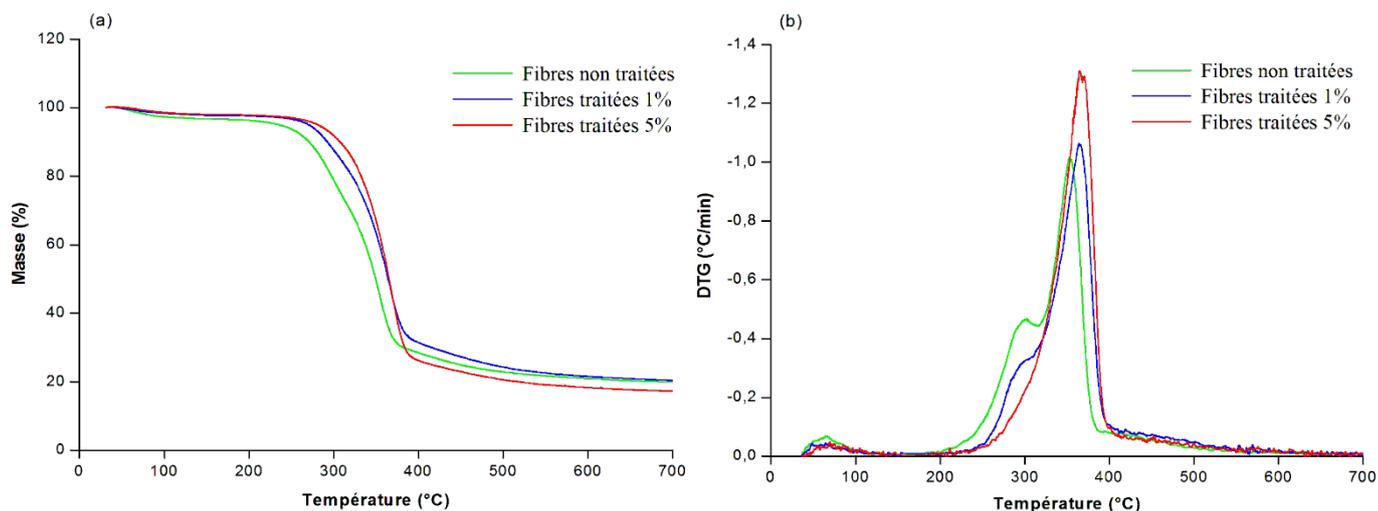


Figure 3.7. Courbes (a) ATG et (b) DTG des fibres d'Alfa non traitées et traitées

Tableau 3.4. Températures de dégradation (T_d , T_m et T_f) des fibres d'Alfa étudiées

Fibres d'Alfa	T_d (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)
Non traitées	210,2	353,7	386,6
Traitées 1%	245,5	363,3	398,5
Traitées 5%	250,8	365,5	402,8

Entre 25 et 100 °C, les fibres d'Alfa traitées et non traitées présentent une légère perte de masse due à l'évaporation de l'humidité présente dans la plante (Chowdhury *et al.*, 2013 ; Ouajai *et Shanks* 2005; Le Troedec *et al.*, 2008). La quantité d'humidité présente dans les fibres traitées est moins importante que celle présente dans les fibres brutes, ceci est une propriété recherchée notamment dans les fibres naturelles utilisées comme renfort de polymères. En fait, cette diminution de l'adsorption d'humidité après traitement alcalin pourrait être liée à l'augmentation de la cristallinité, observée en diffraction des rayons X (Ray *et al.*, 2002). Dans la région principale de décomposition (220-400°C), les fibres d'Alfa non traitées commencent à se décomposer à environ 210 °C, tandis que celles traitées à 1% et 5% de soude voient leur décomposition retardée vers 245 et 250 °C.

Sur la figure 3.7 (b), on remarque au niveau des courbes de DTG obtenues, notamment pour les fibres brutes, la présence d'un pic, aux basses températures dans la zone 250-320°C, qui correspond à la décomposition de l'hémicellulose (Kabir *et al.*, 2013 ; Le Troedec *et al.*, 2008). Pour les fibres traitées à 5%, ce pic n'existe pas, prouvant que l'hémicellulose a été éliminée de la fibre. Le pic principal situé dans l'intervalle de températures 300-400°C est

associé à la décomposition de la cellulose et de la lignine (Kabir *et al.*, 2013 ; Le Troedec *et al.*, 2008). Ceci confirme encore que l'hémicellulose et la lignine ont été éliminées de la fibre après traitement alcalin, notamment à la concentration de 5% en NaOH. Les fibres traitées présentent des températures de décomposition plus élevées qu'avant traitement, le traitement chimique à la soude améliore la stabilité thermique des fibres naturelles.

La température de mise en œuvre des composites à base des fibres d'alfa ne doit donc pas excéder 210°C pour les fibres non traitées et 245°C pour les fibres traitées, sous atmosphère azote.

II. Caractérisation de la matrice

II.1. Par spectroscopie FT-IR

La figure 3.8 présente le spectre IR du Mater-Bi[®] (NF803). En comparant le spectre obtenu avec des travaux antérieurs (Al-Itry *et al.*, 2012 ; Zhao *et al.*, 2010 ; Herrera *et al.*, 2002), on peut confirmer que le polymère Mater-Bi utilisé est basé sur le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT), dont la structure est représentée sur la figure 3.9. En effet, les bandes des différents groupements caractéristiques du PBAT sont observées sur le spectre IR :

- bandes vers 3000 cm^{-1} associées à la vibration de la liaison (C-H) des parties aliphatiques et aromatiques,
- bande à 1720 cm^{-1} associée à la vibration des doubles liaisons carbonyles (C=O) des fonctions esters,
- bande à 1274 cm^{-1} associée à la vibration des simples liaisons (C-O) des mêmes fonctions esters de la chaîne polymère,
- bandes d'absorption à 1019, 1456, 1495,6 et 1573,9 cm^{-1} caractéristiques des vibrations des groupements phénylènes,
- bande fine à 720 cm^{-1} associée aux liaisons covalentes C-C, des quatre méthylènes adjacents (-CH₂-),
- bandes d'absorption des cycles aromatiques, situées entre 700 et 900 cm^{-1} .

Toutes les autres bandes (entre 3900-3300, 1445-1325 et 1250-900 cm^{-1}) sont essentiellement associées à l'amidon présent dans le polymère (Mano *et al.*, 2003).

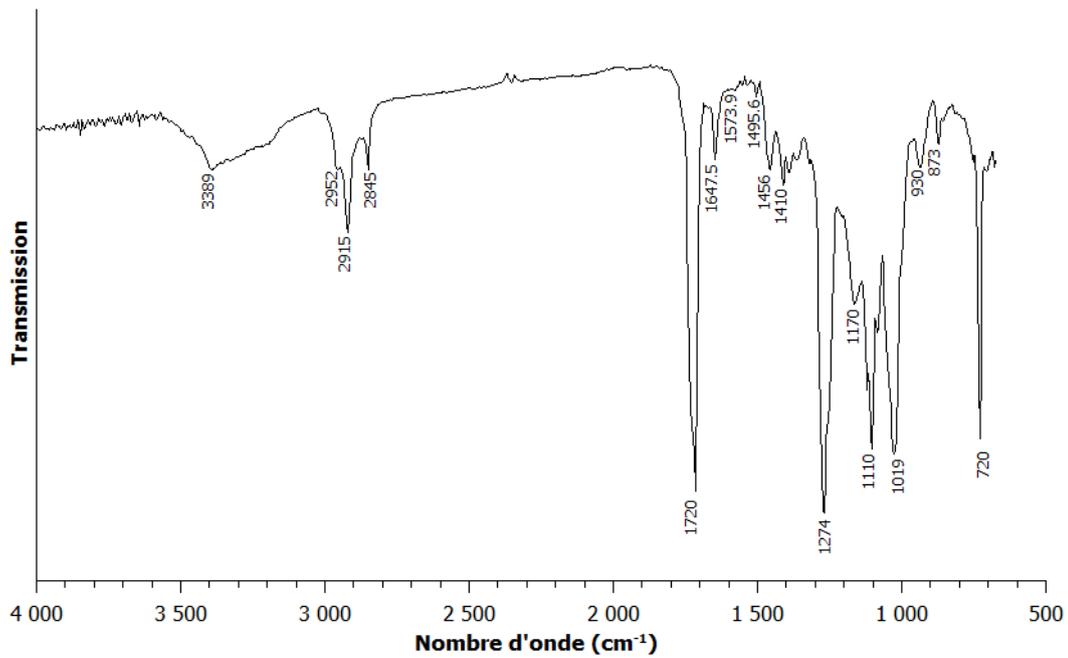


Figure 3.8. Spectre FT-IR du Mater-Bi[®]NF803

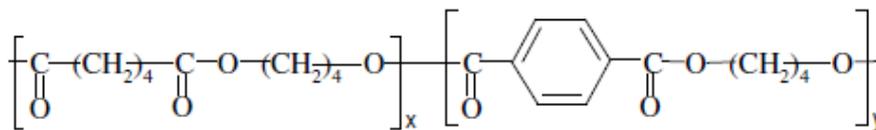


Figure 3.9. Structure du polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT)

II.2. Par ¹H-RMN en phase liquide

La figure 3.10 montre le spectre ¹H-RMN du Mater-Bi[®]NF803. Les résultats obtenus par analyse RMN viennent confirmer l'ensemble des informations structurales issues de l'analyse IR du polymère Mater-Bi[®]NF803. Le rapport entre monomère (butylène téréphtalate et butylène adipate) a été déterminé à partir des spectres ¹H-RMN. L'intégration des pics affectés d'une part à l'unité butylène adipate à 2,33 ppm et d'autre part, à l'unité butylène téréphtalate à 8,1 ppm (aromatique), donne les proportions molaires relatives à chaque unité. Ainsi, les séquences butylène téréphtalate représentent 51,3% molaire alors que les séquences butylène adipate représentent 48,7%.

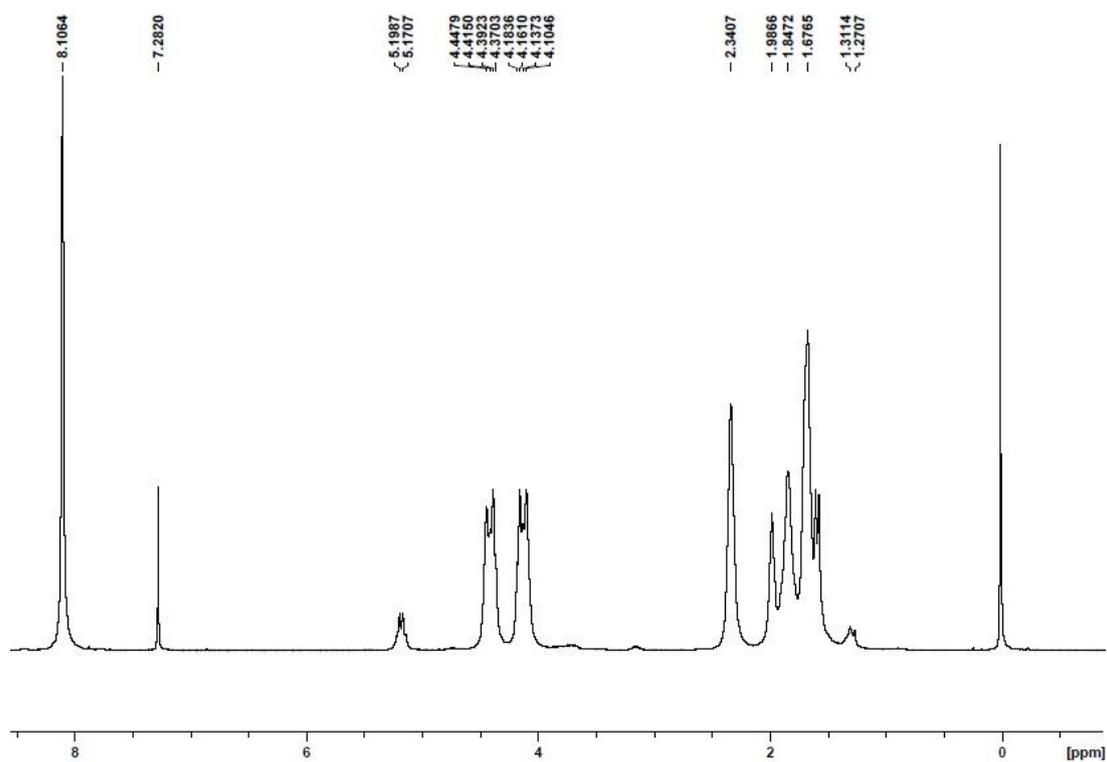


Figure 3.10. Spectre ^1H -RMN du Mater-Bi[®] NF803

II.3. Par Analyse thermogravimétrique (ATG)

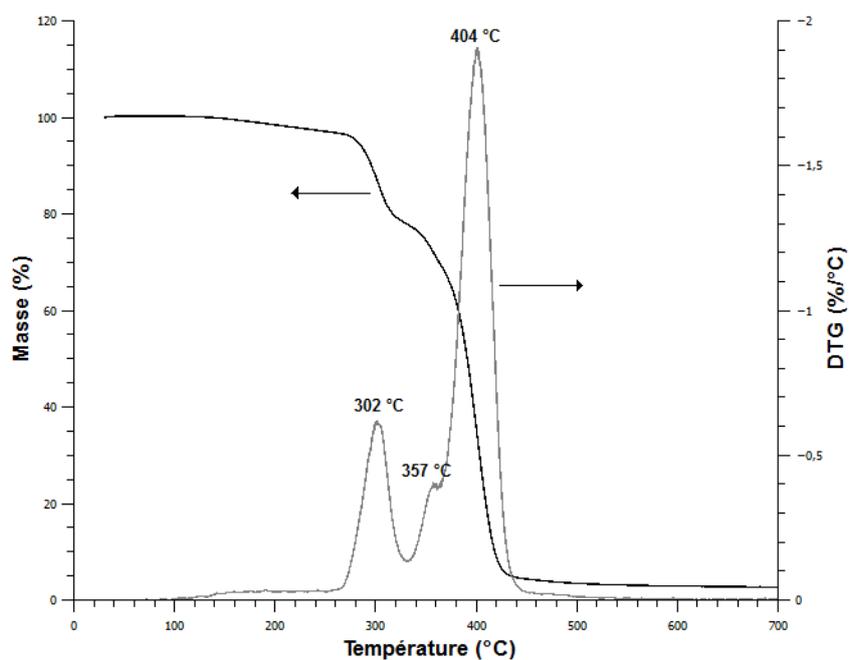


Figure 3.11. Courbes ATG et DTG du Mater-Bi[®] NF803

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la composition relative. La courbe ATG et sa dérivée DTG du Mater-Bi® sont présentées dans la figure 3.11. La dégradation thermique de la matrice Mater-Bi® est un phénomène cumulatif de la dégradation de ses trois constituants (PBAT, amidon et additifs). En fait, la courbe dérivée (DTG) présente trois pics qui correspondent aux trois étapes de dégradation sur la courbe gravimétrique. Le premier pic est attribué à la dégradation de l'amidon ($T_{\max} = 302 \text{ °C}$) (Di Franco *et al.*, 2004 ; Mano *et al.*, 2003). Le deuxième pic à 357 °C correspond à la dégradation des additifs, tels que les agents compatibilisants habituellement utilisés dans les formulations du Mater-Bi, ou des réseaux interpénétrés formées par l'amidon et le polymère synthétique (Cerruti *et al.*, 2011 ; Mano *et al.*, 2003). Le troisième pic est associé à la dégradation du PBAT ($T_{\max} = 404 \text{ °C}$) selon les valeurs rapportées dans la littérature et déterminées dans les mêmes conditions pour le PBAT vierge (Al-Itry *et al.*, 2012).

L'aire sous chaque pic dans la courbe dérivée correspondant à la perte de masse de chaque constituant. Toutefois, le chevauchement des pics est la principale difficulté pour l'analyse quantitative en ATG-DTG. Dans cette étude, une méthode de déconvolution a été utilisée pour séparer les pics et évaluer la composition relative du Mater-Bi®. Le pourcentage massique de chaque constituant est de l'ordre de 70, 20 et 10 % en poids, respectivement pour le PBAT, l'amidon et les additifs.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé les trois types de fibres élaborées à partir de la plante d'Alfa ainsi que la matrice choisie pour cette étude. En effet, l'élaboration de nouveaux biocomposites nécessite une connaissance préalable des différentes propriétés et de la composition de fibres ainsi que celles de la matrice.

Les micrographies MEB des trois types de fibres d'Alfa ont révélé une augmentation de la rugosité des fibres traitées par rapport à celles non traitées du fait de l'élimination des constituants non cellulosiques. L'étude au microscopique optique a montré que les trois types de fibres, non traitées et traitées à 1% et 5% présentent une longueur moyenne de 680, 590 et 540 μm , un diamètre moyen de 40, 31 et 26 avec un facteur de forme de 17, 19 et 21, respectivement. Donc les trois types fibres peuvent servir de renfort dans un composite à matrice thermoplastique.

L'analyse chimique révèle qu'après traitement chimique à l'hydroxyde de sodium suivi par l'étape de blanchiment à l'hypochlorite de sodium, les teneurs en hémicellulose et en lignine diminuent, ce qui provoque l'augmentation du taux de cellulose dans les fibres traitées comme l'ont montré la caractérisation par FT-IR, par ^{13}C -RMN et l'analyse chimique.

L'analyse de la microstructure des fibres par diffraction des rayons X a montré que le degré de cristallinité augmente après traitement alcalin mais aucun changement d'état polymorphique de la cellulose I à la cellulose II n'a été observé.

Les analyses thermogravimétriques indiquent une augmentation de la température de début de dégradation et par conséquent une amélioration de la stabilité thermique des fibres d'Alfa après traitement chimique. Ces analyses révèlent également que la température de mise en œuvre des composites à base des fibres d'alfa ne doit donc pas excéder 210°C pour les fibres d'alfa non traitées et 245°C pour les fibres traitées.

L'analyse de la matrice polymère utilisée (Mater-Bi® NF803) par FT-IR et ^1H -RMN a montré que ce polymère est basée sur le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) et de l'amidon. La composition relative du Mater-Bi® a été déterminée par TGA ; le pourcentage massique de chaque constituant est de l'ordre de 70, 20 et 10 % en poids, respectivement pour le PBAT, l'amidon et les additifs.

Chapitre 4

Caractérisation des biocomposites

Chapitre 4 Caractérisation des biocomposites

Introduction

Dans ce travail de recherche, nous avons cherché à élaborer de nouveaux matériaux composites dans lesquelles, aussi bien la matrice que le renfort, sont au moins partiellement issus de ressources renouvelables. Dans un souci d'exploitation de la biomasse végétale nous nous sommes intéressés aux biopolymères. En effet, ces matériaux présentent un potentiel immense tant sur le plan de la biodégradabilité que sur leur disponibilité en grande quantité comme nous l'avons souligné dans l'étude bibliographique. Ce chapitre est donc consacré essentiellement à la caractérisation de différentes formulations qui ont été élaborées par l'association de deux biopolymères à savoir les fibres naturelles extraites de la plante d'Alfa et le biopolymère thermoplastique biodégradable (Mater-Bi®). Après élaboration des matériaux, leurs propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques ainsi que leurs morphologies ont été examinées. En particulier, l'étude s'est intéressée à l'effet du taux de fibres présent dans le matériau ainsi que de leurs traitements chimiques, sur les propriétés des biocomposites élaborés.

I. Etude des propriétés morphologiques

En raison des dimensions micrométriques de la phase fibrillaire et de l'opacité de la matrice, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour l'analyse morphologique. Elle permet d'apprécier l'état de dispersion des fibres courtes présentes dans le composite, de détecter la présence éventuelle de vides à l'interface entre les deux phases et d'apporter des informations aussi bien sur la répartition des fibres dans la matrice continue, sur la présence d'agrégats, sur la sédimentation que sur l'orientation et la disposition des fibres dans le système. En outre, en comparant le faciès de rupture de la matrice seule non chargée à ceux obtenus pour les mélanges avec différentes compositions, les fibres de la charge peuvent être facilement identifiées.

La morphologie des mélanges à base de Mater-Bi et de fibres d'Alfa brutes ou traitées, a été étudiée au mini microscope électronique à balayage (mini MEB) HIROX SH-4000M, selon le protocole indiqué dans le chapitre 2. La matrice seule et les différents mélanges Mater-Bi/fibres traitées ou non, à la composition massique 75/25, sont présentés sur les photos de la figure 4.1. Pour tous les échantillons analysés, nous avons choisi d'effectuer les observations

avec deux échelles de 300 μ m et 30 μ m qui correspondent respectivement aux grossissements $\times 100$ et $\times 1000$.

On observe pour tous les biocomposites chargés en fibres traitées ou non (photos (c), (e) et (g) de la figure 4.1) au faible grossissement ($\times 100$), une dispersion homogène de fibres plus ou moins allongées dans la matrice polymère. Les fibres sont uniformément réparties noyées dans la matrice Mater-Bi. On observe la présence de quelques rares cavités correspondant aux emplacements de fibres qui ont été extirpées lors de la rupture ; le nombre de ces cavités diminue en passant du composite à base de fibres non traitées (figure 4.1 (c)) à ses homologues chargés en fibres traitées (figure 4.1 (e) et (g)). Ainsi, l'adhésion à l'interface fibres/matrice s'améliore avec le traitement, le traitement des fibres générant à leur surface des sites capables de promouvoir les interactions au contact de la matrice polyester.

Au fort grossissement (figure 4.1 (d), (f) et (h)), on remarque un nombre très faible de fibres caractérisées par une faible longueur, arrachées lors de la fracture et laissant à la place des cavités vides (phénomène de déchaussement). La plupart des fibres dispersées paraissent néanmoins bien ancrées dans la matrice et sont enveloppées par une fine pellicule de polymère à leurs surface. L'existence de fonctions, notamment hydroxyles, à la surface des fibres et de groupes fonctionnels au niveau des chaînes de la matrice tels que les esters entraîne une forte densité de forces d'interaction attractives à l'origine de la bonne adhésion à l'interface entre les deux phases dans le composite. En outre, certaines fibres de longueur moyenne apparaissent fracturées au niveau de leur section transversale lors de la rupture confirmant que l'adhésion au contact des composants, est suffisante pour le transfert des contraintes depuis la matrice jusqu'à la charge. De la sorte, les fibres participent à la consommation de l'énergie nécessaire à la rupture et on assiste à une bonne cohésion de l'ensemble du matériau composite.

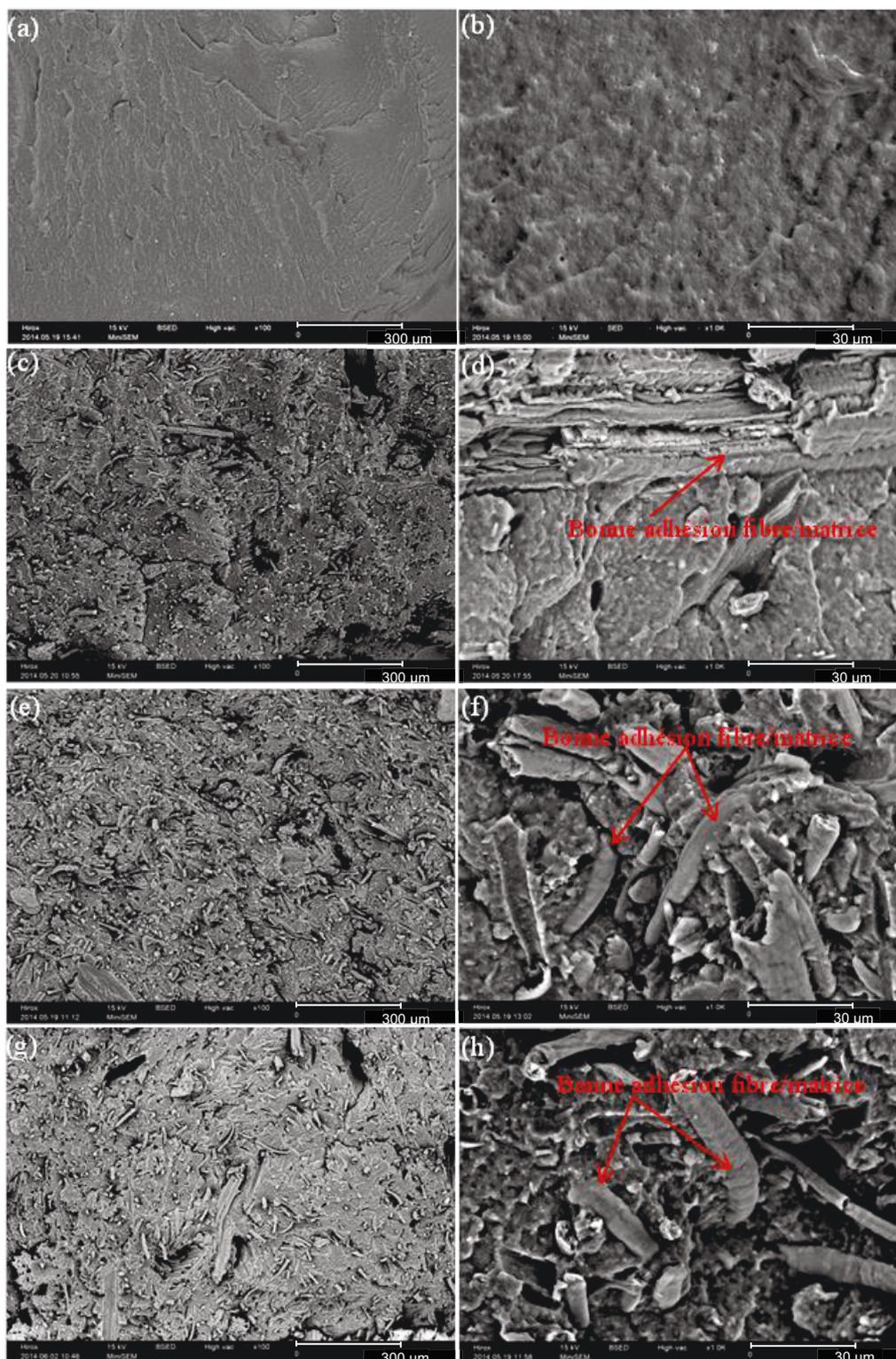


Figure 4.1. Photos MEB des surfaces de rupture du (a) MaterBi ($\times 100$), (b) MaterBi ($\times 1000$), (c) MaterBi/ANT (75/25) ($\times 100$), (d) MaterBi/ANT (75/25) ($\times 1000$), (e) MaterBi/AT1 (75/25) ($\times 100$), (f) MaterBi/AT1 (75/25) ($\times 1000$), (g) MaterBi/AT5 (75/25) ($\times 100$) et (h) MaterBi/AT5 (75/25) ($\times 1000$)

II. Etude des propriétés thermiques

La caractérisation des propriétés thermiques des matériaux est importante pour déterminer la gamme de température de mise en œuvre et d'utilisation. Les principales caractéristiques thermiques des systèmes polymères telles que la stabilité thermique, la transition vitreuse et le point de fusion sont présentés par la suite.

II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les biocomposites renforcés par les fibres d'Alfa traitées ou non traitées ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) de 30 à 700°C afin de déterminer l'effet de la présence de la charge sur la stabilité thermique du matériau.

Sur la figure 4.2, sont représentées les courbes ATG et DTG du Mater-Bi® et des biocomposites à une teneur de fibre de 25%.

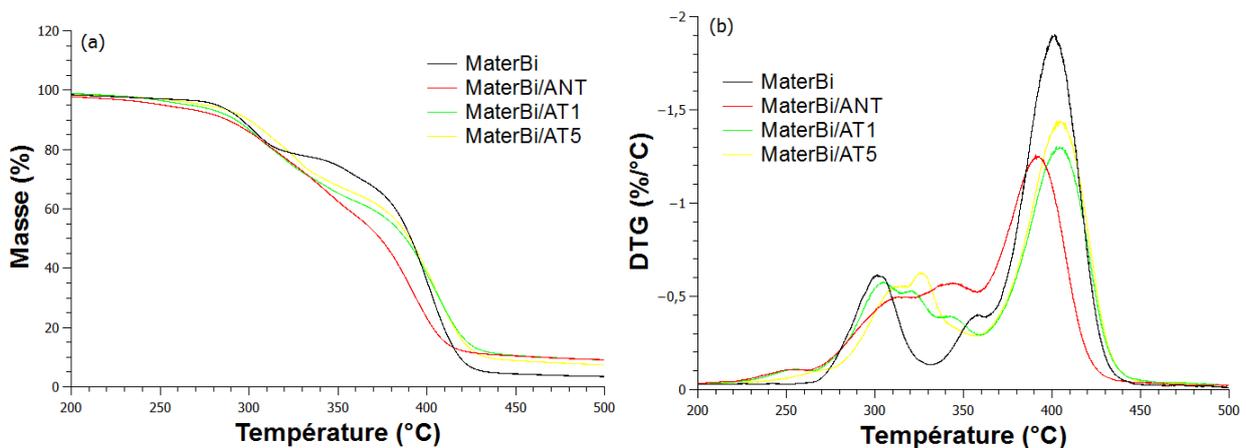


Figure 4.2. Courbes (a) ATG et (b) DTG du Mater-Bi et de ces biocomposites à une composition de 25% de fibres

Dans le tableau 4.1, nous avons porté les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG et DTG) en termes de température maximale de décomposition (T_{max}), finale de décomposition (T_f) et correspondante à une perte de masse de 5% en poids ($T_{5\%}$).

La stabilité thermique des biocomposites est caractérisée initialement à travers la température équivalente à une perte de masse de 5%, notée $T_{5\%}$. Comme on peut le constater dans le tableau 4.1, l'incorporation de fibres d'Alfa dans la matrice Mater-Bi® affecte de manière significative les températures de dégradation des mélanges. Ainsi, l'addition de 15% de fibres

non traitées réduit notablement les températures $T_{5\%}$ et T_f respectivement de 13 et 14°C par rapport à la matrice seule ; cet effet augmente avec la teneur en fibres non traitées. Par contre, le traitement alcalin permet d'améliorer la stabilité thermique des mélanges ; ainsi, à composition équivalente, la $T_{5\%}$ et la T_{max} des biocomposites MaterBi/(AT1 ou AT5) sont plus élevées que celles des mélanges MaterBi/ANT (tableau 12).

A teneur égale en fibres traitées, les T_{max} et $T_{5\%}$ des mélanges MaterBi/AT5 sont plus élevées que celles de leurs homologues MaterBi/AT1 ; ainsi, la concentration du traitement alcalin influence de manière significative la stabilité thermique des composites. En effet, ce type de traitement élimine graduellement l'hémicellulose, la lignine et les impuretés de la fibre ce qui provoque une amélioration de la stabilité thermique des fibres d'Alfa comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures qui ont confirmé que le traitement chimique à la soude des fibres naturelles utilisées comme renforts, améliore la stabilité thermique des matériaux biocomposites correspondants [Shukor *et al.*, 2013 ; Manshor *et al.*, 2014].

Tableau 4.1. Les températures de dégradation obtenues par les courbes ATG et DTG du Mater-Bi et de ces biocomposites

Composition	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)
MaterBi	281,9 ± 0,2	401 ± 0,3	452,8 ± 0,2
MaterBi/ ANT (85/15)	268,7 ± 0,4	395,7 ± 0,4	439,1 ± 0,5
MaterBi/ANT (80/20)	268,4 ± 0,3	393,3 ± 0,1	438,8 ± 0,2
MaterBi/ANT (75/25)	251,4 ± 0,3	390,8 ± 0,3	436 ± 0,3
MaterBi/AT1 (85/15)	272,8 ± 0,6	406,5 ± 0,5	462,2 ± 0,3
MaterBi/AT1 (80/20)	269,9 ± 0,4	406,3 ± 0,2	460,1 ± 0,5
MaterBi/AT1 (75/25)	266,4 ± 0,2	404,1 ± 0,2	460,2 ± 0,4
MaterBi/AT5 (85/15)	280,9 ± 0,6	409,2 ± 0,4	464,1 ± 0,6
MaterBi/AT5 (80/20)	281,7 ± 0,2	407 ± 0,6	461,0 ± 0,4
MaterBi/AT5 (75/25)	275,1 ± 0,7	405,2 ± 0,5	460,7 ± 0,3

II.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Cette partie s'attache à l'effet de la teneur et du traitement des fibres sur les caractéristiques thermiques de la matrice Mater-Bi® des mélanges (MaterBi/fibres d'Alfa) aux différentes compositions.

II.2.1. Lors d'une montée en température

La figure 4.3 présente les courbes de fusion obtenues par DSC de la matrice seule et des mélanges (MaterBi/fibres d'Alfa) à la composition massique 75/25 pour les trois types de fibres d'Alfa (non traitées, traitées 1% et traitées 5%).

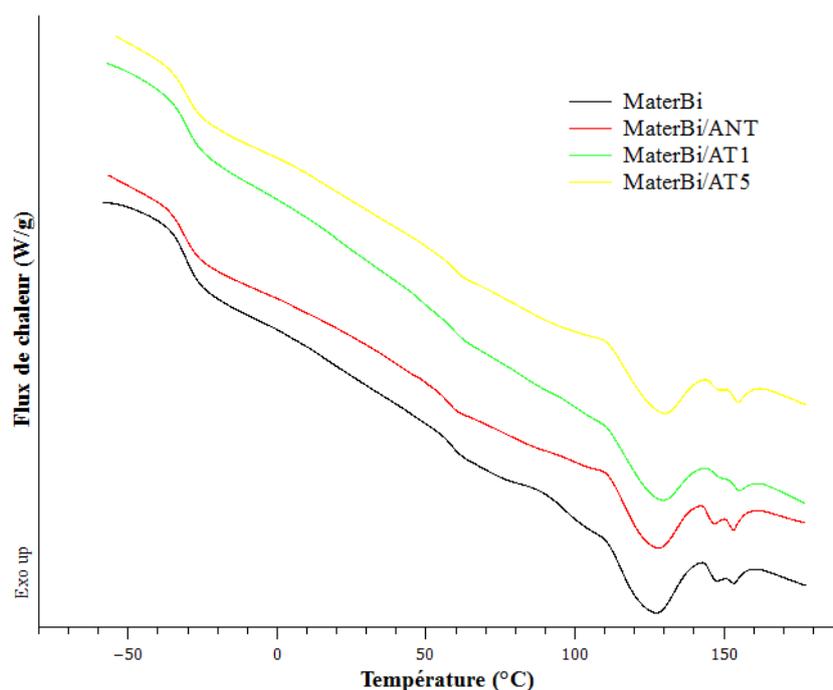


Figure 4.3. Thermogramme de fusion du Mater-Bi et de ces biocomposites à une composition de 25% de fibres

Le tableau 4.2 présente les caractéristiques thermiques obtenues par DSC pour les diverses formulations étudiées, en terme de températures de transition vitreuse (T_g), de début fusion (T_{onsetf}) et de fusion (T_f) ainsi que l'enthalpie de fusion (ΔH_f) des différents échantillons.

La figure 4.4 montre la variation de la température de fusion (T_f) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) en fonction du pourcentage massique des fibres pour les différents mélanges avec les trois types de fibres d'Alfa. La température de début de fusion suit généralement une variation similaire à la température de fusion.

Tableau 4.2. Caractéristiques thermiques obtenues par DSC pour les différents biocomposites

Composition	T_f (°C)	ΔH_f (J/g polymère)	T_g (°C)
MaterBi	126,4 ± 0,1	4,5 ± 0,2	-30,6 ± 0,1
MaterBi/ ANT (85/15)	127,0 ± 0,2	4,2 ± 0,5	-31,1 ± 0,4
MaterBi/ANT (80/20)	127,3 ± 0,5	4,2 ± 0,2	-31,1 ± 0,2
MaterBi/ANT (75/25)	127,4 ± 0,3	3,9 ± 0,1	-29,9 ± 0,6
MaterBi/AT1 (85/15)	126,7 ± 0,4	4,8 ± 0,3	-30,5 ± 0,2
MaterBi/AT1 (80/20)	127,3 ± 0,2	5,1 ± 0,2	-29,9 ± 0,4
MaterBi/AT1 (75/25)	128,1 ± 0,6	4,9 ± 0,3	-30,4 ± 0,5
MaterBi/AT5 (85/15)	128,3 ± 0,4	4,5 ± 0,4	-30,3 ± 0,3
MaterBi/AT5 (80/20)	128,4 ± 0,5	4,6 ± 0,2	-31,0 ± 0,3
MaterBi/AT5 (75/25)	128,9 ± 0,3	4,5 ± 0,4	-30,2 ± 0,5

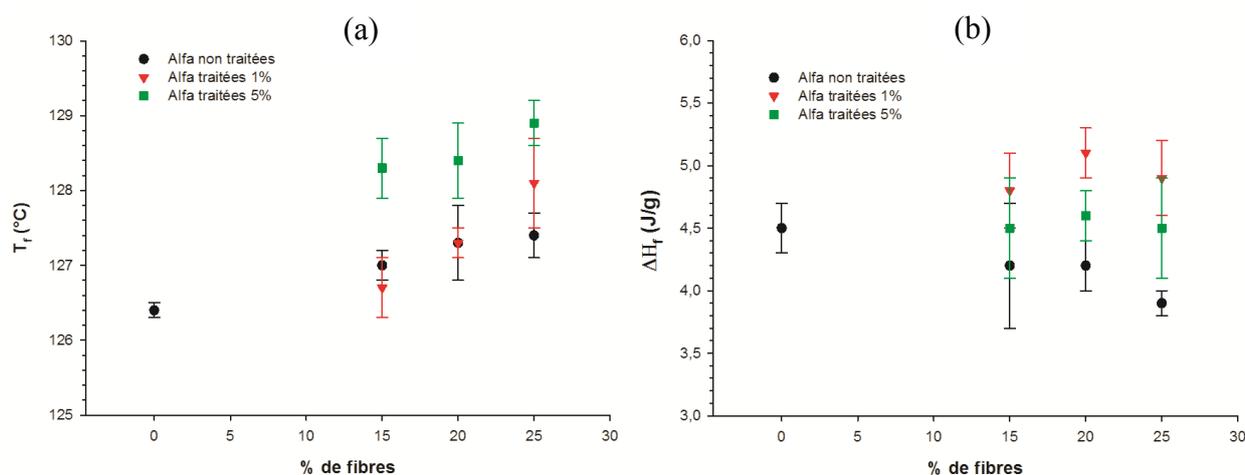


Figure 4.4. Variation de (a) T_f et (b) ΔH_f (J/g polymère) en fonction du taux de fibres pour les différents biocomposites

Pour les trois séries de composites, la présence des fibres entraîne une augmentation de la température de fusion du matériau (figure 4.4 (a)). La température de fusion passe de $126,4 \pm 0,1$ °C pour le Materbi non chargé à $128,9 \pm 0,9$ °C pour le mélange (75/25) à base de fibres l’Alfa traitées avec 5% de soude. A composition équivalente la température de fusion des biocomposites à base de fibres d’Alfa traitées est plus élevée comparée à celle de leurs homologues à base de fibres d’alfa non traitées. De plus, à teneur égale en fibres, on remarque que plus la concentration du traitement alcalin est importante, plus la température de fusion est élevée. Ceci peut être attribué à l’élimination des imperfections de surface des fibres après

traitement chimique et à des lamelles cristallines plus épaisses pour la matrice. Cette observation est en accord avec les résultats trouvés par Yu *et al.* (2010) qui ont montré que la T_f de la matrice PLA augmente avec l'ajout de 30% de fibres de ramie (ou Ortie de Chine) traitées avec 5% de soude dans le mélange.

L'enthalpie de fusion (ΔH_m) est proportionnelle au degré de cristallisation de la matrice. En comparant l'enthalpie de fusion du Mater-Bi dans les différents mélanges (figure 4.4 (b)), on remarque que celle-ci est plus élevée en présence de fibres traitées. Les composites chargés avec des fibres non traitées possèdent des enthalpies de fusion inférieures à celles de la matrice vierge.

Pour l'ensemble des compositions étudiées, la présence des fibres d'Alfa traitées favorise la cristallisation des chaînes polymères de la matrice Mater-Bi. Ce résultat corrobore les travaux de Sawpan *et al.* (2011) qui ont montré que la cristallinité de la matrice PLA dans les biocomposites augmente avec le taux de fibres de chanvre traitées avec 5% de soude, dans l'intervalle de compositions de 0 à 30% de fibres. Les fibres, en particulier traitées, ont un effet nucléant.

La température de transition vitreuse, reste pratiquement inchangée quel que soit le mélange (tableau 4.2). Elle n'est influencée, ni par le taux de fibres ni par la concentration du traitement alcalin ; ainsi, il y a peu d'interactions des fibres avec la phase amorphe de la matrice. Les interactions auront donc lieu avec la phase cristalline, par nucléation et croissance de cristallites à la surface des fibres.

II.2.2. Lors du refroidissement

La figure 4.5 présente les courbes de cristallisation du Mater-Bi et des mélanges élaborés à la composition 75/25 avec les trois types de fibres d'Alfa.

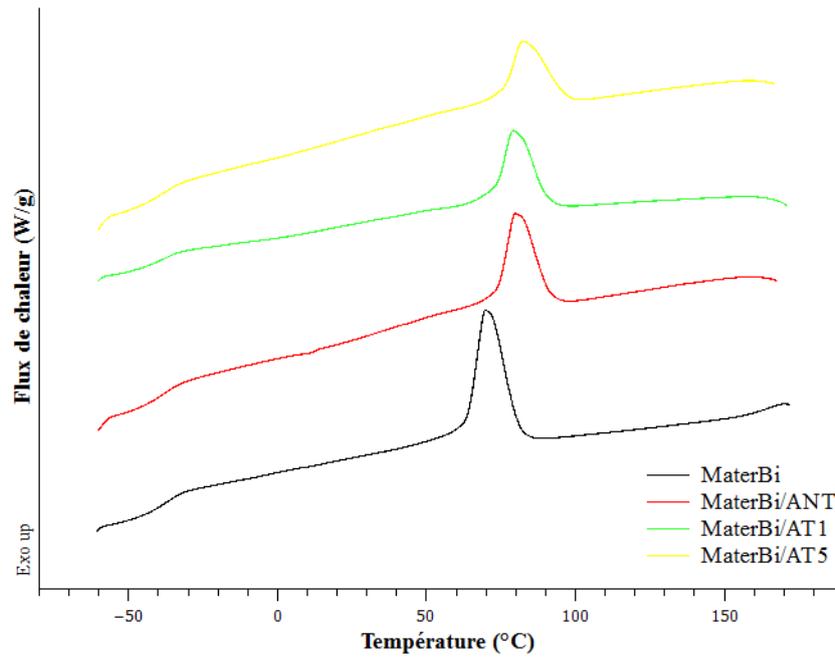


Figure 4.5. Thermogramme de cristallisation du Mater-Bi et de ces biocomposites à une composition de 25% de fibres

Le tableau 4.3 résume les caractéristiques thermiques obtenues par DSC de l'ensemble des composites aux différentes compositions.

La figure 4.6 montre la variation de la température de cristallisation (T_c) et de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) en fonction du pourcentage massique des fibres dans le matériau.

Tableau 4.3. Caractéristiques thermiques obtenues par DSC des différents mélanges

Composition	T_c (°C)	ΔH_c (J/g _{polymère})
MaterBi	69,8 ± 0,1	13 ± 0,3
MaterBi /UA (85/15)	79,9 ± 0,6	9,3 ± 0,4
MaterBi /UA (80/20)	81,4 ± 0,3	8,3 ± 0,3
MaterBi /UA (75/25)	82,6 ± 0,3	8,2 ± 0,1
MaterBi /1ATA (85/15)	76,1 ± 0,8	11,6 ± 0,3
MaterBi /1ATA (80/20)	77,0 ± 1,2	11,1 ± 0,2
MaterBi /1ATA (75/25)	79,1 ± 0,5	10,8 ± 0,2
MaterBi /5ATA (85/15)	80,1 ± 0,3	9,6 ± 0,5
MaterBi /5ATA (80/20)	82,2 ± 0,2	9,3 ± 0,3
MaterBi /5ATA (75/25)	82,4 ± 0,7	9,1 ± 0,2

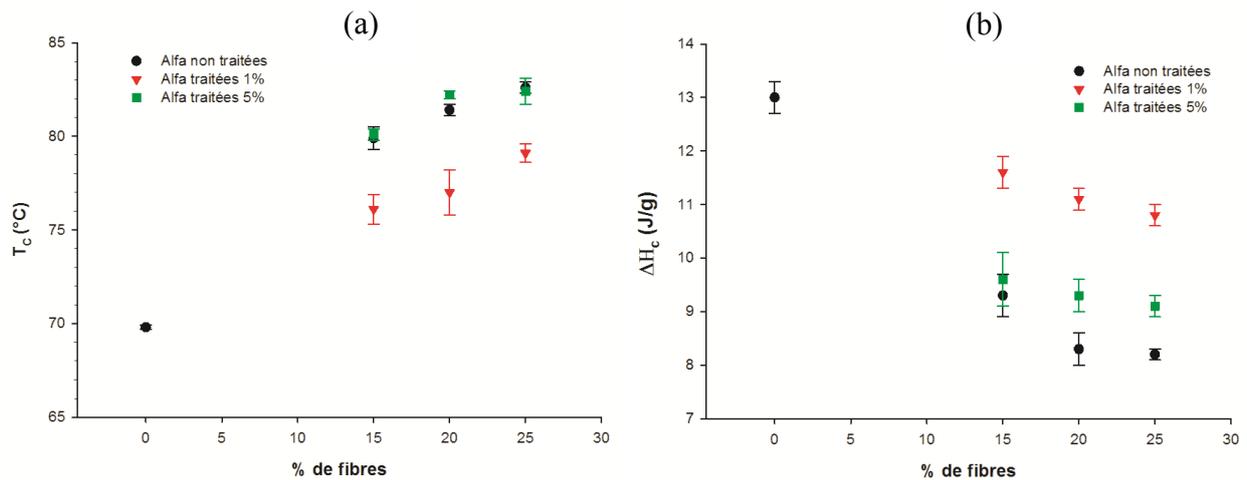


Figure 4.6. Variation de (a) T_c et (b) ΔH_c en fonction du taux de fibres pour les différents biocomposites

On constate sur la figure 4.6 (a) que la présence de fibres dans le matériau influe sur la cinétique de cristallisation de la matrice. Ainsi, la température de cristallisation du Mater-Bi augmente en présence des fibres d'Alfa pour les trois séries de mélanges. Cet accroissement est d'autant plus important que le taux de fibres contenu dans le mélange est élevé. Les fibres traitées ou non, constituent des sites de nucléation des cristallites et ont donc un fort effet nucléant. Ce résultat est en accord avec celui évoqué dans des travaux similaires (Lee et Wang, 2006), dans lesquels les auteurs observent une augmentation de la température de cristallisation pour deux types de biocomposites à base de fibres de bambou non traitées (30% en poids) l'un à matrice de PLA et l'autre à matrice PBS.

A taux équivalent de fibres, la température de cristallisation présente pratiquement la même valeur pour les mélanges avec fibres non traitées ou traitées à 5% NaOH, mais cette valeur est toujours supérieure à celle trouvée dans le cas des mélanges MaterBi/fibres d'Alfa traité 1% ce qui n'a pu être expliqué. Les mélanges MaterBi/fibres d'Alfa non traitées et traitées avec une solution de soude de concentration 5% à la composition 75/25, possèdent les valeurs les plus élevées de la température de cristallisation qui sont respectivement égales à $82,6 \pm 0,3$ et $82,4 \pm 0,7$ °C ; soit plus de 12 °C au-dessus de la valeur pour le Mater-Bi pur (69,8 °C).

Sur la figure 4.6 (b), on remarque que l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) du Mater-Bi seul est beaucoup plus importante que celle des mélanges chargés fibres d'Alfa traitées ou non et que l'enthalpie diminue quand le taux de fibres augmente. Pour une composition donnée, l'enthalpie de cristallisation est plus importante dans le composite à base d'alfa traité par rapport à son homologue à base d'alfa non traité. Par ailleurs, les enthalpies de cristallisation et de fusion de la matrice vierge par rapport celle des biocomposites ne varient pas dans le

même sens. Les enthalpies de cristallisation diminuent alors que celles de fusion augmentent avec la teneur en fibres. Mais c'est exactement l'opposé qui est observé avec les mélanges Mater-Bi/fibres d'Alfa non traitées pour lesquels les enthalpies de cristallisation et de fusion diminuent avec le taux de fibres et demeurent inférieures aux valeurs de la matrice pure.

Dans tous les cas, la présence de fibres d'Alfa traitées ou non traitées dans une matrice biopolymère type Mater-Bi a un fort effet nucléant mis en évidence par l'augmentation de T_c . Le taux de cristallinité de la matrice augmente ou reste constant en présence de fibres traitées mais diminue en présence de fibres non traitées. L'interaction entre Mater-Bi® et fibres traitées est favorisée par l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose et favorise la nucléation et la cristallisation de Mater-Bi® au contact des fibres (Islam *et al.*, 2010).

III. Etude des propriétés mécaniques

III.1. En traction

Les figures 4.7 et 4.8 montrent les courbes contrainte-déformation des mélanges aux différentes compositions pour les trois types de fibres d'Alfa (non traitées, traitées 1% et traitées 5%) ainsi que de la matrice seule (polyester Mater-Bi®).

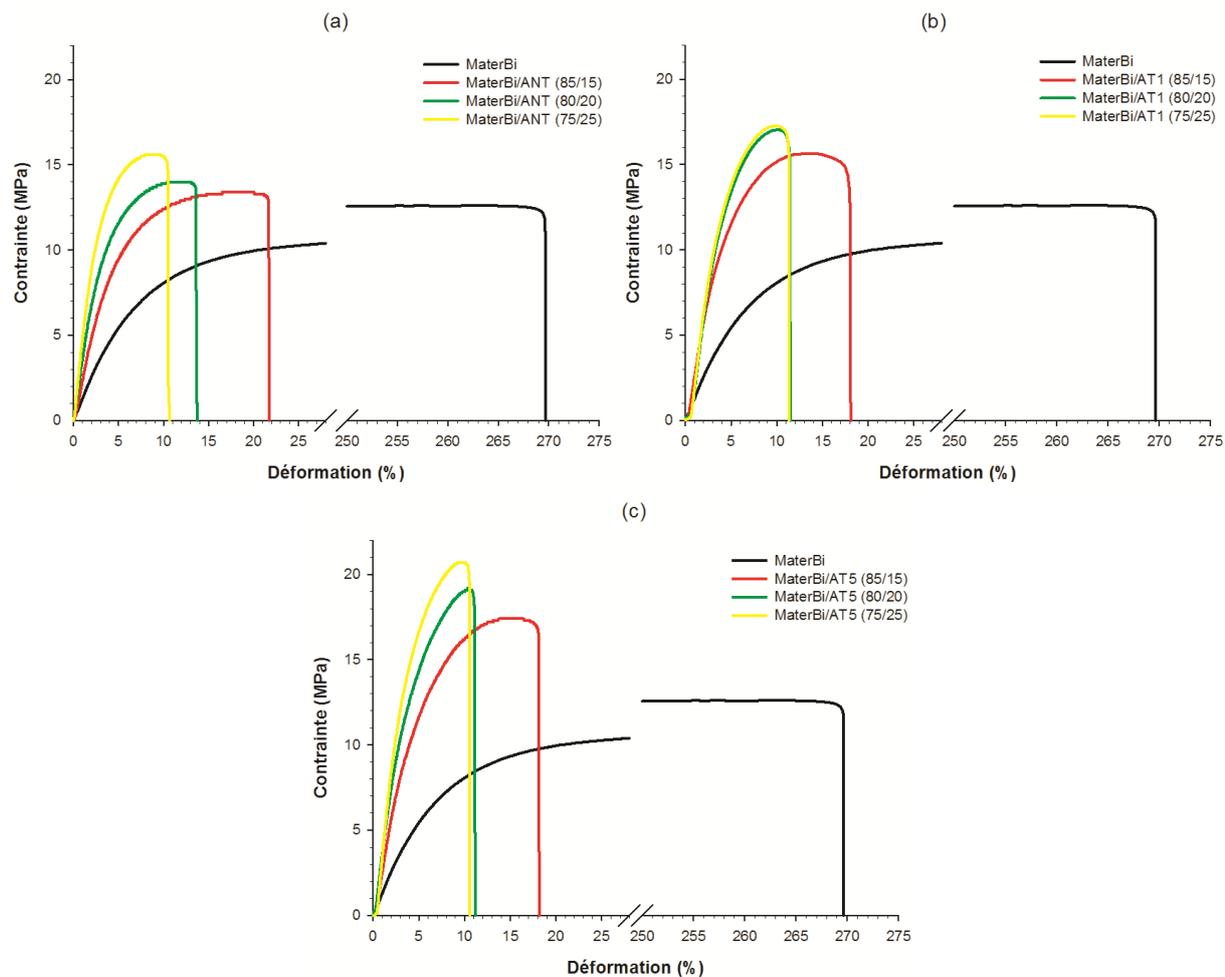


Figure 4.7. Courbes contrainte-déformation des différents mélanges avec (a) des fibres d'Alfa non traitées, (b) traitées 1% et (c) traitées 5%

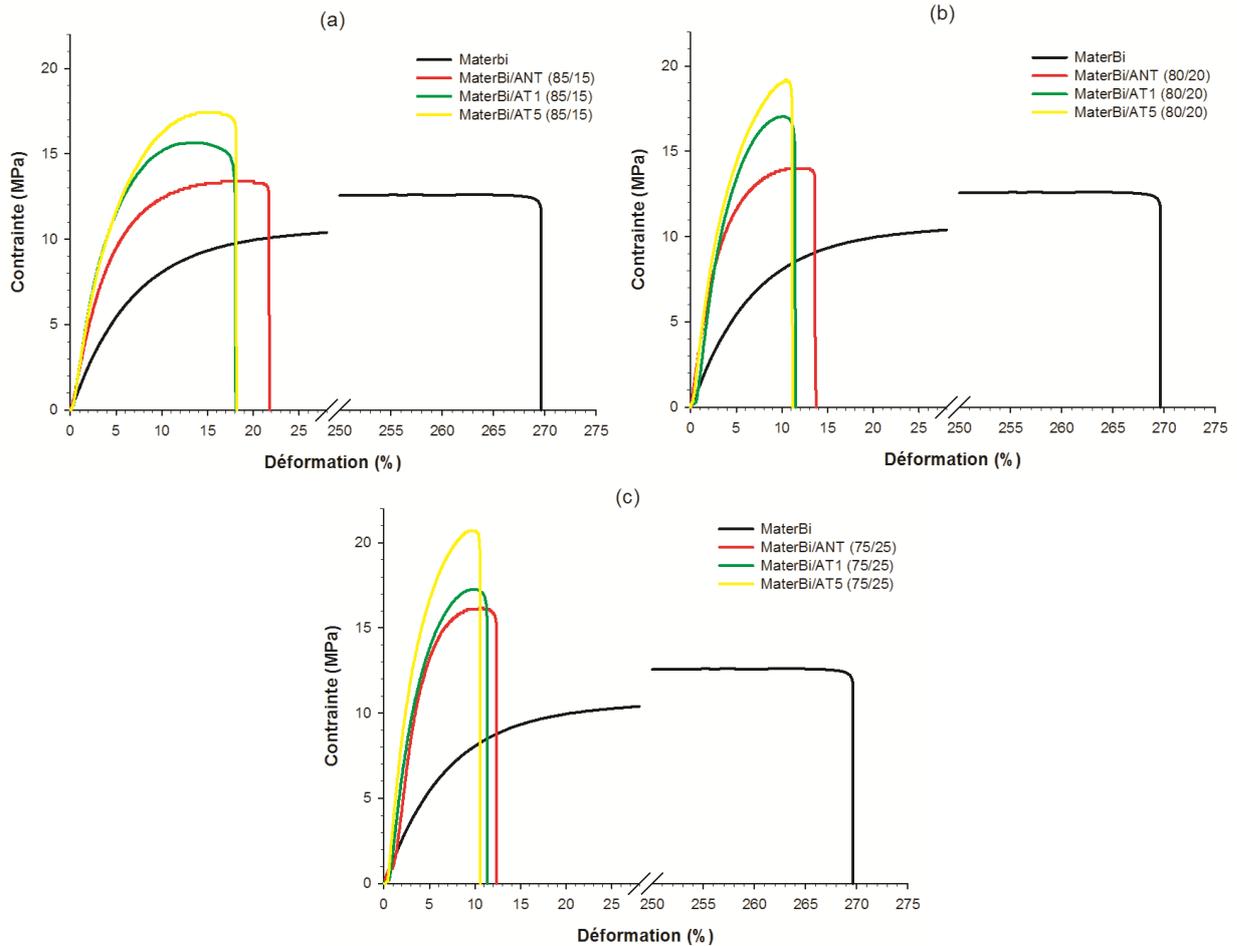


Figure 4.8. Courbes contrainte-déformation des différents mélanges avec différents pourcentages de fibres d'Alfa (a) 85/15, (b) 80/20 et (c) 75/25

Les comportements sont typiques de systèmes viscoélastiques. Mais, alors que le Mater-Bi vierge présente une ductilité notable et un grand allongement à la rupture, le comportement des mélanges est significativement différent.

Aux faibles déformations, on observe, pour les trois séries des mélanges à base d'Alfa traitée ou non, une augmentation remarquable du module d'Young par rapport au Mater-Bi seul, indiquant une rigidification par les fibres.

Aux grandes déformations, la rigidification entraîne une réduction importante de la ductilité des mélanges et une rupture prématurée dans la zone plastique, à des valeurs d'allongement faibles. En plus, comme l'étude thermique l'a montré, s'y ajoute une plus forte cristallinité de la matrice qui va amplifier cet effet.

Le tableau 4.4 et la figure 4.9 récapitulent les caractéristiques mécaniques en traction et leur variation avec la composition de la matrice et des mélanges (MaterBi/fibres traitées ou non).

Tableau 4.4 Récapitulatif des résultats des essais de traction (avec E : module de Young, $Re_{5\%}$: limite élastique correspondant à un allongement de 5%, R_m : résistance à la traction, σ_r : contrainte à la rupture, et ϵ_r : l'allongement à la rupture)

Composition	E (MPa)	Re _{5%} (MPa)	R _m (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
MaterBi	128 ± 7	6,0 ± 0,4	13,2 ± 0,5	11,1 ± 1,5	273 ± 18
MaterBi/ ANT (85/15)	249 ± 24	9,0 ± 0,7	14,1 ± 0,3	13,6 ± 0,5	22,4 ± 2,4
MaterBi/ANT (80/20)	350 ± 18	11,5 ± 0,2	14,3 ± 0,5	13,7 ± 0,6	15 ± 1,2
MaterBi/ANT (75/25)	466 ± 25	13,8 ± 0,33	16,1 ± 0,3	15,6 ± 0,4	11,2 ± 0,7
MaterBi/AT1 (85/15)	324 ± 21	12,0 ± 0,5	15,7 ± 0,4	13,1 ± 0,9	17,0 ± 2,4
MaterBi/AT1 (80/20)	426 ± 15	14,8 ± 0,4	17,2 ± 0,5	15,1 ± 0,6	11,6 ± 1,0
MaterBi/AT1 (75/25)	478 ± 20	15,0 ± 0,6	17,3 ± 0,7	15,7 ± 0,7	11,0 ± 0,8
MaterBi/AT5 (85/15)	328 ± 13	11,8 ± 0,3	18,0 ± 0,5	17,4 ± 0,4	17,7 ± 0,9
MaterBi/AT5 (80/20)	435 ± 21	14,3 ± 0,3	20,0 ± 0,5	19,6 ± 0,5	13,0 ± 0,8
MaterBi/AT5 (75/25)	505 ± 21	16,3 ± 0,4	20,8 ± 0,5	20,3 ± 0,7	10,4 ± 0,4

Ce tableau et la figure 4.9 (a) confirment que le module d'Young augmente en présence de fibres d'Alfa brutes ou traitées et la rigidité s'accroît d'une part, avec le taux de fibres et d'autre part, avec la concentration du traitement alcalin. Les valeurs de la limite élastique présentent une variation similaire.

Les valeurs des contraintes maximales [R_m] et à la rupture [σ_r] varient d'une manière identique (Figure 4.9 (b) et (c)) : elles sont supérieures à celles de la matrice et n'augmentent que légèrement en fonction du taux de fibres. En revanche, le traitement d'alcalisation provoque une augmentation des valeurs des contraintes [R_m] et [σ_r]. Ceci est en accord avec la littérature (Sawpan *et al.*, 2011 ; Soykeabkaew *et al.*, 2004 ; Bledzki *et al.*, 2010 ; Ali *et al.*, 2003 ; Puglia *et al.*, 2003), et notamment avec Puglia *et al.* (2003) qui ont montré que l'augmentation du pourcentage de fibres de cellulose de lin (entre 0 et 40%) dans deux matrices Mater-Bi (Y et Z), entraîne une augmentation à la fois des modules de Young et des résistances à la traction. Les résultats d'allongement à la rupture (Figure 4.9 (d)) montrent que le Mater-Bi est le plus ductile et qu'il présente l'allongement à la rupture le plus élevé par rapport aux biocomposites. L'ajout de fibres diminue la ductilité et l'allongement à la rupture des composites diminue de façon uniforme en fonction du pourcentage de fibres même si l'effet est moins dramatique pour les mélanges à base de fibres non traitées quand leur teneur ne dépasse pas 15% en poids. Ce comportement est pratiquement le même pour les trois types

de fibres d'Alfa utilisées et ce résultat a été aussi observé dans des travaux antérieurs (Morreale *et al.*, 2008 ; Bledzki *et al.*, 2010).

A un même taux de fibres, la rigidité augmente avec la concentration du traitement alcalin et une amélioration du module d'Young de presque 300% est observée pour le mélange MaterBi/AT5 à la composition 75/25. La rigidité est liée à la teneur en cellulose car, l'adhésion MaterBi/fibres est plus importante du fait de l'augmentation de la densité des liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyles (-OH) localisées aux surfaces des fibres et les groupements esters situés le long des chaînes de la matrice (Belhassen *et al.*, 2008).

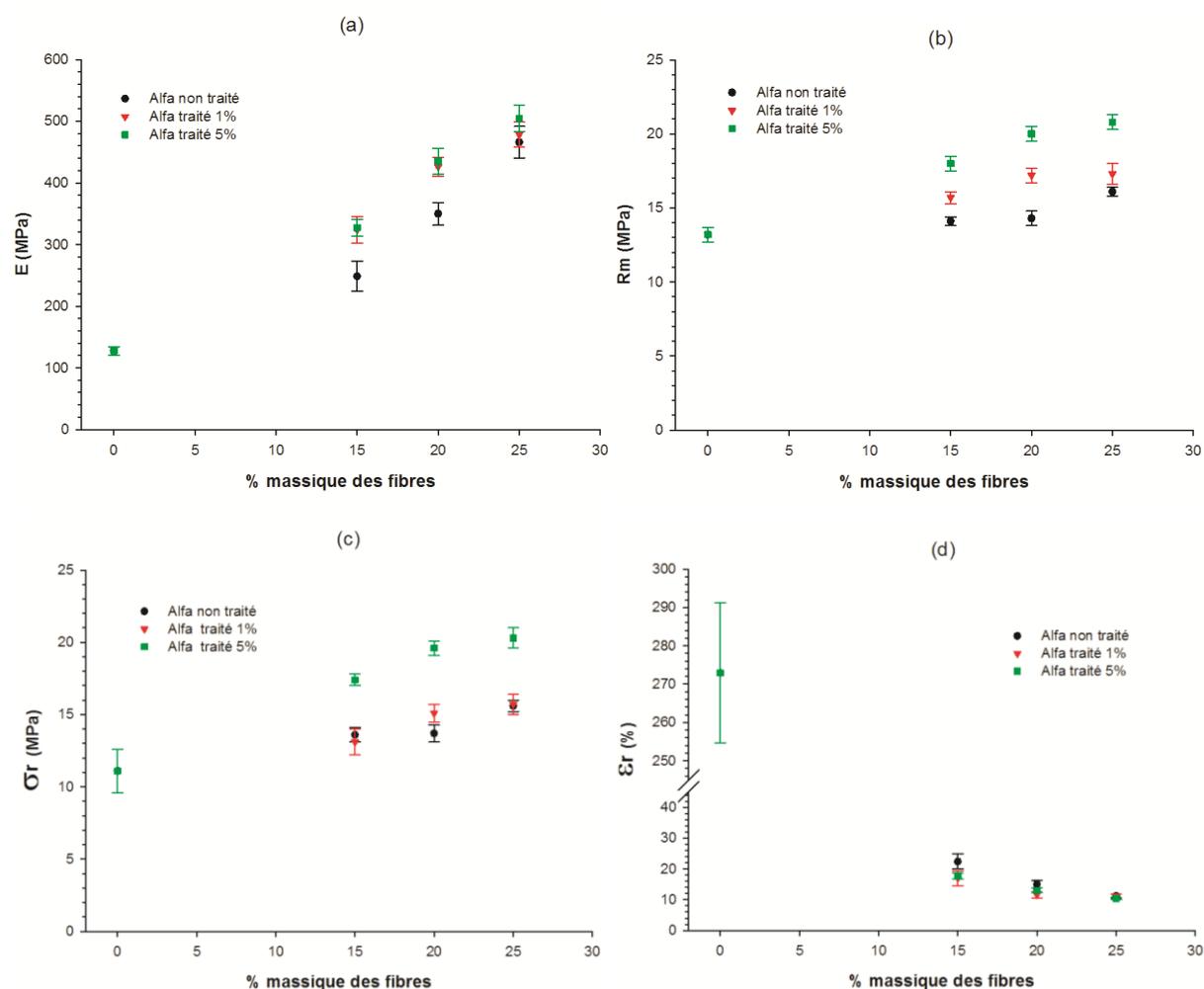


Figure 4.9. Evolution de (a) E , (b) R_m , (c) σ_r et (d) ε_r en fonction du pourcentage massique de fibres

III.2. Résistance aux chocs (essai Charpy)

Les résultats de résistance au choc sont présentés dans le tableau 4.5 et obtenus en faisant la moyenne des mesures sur dix essais pour chaque mélange.

Tableau 4.5. La résistance au choc des différents mélanges

Composition	La résilience (kJ/m ²)
MaterBi	*
MaterBi/ ANT (85/15)	9,0 ± 0,6
MaterBi/ANT (80/20)	8,4 ± 0,2
MaterBi/ANT (75/25)	7,3 ± 0,3
MaterBi/AT1 (85/15)	7,8 ± 0,5
MaterBi/AT1 (80/20)	6,6 ± 0,3
MaterBi/AT1 (75/25)	6,0 ± 0,2
MaterBi/AT5 (85/15)	6,7 ± 0,3
MaterBi/AT5 (80/20)	6,2 ± 0,2
MaterBi/AT5 (75/25)	6,0 ± 0,2

* Non rompu

Le polymère Mater-Bi est beaucoup plus tenace que les biocomposites ; il ne rompt pas même sous entaille. Par contre, en présence de fibres traitées ou non, la matrice perd de sa ductilité et le mélange devient fragile. Cette baisse de la résistance aux chocs dans les biocomposites était prévisible en raison de la discontinuité des phases et de l'augmentation de rigidité du système, qui facilitent la formation et la propagation des fissures, comme cela a été rapporté par Morreale *et al.* (2008) pour l'ajout de fibres de farine de bois à une matrice biopolymère à base d'amidon (Mater-Bi® N).

Pour les trois catégories de mélanges, la résistance aux chocs diminue avec le taux de fibres. A composition équivalente, la résilience des mélanges (Materbi/fibres d'Alfa) diminue avec le traitement des fibres et avec la concentration en soude. Majhi *et al.* (2010) ont obtenu les mêmes résultats, en étudiant le comportement aux chocs d'échantillons de biocomposites à base de PLA et de fibres de banane brutes ou traitées à la soude.

IV. Etude des propriétés viscoélastiques en sollicitations dynamiques

Les propriétés rhéologiques d'un composite sont très sensibles à l'état de dispersion, aux caractéristiques des fibres (taille, forme, composition de la surface des fibres), au taux de

fibre, aux interactions fibre-matrice ou fibre-fibre et à l'histoire thermomécanique de la formulation. L'étude du comportement rhéologique est donc un moyen pertinent permettant ainsi de détecter la dégradation de la matrice, la présence d'agrégats et la présence d'un réseau percolant des fibres. Le comportement rhéologique des mélanges a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée ARES (voir chapitre 2). Un balayage en fréquence est réalisé sur une plage allant de 100 à 0,01 rad/s et aux températures 140°C, 160°C et 180°C. Pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire, les balayages en fréquence ont été réalisés à une déformation constante de 2%. La stabilité thermique des échantillons à 140°C, 160°C et 180°C a été suivie par des analyses en temps à une fréquence de 1 rad/s et une déformation de 10% (domaine linéaire).

IV.1. Balayage en temps

Le suivi cinétique des propriétés viscoélastiques (modules de conservation G' et de perte G'') met en évidence les modifications structurales d'un polymère ou d'un composite, et permet la détermination des conditions de temps et de température qui gouvernent ces modifications.

La figure 4.10 présente l'évolution des modules G' et G'' au cours du temps du Mater-Bi® vierge et des biocomposites renfermant 25% de fibres. Les modules de conservation et de perte restent stables avec le temps pour le Mater-Bi® pur à 140°C, 160°C et 180°C. Une diminution du module de perte avec le temps est néanmoins observée pour les essais à 180°C après 700 s, 1000 s et 1200 s, respectivement pour les biocomposites avec 25 % de fibres ANT, AT1 et AT5. Ces résultats sont en accord avec les analyses thermogravimétriques du chapitre 4, où on a montré que la stabilité thermique des biocomposites s'améliore avec le traitement alcalin des fibres d'Alfa.

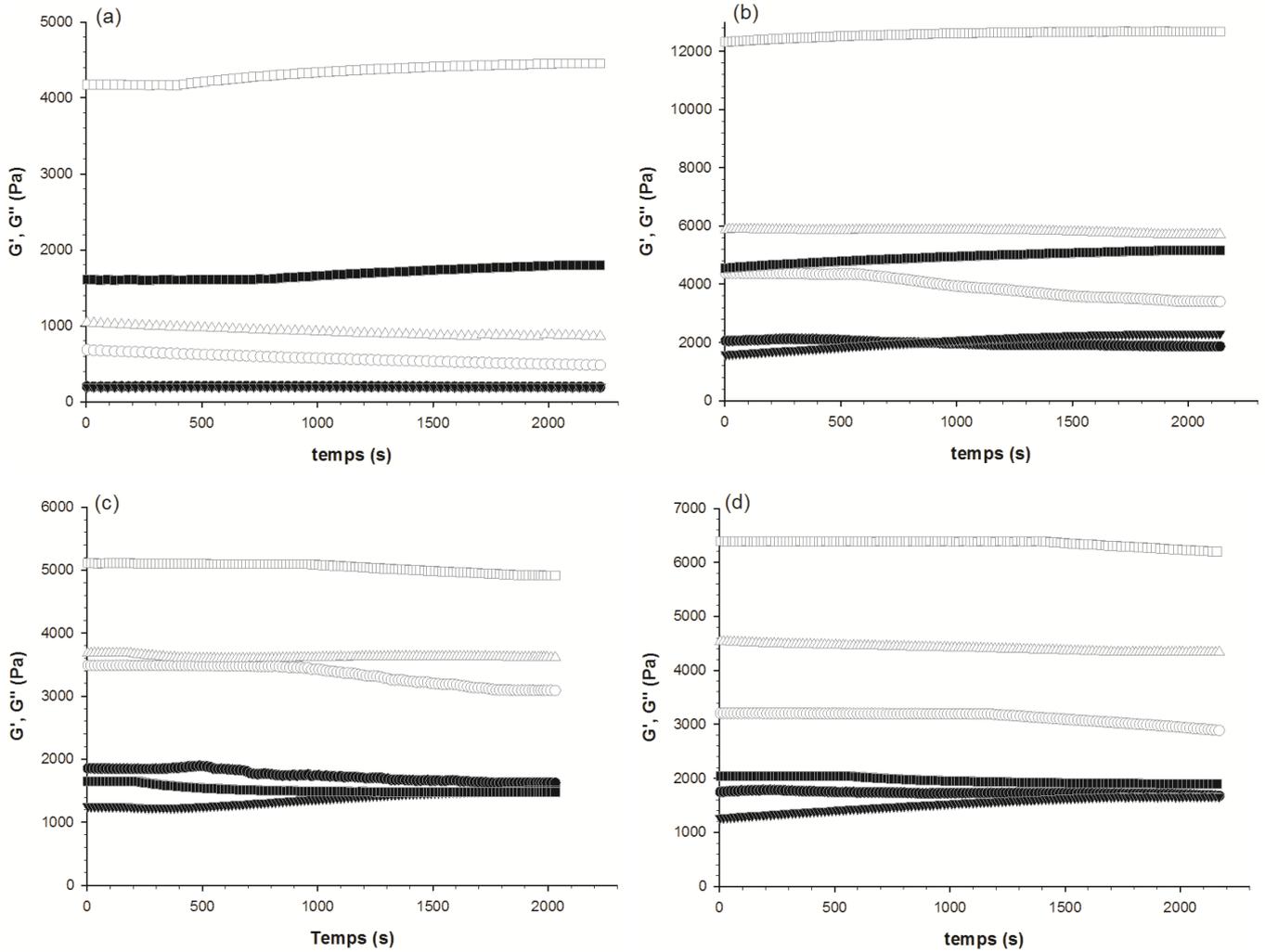


Figure 4.10. Evolution du module de conservation G' (symbole plein) et du module de perte G'' (symbole vide) en fonction du temps à des températures de 140°C (\square), 160°C (Δ) et 180°C (\circ) pour les mélanges (a) *MaterBi*, (b) *MaterBi/ANT (75/25)*, (c) *MaterBi/AT1 (75/25)* et (d) *MaterBi/AT5 (75/25)*

IV.2. Balayage en fréquence

Les fibres d'Alfa et leur traitement chimique peuvent donner lieu à des interactions hydrodynamiques, des interactions fibre-polymère et des interactions fibre-fibre qui peuvent avoir une influence sur les propriétés rhéologiques.

Lors d'un balayage en fréquence à déformation constante dans le domaine linéaire, les interactions fibre-matrice sont observées à hautes fréquences (effets hydrodynamiques) et les interactions fibre-fibre à faibles fréquences.

La figure 4.11 présente la variation du module de conservation G' mesurée lors des balayages en fréquence réalisés dans le domaine linéaire pour les trois types de biocomposites avec différents taux de charge à 160°C.

L'incorporation des fibres d'Alfa conduit à une augmentation des modules de conservation G' avec le taux de fibres. Mais surtout, la valeur de G' à basse fréquence devient indépendante de la fréquence traduisant une évolution du comportement viscoélastique d'un état dominé par le caractère liquide à un état dominé par le caractère élastique (voir figure 4.12).

Ce plateau sur G' apparaît pour les mélanges chargés avec des fibres d'Alfa traitées (1% ou 5%) aux différents taux de fibres entre 0,01 et 10 rad/s ; il est aussi présent pour le Mater-Bi seul mais à une valeur plus faible d'une décade et n'est, dans ce cas, pas de même nature mais plutôt lié à une instabilité du produit probablement de nature physique (changement de morphologie) ; la stabilité chimique ayant été vérifiée. Cette instabilité est observée sur tous les mélanges. Un décalage des modules à haute fréquence lié aux interactions hydrodynamiques est aussi observé tandis qu'aux basses fréquences la réponse rhéologique est dominée par les interactions charge-charge. Les interactions hydrodynamiques sont présentes à toute fréquence mais masquées par les forts effets charge-charge.

Pour les biocomposites avec l'Alfa traité 1% et 5%, les courbes du module de conservation montrent un plateau à basse fréquence plus marqué que pour les biocomposites avec l'Alfa non traité (figure 4.11). Ceci est lié à la conjugaison de deux effets : le traitement alcalin des fibres et le taux de charge. Par ailleurs, la matrice utilisée n'est pas un polymère pur mais un mélange de PBAT, d'additifs et d'amidon (voir chapitre 3). Chaque influence a été étudiée séparément, d'une part sur le plateau à basse fréquence et d'autre part à haute fréquence sur des courbes normalisées par le module de la matrice pure.

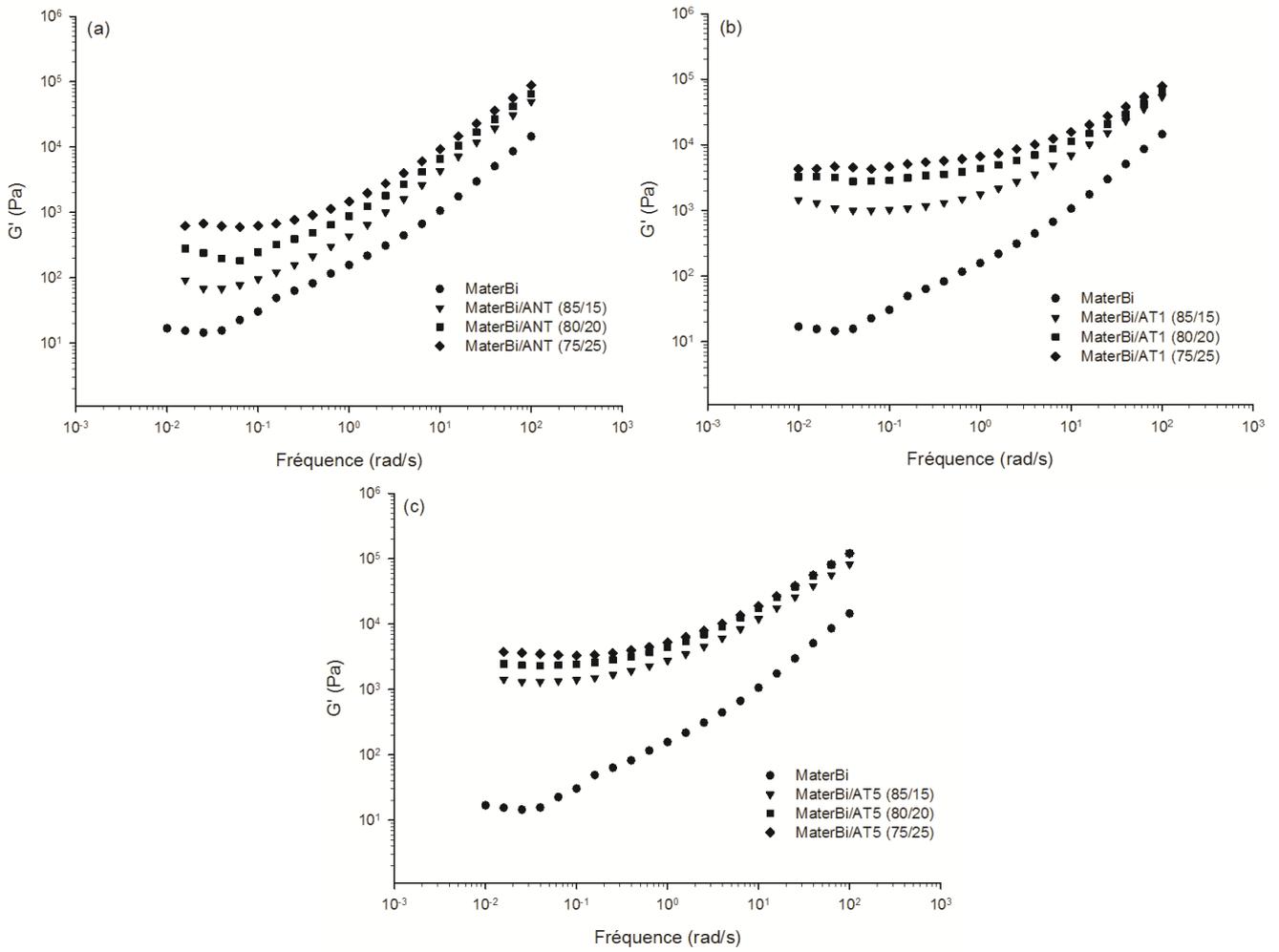


Figure 4.11. Module de conservation pour les différents composites avec (a) fibres non traitées, (b) fibres traitées 1% et (c) fibres traitées 5% à différents taux de charges à 160°C

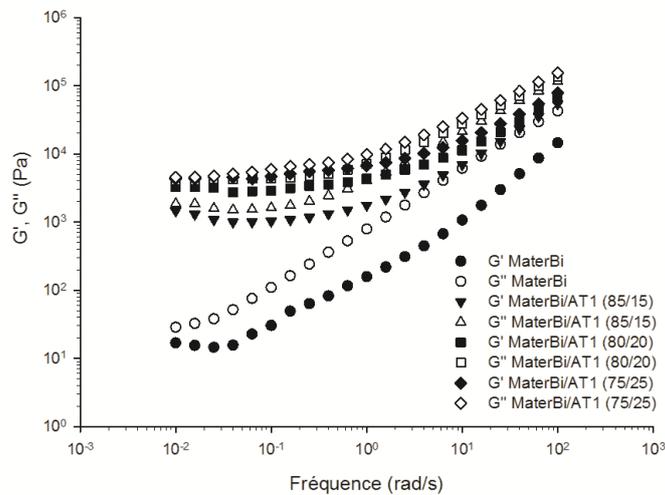


Figure 4.12. Module de conservation et de perte pour les différents composites avec fibres traitées 1% à différents taux de charges à 160°C

IV.2.1. Influence des fibres sur le comportement rhéologique en régime dynamique lors des balayages en fréquence

Pour visualiser les interactions hydrodynamiques, on utilise en particulier une fonction $f(\phi)$ définie comme :

$$f(\Phi) = \frac{G'(\Phi; 100 \text{rad/s})}{G'(0; 100 \text{rad/s})} \quad (4.1)$$

Pour les interactions charge-charge, on utilise une fonction $g(\phi)$ définie comme :

$$g(\Phi) = \frac{G'(\Phi; 0,01 \text{rad/s})}{G'(0; 0,01 \text{rad/s})} \quad (4.2)$$

Où Φ est la fraction massique de fibres. Il convient de noter que, compte tenu de la faible différence de densité entre les fibres d'Alfa (1,41) et la matrice polymère (1,27), on peut considérer que dans le domaine de composition exploré, les fractions massiques et volumiques sont similaires à 1% près.

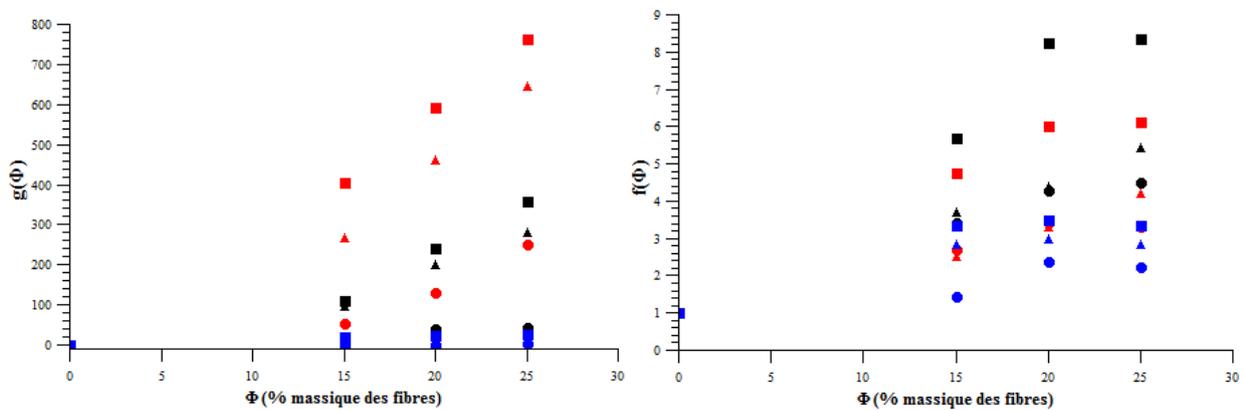


Figure 4.13. Valeurs de $g(\Phi)$ et $f(\Phi)$ expérimentales pour les différents biocomposites avec des fibres : non traitées (\circ), traitées 1% (Δ) et traitées 5% (\square) à une température de 140°C (bleu), 160°C (noir) et 180°C (rouge)

La figure 4.13 présente les facteurs $f(\phi)$ et $g(\phi)$ calculés expérimentalement pour les mélanges avec les différents types de fibres et aux différentes températures.

A basse fréquence, l'ajout de fibres traitées provoque un changement de comportement rhéologique par rapport à la matrice pure avec un comportement de gel lié à un réseau des

fibres. La concentration de percolation est faible et n'a pas été évaluée, néanmoins un calcul avec l'expression proposée par Dufresne (2012) (équation (4.3)) et un facteur de forme aux environs de 20, conduit à un seuil de percolation à 4%. Par contre il n'en va manifestement pas de même pour les fibres non traitées où l'effet de gel n'est pas présent. Cette différence est clairement liée à l'état de dispersion des fibres. En effet, pour les fibres non traitées, la réagglomération conduit à un seuil de percolation différé.

$$V_{Rc} = \frac{0,7}{L/d} \quad (4.3)$$

Où V_{Rc} est le seuil de percolation et L/d est le facteur de forme.

A haute fréquence, les interactions hydrodynamiques entre la matrice et la fibre dans les biocomposites à base de fibres, traitées ou non, augmentent avec la concentration en passant d'un taux de fibres de 15% à 20%, comme ce qui est généralement observé dans les systèmes chargés. La diminution observée au taux de 25%, est inattendue et ne peut être expliquée que par une conséquence de la réagglomération à fort taux de charge.

IV.2.2. Influence du traitement alcalin des fibres d'Alfa sur le comportement rhéologique en régime dynamique lors des balayages en fréquence

Pour visualiser l'effet du traitement alcalin des fibres d'Alfa sur le comportement rhéologique des biocomposites, on a calculé de la même façon les fonctions $f(\xi)$ et $g(\xi)$ qui sont définies comme suit :

$$f(\xi) = \frac{G'(\xi; 100rad/s)}{G'(0; 100rad/s)} \quad (4.4)$$

et

$$g(\xi) = \frac{G'(\xi; 0,01rad/s)}{G'(0; 0,01rad/s)} \quad (4.5)$$

Où ξ est la concentration du traitement alcalin des fibres.

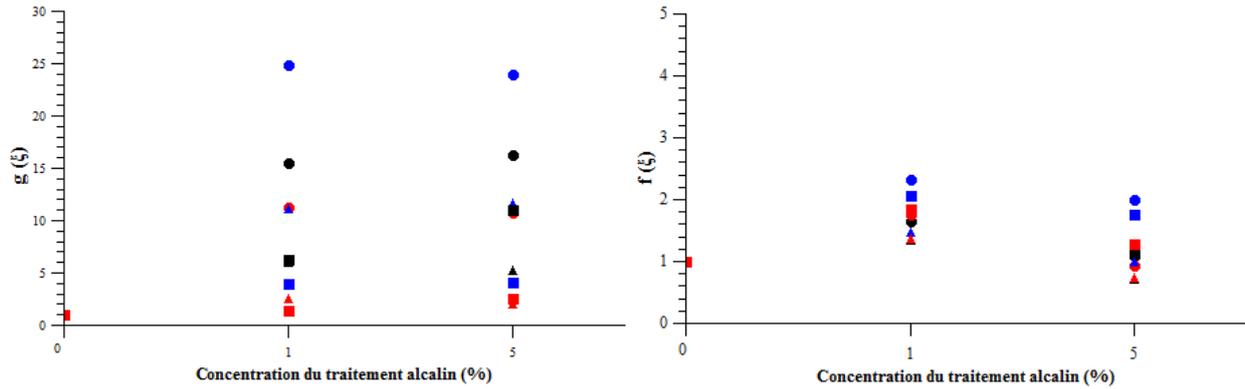


Figure 4.14. Valeurs de $g(\xi)$ et $f(\xi)$ expérimentales pour les différents biocomposites à différent taux de charge fibres 15% (\circ), 20% (Δ) et 25% (\square) à une température de 140°C (bleu), 160°C (noir) et 180°C (rouge)

La figure 4.14 présente les facteurs $f(\xi)$ et $g(\xi)$ calculés expérimentalement pour les différents mélanges à partir des courbes des balayages en fréquence, pour chaque composition et aux différents températures (140°C, 160°C et 180°C).

A basse fréquence, on remarque un changement du comportement rhéologique des biocomposites avec des fibres traitées par rapport à celui avec des fibres non traitées pour toutes les températures. Ce changement est plus marqué dans le cas de faible taux de fibres (15%). Le comportement de gel est clairement plus marqué pour les fibres traitées où la percolation est facilitée par la dispersion, toutefois il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en soude dans le traitement. Les effets sont plus marqués à faible taux de charge car au-delà la réagglomération devient importante. Enfin l'effet est peu visible à haute température, car la baisse de viscosité de la matrice rend plus facile la réagglomération et la destruction du réseau.

A haute fréquence, les interactions hydrodynamiques sont plus importantes pour les biocomposite MaterBi/AT1 que celle MaterBi/AT5 ou MaterBi/ANT mettant encore une fois en évidence les effets de la réagglomération en l'absence de traitement des fibres, à très forte concentration ou avec la baisse de viscosité liée à la température.

Conclusion

Le présent chapitre avait comme but l'étude des propriétés des biocomposites élaborés. Les clichés MEB ont montré une bonne adhésion entre la matrice Mater-Bi® et les fibres d'Alfa traitées ou non traitées. Ainsi, la cohésion à l'interface fibres/matrice parait s'améliorer avec

le traitement alcalin ; le traitement des fibres génère à leur surfaces des sites capables de promouvoir les interactions au contact de la matrice polyester.

Les propriétés mécaniques des composites élaborés ont été étudiées par traction uniaxiale et choc Charpy. On peut conclure que l'incorporation de fibres courtes d'Alfa traitées ou non, à caractère renforçant, conduit à une perte du comportement ductile mais en contrepartie, induit un gain très important de la rigidité et de la résistance mécanique. En effet, le module d'élasticité ainsi que la résistance mécanique s'accroissent d'une part, avec le taux de fibres contenues dans le mélange et d'autre part, avec la concentration du traitement alcalin. Ce qui a été aussi corroboré par les clichés de MEB. L'amélioration de la rigidité a été également confirmée par les essais chocs Charpy qui ont montré la diminution de la ténacité avec l'augmentation de la teneur de fibres ainsi qu'une perte de la ductilité.

L'analyse thermogravimétrique a montré que la stabilité thermique des biocomposites à base des fibres d'Alfa traitées est meilleure que celle des matériaux avec des fibres non traitées.

L'analyse calorimétrique différentielle a révélé, d'une part une augmentation du taux de cristallinité de la matrice en présence de fibres traitées et d'autre part une diminution en présence de fibres non traitées. Ceci est dû à la bonne interaction entre matrice et fibres traitées suite à l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose ce qui favorise la nucléation et la cristallisation du Mater-Bi® au contact des fibres. D'autre part, un fort effet nucléant des fibres d'Alfa traitées ou non traitées avec la matrice Mater-Bi a été mis en évidence par l'augmentation significative de la température de cristallisation des biocomposites.

La caractérisation rhéologique en spectrométrie dynamique a conforté ces conclusions en montrant la stabilité thermique des matériaux dans les conditions de transformation. Elle a permis de mettre en évidence, au travers d'un fort effet gel à basse fréquence en fondu, la percolation des fibres pour former un réseau à l'origine des propriétés mécaniques observées à l'état solide. Ces mesures ont aussi mis en évidence la nécessité du traitement des fibres pour l'obtention de ce réseau, l'inutilité de traitements trop sévères, un taux limite d'incorporation de fibres pour limiter la réagglomération ainsi qu'un effet néfaste de la température, au travers de la viscosité, qui peut entraîner cette réagglomération ou réorganisation du réseau de fibres.

Chapitre 5

Cinétique de cristallisation du Mater-Bi[®] et de ses biocomposites

Chapitre 5 Cinétique de cristallisation du Mater-Bi® et de ses biocomposites

Introduction

La cristallinité régit pour partie les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins. Il est donc intéressant de contrôler la cristallisation en cours de la mise en œuvre. La connaissance des cinétiques de cristallisation isotherme et anisotherme des polymères et des biocomposites sont nécessaires pour une approche rationnelle du phénomène.

Il est possible d'étudier les cinétiques de cristallisation des polymères avec plusieurs techniques telles que la calorimétrie, la microscopie (optique, à force atomique ou à balayage électronique), la densitométrie et la rhéologie. L'objectif de ces différentes techniques est souvent d'améliorer la description d'un ensemble de données expérimentales, en essayant de relier les facteurs d'accélération de la cristallisation à une variable facilement accessible.

Afin de mieux comprendre le rôle des fibres d'Alfa dans l'initialisation de la cristallisation. Cette partie se propose d'étudier les cinétiques de cristallisation isotherme et anisotherme du Mater-Bi et de ses biocomposites par deux techniques différentes : la calorimétrie et la rhéologie et de comparer et mettre en correspondance ces deux types de mesures.

I. Suivi de la cristallisation en DSC à différentes vitesses de refroidissement

Afin de vérifier l'effet nucléant des fibres d'Alfa sur la matrice, on a réalisé une série d'essais de cristallisation non-isotherme sur l'ensemble des biocomposites ainsi que sur le Mater-Bi pur. Les essais non isothermes ont été effectués pour différentes vitesses : 5, 10, 20, 50 et 100°C/min. Le balayage en température est effectué de -80°C à 180°C selon le protocole indiqué dans le chapitre 2.

Le Mater-Bi seul et les mélanges avec les fibres présentent un comportement classique vis-à-vis de la vitesse de refroidissement (Chivrac *et al.*, 2007 ; Zou *et al.*, 2009). Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la température de début de cristallisation et celle de cristallisation diminuent pour tous les mélanges (figure 5.1). Par contre, elles augmentent en fonction de la teneur en fibres en passant de 0 à 25% pour toutes les vitesses de refroidissement. Ceci indique l'effet nucléant des fibres d'Alfa traitées ou non traitées. L'écart entre le Mater-Bi et ses biocomposites est d'autant plus grand que la vitesse de refroidissement est élevée. Ainsi, le mélange Mater-Bi/fibres d'Alfa traitées avec une solution

de soude de concentration 5%, à la composition 75/25 et à une vitesse de rampe de 5°C/min, présente la valeur la plus élevée de la température de cristallisation ($T_c = 90.6^\circ\text{C}$) avec une augmentation de 10°C par rapport au Mater-Bi vierge ($T_c = 80.7^\circ\text{C}$). A taux de charge identique et pour toutes les vitesses, les biocomposites avec l'Alfa traitées ou non présentent une température de début de cristallisation ainsi qu'une température de cristallisation supérieure à celle de la matrice pure. En revanche, l'effet du traitement alcalin sur la cinétique de cristallisation n'est pas clair ; les mélanges avec les fibres traitées avec une solution de soude de concentration 5% présentent un effet plus prononcé.

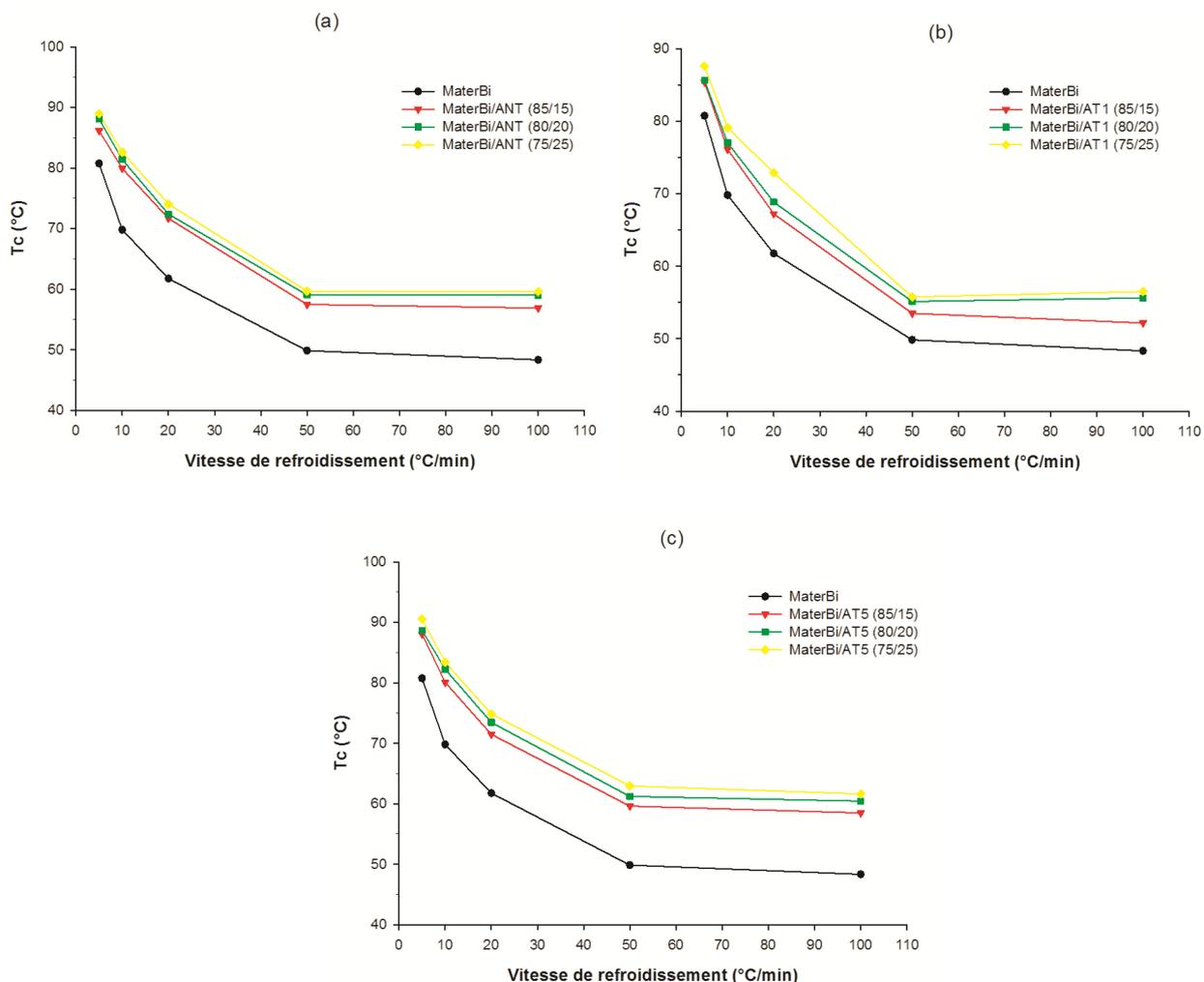


Figure 5.1. Variation des températures de cristallisation (T_c) en fonction de la vitesse de refroidissement des mélanges aux différentes compositions avec les fibres d'Alfa: (a) non traitées, (b) traitées 1% et (c) traitées 5%.

II. Cinétique de cristallisation

II.1. Cinétique de cristallisation en DSC

II.1.1. En non-isotherme

Cette partie présente les courbes de la variation du taux de transformation (cristallinité relative) en fonction de la température et du temps pour le Mater-Bi et ses biocomposites. Les courbes sont représentées en fonction de la température et ont été calculées à partir des pics de cristallisation aux différentes vitesses de refroidissement, par intégration par rapport à la variable température. Le taux de transformation est défini comme le rapport de l'aire

partielle $A(T)$ sous le pic de cristallisation à une température T , divisée par l'aire totale sous le pic (A) en utilisant l'équation (5.1) :

$$\alpha_{DSC}(T) = \frac{A(T)}{A_{Totale}} \quad (5.1)$$

Les représentations en fonction du temps ont été calculées à partir de celles en fonction de la température afin d'obtenir le temps réel de la cristallisation. Le passage de la variable température à la variable temps de cristallisation se fait par l'équation (5.2) :

$$t = \frac{T-T_m}{\dot{T}} \quad (5.2)$$

(T_m) étant la température à partir de laquelle s'effectue le refroidissement (180°C), alors que (\dot{T}) est la vitesse de refroidissement (en $^\circ\text{C}/\text{min}$).

Le taux de transformation α représente le rapport entre la fraction volumique cristallisée ou cristallinité χ_c et la fraction volumique cristallisable χ_∞ .

Les figures 5.3 et 5.4 présentent des exemples des exothermes de cristallisation anisotherme à différentes vitesses de refroidissement du Mater-Bi pur et du mélange avec des fibres d'Alfa traitées à une composition de 25%. Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de début de cristallisation et celle de cristallisation diminuent. En outre, la largeur à mi-hauteur du pic de cristallisation dépend de la vitesse de refroidissement : plus celle-ci est importante, plus le pic est élargi.

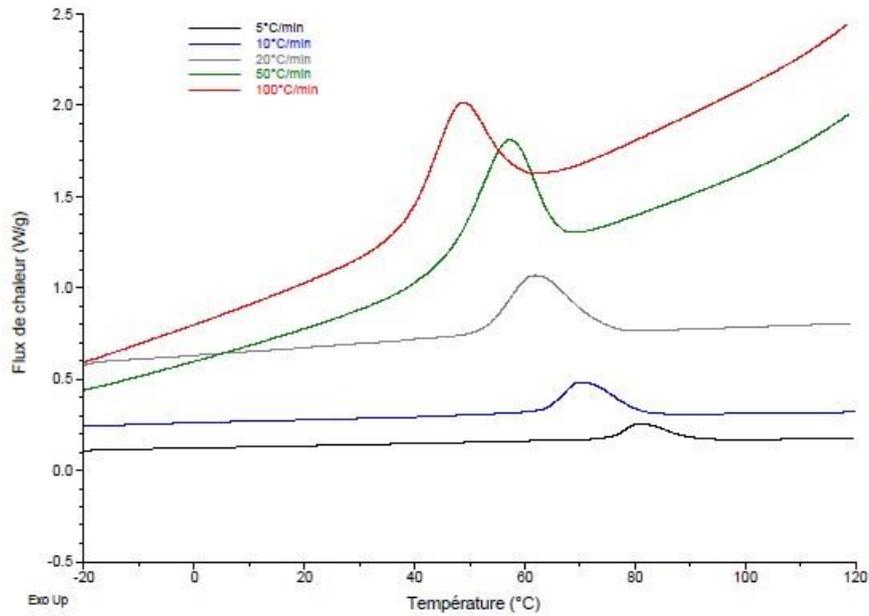


Figure 5.3. Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du Mater-Bi pur

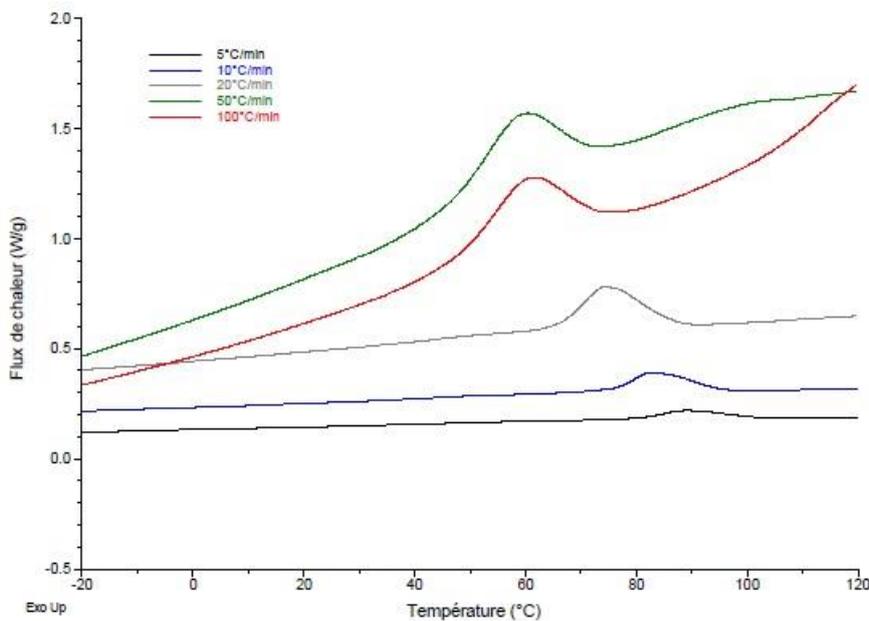


Figure 5.4. Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du mélange Mater-Bi/AT5 (75/25)

A partir des pics de cristallisation obtenus à différentes vitesses de refroidissement, nous avons présenté la variation du taux de transformation α_{DSC} en fonction respectivement, de la température et du temps pour le Mater-Bi et ces composites (figure 5.5).

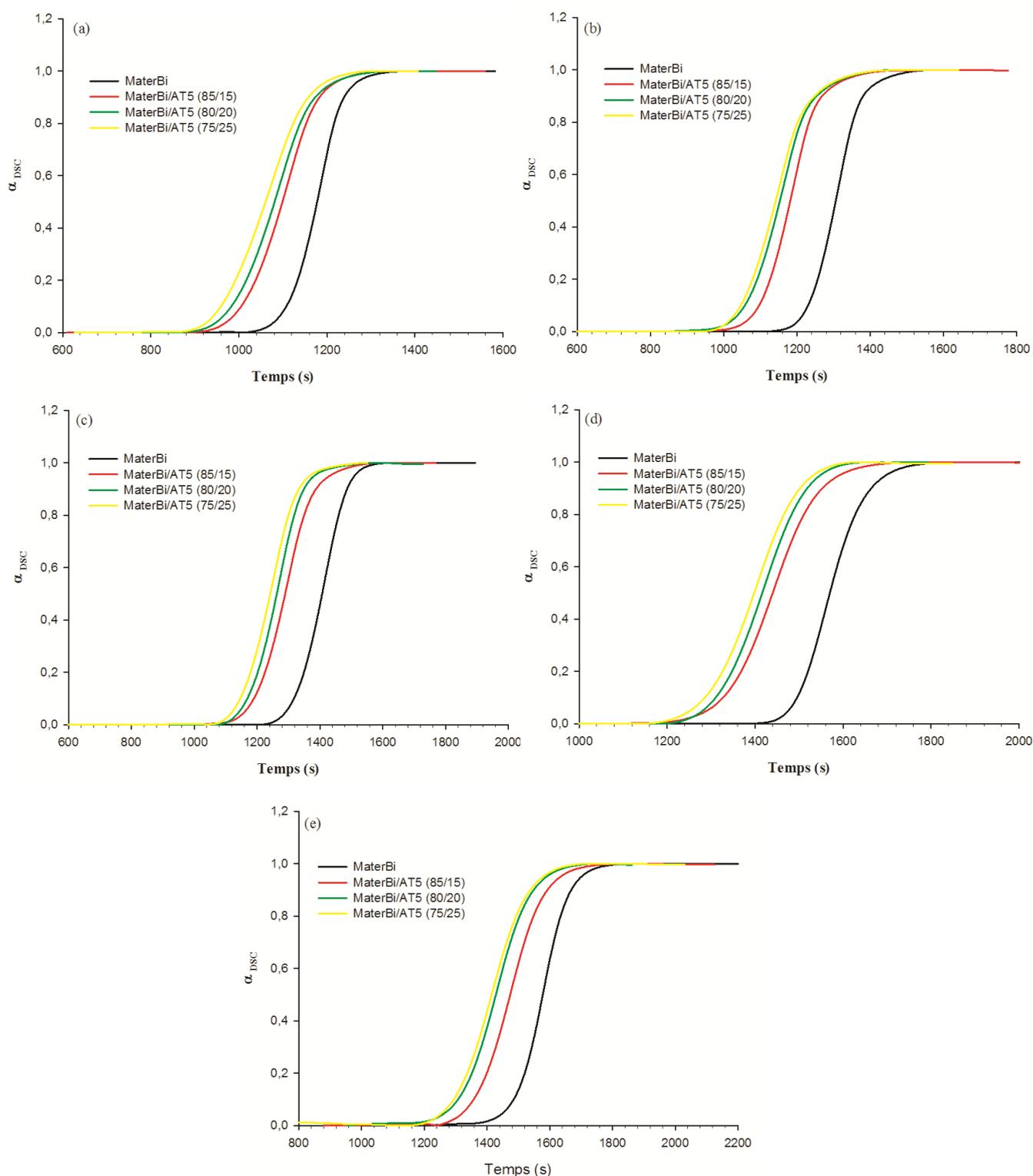


Figure 5.5. Variation du taux de transformation de la cristallinité relative en fonction du temps pour les mélanges avec des fibres d'Alfa traitées 5% à différentes vitesses de refroidissement : (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 20°C/min, (d) 50°C/min et (e) 100°C/min

La vitesse de refroidissement joue clairement un rôle important dans le processus de cristallisation et l'effet nucléant des fibres persiste pour les différentes vitesses de refroidissement.

II.1.2. En isotherme

Ce type de cristallisation représente les conditions les plus favorables pour l'étude de la cinétique du point de vue théorique. Pour toutes les expériences de cristallisation, le traitement thermique appliqué à l'échantillon est le suivant : l'échantillon est chauffé à 180°C le plus vite possible et maintenu à cette température pendant 4min de façon à effacer l'histoire thermomécanique du polymère puis pour les cristallisations isothermes, l'échantillon est refroidi le plus vite possible jusqu'à la température de l'isotherme de cristallisation.

La température de cristallisation mesurée par les anisothermes en DSC à une vitesse de refroidissement de 10 °C/min pour le Mater-Bi pur est d'environ 70°C et celle pour ses composites varie de 76 à 83°C. Pour réaliser des cristallisations isothermes, il est préférable de choisir une température ni trop proche, ni trop éloignée de cette valeur de manière à réaliser l'opération dans un temps raisonnable et avec une amplitude de signal suffisante. Le domaine de température entre 60°C et 115°C a été exploré mais à une température de 90°C, choisie dans une première série d'essais préliminaires, le pic de cristallisation du Mater-Bi et des biocomposites s'avère indétectable du fait de la nature du Mater-Bi qui, généralement présente une cristallisation trop rapide. Il a donc été décidé d'utiliser une méthode de suivi par spectrométrie mécanique dynamique, les modules étant très sensibles aux variations de structure.

II.2. Cinétique de cristallisation en spectrométrie mécanique dynamique

II.2.1. En isotherme

La cinétique de cristallisation isotherme du Mater-Bi et ses biocomposites a été étudiée aussi sur un rhéomètre dynamique à déformation imposée en géométrie plan-plan, de type ARES®. Les mesures ont été effectuées aux faibles déformations, si possible en viscoélasticité linéaire avec une pulsation de fréquence de 1 rad/s et une amplitude de déformation de 0,1% ; cette faible valeur de déformation permet d'éviter que la cristallisation ne soit perturbée par le cisaillement. D'autre part, ces conditions permettent de prolonger la mesure jusqu'à un avancement important de la cristallisation avant que le couple ne dépasse la valeur maximale

limitée par le capteur de force, comme évoqué dans des travaux antérieurs (Boutahar, 1997 ; Tech *et al.*, 1994 ; Lin *et al.*, 1991).

La procédure expérimentale utilisée pour les mesures de rhéométrie est la suivante :

- Après stabilisation du four du rhéomètre à 180°C, les échantillons sont introduits entre les deux plateaux.
- L'échantillon est maintenu à la température de 180°C pendant 4 min, pour effacer son histoire thermomécanique.
- Le polymère est refroidi par la suite à la température de l'isotherme qui est inférieure à sa température de fusion (comprise entre 126 et 129°C pour les différents mélanges). Quand la température de l'échantillon atteint la température de l'isotherme, la mesure est lancée.

Le module de conservation (G') et de perte (G'') sont enregistrés en fonction du temps à différentes températures de l'isotherme (105, 110 et 115°C). Leur évolution au cours de la cristallisation du Mater-Bi® pur à différentes températures est représentée sur la figure 5.6 et montre une allure de sigmoïde. Les modules de conservation et de perte augmentent avec le temps et tendent vers un plateau en fin de cristallisation.

Pour la suite de l'étude, nous avons choisi d'utiliser les modules de conservation pour l'étude de la cristallisation. En effet le module de perte présente des valeurs plus dispersées dans la zone du plateau. Ces constatations sont en accord avec celles présentées dans les études de Boutahar (1997) qui a montré que la sensibilité aux changements structuraux est plus importante sur le module de conservation que sur le module de perte.

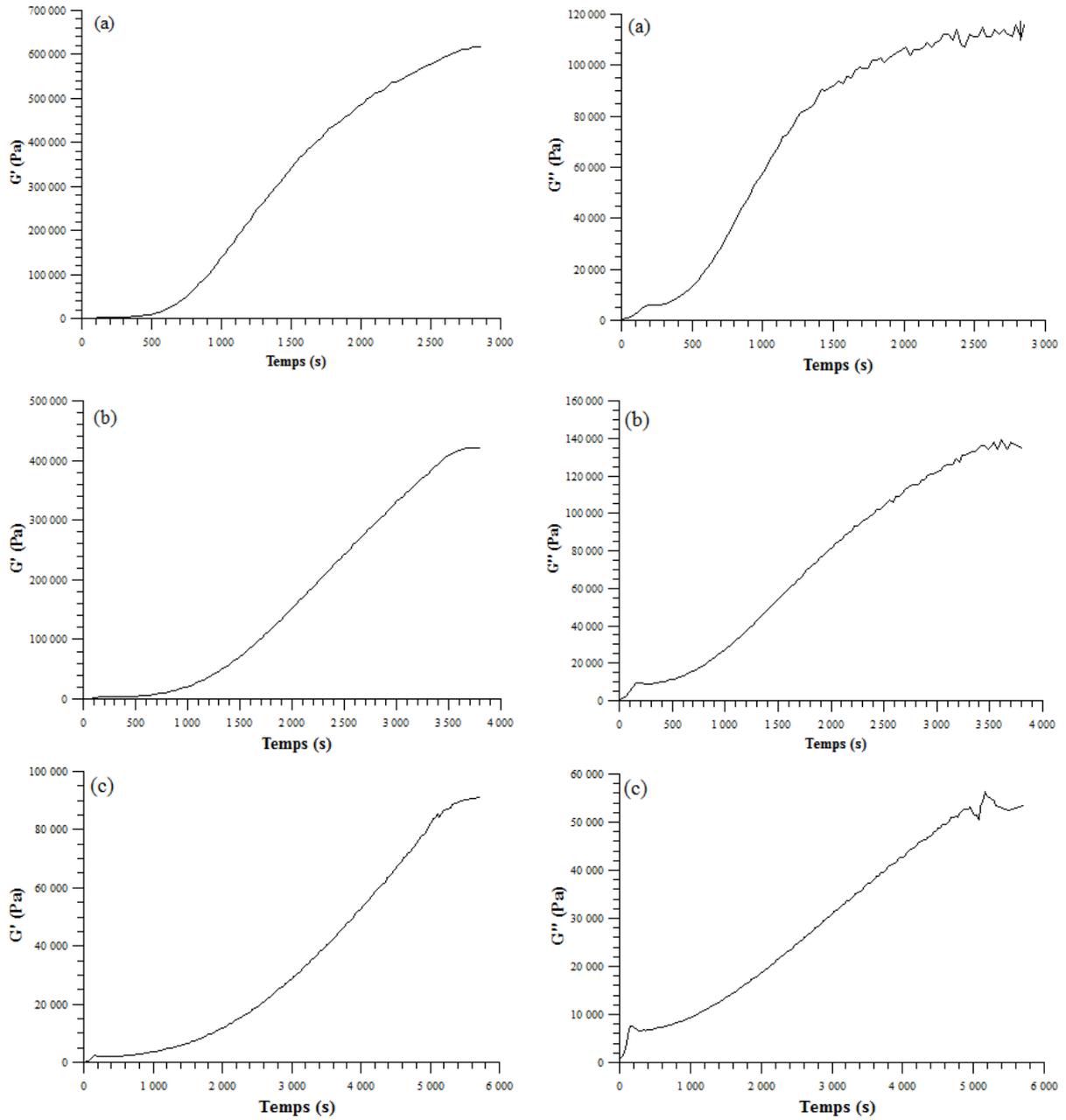


Figure 5.6. Evolution du module de conservation G' et de perte G'' du Mater-Bi pur à différentes températures de l'isotherme (a) 105°C, (b) 110°C et (c) 115°C

A partir des expériences en spectrométrie dynamique, le taux de transformation $\alpha_{RHEO}(t)$ peut être estimé à partir de la variation du module de conservation au cours du temps en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha_{RHEO}(t) = \frac{G'(t) - G'_{i0}}{G'_{\infty} - G'_{i0}} \quad (5.3)$$

Où G'_0 , $G'(t)$ et G'_∞ sont respectivement les modules de conservation au temps $t=0$, au temps t et aux temps longs en fin de cristallisation.

Les figures 5.7 et 5.8 présentent l'augmentation du taux de transformation au cours du temps pour différentes températures de l'isotherme, pour le Mater-Bi pur et les mélanges à différentes compositions avec des fibres d'Alfa traitées à 1%.

Le taux de transformation tiré du module de conservation augmente brusquement après un temps d'induction. Ce temps dépend fortement de la température de l'isotherme et il a tendance à diminuer lorsque la température diminue, manifestant une accélération de la cristallisation du polymère. La diminution de la température et l'augmentation de la teneur en fibres dans le composite rendent les mesures délicates et empêchent le suivi de la cristallisation jusqu'à son terme du fait de la saturation rapide du signal du capteur.

La figure 5.7 permet de mettre en évidence pour la matrice le comportement classique des polymères lors des cristallisations isothermes (105°C, 110°C et 115°C). La diminution de la température de l'isotherme de cristallisation induit une augmentation de la vitesse de cristallisation. Ce comportement s'observe de la même façon pour nos biocomposites à toutes les teneurs en fibres (voir figure 5.8).

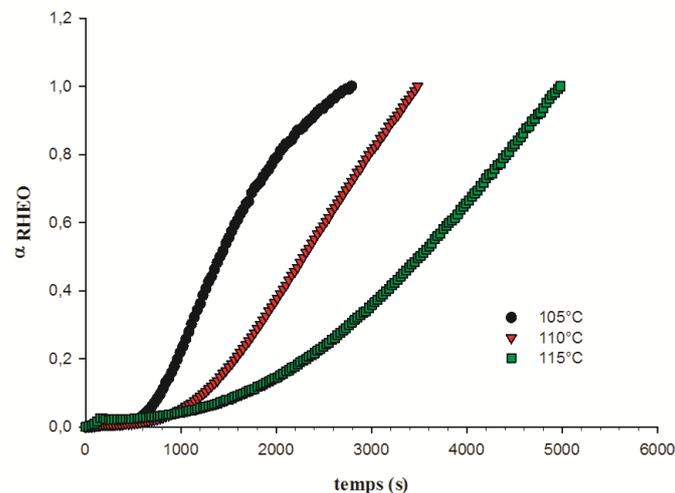


Figure 5.7. Variation du taux de transformation du module de conservation G' en fonction du temps pour le Mater-Bi pur à différentes températures de l'isotherme

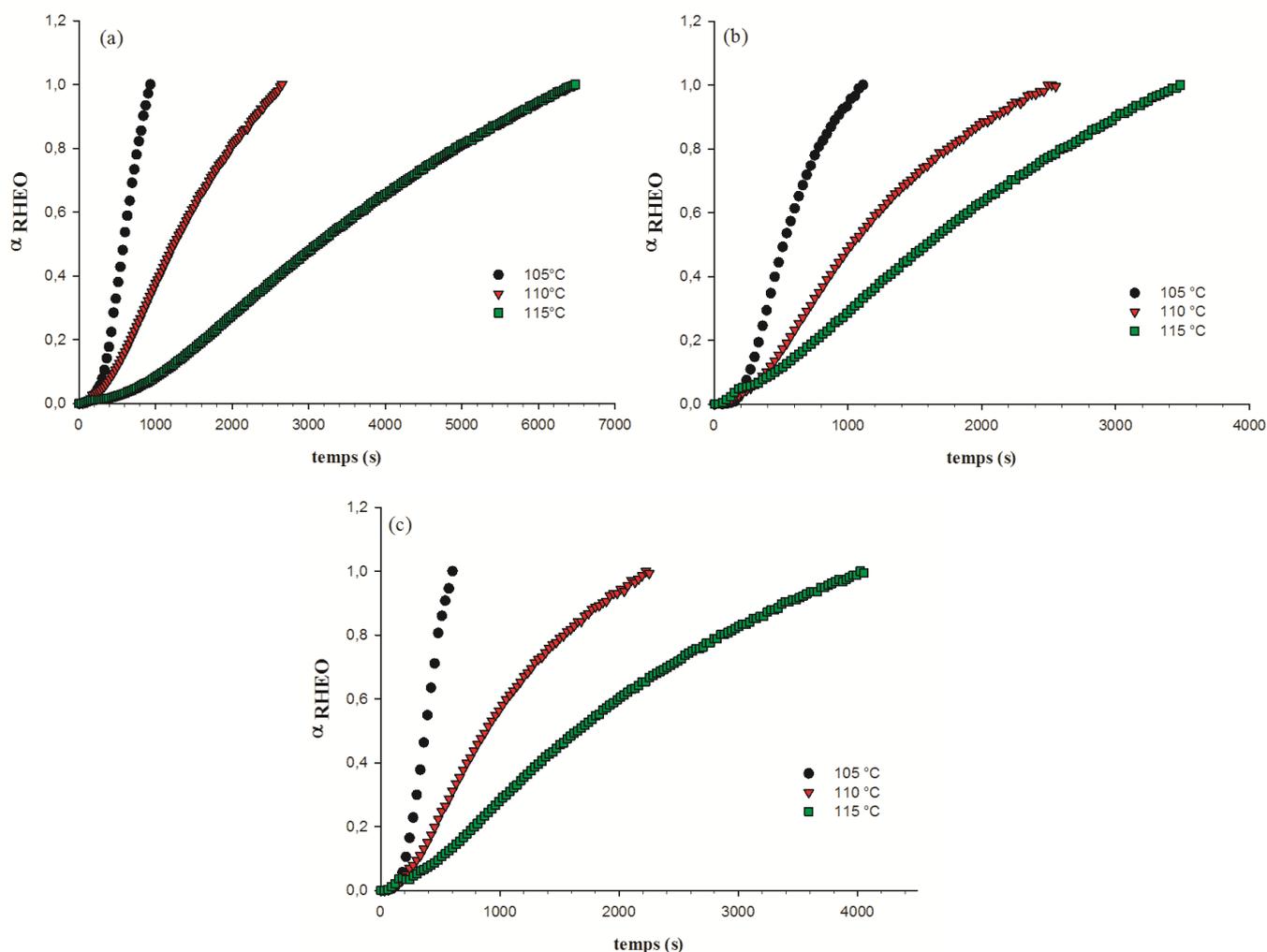


Figure 5.8. Variation du taux de transformation du module de conservation G' en fonction du temps à différentes températures de l'isotherme pour les biocomposites avec des fibres d'Alfa traitées 1% à différents pourcentages: (a) 85/15, (b) 80/20 et (c) 75/25

Les mesures précédentes en isotherme nous permettent aussi de déterminer le pic de cristallisation en utilisant la dérivée par rapport au temps du taux de transformation (voir figure 5.9 et 5.10).

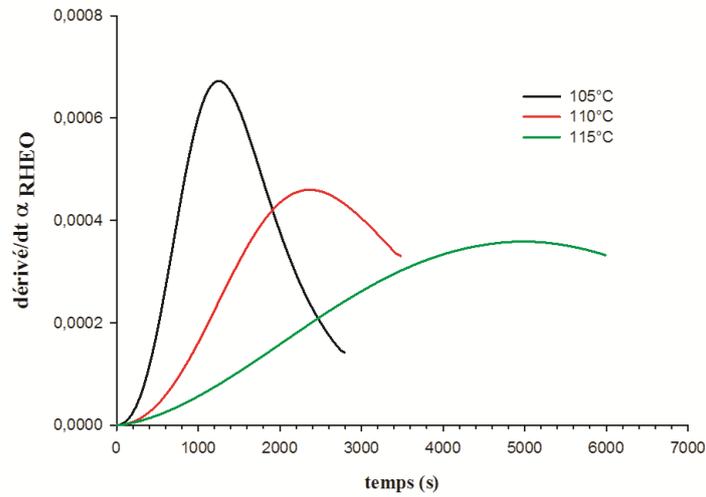


Figure 5.9. Variation du pic de cristallisation en fonction du temps pour le Mater-Bi pur à différentes températures de l'isotherme

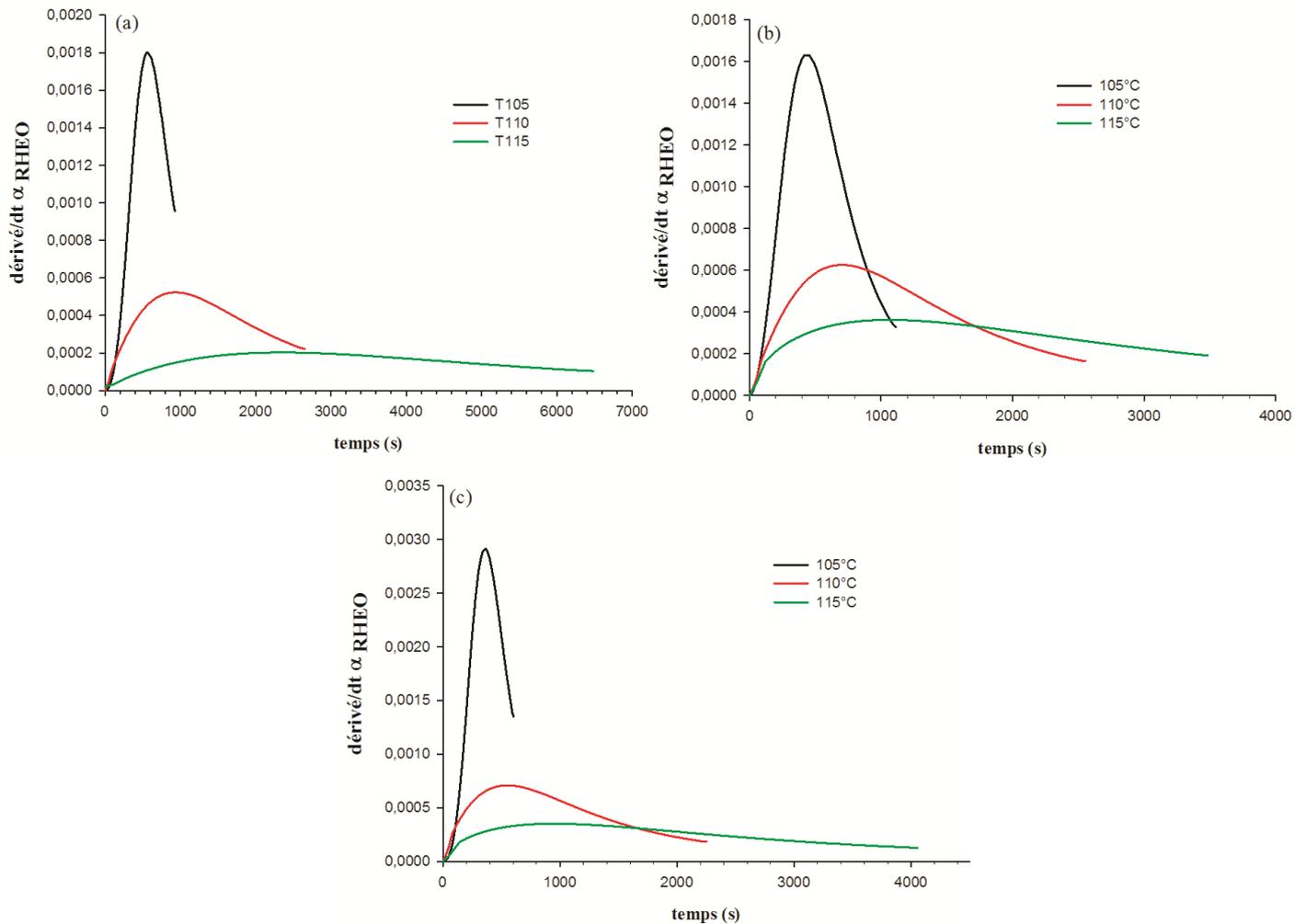


Figure 5.10. Variation du pic de cristallisation en fonction du temps à différentes températures de l'isotherme pour les composites avec des fibres d'Alfa traitées 1% aux différents pourcentages: (a) 85/15, (b) 80/20 et (c) 75/25

On peut alors calculer le temps de demi-cristallisation correspondant à $\alpha_{\text{RHEO}}(t) = 0.5$ (figure 5.11).

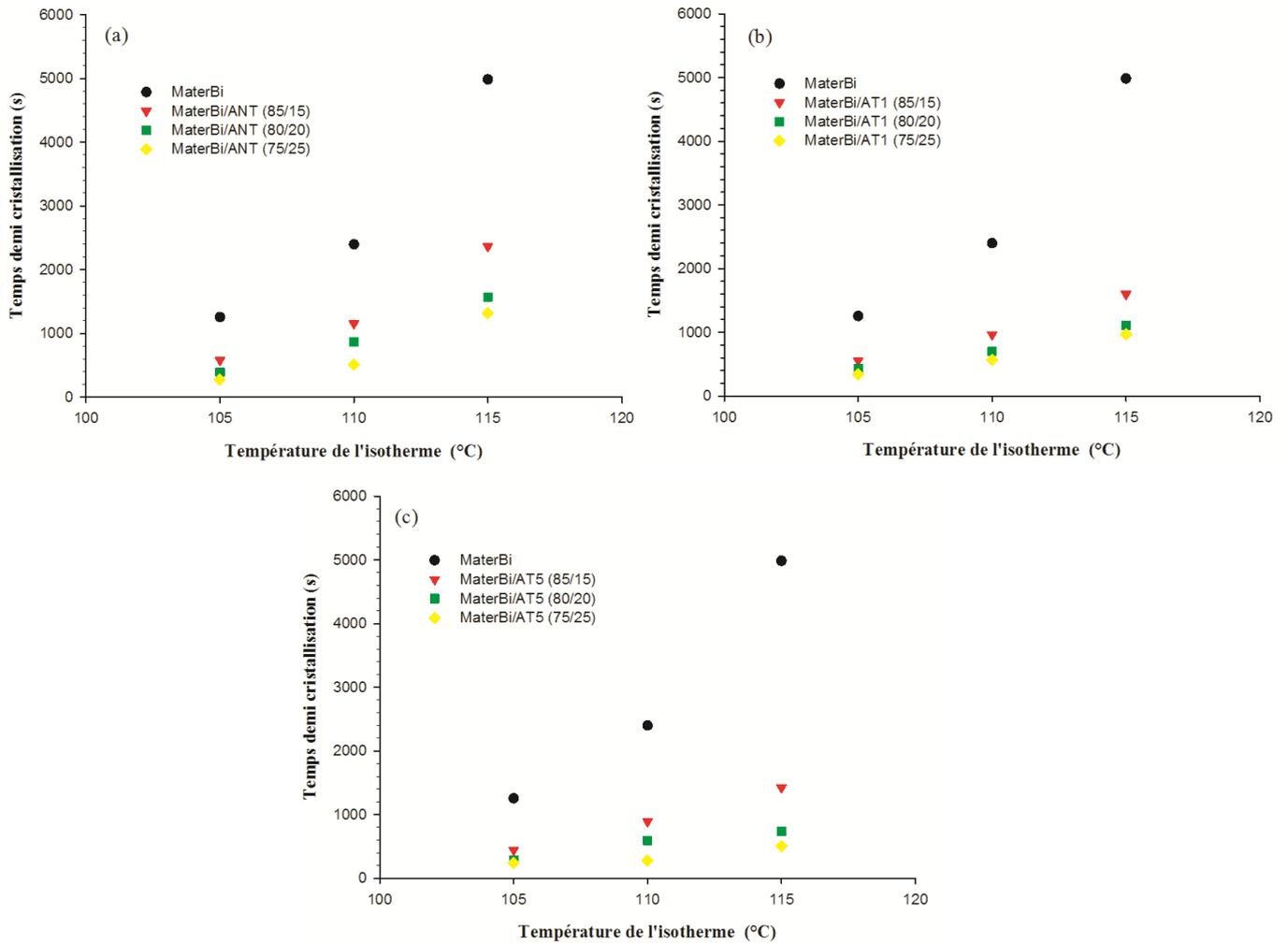


Figure 5.11. Variation du temps de demi cristallisation en fonction de la température de l'isotherme à différentes compositions et avec les trois types de fibres d'Alfa: (a) non traitées, (b) traitées 1% et (c) traitées 5%

Le temps de demi-cristallisation des biocomposites décroît d'une part, avec le taux de fibres contenues dans le mélange et d'autre part, avec la concentration du traitement alcalin (depuis 0 pour les fibres non traitées, à 1 et à 5% de NaOH pour les fibres traitées) confirmant que le traitement alcalin des fibres d'Alfa accroît l'effet nucléant de ces dernières.

II.2.2. En non-isotherme

La cinétique de cristallisation anisotherme du Mater-Bi et des biocomposites a également été étudiée en rhéomètre. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles utilisées avec les essais en isotherme mais après la séquence d'effacement de l'histoire thermomécanique, le polymère est refroidi à une vitesse de 5°C/min.

De la même manière que pour la cristallisation isotherme, on mesure les modules dynamiques en fonction du temps puis on calcule le taux de transformation $\alpha_{\text{RHEO}}(t)$.

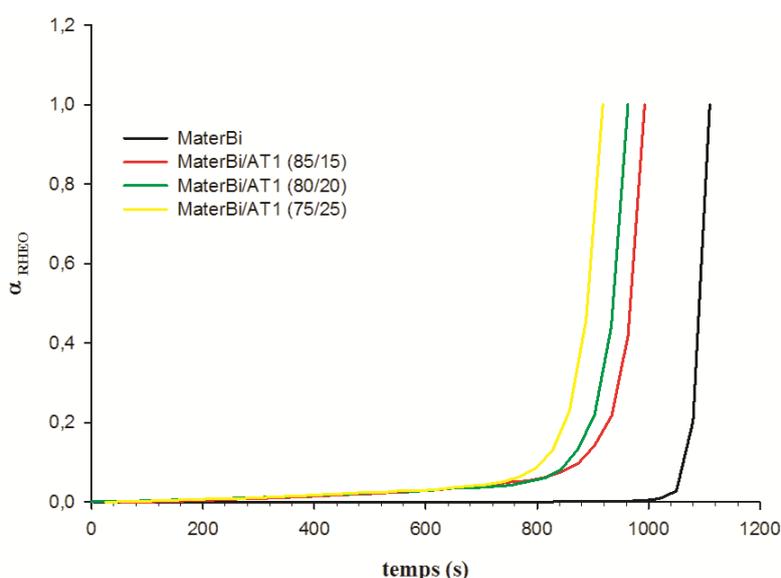


Figure 5.12. Variation du taux de transformation du module de conservation G' en fonction du temps en anisotherme pour le Mater-Bi pur et les biocomposites avec des fibres d'Alfa traitées 1%

La figure 5.12 représente l'évolution du taux de transformation du module de conservation α_{RHEO} en fonction du temps en cours d'une cristallisation anisotherme du Mater-Bi pur et des mélanges à différentes compositions avec des fibres d'Alfa traitées 1%.

Comme en cristallisation anisotherme en DSC, on constate clairement l'effet de l'ajout des fibres d'Alfa sur l'accélération de la cristallisation.

II.3. Superposition DSC - spectrométrie mécanique

La cinétique de cristallisation anisotherme du Mater-Bi® et de ces biocomposites a été étudiée par l'intermédiaire de deux techniques différentes : la calorimétrie et la spectrométrie mécanique dynamique. Dans cette section, nous allons essayer de comparer les résultats issus des mesures expérimentales de ces deux techniques afin d'établir une relation entre ces deux

résultats. Cette relation permettrait ainsi de déterminer une cinétique en conditions isothermes, pour lesquelles la mesure DSC n'est pas possible.

La comparaison entre le taux de transformation en anisotherme issu de la DSC à celui calculé à partir des mesures rhéologiques, montre une similitude des allures des courbes et conduit en effet à postuler l'existence d'une relation entre les deux valeurs. La figure 5.13 présente diverses relations affines entre α_{DSC} et α_{RHEO} dans le cas de la matrice pure, la meilleure corrélation étant obtenue avec un coefficient de 0,15.

Sur la figure 5.14 on a représenté, par exemple, la relation entre α_{DSC} et α_{RHEO} , dans le cas des biocomposites chargés avec des fibres d'Alfa traitées 5% à différentes compositions. La meilleure corrélation est obtenue pour des valeurs de 0,12 à 0,17. La valeur moyenne de 0,15 permet donc de représenter la correspondance entre les taux de cristallinité relative issue de la DSC et de la rhéologie par l'équation (5.4).

$$\alpha_{DSC} \approx 0,15 \times \alpha_{RHEO} \quad (5.4)$$

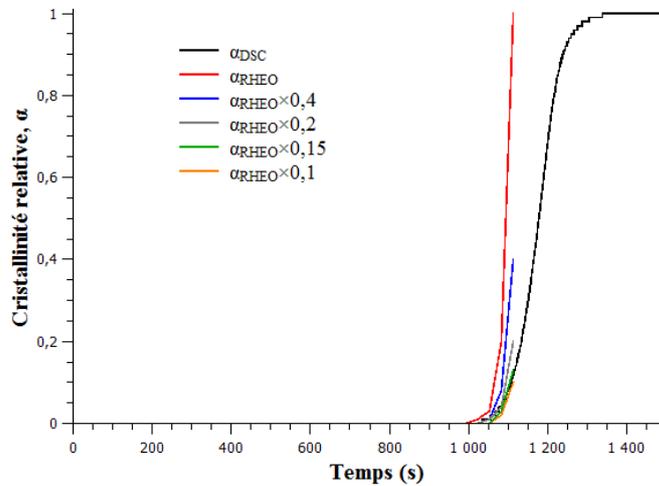


Figure 5.13. Relation entre la cristallinité relative déterminée par DSC (α_{DSC}) et celle déterminée par rhéologie (α_{RHEO}) lors de la cristallisation anisotherme du Mater-Bi®

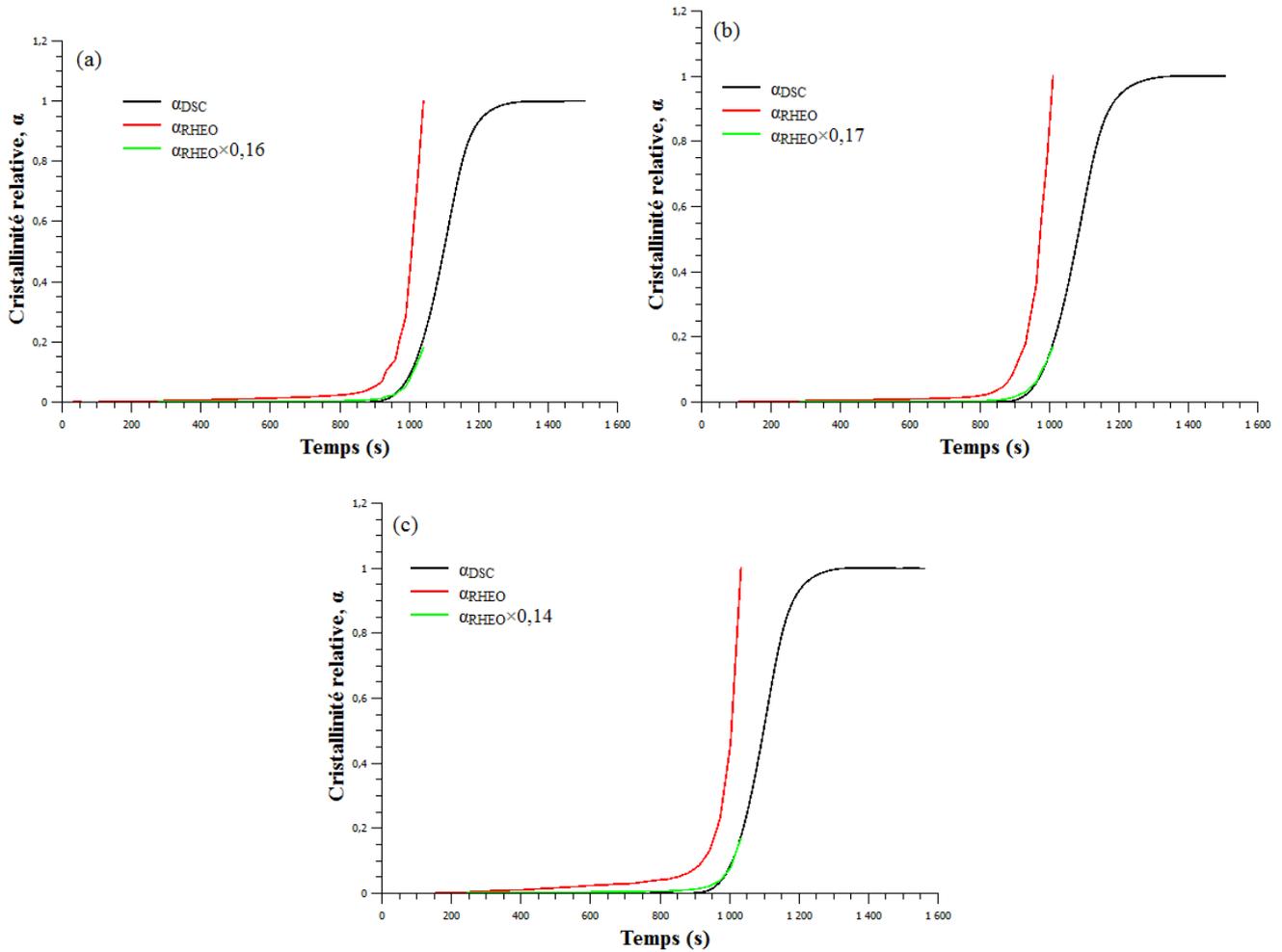


Figure 5.14. Relation entre la cristallinité relative déterminée par DSC (α_{DSC}) et celle déterminée par rhéologie (α_{RHEO}) lors de la cristallisation isotherme des biocomposites avec des fibres d'Alfa traitées 5% et à différentes compositions: (a) 85/15, (b) 80/20 et (c) 75/25

Néanmoins cette correspondance montre que la sensibilité des mesures rhéologiques présente aussi des inconvénients puisque le signal est rapidement saturé et que la mesure est limitée à des taux de transformation proche de 20 %. Au-delà il y a divergence du signal rhéologique et la méthode n'est plus sensible à une évolution du taux de cristallinité.

II.4. Détermination des constantes d'Avrami en isotherme

Les études expérimentales de cristallisation isotherme ont fréquemment recours à la relation classique d'Avrami suivante :

$$\ln[-\ln[1 - \alpha(t)]] = \ln K + n \ln(t - t_0) \quad (5.5)$$

Cette relation a été appliquée aux mesures de modules en isotherme. Ainsi, lorsqu'on trace $\ln[-\ln(1-\alpha_{RHEO}(t))]$ en fonction de $\ln(t-t_0)$ pour chaque cristallisation isotherme, des courbes

parallèles sont obtenues. La figure 5.15 montre en exemple les courbes obtenues dans le cas du Mater-Bi pur. Ces courbes sont interpolées par des droites dont la pente représente l'exposant d'Avrami n et l'ordonnée à l'origine représente $\ln(K)$ avec K est la constante d'Avrami (ou constante de cinétique à température constante). L'équation d'Avrami convient à décrire la cristallisation isotherme du Mater-Bi pur et des biocomposites MaterBi/fibres d'Alfa. Le récapitulatif des coefficients est donné dans le tableau 5.1.

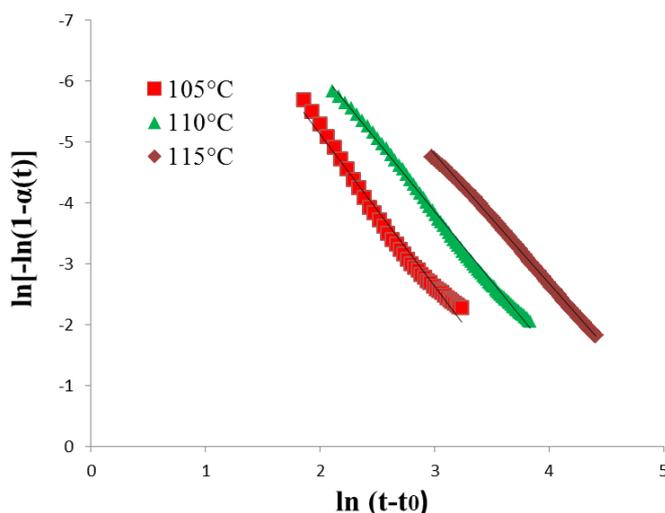


Figure 5.15. Détermination des paramètres d'Avrami (n et k) pour les cristallisations isothermes du Mater-Bi® pur

La valeur de l'exposant d'Avrami n fournit des informations qualitatives sur la nature de nucléation et la croissance des cristallites [Ge *et al.* 2009]. Dans le cas étudié n varie entre 1,9 et 2,3. Une valeur de n de l'ordre de 2 implique une structure mono ou bidimensionnelle selon que la germination est hétérogène ou homogène respectivement. Tous les exposants d'Avrami des différents biocomposites sont proches et compris entre 1,8 et 2,5. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature. Ainsi Herrera *et al.*, (2002) rapportent des valeurs de n comprises entre 1,9 et 2,2 dans le cas du PBAT qui est le polymère de base de la matrice de cette étude.

Les valeurs de K , liées à la vitesse de nucléation et de croissance des germes, sont extrêmement sensibles à la température de cristallisation isotherme. K diminue avec l'augmentation de la température de cristallisation pour tous les biocomposites de MaterBi/fibres d'Alfa (tableau 5.1), indiquant la diminution de la vitesse de cristallisation. En outre, l'introduction des fibres d'Alfa traitées ou non augmente significativement les valeurs

de K, confirmant que ces fibres agissent comme un agent de nucléation qui accélère la vitesse de cristallisation.

Les valeurs de K augmentent dans les biocomposites avec la concentration du traitement alcalin des fibres. Le traitement chimique des fibres accélère donc la cristallisation du Mater-Bi dans les biocomposites est en accord avec les résultats précédents.

Tableau 5.1. Les paramètres cinétiques d'Avrami pour la cristallisation isotherme du Mater-Bi et de ces biocomposites issus des résultats de la rhéologie

Composition	T _c (°C)	t _{1/2} exp(min)	n	n moyenne	K (min ⁻ⁿ)
MaterBi	105	20,92	2,49	2,31	4,07E-05
	110	39,97	2,30		2,14E-05
	115	83,05	2,13		1,40E-05
MaterBi/ ANT (85/15)	105	9,66	2,27	2,05	1,18E-03
	110	19,23	2,05		2,20E-04
	115	39,42	1,82		6,25E-05
MaterBi/ANT (80/20)	105	6,57	2,29	2,12	3,15E-03
	110	14,42	2,19		3,90E-04
	115	26,12	1,87		1,95E-04
MaterBi/ANT (75/25)	105	4,55	2,37	2,11	7,30E-03
	110	8,55	2,10		1,85E-03
	115	21,93	1,86		2,67E-04
MaterBi/AT1 (85/15)	105	9,28	2,23	2,02	5,21E-04
	110	6,07	2,01		1,41E-04
	115	26,63	1,82		5,66E-05
MaterBi/AT1 (80/20)	105	7,22	1,84	1,85	1,78E-03
	110	11,63	1,88		4,71E-04
	115	18,47	1,84		1,41E-04
MaterBi/AT1 (75/25)	105	5,67	1,93	1,88	3,31E-03
	110	9,48	1,82		7,77E-04
	115	16,17	1,88		1,46E-04
MaterBi/AT5 (85/15)	105	7,38	2,05	1,91	1,50E-03
	110	14,84	1,87		3,94E-04
	115	23,73	1,80		1,79E-04
MaterBi/AT5 (80/20)	105	4,80	2,00	1,88	8,15E-03
	110	9,89	1,82		1,42E-03
	115	12,29	1,83		2,95E-04
MaterBi/AT5 (75/25)	105	4,05	1,92	1,96	1,67E-02
	110	4,64	2,08		5,86E-03
	115	8,40	1,87		1,05E-03

Conclusion

Cette dernière partie de la thèse porte sur l'étude de la cinétique de cristallisation des différents biocomposites.

Dans un premier temps, l'effet nucléant des fibres d'Alfa sur la matrice a été vérifié en effectuant une série d'essais de cristallisation non-isotherme à différentes vitesses de refroidissement (5, 10, 20, 50 et 100 °C/min) en DSC. Ces expériences ont prouvé que le Mater-Bi seul et les mélanges avec les fibres présentent un comportement classique vis-à-vis de la vitesse de refroidissement. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la température de début de cristallisation et celle de cristallisation diminuent pour tous les mélanges. Par contre, elles augmentent en fonction de la teneur en fibres en passant de 0 à 25% pour toutes les vitesses de refroidissement. Ceci confirme l'effet nucléant des fibres d'Alfa traitées ou non traitées.

Dans un deuxième temps, l'étude de la cinétique de cristallisation en anisotherme a été réalisée en utilisant les courbes de la variation du taux de transformation (cristallinité relative) du Mater-Bi et de ses biocomposites. Ces dernières ont mis en évidence le rôle important de la vitesse de refroidissement dans le processus de cristallisation ainsi que l'effet nucléant des fibres qui persiste pour les différentes vitesses de refroidissement. Mais en isotherme, les essais en DSC n'ont pas permis de détecter le pic de cristallisation de la matrice pure et de ses biocomposites en raison de la nature du Mater-Bi qui, généralement présente une cristallisation trop rapide. Ceci nous a orienté vers l'utilisation d'une autre méthode de suivi de la cristallisation par spectrométrie mécanique dynamique, les modules étant très sensibles aux variations de structure.

Dans un troisième temps, les essais de cristallisation isotherme en rhéomètre ont permis d'exploiter le pic de cristallisation et de déterminer le temps de demi-cristallisation des divers échantillons. Ce temps décroît d'une part, avec le taux de fibres contenues dans le mélange et d'autre part, avec la concentration du traitement alcalin (depuis 0 pour les fibres non traitées, à 1 et à 5% de NaOH pour les fibres traitées) confirmant que le traitement alcalin des fibres d'Alfa accroît l'effet nucléant de ces derniers .

Les essais cinétiques de cristallisation anisotherme des biocomposites ont également été réalisés par spectrométrie mécanique dynamique. Ces derniers ont été comparés avec les résultats issus de la calorimétrie afin d'établir une relation entre les résultats expérimentaux de

ces deux techniques. Une valeur moyenne de 0,15 a été retenue pour représenter la correspondance entre les taux de cristallinité relative issue de la DSC et celui issu de la rhéologie. Cette relation permet ainsi de déterminer une cinétique en conditions isothermes, pour lesquelles la mesure DSC n'était pas possible.

Dans un dernier temps, les constantes de la cinétique de cristallisation isotherme des biocomposites ont été calculées à partir de l'approche d'Avrami. Les exposants d'Avrami des divers échantillons ont montré une structure cristalline mono ou bidimensionnelle selon que la germination est hétérogène ou homogène respectivement. Ainsi l'examen des valeurs de K confirme d'une part que les fibres d'Alfa agissent comme un agent de nucléation pour la matrice Mater-Bi et d'autre part, que le traitement alcalin des fibres accélère la cristallisation dans les biocomposites.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveaux matériaux originaires des ressources naturelles végétales. Elle vise à l'exploitation des fibres naturelles extraites de la plante d'Alfa en combinaison avec une matrice biopolymère thermoplastique de type Mater-Bi® afin d'élaborer des matériaux composites biodégradables. Nous avons ainsi visé deux types de composites polymères : les composites polymères à fibres courtes traitées ou non traitées. Nous avons traité les tiges d'Alfa par voie alcaline en utilisant deux concentrations différentes 1 et 5% (m/v). En vue d'aboutir aux fibres courtes, les tiges, traitées ou non traitées, sont finement fractionnées dans un broyeur à couteaux obtenant ainsi trois types de fibres courtes d'Alfa.

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées ont permis de visualiser les effets du traitement chimique sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et morphologiques des fibres. Les micrographies MEB ont révélé une augmentation de la rugosité des fibres traitées par rapport à celles non traitées par l'élimination des constituants non cellulosiques. Ceci est confirmé par les mesures de teneur en cellulose, hémicellulose et lignine. L'étude au microscope optique a montré que les fibres ont un facteur de forme d'environ 20 et qu'elles peuvent donc servir de renfort dans un composite à matrice thermoplastique. Une augmentation du degré de cristallinité des fibres après traitement alcalin sans changement d'état polymorphique a été mise en évidence par la diffraction des rayons X. Les traitements chimiques provoquent aussi une augmentation de la température de début de dégradation et par conséquent une amélioration de la stabilité thermique des fibres d'Alfa. La température de mise en œuvre des composites à base des fibres d'Alfa ne doit donc pas excéder 210°C pour les fibres d'Alfa non traitées et 245°C pour les fibres traitées.

La matrice polymère utilisée (Mater-Bi® NF803) est un mélange non miscible de 70% de polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) et de 20% d'amidon ainsi que d'additifs.

La seconde partie du travail consiste à élaborer les matériaux biocomposites avec les fibres décrites précédemment. Les matériaux composites sont préparés avec des techniques de mise en œuvre généralement utilisées dans l'industrie plastique (l'extrusion biveuse et l'injection) en faisant varier le pourcentage des fibres de 0 à 25%.

Les clichés MEB ont montré une bonne adhésion entre la matrice Mater-Bi® et les fibres d'Alfa traitées ou non traitées avec une cohésion à l'interface fibres/matrice améliorée par le traitement alcalin en générant des sites d'interactions avec le polyester.

L'incorporation de fibres courtes d'Alfa à caractère renforçant, conduit à une perte du comportement ductile mais induit un gain très important de la rigidité et de la résistance mécanique. Le module d'élasticité et la résistance mécanique croissent avec le taux de fibres et la concentration du traitement alcalin. Ces résultats sont corroborés par les essais chocs.

L'amélioration de la stabilité thermique des biocomposites à base des fibres d'Alfa traitées par rapport à celle des matériaux avec des fibres non traitées a été démontrée par l'analyse thermogravimétrique aussi par la caractérisation rhéologique en spectrométrie dynamique. La bonne interaction entre matrice et fibres traitées favorise aussi la nucléation et la cristallisation du Mater-Bi® au contact des fibres. Un fort effet nucléant est d'ailleurs toujours observée avec les fibres d'Alfa dans la matrice Mater-Bi, il se traduit par l'augmentation significative de la température de cristallisation des biocomposites ce qui est un avantage du point de vue procédé de transformation par injection ou extrusion.

La dernière partie de la thèse a donc porté sur la cinétique de cristallisation des différents biocomposites. Dans un premier temps, l'effet nucléant des fibres d'Alfa sur la matrice a été vérifié en effectuant une série d'essais de cristallisation non-isotherme à différentes vitesses de refroidissement en DSC. Le Mater-Bi seul et les mélanges avec les fibres présentent un comportement classique vis-à-vis de la vitesse de refroidissement ; par contre, la température de début de cristallisation et celle de cristallisation augmentent en fonction de la teneur en fibres pour toutes les vitesses de refroidissement confirmant l'effet nucléant des fibres d'Alfa. La cinétique de cristallisation anisotherme a été étudiée par les courbes de variation du taux de transformation (cristallinité relative). Le rôle important de la vitesse de refroidissement dans le processus de cristallisation a été mis en évidence ; ainsi, l'effet nucléant des fibres persiste pour les différentes vitesses de refroidissement. En isotherme, il n'est pas possible de détecter le pic de cristallisation par DSC mais le suivi de la cristallisation peut être fait par spectrométrie mécanique dynamique ; les modules étant très sensibles aux variations de structure.

Des essais de cristallisation isotherme en rhéomètre ont permis de déterminer le temps de demi-cristallisation des divers échantillons. Ce temps décroît avec le taux de fibres et avec la concentration du traitement alcalin.

La cinétique de cristallisation anisotherme des biocomposites a également été suivie par rhéologie. Par comparaison avec les résultats issus de la calorimétrie, on a pu établir une

relation entre les résultats expérimentaux des deux techniques. Cette relation rend possible la détermination d'une cinétique en conditions isothermes, pour lesquelles la mesure DSC n'est pas possible.

Les constantes cinétiques de cristallisation isotherme des biocomposites ont été calculées en utilisant l'approche d'Avrami montrent une structure cristalline mono ou bidimensionnelle selon que la germination est hétérogène ou homogène respectivement et confirment l'effet nucléant des fibres d'Alfa.

L'ensemble de ce travail a mis en évidence les effets bénéfiques du traitement des fibres d'Alfa pour en améliorer la stabilité et la dispersibilité dans des matrices peu polaires. La dispersibilité permet d'éviter l'agglomération des fibres et d'obtenir un réseau percolant de fibres à des taux de l'ordre de 20% massique d'Alfa. Ce réseau a un impact majeur sur les propriétés mécaniques du composites à l'état solide, en augmentant fortement la rigidité et en diminuant la ductilité. On peut par contre prévoir une isotropie des propriétés. Au-delà de 20%, une réagglomération est probable. Ainsi des taux maximaux de traitement et d'incorporation semblent déterminés, il serait toutefois nécessaire de vérifier par quelques expériences complémentaires s'il n'est pas possible de travailler plus près du seuil de percolation des fibres pour conserver aussi la ductilité. Ce taux théorique est proche de 4% pour des facteurs de forme de 20 tels que ceux obtenus sur les fibres du présent travail.

Enfin, il conviendrait d'analyser plus finement les conséquences du procédé sur l'état d'orientation des fibres dans le matériau en particulier lors de l'injection ou de l'extrusion en filière. Cet effet peut être favorable pour des composites uniaxiaux mais l'isotropie a aussi ses avantages et une forte orientation dans l'outillage peut détruire le réseau des fibres ou rendre la percolation plus difficile.

Une étude similaire pourrait être réalisée à partir de fibres extraites de la plante d'Alfa avec d'autres types de matrices biopolymères comme le PBAT, PCL ou le PLA. Etudier la cinétique de cristallisation de ces matériaux par calorimétrie et rhéologie permettrait de généraliser la relation entre ces deux techniques qui seraient alors complémentaires. L'analyse théorique permettrait enfin de comprendre la relation proposée. D'autres méthodes de suivi de cristallisation comme la microscopie optique à lumière polarisée ou la rhéo-Optique, voire la diffraction X in situ dans le rhéomètre sont par ailleurs aujourd'hui envisageables.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

- Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Dufresne A. « Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading », *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, p. 1627–1639.
- Agrawal R, Saxena N.S., Sharma K.B., Thomas S., Sreekala M.S. « Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 277, 2000, p. 77-82.
- Albano C., Gonzalez J., Ichazo M., Kaiser D. « Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 66, 1999, p. 179-190.
- Ali R., Iannace S., Nicolais L. « Effect of processing conditions on mechanical and viscoelastic properties of biocomposites », *Journal of applied polymer science*, vol. 88, 2003, p. 1637–1642.
- Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. « Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, 2012, p. 1898-1914.
- Alvarez V. A., Vazquez A. « Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites », *Composites Part A*, vol. 37, 2006, p. 1672–1680.
- Arrakhiz FZ, El Achaby M, Kakou AC, Vaudreuil S, Benmoussa K, Bouhfid R., Fassi-Fehri O, Qaiss A. « Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments », *Materials and Design*, vol.37, 2012, p. 379–383.
- Avérous L, Le Digabel F. « Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers », *Carbohydrate Polymers*, vol. 66, 2006, p. 480–493.
- Avérous L. « Biocomposites Based on Biodegradable Thermoplastic Polyester and Lignocellulose Fibers », *In book : Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, 2011, p. 453-478 (DOI: 10.1007/978-3-642-17370-7_17).
- Avérous L. « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch », *Journal of macromolecular science Part C*, Vol. 44, 2004, p. 231-274.
- Avérous L. « Cellulose-based biocomposites: comparison of different multiphasic systems », *Composite Interfaces*, Vol. 14, 2007, p. 787-805.
- Avérous L. « Les polymères biodégradables et biosourcés : Des matériaux pour un futur durable », *L'actualité chimique*, 2013, p. 83-90.
- Avérous L., Fringant C. « Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems », *Polymer Engineering Science*, Vol. 41, 2001, p. 727-734.

B

- Baiardo M., Zini E., Scandola M. « Flax fibre-polyester composites », *Composites : Part A*, vol. 35, 2004, p.703-710.
- Baley C. « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », *Techniques de l'ingénieur*, Matériaux fonctionnels, N 2 220 – 1, 2005.

- Baley C., Bodros E. « Biocomposites à matrices PLLA renforcés par des mats de lin », *Revue des composites et des matériaux avancés*, vol. 16, 2006, p. 129-139.
- Belhassen R., Boufi S., Vilaseca F., Lopez J. P., Méndez J. A., Franco E., Pèlach M. A., Mutjé P. « Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 20, 2008, p. 1068–1075.
- Ben Brahim S., Ben Cheikh R., « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite », *Composites Science and Technology*, vol.67, 2007, p. 140-147.
- Bessadok A., Roudesli S., Marais S., Follain N., Lebrun L. « Alfa fibres for unsaturated polyester composites reinforcement: Effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, 2009, p. 184–195.
- Bessadok A., Marais S., Roudesli S., Lixona C., Métayera M. « Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, 2008, p. 29–45.
- Bismarck A., Mishra S., Lampke T. « Plant Fibres as Reinforcement for Green Composites, Natural fibres », *Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press Boca Raton (FL), 2005.
- Bledzki A. K., Gassan J. « Composites reinforced with cellulose based fibres », *Progress in Polymer Science*, vol. 24, 1999, p. 221-274.
- Bledzki A. K., Jaszkiwicz A. « Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with naturel fibres – A comparative study to PP », *Composites science and technology*, vol.70, 2010, p. 1687–1696.
- Bourban Ch., Karamuk E., de Fondaumière M. J., Ruffieux K., Mayer J., Wintermantel E. « Processing and characterisation of a new biodegradable composite made of PHB/V matrix and regenerated cellulosic fibres », *Journal of Environmental Polymer Degradation*, vol. 5, 1997, p. 159-166.
- Boutahar K., Comportement rhéologique de Polyoléfines au cours d'une cristallisation isotherme à partir de l'état fondu – Relation entre la fraction transformée et les modules dynamiques, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 1997.
- Brahmia N., Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

C

- Cerruti P., Santagata G., Gomez d'Ayala G., Ambrogi V., Carfagna C., Malinconico M., Persico P. «Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, 2011, p. 839-846
- Chemical engineering news « Calling All Chemists », vol. 86, issue 33, 2008, p. 59-68.
- Chen C., Chueh J., Tseng H., Huang H., Lee S. « Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends », *Biomaterials*, vol. 24, 2003, p. 1167-1173.
- Chivrac F., Pollet E., Avérous L. « Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nano-biocomposites », *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 45, 2007, p. 1503–1510.
- Chowdhury M. N. K., Beg M. D. H., Khan M. R., Mina M. F.« Modification of oil palm empty fruit bunch fibers by nanoparticle impregnation and alkali treatment », *Cellulose*, vol. 20, 2013, p. 1477–1490.

D

Dallel M., 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 - Mulhouse, 2012.

Dalour Hossen Beg M., The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites, Thèse de doctorat, Université de Waikato Hamilton New Zealand, 2007.

Di Franco C. R., Cyrus V. P., Busalmen J. P., Ruseckaite R. A., Vázquez A. « Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, 2004, p. 95-103.

Dufresne A., Dupeyre D., Paillet D. « Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, 2003, p. 1302-1315.

Dufresne A. « Les nanotechnologies dans l'industrie papetière », *Techniques de l'ingénieur, Nanomatériaux : élaboration, propriétés et applications*, NM 3 500, 2012.

E

Eichhorn, S. J., & Young, R. J. « Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets », *Composites Science and Technology*, vol. 64, 2004, p. 767-772.

F

Fang Q., Hanna M.A. « Preparation and characterisation of biodegradable copolyester-starch based foams », *Bioresource Technology*, vol. 78, 2001, p. 115-122.

Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M. « Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 », *Progress in Polymer Science*, vol. 37, 2012, p. 1552-1596.

Fiore V., Scalici T., Valenza A. « Characterization of a new natural fiber from *Arundodonax L.* as potential reinforcement of polymer composites », *Carbohydrate Polymers*, vol. 106, 2014, p. 77–83.

Focher B., Palma M.T., Canetti M., Torri G., Cosentino C., Gastaldi G. « Structural differences between non wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry », *Industrial Crops and Products*, vol. 13, 2001, p. 193–208.

French A. D. « Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs », *Cellulose*, vol. 21, 2014, p. 885–896.

French A. D., Santiago Cintrón M. « Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity index », *Cellulose*, vol. 20, 2013, p. 583–588.

Fujimaki T. « Processability and properties of aliphatic polyesters, "Bionolle", synthesized by polycondensation reaction », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, 1998, p. 209-214.

G

Gaudin S., Commereuc S., Verney V., Guyonnet R., Govin A. « Durabilité de composites bois-polymères biodégradables », *Matériaux et Techniques*, vol. 95, 2007, p. 143 – 148.

Ge C. H., Ding P., Shi L. Y., Fu J. F. « Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)/barite nanocomposites », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 47, 2009, p. 665–668.

Groupe Français d'études et d'applications des polymères (GFP) « *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire Polymères naturels: Structure, Modifications, Applications* », vol. 13, Première édition 2000.

Gu S.Y., Zhang K., Ren J., Zhan H. « Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends », *Carbohydrate Polymers*, vol. 74, 2008, p. 79–85.

Gupta P. K., Uniyala V., Naithanib S. « Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive », *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, 2013, p. 843–849.

H

Hamzaa S., Saada H., Charrier B., Ayeda N., Charrier-El Bouhtoury F. « Physico-chemical characterization of Tunisian plant fibers and its utilization as reinforcement for plaster based composites », *Industrial Crops and Products*, vol. 49, 2013, p. 357–365.

Haseena, A. P., Unnikrishnan, G., Kalaprasad, G. « Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites », *Composite Interfaces*, vol. 14, 2007, p.763–786.

Herrera R., Franco L., Rodriguez-Galan A., Puiggali J. « Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)s », *Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, 2002, p. 4141-4157.

Hil C.A.S., Abdul Khalil H.P.S., Hale M.D. « A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres », *Industrial Crops and Products*, vol. 8, 1998, p. 53–63.

Huang Y., Liu H., He P., Yuan L., Xiong H., Xu Y., Yu Y. « Nonisothermal crystallization kinetics of modified bamboo fiber/PCL composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, 2010, p. 2119–2125.

I

Iannace S., Ali R., Nicolais L. « Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, 2001, p. 1084–1091.

Islam M.S., Pickering K.L., Foreman N.J. « Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites », *Composites: Part A*, vol. 41, 2010, p. 596–603.

J

Jana S.C., Prieto A. « Natural fiber composites of high temperature thermoplastic polymers: Effects of coupling agents », *Journal of Applied Science*, vol. 86, 2002, p. 2168-2173.

Jayaraman K. « Manufacturing sisal polypropylene composites with minimum fiber degradation », *Composites Science and Technology*, vol. 63, 2003, p. 367-374.

Jayaramudu J, Maity JA, Sadiku ER, Guduri BR, VaradaRajulu A, Ramana CHVV, Li R (2011) « Structure and properties of new natural cellulose fabrics from *Cordia dichotoma* », *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, 2011, p. 1623–1629.

Jayaramudu J., Guduri B.R., VaradaRajulu A. « Characterization of new natural cellulosic fabric *Grewia tilifolia* », *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, 2010, p. 847-851.

Joffe R., Andersons J., Wallström L. « Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibers with different surface treatments », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, 2003, p. 603-612.

Joseph K., Thomas S., Pavithran C. « Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites », *Polymer*, Vol. 37, 1996, p. 5139-5149.

K

- Kabir M. M., Wang H., Lau K. T., Cardona F. « Effects of chemical treatments on hemp fibre structure », *Applied Surface Science*, vol. 276, 2013, p. 13–23.
- Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. « Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review », *Polymer Engineering and Science*, vol. 49, 2009, 1253-1272.
- Kargarzadeh H., Ahmad I., AbdullahI., Dufresne A., ZainudinS. Y., SheltamiR. M. « Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenafbast fibers », *Cellulose*, vol. 19, 2012, p. 855–866.
- Karmarkar A., Chauhan S.S., J.M. Modak J. M., Chanda M. « Mechanical properties of wood–fibre reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, 2007, p. 227–233.
- Keller A. « Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibres composites », *Composites Science and Technology*, vol. 63, 2003, p. 1307-1316.
- Kompella M. K., Lambros J. « Micromechanical characterization of cellulose fibres », *Polymer Testing*, vol. 21, 2002, p. 523-530.
- Kwon H. J., Sunthornvarabhas J., Park J. W., Lee J. H., Kim H. J., Piyachomkwan K., Sriroth K., Cho D.« Tensile properties of Kenaf Fiber and Corn Husk Flour Reinforced Poly(lactic acid) Hybrid Bio-Composites: Role of Aspect Ratio of Natural Fibers », *Composites Part B*, vol. 56, 2014, p. 232–237.

L

- Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J. P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., Krausz P. « Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres», *Composites: Part A*, vol. 39, 2008, p. 514–522.
- Lee S.H., Wang S. « Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent », *Composites: Part A*, vol. 37, 2006, p. 80-91.
- Li X., Tabil L.G., Panigrahi S., 2007 « Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, 2007, p. 25-33.
- Liu W., Mohanty A. K., Askeland P., Drzal L. T., Misra M.« Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites », *Polymer*, vol. 45, 2014,p. 7589–7596.
- Liu Y. G., Mallin D. T., Chien J. C. W., Winter H. H. « Dynamic mechanical measurement of crystallization-induced gelation in thermoplastic elastomeric polypropylene », *Macromolecules*, vol. 24, 1991, p. 850–854.
- Loan D.T.T., Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; Thèse de doctorat, l’université de Dresden, 2006.
- Lopattananon N., Panawarankul K., Sahakaro K., Ellis B. « Performance of Pineapple Leaf fiber–natural rubber composites: the effect of fiber surface treatments », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, 2006, p. 1974–1984.

M

- Majhi S. K., Nayak S. K., Mohanty S., Unnikrishnan L. « Mechanical and fracture behavior of banana fiber reinforced Polylactic acid biocomposites », *International Journal of Plastics Technology*, vol. 14, 2010, p. 57–75.
- Malafaya P. B., Silva G. A., Reis R. L., « Natural–origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 59, 2007, p. 207–233.

- Mano J. F., Koniarova D., Reis R. L. «Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability », *Journal Materials Science: Materials Medicine*, vol. 14, 2003, p. 127-135.
- Manshor M.R., Anuar H., Nur Aimi M.N., Ahmad Fitrie M.I., Wan Nazri W.B., Sapuan S.M., El-Shekeil Y.A., Wahit M.U. « Mechanical, thermal and morphological properties of durian skin fibre reinforced PLA biocomposites », *Materials and Design*, vol. 59, 2014, p. 279–286.
- Marrakchi Z., Khiari R., Oueslati H., Mauret E., Mhenni F. « Pulping and papermaking properties of Tunisian Alfa stems (*Stipa tenacissima*) - Effects of refining process ». *Industrial Crops and Products*, vol. 34, 2011, p. 1572– 1582.
- Martins M. A., Forato L. A., Mattoso L. H. C., Colnago L.A. « A solid state ¹³C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers », *Carbohydrate Polymers*, vol. 64, 2006, p. 126–133.
- Mitra G.B., Mukherjee P.S. « X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers », *Polymer*, vol. 21, 1980, p. 1403-1409.
- Mittal V., Chaudhry A.U., Matsko N.B. « “True” Biocomposites with Biopolyesters and Date Seed Powder: Mechanical, Thermal, and Degradation Properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, 2014, DOI: 10.1002/APP.40816.
- Mohanty A.K., Khan M.A., Hinrichsn G. « Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/biopol composites », *Composites Science and Technology*, vol. 60, 2000, p. 1115–1124.
- Morreale M., Scaffaro R., Maio A., La Mantia F.P. « Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer », *Composites: Part A*, 2008, vol. 39, p. 503–513.
- Mwaikambo L.Y., Ansell M.P. « Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalinization», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, 2002, p. 2222-2234.
- Mwaikambo L.Y., Ansell M.P. « The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 272, 1999, p.108-116.
- Mwaikambo L.Y., Martuscelli E., Avella M. « Kapok/cotton fabric–polypropylene Composites », *Polymer Testing*, vol. 19, 2000, p. 905-918.

N

- Narendar R., Priya Dasan K. « Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », *Composites Part B*, vol. 56, 2014, p. 770–779.
- Netravali A.N., Chabba S. « Composites get greener », *Materials today*, vol. 6, 2003, p. 22-29.

O

- Oh S.Y., Yoo D.I., Shin Y., Kim H. C., Kim H.Y., Chung Y.S., Park W. H., Youke J. H.«Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy », *Carbohydrate Research*, vol. 340, 2005, p. 2376–2391.
- Oksman K. « Mechanical properties of natural fibre mat reinforced thermoplastic », *Applied Composite Materials*, vol. 7, 2000, p. 403–414.
- Oksman K., Skrifvars M., Selin J.F. « Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites », *Composites Science and Technology*, vol. 63, 2003, p. 1317-1324.

- Oujai S., Shanks R.A. « Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, 2005, p. 327-335.
- Oudiani A.E., Chaabouni Y., Msahli S., Sakli F. « Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre », *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, 2011, p. 1221– 1229.

P

- Paiva M.C., Ammar I., Campos A. R., Cheikh R.B., Cunha A.M. « Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization », *Composites Science and Technology*, vol. 67, 2007, p. 1132–1138.
- Pan P., Zhu B., Kai W., Serizawa S., Iji M., Inoue Y. « Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Bio-Based Green Composites Based on Poly(L-lactide) and Kenaf Fiber », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, 2007, p. 1511–1520.
- Paul A., Joseph K., Thomas S. « Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers », *Composites Science and Technology*, Vol. 57, 1997, p. 67-79.
- Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Science and Technology*, vol. 10, 1999, p. 52–68.
- Pickering K.L., Abdalla A., Ji C., McDonald A.G., Franich R.A. « The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, 2003, p. 915-926.
- Pinheiro I. F., Morales A.R., Mei L.H. « Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-coterephthalate) reinforced with natural Munguba fibers », *Cellulose*, vol. 21, 2014, p. 4381-4391.
- Popescua C.M., Larsson P. T., Olaru N., Vasile C. « Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers », *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, 2012, p. 530– 536.
- Puglia D., Tomassucci A., Kenny J.M. « Processing, Properties and Stability of Biodegradable Composites Based on Mater-Bi and Cellulose Fibres », *Polymers for advanced technologies*, vol. 14, 2003, p. 749–756.

Q

- Qin C., Soykeabkaew N., Xiuyuan N., Peijs T. « The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites », *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, 2008, p. 458–467.

R

- Rabetafika H.N., Paquot M., Dubois P. « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, vol. 10, 2006, p.185-196.
- Ragoubi M., Bienaimé D., Molina S., George B., Merlin A. « Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof », *Industrial Crops and Products*, Vol. 31, 2010, p. 344–349.
- Ragoubi M., Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, Thèse de doctorat, Université d'Henri Poincaré Nancy 1, 2010.
- Rana A.K., Basak R.K., Mitra C., Lawther M., Banerjee A.N. « Studies of Acetylation of Jute Using Simplified Procedure and Its Characterization », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, 1997, p. 1517-1523.

- Ray D., Sarkar B.K., Basak R.K., Rana A.K. « Study of the thermal behavior of alkali-treated Jute fibers », *Journal of applied polymer science*, vol. 85, 2002, p. 2594–2599.
- Ray D., Sarkar B.K., Rana A.K., Bose N.R. « Effect of alkali treated jute fibres on composite properties », *Bulletin of Materials Science*, Vol. 24, 2001, p. 129-135.
- Reddy K.O., Maheswari C.U., Shukla M., Rajulu A.V. « Chemical composition and structural characterization of Napier grass fibers », *Materials Letters*, vol. 67, 2012, p. 35–38.
- Regiani, A. M., Frollini, E., Marson G. A., El Seoud, O. A. *Second International Symposium on Natural Polymers and composites*, 1998, p. 235-239.
- Rodriguez E.S., Stefani P.M., Vazquez A. « Effects of Fibers ‘Alkali Treatment on the Resin Transfer Moulding Processing and Mechanical Properties of Jute-Vinylester Composites », *Journal of Composite Materials*, vol. 41, 2007, p. 1729-1741.
- Russo P., Carfagna C., Cimino F., Acierno D., Persico P. « Biodegradable composites reinforced with Kenaf fibers: thermal, mechanical, and morphological issues », *Advances in Polymer Technology*, vol. 32, 2013, p.313–22.
- Rutot D., Dubois P., « Les (bio)polymères biodégradables : l’enjeu de demain », *Chimie Nouvelle*, vol. 86, 2004, p. 66–75.

S

- Sawpan M.A., Pickering K.L., Fernyhough A. « Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites », *Composites Part A*, vol. 42, 2011, p. 310–319.
- Sbiai A., Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l’oxydation au tempo sur les fibres, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2011.
- Sedan D., Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- Shukor F, Hassan A, Saiful Islam Md, Munirah M, Mahbub H. « Effect of ammonium polyphosphate on flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of alkali treated kenaf fibre filled PLA biocomposites », *Materials and Design*, vol. 54, 2013, p. 425-429.
- Silva M.C., Lopes O.R. , Colodette J. L., Porto A.O., Rieumont J., Chaussy D., Belgacem M. N., Silva G. G.«Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorizing them as a source of cellulose fibres », *Industrial Crops and Products*, vol. 27, 2008, p. 288–295.
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A., 2010 « Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications », *Polymers*, vol. 2, 2010, p. 728-765.
- Soykeabkaew N., Supaphol P., Rujiravanit R. « Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams », *Carbohydrate Polymers*, vol. 58, 2004, p. 53–63.
- Speranza V., Sorrentino A., De Santis F., Pantani R. « Characterization of the Polycaprolactone Melt Crystallization: Complementary Optical Microscopy, DSC, and AFM Studies », *The Scientific World Journal*, 2014, Article ID 720157, 9 pages.
- Sreekala M.S., Kumaran M.G., Thomas S., 1997, « Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 1997, p. 821-835.

T

- Taj S., Munawar M.A., Khan S. « Natural fiber-reinforced polymer composites », *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, vol. 44, 2007, p. 129-144.

Tech J.W., Blom H.P., Rudin A. « A study on the crystallization behaviour of polypropylene and their blends by dynamic mechanical and thermal methods », *Polymer*, vol. 35, 1994, p. 1680-1687.

Terzopoulou Z.N., Papageorgiou G.Z., Papadopoulou E., Athanassiadou E., Alexopoulou E., Bikiaris D.N. « Green composites prepared from aliphatic polyesters and bast fibers », *Industrial Crops and Products*, vol. 68, p. 2015, p. 60–79.

Thiebaud S., Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995.

Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K. « On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres », *Cellulose*, vol. 12, 2005, p. 563-576.

V

Van de Velde K., Kiekens P. « Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications », *Polymer Testing*, vol. 21, 2002, p. 433–442.

Vergnes B., Chapet M., « Procédés d'extrusion bivis », *Techniques de l'ingénieur*, traités Plastiques et Composites, AM 3 653, 2000, p. 1-26.

Vignon M.R., Dupeyre D., Garcia-Jaldon C. « Morphological characterization of steam exploded hemp fibres and their utilisation in polypropylene-based composites », *Bioresource Technology*, vol. 58, 1996, p. 203-215.

X

Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z., Militz H., Mai C. « Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, 2010, p. 806–819.

Y

Yan L., Guozhu L., Yunling Z., Qingjun Z., Xiaoxue L. « Preparation and characterization of cellulose nanofibers from partly mercerized cotton by mixed acid hydrolysis », *Cellulose*, vol. 21, 2014, p. 301–309.

Yu T., Ren J., Li S., Yuan H., Li Y. « Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites », *Composites: Part A*, vol. 41, 2010, p. 499–505.

Yue Y., Zhou C., French A.D., Xia G., Han G., Wang Q., Wu Q. « Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers », *Cellulose*, vol. 19, 2012, p. 1173–1187.

Z

Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A. « A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part II. Application of Weibull statistics », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, 2007, p. 629–638.

Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A., Matthews F.L. « A study of transcristallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, 2001, p. 525–543.

Zhao P., Liu W., Wu Q., Ren J. « Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) blends », *Journal of Nanomaterials*, 2010, doi:10.1155/2010/287082.

- Zimniewska M., Wladyka Przybylak M., Mankowski J. « Cellulosic Bast Fibres, their Structure and Properties Suitable for Composite Applications », *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-polymer Composites*, 2011, p. 97–119.
- Zou P., Tang S., Fu Z., Xiong H. « Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of modified rape straw flour/high-density polyethylene composites », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 48, 2009, p. 837–846.
- Zuluaga R., Putaux J. L., Cruz J., Vélez J., Mondragon I., Gañán P. « Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features », *Carbohydrate Polymers*, vol.76, 2009, p. 51– 59.

Publications et communications

Publications

- **Karama ELFEHRI BORCHANI, Christian CARROT, Mohamed JAZIRI « Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features ».** *Cellulose*, vol. 22, 2015, p. 1577-1589.
- **Karama ELFEHRI BORCHANI, Christian CARROT, Mohamed JAZIRI « Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi® type bioplastic: Morphology, mechanical and thermal properties ».** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 78, 2015, p. 371-379.

Communications

- **Karama ELFEHRI, Mohamed JAZIRI, Christian CARROT: « Etude des propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques d'un biocomposite à base de MaterBi® (PEM) et de fibres d'Alfa traitées ».** *5ème congrès International Conception et Modélisation des Systèmes Mécaniques, CMSM'2013, 25-27 Mars, Djerba, Tunisie.*
- **Karama ELFEHRI, Mohamed JAZIRI, Christian CARROT: « Développement d'un biocomposite à base de polymère biodégradable et de fibres naturelles ».** *Journée des doctorants de l'IMP 2013, 10 Janvier, Lyon, France.*
- **Karama ELFEHRI, Mohamed JAZIRI, Christian CARROT: « The effect of fiber content and alkali treatment on the properties of biocomposites based on Mater-Bi® and Alfa fibers ».** *Science and Engineering of Polymeric Materials, SEPM 2014, 17-19 Mars, Hammamet, Tunisie.*
- **Karama ELFEHRI, Mohamed JAZIRI, Christian CARROT: « Characterization of biocomposites based on Mater-Bi® and untreated and alkali treated Alfa fibers ».** *Séminaire du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères 2014, 25 Juin, Saint Etienne, France.*



Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa

Karama ELFEHRI BORCHANI

Résumé: Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveau matériau composite originaire des ressources naturelles végétales. Elle vise alors à l'exploitation des fibres naturelles extraites de la plante d'Alfa avec une matrice biopolymère thermoplastique de type Mater-Bi® afin d'élaborer des biocomposites. Trois types de fibres courtes extraites de la plante d'Alfa sont préparés ; non traitées et traitées par un traitement alcalin à 1 et 5%. Les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des fibres ont révélé une augmentation de la rugosité, du taux de cellulose, de l'indice de cristallinité ainsi de la stabilité thermique après le traitement alcalin. Les matériaux composites sont préparés par extrusion bivis suivi d'une opération d'injection en faisant varier le pourcentage des fibres de 0 à 25%. Les analyses thermiques des biocomposites ont montré un accroissement significatif de la vitesse de cristallisation suite à l'incorporation des fibres d'Alfa ainsi une amélioration de la stabilité thermique pour les matériaux à base de fibres traitées. La résistance à la traction et le module de Young des biocomposites ont augmenté alors que la ténacité et l'allongement à la rupture ont diminué avec l'augmentation du taux de fibres. Les micrographies MEB des surfaces fracturées indiquent une bonne adhésion entre la matrice et les fibres d'Alfa traitées ou non. L'étude de la cinétique de cristallisation des différents biocomposites a prouvé le fort effet nucléant des fibres d'Alfa traitées ou non.

Abstract: This study is a contribution to the search for new composite material from vegetable natural resources. It aims at the exploitation of natural fibers extracted from the Alfa plant with a bioplastic of the Mater-Bi® type in order to develop biocomposites. Three kinds of short fibers extracted from Alfa plant were prepared; untreated, 1% and 5% alkali treated. The various techniques used for fibers characterization showed an increase in the roughness, cellulose level, crystallinity index and thermal stability after the alkali treatment. The composite materials were prepared by twin screw extrusion flowed by an injection operation by varying the fiber contents of 0 to 25%. Thermal analysis showed significant increase of the crystallization rate with the incorporation of Alfa fibers and enhancement of thermal stability by alkali treatment. Modulus and tensile strength of biocomposites also improved whereas toughness and elongation at break decreased upon increasing the fibers fraction. Scanning electron microscopy (SEM) on fractured surfaces indicated good adhesion between the matrix and the treated or untreated Alfa fibers. The study of crystallization kinetics of biocomposites showed strong nucleating effect of treated or untreated Alfa fibers.

Mots clés: Biocomposites, Fibres d'Alfa, Traitement alcalin, Morphologie, Propriétés thermiques, Propriétés rhéologiques, Propriétés Mécaniques, Cinétique de cristallisation.

Key-words: Biocomposites, Alfa fibers, Alkali treatment, Morphology, Thermal properties, Rheological properties, Mechanical properties, Crystallization kinetic.