

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

M^{elle} MAYOUF Imane

THÈME

**Modification du poly(acide lactique) par des extenseurs de chaînes et/ou par la fibre de poly(éthylène téréphtalate) :
Caractérisations structurale, morphologique et
thermomécanique**

Soutenue le 19/06/2021 devant le Jury:

| | | | |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| HADDAOUI Nacerddine | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Président |
| GUESSOUM Melia | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Directrice de thèse |
| HELLATI Abdelhak | M.C.A | Univ. M. B. El-Ibrahimi B.B.A | Examineur |
| DOUIBI Abdelmalek | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Examineur |
| NEKKAA Sorya | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Membre invité |

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude.

Ma sincère et profonde gratitude est adressée à ma Directrice de Thèse Madame Melia GUESSOUM, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, pour son assistance durant toute la période de réalisation de cette thèse, pour sa disponibilité, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements. Il lui revient le mérite de m'avoir aidée à réaliser le rêve de ma vie. Merci infiniment Madame.

Je voudrai remercier vivement Mr. Nacerddine HADDAOUI, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et directeur du laboratoire Physico-Chimie des Hauts Polymères, de m'avoir honoré en acceptant de présider mon jury de soutenance.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements aux membres de Jury qui ont accepté de juger ce travail :

- Mr. HELLATI Abdelhak, Maître de conférences à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi B.B.A ;*
- Mr. DOUIBI Abdelmalek, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 ;*
- Mme. NEKKAA Sorya, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1.*

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur José Miguel MARTIN MATRTINEZ, Professeur à l'université d'Alicante et Président du laboratoire Adhésion et Adhésive dans la même université, et à travers lui, tous les membres du laboratoire, pour l'accueil chaleureux, pour avoir mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin. Je les remercie aussi pour leur gentillesse et leur disponibilité pendant mes séjours à Alicante.

Je ne saurai oublier de remercier profondément tout le personnel du département de Génie des Procédés spécialement aux ingénieurs des laboratoires : Mr. KHITAS Moncef ingénieur du laboratoire des Matériaux Polymériques Multi Phasiques (LMPMP) et Mr. BENMEKIDECH Hakim responsable du Hall des Polymères, et grand merci mérité par Melle. SARROUB Ibtissam ingénieur du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) pour son aide permanente.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes, famille, amies, collègues ayant contribué de près ou de loin à ce que mon travail de thèse avance dans de bonnes conditions et se termine dans les meilleurs délais.

Liste des Figures

Partie Théorique

Chapitre I.

| | |
|---|----|
| Figure I.1. Structures chimiques des différents isomères de l'acide lactique | 7 |
| Figure I.2. Structure chimique des différents isomères du lactide. | 8 |
| Figure I.3. Microstructures possibles du PLA générées par la polymérisation des énantiomères D ou L ou du mélange racémique D/L de l'acide lactique. | 12 |
| Figure I.4. Variations de la viscosité du PLA à 180°C en fonction du taux de cisaillement. | 13 |
| Figure I.5. Variations de la viscosité du PLA amorphe et du PLA semi-cristallin en fonction du taux de cisaillement. | 14 |
| Figure I.6. Comparaison entre les températures de transition vitreuse et de fusion du PLA et d'autres thermoplastiques. | 15 |
| Figure I.7. Variations de la masse moléculaire et du taux de dioxyde de carbone libéré au cours de la biodégradation du PLA dans un composte à 60°C. | 17 |
| Figure I.8. Variations de la transmission du PLA, PET, PS, PEBD et cellophane en fonction de la longueur d'onde. | 18 |
| Figure I.9. Film de paillage à base de PLA. | 21 |

Chapitre II.

| | |
|---|----|
| Figure II.1. Structures chimiques du dianhydride pyromellitique et 1,4-phénylène-bisoxazoline (1,4-PBO). | 27 |
| Figure II.2. Effets de la température d'extrusion (a) et de l'extenseur de chaînes utilisé à 180°C (b) sur la viscosité complexe du PLA. | 28 |
| Figure II.3. Mécanisme d'action générale des extenseurs de chaînes. | 29 |
| Figure II.4. Variations de la température de début de dégradation du PLA vierge et du mélange PLA/TPP en fonction du taux de chauffage. | 32 |
| Figure II.5. Effets de l'argile organophile et des différents extenseurs de chaînes sur la stabilité thermique du PLA et ses nanocomposites. | 35 |
| Figure II.6. Variations de la viscosité complexe en fonction du taux de Joncryl pour le nanocomposite de PLA chargé de 6 % d'argile organophile. | 36 |

Chapitre III.

| | |
|---|----|
| Figure III.1. Conformations moléculaires trans et gauche des chaînes du PET. | 45 |
| Figure III.2. Schéma du procédé de fabrication des fibres PET. | 46 |
| Figure III.3. Modification de la structure d'un polymère semi-cristallin sous l'effet de l'étirage. | 47 |
| Figure III.4. Production mondiale des fibres PET de 1975 à 2017. | 48 |
| Figure III.5. Micrographies montrant la distribution des fibres de verre dans : (a) PLA, (b) le mélange PLA/PU. | 50 |
| Figure III.6. Valeur de la résistance à la traction (a) et au choc (b) des composites PLA/fibres de verre modifiées. | 51 |
| Figure III.7. Image représentative des différents empilements PLA/fibres de Jute. | 52 |
| Figure III.8. Variations de la résistance au choc en fonction du taux de fibres pour les composites : PLA/Sj non traité, PLA/Sj-NaOH, PLA/Sj-NaOH-Silane et PLA/PLA-g-MA/Sj-NaOH-Silane. | 53 |
| Figure III.9. Micrographie du composite PP/fibre PET à 10 % de fibres et 5% de PP-g-AM. | 55 |
| Figure III.10. Effet du traitement sur la surface des fibres PET : a) non traitée, b) traitée par NaOH pendant 2 min 30 sec, c) traitée pendant 20 min. | 56 |

Partie Pratique

Chapitre IV.

| | |
|--|----|
| Figure IV.1. Structure chimique du PLA. | 62 |
| Figure IV.2. Structures chimiques de (a) l'anhydride triméllitique et du (b) ϵ -caprolactam. | 63 |
| Figure IV.3. Courbe typique de l'évolution du couple de malaxage en fonction du temps. | 66 |

Chapitre V.

| | |
|---|----|
| Figure V.1. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps pour les formulations : (a) PLA/CAP et (b) PLA/ATM. | 73 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Figure V.2. Variations du : (a) module de conservation et de (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les formulations PLA/CAP. | 78 |
| Figure V.3. Variations du : (a) module de conservation et de (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les formulations PLA/ATM. | 79 |
| Figure V.4. Spectres ATR-IRTF des formulations : (a) PLA/CAP et (b) PLA/ATM pour 0.05% du CAP et d'ATM. | 82 |
| Figure V.5. Thermogrammes DSC du PLA et des formulations PLA/CAP : (a) 1 ^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2 ^{ème} cycle de chauffage. | 87 |
| Figure V.6. Thermogrammes DSC du PLA et des formulations PLA/ATM : (a) 1 ^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2 ^{ème} cycle de chauffage. | 88 |
| Figure V.7. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et des formulations PLA/CAP. | 90 |
| Figure V.8. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et des formulations PLA/ATM. | 91 |
| Figure V.9. Diffractogrammes RX du PLA et des formulations : (a) PLA/CAP et (b) PLA/ATM. | 94 |
| Figure V.10. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) PLA/0.01% CAP, (c) PLA/0.05% CAP, (d) PLA/0.01% ATM et (e) PLA/0.05% ATM. | 96 |
| Figure V.11. Variations de la résistance aux chocs du PLA/CAP et PLA/ATM. | 98 |

Chapitre VI.

| | |
|--|-----|
| Figure VI.1. Variations du couple de malaxage du PLA et des composites PLA/fibre PET. | 102 |
| Figure VI.2. Variations du : (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les composites PLA/fibre PET. | 104 |
| Figure VI.3. Spectres ATR-IRTF du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET. | 106 |
| Figure VI.4. Thermogrammes DSC du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET : (a) 1 ^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2 ^{ème} cycle de chauffage. | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figure VI.5. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et des composites PLA/fibre PET. | 113 |
| Figure VI.6. Diffractogrammes RX du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET. | 115 |
| Figure VI.7. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) fibres PET, (c) PLA/1pcr fibre PET, (d) PLA/2 pcr fibre PET et (e) PLA/3 pcr fibre PET. | 117 |
| Figure VI.8. Variations de la résistance au choc du PLA et des composites PLA/fibre PET en fonction de la concentration en fibre. | 118 |
| Figure VI.9. Variations de la masse des échantillons de PLA et des composites PLA/fibre PET en fonction du taux de fibre et du temps d'enfouissement dans le compost. | 120 |
| Figure VI.10. Variations de la masse des échantillons de PLA et des composites PLA/fibre PET en fonction du taux de fibre et du temps d'enfouissement dans le sol. . | 121 |

Chapitre VII.

| | |
|---|-----|
| Figure VII.1. Variations du couple de malaxage des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction du taux de fibres. | 126 |
| Figure VII.2. Variations du : (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites PLA/ATM/fibre PET. | 128 |
| Figure VII.3. Spectres ATR-IRTF du mélange PLA/ATM, de la fibre PET et des composites PLA/ATM/fibre PET. | 129 |
| Figure VII.4. Thermogrammes DSC des composites PLA/ATM/fibre PET : (a) 1 ^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2 ^{ème} cycle de chauffage. | 133 |
| Figure VII.5. Diffractogrammes RX des composites PLA/ATM/fibre PET. | 135 |
| Figure VII.6. Évolution de la taille des cristaux du PLA, évaluée à partir du pic à $2\theta = 11.6^\circ$, en fonction de la teneur en fibres PET. | 135 |
| Figure VII.7. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG des composites PLA/ATM/fibre PET. | 137 |
| Figure VII.8. Variations de la résistance au choc des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction de la teneur en fibre. | 139 |

Figure VII.9. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) mélange PLA/ATM et des composites PLA/ATM/ fibre PET : (c) 1 pcr, (d) 2 pcr, (e) 2.5 pcr, (f) 3 pcr. 140

Figure VII.10. Evolution de la biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction du temps d'enfouissement dans le compost. 142

Figure VII.11. Evolution de la biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. 143

Liste des Schémas

Partie Théorique

Chapitre I.

| | |
|---|----|
| Schéma I.1. Voie de synthèse du lactide à partir de l'acide lactique. | 7 |
| Schéma I.2. Voies de synthèse du poly(acide lactique). | 8 |
| Schéma I.3. Schéma réactionnel de la polycondensation de l'acide lactique en PLA. | 9 |
| Schéma I.4. Schéma réactionnelle de la polycondensation azéotropique du PLA. ... | 10 |
| Schéma I.5. Schéma réactionnelle de la polymérisation du PLA par ouverture de cycle du lactide. | 10 |

Chapitre II.

| | |
|--|----|
| Schéma II.1. Mécanisme d'action des extenseurs de chaîne type activateur. | 29 |
| Schéma II.2. Mécanisme d'action des extenseurs de chaîne type addition. | 30 |
| Schéma II.3. Réactions des extrémités de chaînes acides carboxyliques (a) et hydroxyles (b) du PLA avec les groupes époxydes de l'extenseur de chaîne. | 31 |
| Schéma II.4. Extension de chaînes du PLA par le triphenyl phosphite. | 32 |
| Schéma II.5. Illustration de l'extension de chaînes du PLA par le KL-E4370. | 33 |
| Schéma II.6. Réactions d'extension de chaînes du PLA par le PCD. | 34 |
| Schéma II.7. Mécanisme réactionnelle du PLA avec le PBO. | 37 |
| Schéma II.8. Mécanisme d'extension du PLA par le PMDA. | 38 |
| Schéma II.9. Mécanisme d'extension du PLA par le CBC. | 38 |

Chapitre III.

| | |
|---|----|
| Schéma III.1. Réaction de polycondensation d'un acide dibasique avec une molécule d'éthylène. | 44 |
| Schéma III.2. Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol. | 44 |
| Schéma III.3. Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol. | 44 |

Partie Pratique

Chapitre V.

Schéma V.1. Schéma du mécanisme d'ouverture du cycle de l' ϵ -caprolactame et des interactions possible avec les groupes terminaux du PLA. 74

Schéma V.2. Mécanisme possible d'extension de chaîne PLA avec l'anhydride trimellitique. 75

Chapitre VI.

Schéma VI.1. Schématisation des interactions physiques à l'interface PLA/fibre PET. 107

Liste des Tableaux

Partie Pratique

Chapitre IV.

| | |
|--|----|
| Tableau IV.1. Caractéristiques du PLI005. | 63 |
| Tableau IV.2. Propriétés physiques de la fibre PET. | 64 |
| Tableau IV.3. Composition des formulations PLA/CAP, PLA/ATM, PLA/fibre PET, PLA/CAP/fibre PET et PLA/ATM/fibre PET. | 65 |

Chapitre V.

| | |
|---|----|
| Table V.1. Valeurs de T_g et de $\max \tan \delta$ obtenues des courbes DMTA pour le PLA et les différentes formulations PLA/CAP et PLA/ATM. | 77 |
| Table V.2. Valeurs de l'angle de contact et de l'énergie libre de surface pour les formulations PLA/CAP et PLA/ATM. | 84 |
| Tableau V.3. Propriétés thermiques du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM déterminées à partir des thermogrammes DSC. | 89 |
| Tableau V.4. Paramètres de dégradation du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM déterminés à partir de l'analyse ATG. | 92 |
| Tableau V.5. Valeurs des tailles des cristallites dans le PLA et les formulations PLA/CAP et PLA/ATM. | 93 |

Chapitre VI.

| | |
|---|-----|
| Tableau VI.1. Valeurs de T_g et de $\max \tan \delta$ obtenues à partir des courbes de DMTA pour le PLA et les composites PLA/fibre PET. | 105 |
| Tableau VI.2. Valeurs de l'angle de contact, de l'énergie libre de surface et du travail d'adhésion pour le PLA et les composites PLA/fibre PET. | 108 |
| Tableau VI.3. Propriétés thermiques de la phase PLA dans les composites PLA/fibre PET déterminées à partir des thermogrammes DSC. | 111 |
| Tableau VI.4. Paramètres de décomposition thermiques du PLA et des composites PLA/fibre PET déterminés à partir de l'analyse ATG. | 112 |
| Tableau VI.5. Valeurs des tailles des cristallites du PLA dans les composites PLA/fibre PET. | 114 |

Chapitre VII.

Tableau VII.1. Valeurs de T_g et de $\max \tan \delta$ obtenues à partir des thermogrammes de DMTA des composites PLA/ATM/fibre PET. 127

Tableau VII.2. Valeurs de l'angle de contact et de l'énergie libre de surface pour le PLA, le mélange PLA/ATM et les composites PLA/ATM/fibre PET. 131

Tableau VII.3. Propriétés thermiques des composites PLA/ATM/fibre PET déterminées à partir des thermogrammes DSC. 134

Tableau VII.4. Paramètres de décomposition thermique des composites PLA/ATM/fibre PET déterminés à partir des thermogrammes TG et DTG. 138

Sommaire

| | Page |
|--|-----------|
| Remerciements | II |
| Liste des figures | III |
| Liste des schémas | VIII |
| Liste des tableaux | X |
| Sommaire | XII |
| Introduction générale | 01 |
| Références bibliographiques | 04 |

Partie théorique

Chapitre I. Le poly (acide lactique)

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction | 6 |
| I.2. Synthèse du PLA | 6 |
| I.2.1. Acide lactique | 6 |
| I.2.2. Lactide | 7 |
| I.2.3. Poly (acide lactique) | 8 |
| I.3. Structure du PLA | 11 |
| I.4. Propriétés du PLA | 12 |
| I.4.1. Propriétés rhéologiques et transformation | 12 |
| I.4.2. Propriétés thermiques et cristallinité | 14 |
| I.4.3. Propriétés mécaniques | 15 |
| I.4.4. Biodégradation | 16 |
| I.4.5. Autres propriétés du PLA : barrières, physiques et optiques | 17 |
| I.5. Transformation et applications | 18 |
| I.5.1. Transformation | 18 |
| I.5.1.1. Moulage par extrusion | 19 |
| I.5.1.2. Le moulage par injection | 19 |
| I.5.1.3. Le thermoformage | 19 |
| I.5.1.4. Filage des fibres | 19 |
| I.5.2. Applications | 20 |
| I.5.2.1. Biomédicale et pharmaceutique | 20 |
| I.5.2.2. Emballage et applications domestiques | 20 |

| | |
|---|----|
| I.5.2.3. Ingénierie et applications agricoles | 21 |
| I.5.2.4. Industrie textile | 22 |
| I.6. Limitations | 22 |
| Références Bibliographiques. | 23 |

Chapitre II. Modification du poly (acide lactique)

| | |
|--|----|
| II.1. Intérêt de la modification du PLA | 26 |
| II.2. Extenseurs de chaînes | 26 |
| II.2.1. Types d'extenseurs de chaînes | 27 |
| II.2.2. Mise en œuvre des mélanges PLA/extenseurs de chaîne | 27 |
| II.2.3. Mécanisme d'action des extenseurs de chaîne | 28 |
| II.2.3.1. Mécanisme des extenseurs de chaînes type activateurs | 29 |
| II.2.3.2. Mécanisme des extenseurs de chaîne type addition | 29 |
| II.2.4. Limites d'usage des extenseurs de chaîne | 30 |
| II.3. Systèmes PLA/extenseurs de chaînes | 30 |
| II.4. Composites à base de PLA/extenseurs de chaînes | 33 |
| Références Bibliographiques. | 39 |

Chapitre III. Composites fibrillaire à base de poly(acide lactique)

| | |
|---|----|
| III.1. Intérêt des composites à biomatrice | 41 |
| III.2. Définition générale des composites | 41 |
| III.3. Interface matrice/fibre dans un matériau composite | 42 |
| III.4. Concept de renforts fibrillaires | 42 |
| III.4.1. Notion de fibre | 43 |
| III.4.2. Aperçu historique sur les fibres synthétiques | 43 |
| III.4.3. Procédé de fabrication des fibres synthétiques | 43 |
| III.4.3.1. Synthèse et structure chimique du PET | 43 |
| III.4.3.2. Procédé de fabrication de la fibre PET | 45 |
| III.4.3.3. Orientation des fibres PET | 46 |
| III.4.3.4. Caractéristiques et propriétés de la fibre PET | 47 |
| III.4.3.5. Applications industrielles des fibres PET | 48 |
| III.5. Composites à renforts fibrillaires | 48 |

| | |
|---|----|
| III.5.1. Composites à matrice PLA et à fibre synthétiques | 48 |
| III.5.2. Composites à matrice PLA et fibre végétale | 52 |
| III.5.3. Composites renforcés par la fibre PET | 54 |
| III.5.4. Mélanges PLA/PET | 57 |
| Références Bibliographiques | 59 |

Partie pratique

Chapitre IV. Matériaux utilisés et technique expérimentales

| | |
|---|----|
| IV.1. Objectif de l'étude expérimentale | 62 |
| IV.2. Matériaux utilisés | 62 |
| IV.2.1. Le poly (acide lactique) | 62 |
| IV.2.2. Extenseurs de chaîne | 63 |
| IV.2.2.1. ϵ -caprolactame | 63 |
| IV.2.2.2. Anhydride triméllitique | 63 |
| IV.2.3. Fibre PET | 63 |
| IV.3. Méthodologie expérimentale | 64 |
| IV.3.1. Préparation des échantillons PLA/Extenseurs de chaîne | 64 |
| IV.3.2. Préparation des échantillons PLA/fibre PET | 64 |
| IV.3.3. Préparation des échantillons PLA/ATM/fibre PET. | 65 |
| IV.4. Techniques expérimentales de caractérisation | 65 |
| IV.4.1. Préparation des échantillons | 65 |
| IV.4.2. Caractérisation rhéologiques | 65 |
| IV.4.2.1. Étude du couple de malaxage | 65 |
| IV.4.2.2. Analyse thermomécanique dynamique. | 66 |
| IV.4.3. Caractérisations structurales | 67 |
| IV.4.3.1. ATR-IRTF spectroscopie | 67 |
| IV.4.3.2. Mesure de l'angle de contact | 67 |
| IV.4.4. Caractérisation morphologiques | 68 |
| IV.4.4.1. Diffraction des rayons X. | 68 |
| IV.4.4.2. Microscopie électronique à balayage. | 68 |
| IV.4.5. Caractérisations thermiques | 68 |

| | |
|--|----|
| IV.4.5.1. Analyse calorimétrique différentiel | 68 |
| IV.4.5.2. Analyse thermogravimétrique | 69 |
| IV.4.6. Caractérisation mécanique : Essai de choc Izod | 69 |
| IV.4.7. Caractérisation environnementales | 70 |
| IV.4.7.1. Biodégradation par enfouissement dans le sol | 70 |
| IV.4.7.2. Biodégradation dans le composte | 70 |
| Références Bibliographiques | 71 |

***Chapitre V. Évaluation du potentiel du CAP et de l'ATM en tant que
nouveaux extenseurs de chaînes du PLA***

| | |
|---|----|
| V.1. Caractérisation rhéologiques | 72 |
| V.1.1. Variations du couple de malaxage des systèmes PLA/ATM et PLA/CAP | 72 |
| V.1.2. Comportement viscoélastique des formulations PLA/CAP et PLA/ATM | 76 |
| V.2. Caractérisations structurales des formulations PLA/CAP et PLA/ATM | 80 |
| V.2.1. Analyse structurale par ATR-IRTF | 80 |
| V.2.2. Mesure de l'angle de contact | 83 |
| V.3. Propriétés thermiques des formulations PLA/CAP et PLA/ATM | 85 |
| V.3.1. Transition vitreuse et comportement de cristallisation | 85 |
| V.3.2. Stabilité thermique | 89 |
| V.4. Morphologies des formulations PLA/CAP et PLA/ATM | 92 |
| V.4.1. Analyse de la microstructure. | 92 |
| V.4.2. Analyse morphologique. | 95 |
| V.5. Propriétés mécaniques. | 97 |
| V.5.1. Résistance au choc des mélanges PLA/CAP et PLA/ATM | 97 |
| Références Bibliographiques. | 99 |

Chapitre VI. Utilisation de la fibre PET comme renfort pour le PLA

| | |
|--|-----|
| VI.1. Caractérisations rhéologiques des composites PLA/fibre PET. | 102 |
| VI.1.1. Variation du couple de malaxage en fonction de la composition. | 102 |
| VI.1.2. Comportement viscoélastique. | 103 |
| VI.2. Caractérisation structurales des composites PLA/fibre PET. | 105 |
| VI.2.1. Analyse structurale par ATR-IRTF. | 105 |

| | |
|--|-----|
| VI.2.2. Mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface. | 107 |
| VI.3. Propriétés thermiques des composites PLA/fibre PET. | 108 |
| VI.3.1. Transition vitreuse et cristallisation du PLA dans les composites. | 108 |
| VI.3.2. Évaluation de la stabilité thermique des composites PLA/fibre PET. | 111 |
| VI.4. Propriétés morphologiques des composites PLA/fibre PET. | 114 |
| VI.4.1. Microstructure et taille des cristallites. | 114 |
| VI.4.2. Observation de la morphologie par microscopie. | 115 |
| VI.5. Résistance au choc des composites PLA/fibre PET. | 118 |
| VI.6. Étude de la biodégradation du PLA et des composites PLA/fibre PET. | 119 |
| VI.6.1. Biodégradation dans le compost. | 119 |
| VI.6.2. Biodégradation dans le sol. | 120 |
| Références Bibliographiques. | 122 |

Chapitre VII. Propriétés des composites PLA/fibre PET en présence de l'extenseur de chaînes anhydride triméllitique

| | |
|---|-----|
| VII.1. Caractérisation rhéologiques des composites PLA/ATM/fibre PET. | 125 |
| VII.1.1. Variation du couple de malaxage en fonction de la composition. | 125 |
| VII.1.2. Propriétés viscoélastiques. | 126 |
| VII.2. Caractérisation structurales des composites PLA/ATM/fibre PET. | 129 |
| VII.2.1. Analyse structurale par ATR-IRTF. | 129 |
| VII.2.2. Mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface. | 130 |
| VII.3. Transition vitreuse et cristallisation du PLA dans les composites. | 131 |
| VII.4. Stabilité thermiques des composites PLA/ATM/fibre PET. | 136 |
| VII.5. Résistance au choc des composites PLA/ATM/fibre PET. | 138 |
| VII.6. Morphologies des composites PLA/ATM/fibre PET. | 139 |
| VII.7. Biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET. | 141 |
| VII.7.1. Biodégradation dans le compost. | 141 |
| VII.7.2. Biodégradation dans le sol. | 142 |
| Références Bibliographiques. | 144 |
| Conclusion Générale. | 147 |
| Perspectives. | 150 |

Introduction Générale

Introduction générale

Actuellement, les gens adoptent une nouvelle vision qui aspire vers un monde «vert». Pour l'industrie plastique, ce terme désigne le remplacement des polymères conventionnels par d'autres biosourcés [1]. En vue d'évoluer dans le sens de cette conversion, il est devenu impératif, à la fois, de répondre aux demandes intensives de conception de matériaux respectueux de l'environnement et d'accomplir les exigences des autorités publiques quant à la question cruciale de gestion des déchets, et ce en impliquant aussi bien sur les industriels que les chercheurs, pour œuvrer ensemble selon cette nouvelle voie [2].

Parmi les polymères biodégradables, le poly(acide lactique) (PLA) proclame son nom de candidat le plus attrayant pour substituer les polymères d'origine fossile, car ce polyester aliphatique présente un large éventail de propriétés physiques et mécaniques qui en font le choix le plus judicieux à cet effet. Or, malgré ses performances, le PLA présente plusieurs lacunes qui le rendent inadapté à certaines applications, impliquant son utilisation avec réserve dans les domaines surtout techniques [3]. Ainsi, en plus de son coût élevé par rapport aux polymères conventionnels, le PLA souffre d'une mauvaise stabilité thermique, d'une faible résistance mécanique et d'une fragilité intrinsèque qui empêchent son utilisation dans des applications exigeant des performances mécaniques élevées [4]. De plus, comparé aux polymères classiques, le PLA présente une résistance à l'état fondu relativement faible, ce qui est une limitation critique lors de sa transformation par thermoformage ou par soufflage [5].

En conséquence, l'intérêt, aussi bien académique que commercial, pour l'application du PLA sous sa forme pure, de mélanges ou encore de composites s'est amplifié au cours de ces dernières années. Le PLA a fait l'objet d'un nombre conséquent de travaux en tant que matrice pour les biocomposites et les efforts continuent à être déployés pour élargir son application dans divers autres domaines techniques, par l'ajout de plastifiants [6], de polymères [7] et différentes charges et fibres [8].

De plus, le PLA subit, généralement, une dégradation thermique entraînant une scission de chaînes prématurée en raison des réactions de transestérification inter- et/ou intramoléculaires. La diminution significative de viscosité qui en résulte est également justifiée par une baisse importante de la résistance à l'état fondu du polymère, conduisant ainsi à de mauvaises propriétés mécaniques. La sévérité du processus de scission de chaînes prématurée du PLA est étroitement liée aux conditions de mise en œuvre, à la présence

d'impuretés de faible poids moléculaires telles que les résidus de monomères et de catalyseur et d'autres artefacts issus de la synthèse du polymère [9].

Pour améliorer les propriétés rhéologiques du PLA et augmenter son poids moléculaire et sa résistance à l'état fondu, l'incorporation d'allongeurs de chaînes paraît une solution des mieux adaptée. Ces additifs ont été développés pour améliorer la résistance à l'état fondu, la stabilité thermique ainsi que pour agir en tant qu'agents de compatibilité dans les mélanges de polymères [7]. Les allongeurs de chaînes permettent d'augmenter le poids moléculaire en interconnectant des chaînes ou des fragments de chaînes de polymères, atténuant ainsi les effets des réactions de dégradation se produisant pendant la transformation. Dans les polycondensats, l'extension de chaîne est obtenue en faisant réagir les groupes terminaux des polymères avec des groupements réactifs bi- ou multi-fonctionnels tels que les groupes époxy, diisocyanate, dianhydride et diamine [10]. Dans le cas du PLA, l'allongeur de chaînes pourrait, généralement, réagir avec les groupements terminaux carboxyles et hydroxyles et améliorer sa mise en œuvre, en particulier dans les procédés où la résistance à l'écoulement est cruciale [10]. Dans ce sens, plusieurs études récentes ont démontré l'extension des chaînes de PLA en présence d'additifs comme le Joncryl, le dianhydride pyroméllitique, les composés à groupe époxy et les oxazolines [11].

D'autre part, dans le but de tirer profit de la biodégradabilité des biopolyesters aliphatiques et des excellentes propriétés des polyesters aromatiques, plusieurs auteurs ont étudié le mélange de PLA avec le poly(éthylène téréphtalate) (PET) et confirmé l'affinité chimique entre les deux polymères via des réactions de transestérification [12], ou des interactions secondaires par liaison hydrogène ou des forces électrostatiques [13]. Ces interactions susceptibles de se produire entre les groupements carboxyles et hydroxyles polaires appartenant aux deux polymères, ont été ensuite affirmées comme étant responsables de la miscibilité partielle des deux polymères [12].

Le mélange PLA/PET a été extensivement étudié et ses caractéristiques sont actuellement bien établies. Or, à notre connaissance, aucun travail de recherche n'a été effectué sur le composite PLA/fibre PET et ce malgré le fait que diverses fibres synthétiques ont été utilisées avec succès pour renforcer le PLA et améliorer ses propriétés grâce à leur haute résistance mécanique, thermique, hydrolytique et stabilité dimensionnelle combinées à leurs faibles poids et coût [14]. La fibre PET est connue comme l'une des fibres synthétiques les plus utilisées, vu qu'elle est fabriquée à partir d'un polymère assez bon marché, qu'elle présente une faible densité associée à une résistance thermique et mécanique élevée. Les améliorations notables conclues suite à l'usage des fibres PET comme renfort pour une variété

de polymères [15] se sont révélées plus que convaincantes pour son utilisation afin de surmonter la fragilité du PLA et améliorer sa résistance thermique, tout en profitant de l'affinité chimique existant entre les deux polymères.

Le travail exposé dans cette thèse consiste en trois études pratiques. Dans la première partie qui se rapporte à l'extension de chaînes, nous nous sommes fixés l'objectif d'examiner le potentiel de deux additifs, qui sont l' ϵ -caprolactame (CAP) et l'anhydride triméllitique (ATM), précédemment utilisés avec le PET recyclé [16], en tant qu'extenseurs de chaînes effectifs pour le PLA. Dans la seconde partie, les composites PLA/fibre PET avec des taux de charge 0.5 à 3 pcr ont été préparés dans le but de mettre l'accent sur la contribution des interactions physiques existant entre deux polymères dans le renforcement de l'interface matrice/renfort. Enfin, nous avons procédé à l'étude du processus d'allongement des chaînes de PLA en présence de fibres PET, en incorporant seulement l'additif censé avoir donné le meilleur rendement et ce en réalisant les composites PLA/extenseur de chaîne/fibre PET. Nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées pour l'étude des effets des différents paramètres sur les performances du PLA, dont l'évolution du couple de malaxage, les analyses thermomécanique dynamique (DMTA), calorimétrie différentielle (DSC) et thermogravimétrie (ATG), les caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) et enfin les analyses structurales à travers la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (ATR-IRTF) et la mesure de l'angle de contact.

Le manuscrit présenté est divisé en deux parties principales : théorique et pratique. La partie théorique inclut trois chapitres relatifs à une synthèse bibliographique sur les différents axes du travail et des matériaux utilisés dans cette étude. Le premier chapitre comporte des notions sur le PLA, de la synthèse à l'application. Le deuxième chapitre est consacré à une étude détaillée sur les extenseurs de chaînes et leurs mécanismes d'action avec les polymères ainsi qu'à la présentation de quelques travaux de recherche réalisés dans ce sens. Le troisième chapitre est dédié aux travaux de recherche ayant eu comme axe les composites fibrillaires à base de PLA, en général. Par ailleurs, la partie pratique regroupe quatre chapitres organisés et présentés selon la logique des paramètres indiqués dans la partie précédente. Le chapitre quatre détaille la méthodologie expérimentale et les produits et les techniques de caractérisation utilisés. Dans les chapitres cinq, six et sept sont exposés et discutés les principaux résultats relatifs aux systèmes PLA/extenseurs de chaînes (CAP et ATM), PLA/fibres PET et PLA/ATM/fibre PET. A la fin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation des principales perspectives inspirées de ce travail.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Auras, L.T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly (lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Ed. Wiley, New Jersey, 2010.
- [2] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, R. Ayad, *Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flax-fibres and glass-fibres*. *Materials and Design*, 2011, 32, 788 - 795
- [3] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, P. M. Wood-Adams, *Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders*. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97, 554 - 565.
- [4] J. Ren, *Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Ed. Springer, Shanghai, 2010.
- [5] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. S. Bretas and M. M. Ueki, *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends*. *Polymer Testing*, 2015, 43, 27 - 37.
- [6] M. Maiza, M.T. Benaniba, V. Massardier-Nageotte, *Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly(lactic acid)*. *Journal of Polymer Engineering*. 2015, 36, 1 - 10.
- [7] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, *Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly(lactic acid)/ polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26, 342 - 354.
- [8] A. Murawski, R. Diaz, S. Inglesby, Kh. Delabar, R. L. Quirino, *Synthesis of bio-based polymer composites: fabrication, fillers, properties and challenges*. In *Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering*. Ed. Springer, Suisse, 29 - 55, 2019.
- [9] K. Suthapakti, R. Molloy, W. Punyodom, K. Nalampang, T. Leejarkpai, P. D. Topham and B. J. Tighe, *Biodegradable compatibilized poly(l-lactide)/thermoplastic polyurethane blends: design, preparation and property testing*. *Journal of Polymer and the Environment*, 2017, 26, 1818 - 1831.
- [10] V. Fenz, D. Scherzer, *Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers*. Annual Technical Conference of Society of Plastics Engineers (ANTEC), Milwaukee, Wisconsin, États Unis, 2008.
- [11] A. Jazkiewicz, A. K. Bledzki, A. Duda, A. Galeski and P. Franciszczak, *Investigation of processability of chain-extended polylactides during melt processing – compounding conditions and polymer molecular structure*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299, 307 - 318.
- [12] I. Acar, G. S. Pozan, S. Özgümü , *Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109, 2747 - 2755.
- [13] A.M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez , M. A. Domínguez-Crespo, D. Del Angel-López, D. de la Fuente, *Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends*. *European Polymer Journal*, 2014, 61, 285 - 299.

- [14] M. Bedreddine, S. Nekkaa, M. Guessoum, *Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermo-mechanical properties*. *Composite interfaces*, 2019, 26, 1101 - 1121.
- [15] W. Dehas, M. Guessoum, A. Douibi, J. A. Jofre-Reche, J. M. Martin-Martinez, *Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly (ethylene terephthalate) fiber reinforced unsaturated polyester composites*. *Polymer composites*, 2016, 39, 1682 - 1693.
- [16] L. Gouisse, A. Douibi, Dj. Benachour, *The evolution of properties of recycled poly(ethylene terephthalate) as function of chain extenders, the extrusion cycle and heat treatment*. *Polymer Science: Series A*, 2014, 56, 844 - 855.

Partie Théorique

Chapitre I.

Le Poly (Acide Lactique)

I. Le poly (acide lactique)

I.1. Introduction

Poly (acide lactique) (PLA) ou polylactide sont des nominations attribuées au polymère biodégradable le plus utilisé durant ces dernières décennies, et bien qu'il soit considéré comme l'un des polymères les plus anciens, les activités de recherche et de modification de ses propriétés ne se sont approfondies que ces dernières années. En prenant en compte, d'une part, ses propriétés intrinsèques comparables à celles des polymères usuels, et d'autre part l'augmentation exponentielle du nombre d'articles publiés dans le but de varier ses applications en dehors du domaine médical, le PLA est jugé comme étant l'alternative la plus adéquate aux polymères conventionnels. Ainsi, le challenge actuel se résume à améliorer ses insuffisances pour élargir son éventail d'utilisation, tout en assurant la protection de l'écosystème et ce en profitant de sa biodégradabilité [1- 3].

En 2017, la capacité de production mondiale du PLA était de 208800 tonnes, ce qui équivaut à un taux de 24% de la production des biopolymères [4] avec près de 700 millions de dollars de revenus, et une estimation de croissance prévue à plus de 2 milliards de dollars et 830 000 tonnes d'ici 2023 [5]. De l'autre côté, environ 15000 articles scientifiques ont été publiés au cours des 20 dernières années. Ceci confirme que le PLA est le polymère le plus compétitif de nos jours [6].

Le PLA appartient à la classe des polyesters aliphatiques et est dérivé de ressources renouvelables et dégradables, qui peuvent aider à atténuer la crise énergétique ainsi qu'à réduire la dépendance des combustibles fossiles. Ce polymère est considéré comme l'un des rares matériaux dont la structure chimique est très facile à modifier soit lors de la synthèse (contrôle des taux d'isomères constitutifs), ou lors de la transformation par l'ajout de plastifiants, de charges, ou d'autres polymères... etc. afin d'induire ou de modifier une propriété particulière [7, 8].

I.2. Synthèse du PLA

I.2.1. Acide lactique

Pour passer au PLA, il faut d'abord avoir ses monomères de base. L'acide lactique (LA), chimiquement nommé, acide 2-hydroxypropanoïque, est un acide organique naturel de la formule brute $C_3H_6O_3$. Il est constitué principalement de deux stéréo-isomères 'L' et 'D' et de mélanges racémiques 'L/D' (**Figure I.1**) et est issu de la fermentation et de la synthèse chimique du LA, respectivement. L'acide lactique est utilisé depuis longtemps dans la

fabrication des produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Sa production a vu une hausse ces derniers temps en raison de son utilisation comme monomère pour la synthèse du PLA [9 -11].

En recherchant dans l'histoire, Carl Wilhelm Scheele a été le premier à découvrir l'acide lactique en 1780, et l'a appelé « l'acide du lait ». Or, sa production industrielle a démarré seulement vers 1880 en se basant sur les études de Pasteur qui avait confirmé que l'acide lactique n'est pas un composé qui se trouve dans le lait, mais un métabolite que certains microorganismes produisent par fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides obtenus à partir de la pomme de terre, du maïs, du riz, de la betterave, de la canne à sucre...etc. [1,12]. La synthèse chimique de l'acide lactique se fait par l'hydrolyse de lactonitrile, produit issu d'une réaction d'addition d'acétaldéhyde à la cyanite d'hydrogène. Industriellement, le lactonitrile est un sous-produit de la synthèse d'acrylonitrile [11].

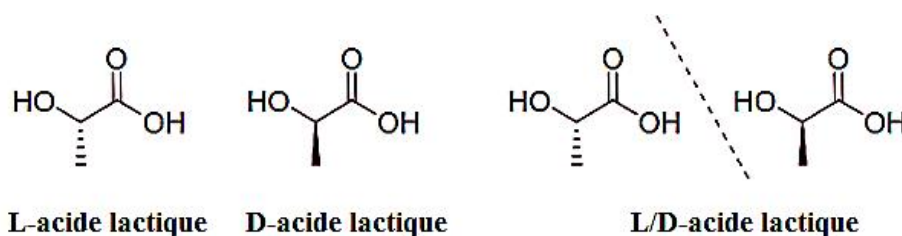


Figure I.1. Structures chimiques des différents isomères de l'acide lactique [11].

I.2.2. Lactide

Le lactide, qui porte le nom chimique 3,6-diméthyle-1,4-dioxane-2,5-dione, est un dimère synthétisé par la polycondensation de deux molécules de l'acide lactique sous vide, par un processus combiné d'oligomérisation et cyclisation passant par la dépolymérisation catalytique du prépolymère oligo (acide lactique) (OLLA), en résultant trois stéréoisomères : L-lactide, D-lactide et L/D-*méso*-lactide, en plus du mélange racémique qui contient du L et du D-lactide avec des proportions égales (**Schémas I.1, Figure I.2**) [1,13].

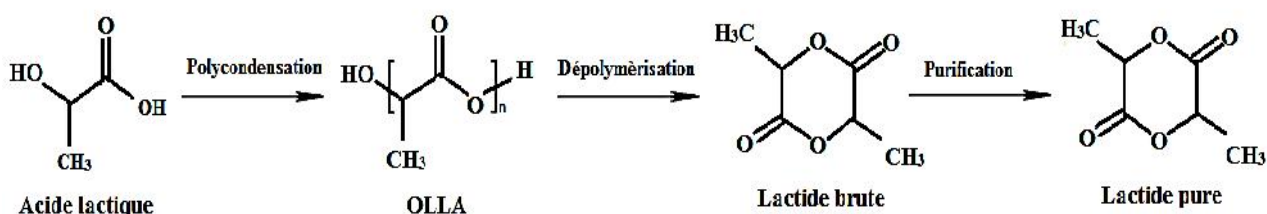


Schéma I.1. Voie de synthèse du lactide à partir de l'acide lactique [11].

En 1845, Pelouze a effectué des essais d'auto-estérification de l'acide lactique qui conduisent à obtenir un prépolymère soluble dans l'eau, [1] mais sa production ne s'est

développée que vers 1930 après les travaux de Carothers sur la polymérisation cyclique. Malgré cela, cette méthode a montré des lacunes à l'échelle industrielle vu que la pureté du lactide n'était pas suffisante. Plus tard en 1954, DuPont développe une technique de purification du lactide, cela a finalement conduit à une production à grande échelle par la firme NatureWorks [10].

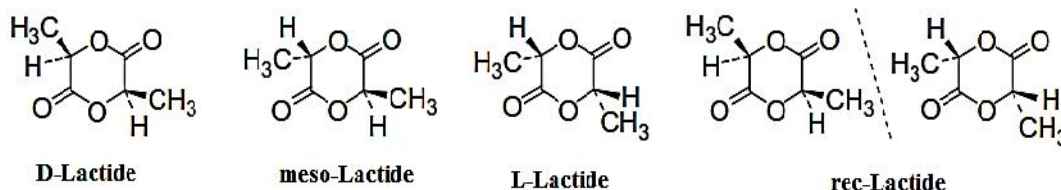
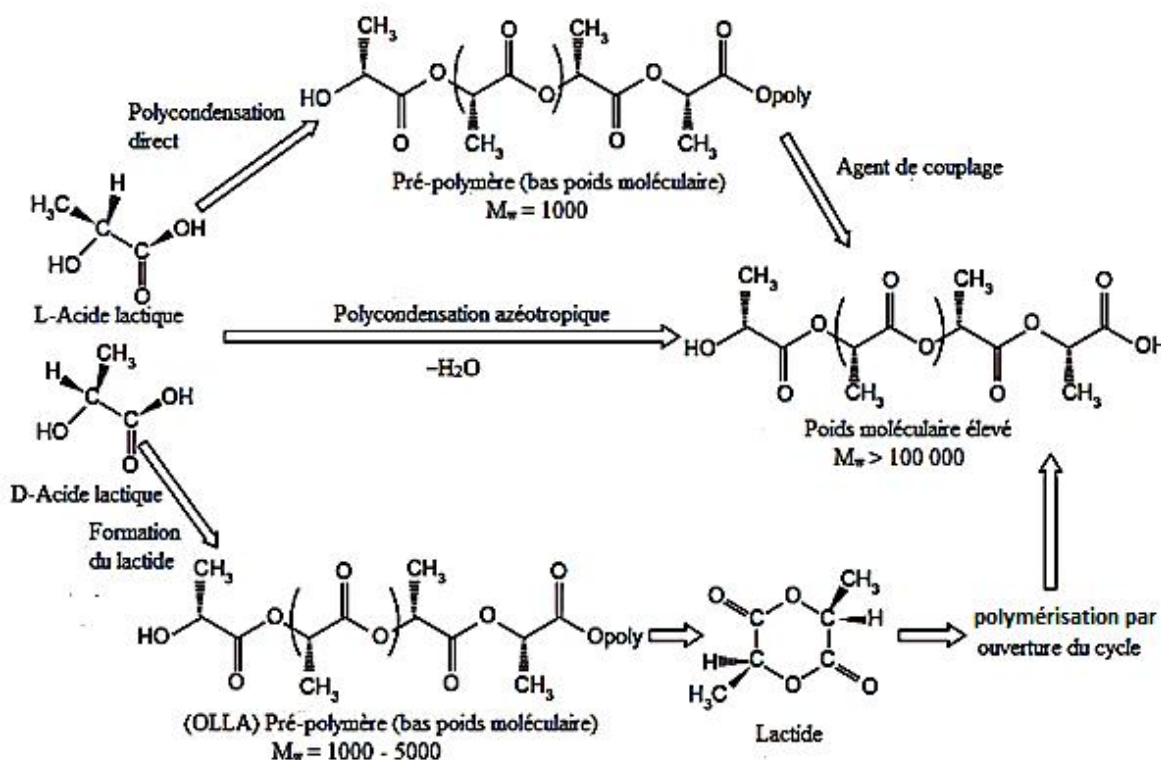


Figure I.2. Structure chimique des différents isomères du lactide [11].

I.2.3. Poly (acide lactique)

Du point de vue mécanisme de synthèse, trois principales méthodes sont utilisées pour synthétiser le poly(acide lactique), soit par polycondensation directe de l'acide lactique, qui se divise elle-même en deux étapes (condensation direct et azeotropique), ou la polymérisation du lactide par polymérisation par ouverture du cycle (ROP) (Schéma I.2).



Sous vide et une température qui augmente progressivement, la réaction d'obtention du poly(acide lactique) par polycondensation de l'acide lactique se fait entre les groupements

hydroxyles et carboxyles (**Schéma I.3**), en éliminant l'eau [1]. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le faible poids moléculaire, dû à la difficulté d'éliminer l'eau du mélange hautement visqueux [8]. De plus, le contrôle de la stéréorégularité du polymère lors la synthèse est difficile, ce qui conduit à un polymère avec de faibles propriétés mécaniques [15]. De l'autre côté, et en plus du coût de production faible [1], l'avantage principal de la polycondensation est d'obtenir des chaînes de PLA avec des groupements fonctionnels aux extrémités, faciles à réagir avec d'autres molécules comme les allongeurs de chaînes pour avoir un poids moléculaire élevé ou encore une variété de polyesters [16, 17], avec des poids moléculaires relativement hauts via une simple réaction d'addition [18]:

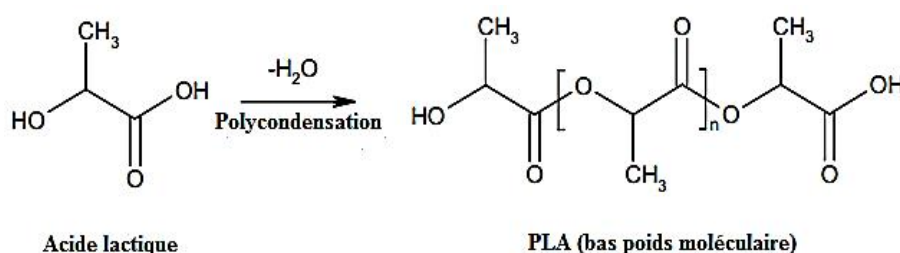


Schéma I.3. Schéma réactionnel de la polycondensation de l'acide lactique en PLA [19].

La deuxième méthode de synthèse du PLA est la polycondensation azéotropique de l'acide lactique à base d'un solvant (**Schéma I.4**), aboutissant à un PLA de haute masse moléculaire sans introduction d'extenseurs de chaînes ni d'agents de couplage [7, 20]. Généralement, cette technique consiste à la distillation de l'acide lactique sous une pression réduite entre 2 à 3 heures à 130°C pour assurer l'élimination de la majorité des molécules d'eau. Ensuite, l'ajout du catalyseur est accompagné par différentes étapes de réaction et de tamisage avant que le polymère ne soit isolé et précipité pour une purification ultérieure [20]. Dans cette approche, le problème de l'élimination de l'eau est surmonté en manipulant l'équilibre entre un monomère et un polymère dans un solvant organique et donc de l'acide lactique est polycondensé directement dans un polymère de masse molaire élevée [15]. Cependant, un taux élevé de catalyseur résiduel se trouve à la fin de cette technique en raison de sa concentration élevée nécessaire pour atteindre un taux de réaction convenable. Cela peut entraîner de nombreux inconvénients pendant le traitement, telles que la dégradation et l'hydrolyse [20].

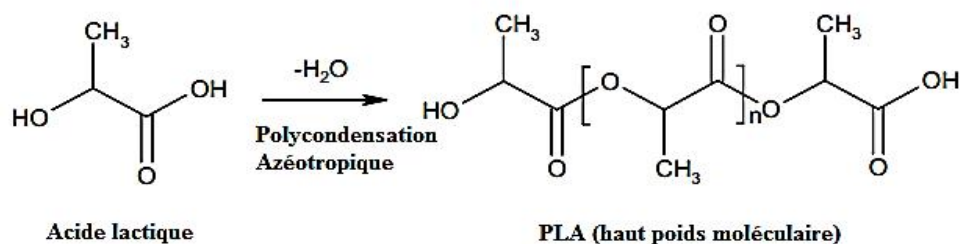


Schéma I.4. Schéma réactionnelle de la polycondensation azéotrope du PLA [21].

Le troisième mode de synthèse du PLA consiste à l'ouverture de cycle du lactide en présence d'un catalyseur (**Schéma I.5**). Ce dernier peut être choisi selon le mode de synthèse : ionique, radicalaire ou par coordination [18]. Les catalyseurs les plus utilisés sont ceux à base d'étain [3, 22]. La formation des radicaux libres sous l'action d'initiateur sur les groupes fonctionnels augmente la propagation de la réaction en chaîne, et par conséquent, un polymère de haut poids moléculaire est formé [10].

Il est à noter que cette voie de synthèse est la plus utilisée à l'échelle industrielle pour préparer un PLA de haut poids moléculaire, en plus de la possibilité de contrôler les proportions L et D et donc de faire varier aussi les propriétés finales de manière plus aisée [1, 8, 23].

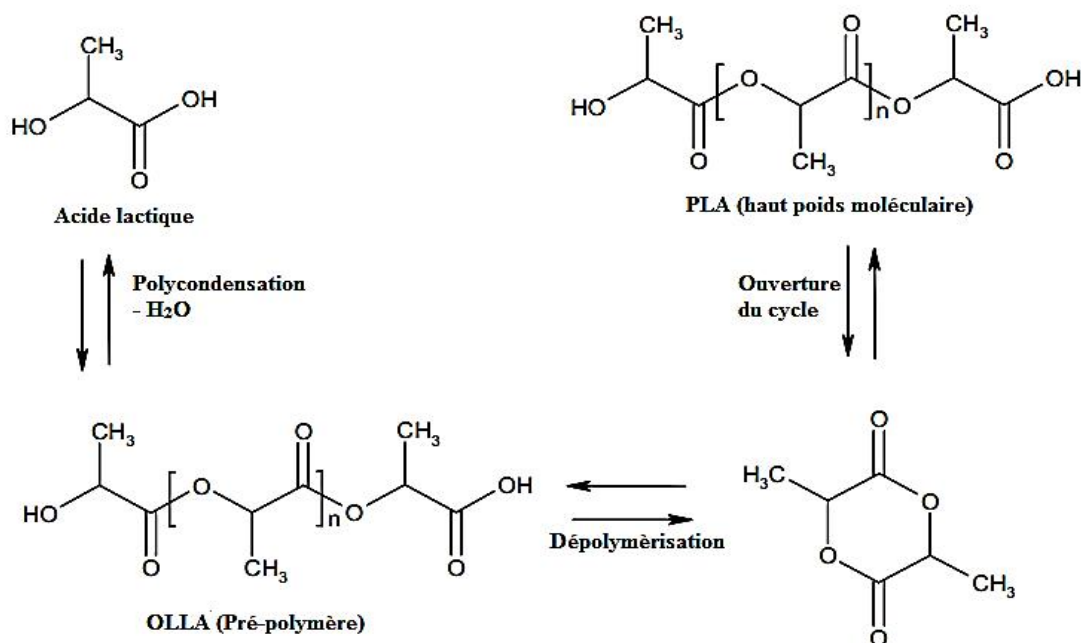


Schéma I.5. Schéma réactionnelle de la polymérisation du PLA par ouverture de cycle du lactide [24].

Généralement, les nominations « poly(acide lactique) » ou « polylactide » sont largement utilisées pour désigner les polymères produits à partir de l'acide lactique, mais

chimiquement il y a une différence vue que le premier est issue de la polycondensation de l'acide lactique, alors que le second résulte de l'ouverture du cycle du lactide [10].

I.3. Structure du PLA

Le PLA peut être amorphe ou semi-cristallin, en fonction de sa stéréochimie [13]. La structure chimique du PLA dépend de la configuration initiale de la molécule de l'acide lactique ; cette dernière est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères, l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée [25]. Après polymérisation, et tous dépend des rapports L/D et leur enchainement dans la chaîne macromoléculaire, une variété de PLA peut être obtenue [23].

La synthèse biologique de l'acide lactique par fermentation conduit généralement à des isomères purs de l'acide L-lactique avec un taux de 99,5% alors que le reste (0,5%) et de l'acide D-lactique, tandis que la synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50% L-lactique et 50% D-lactique) [20, 25].

Selon la littérature, [14, 26] un PLA hautement cristallin ne doit pas contenir un taux d'isomère D supérieur à 2%, alors que les poly (L-acide lactique) (PLLA) et poly (D-acide lactique) (PDLA) purs sont des polymères semi-cristallins [3, 13] dont le pourcentage d'isomère D est compris entre 2 et 20% [14]. En augmentant la teneur en isomère D plus de 20%, le PLA devient entièrement amorphe. Dans ces cas l'homopolymère PLA a une microstructure isotactique [26]. D'autre part, l'obtention d'un PLA amorphe atactique peut passer soit à travers la polymérisation du mélange racémique L/D-acide lactique, en appelant le polymère obtenu (PDLLA), [3, 23] soit à partir d'un copolymère aléatoire de méso-lactide [13]. On peut aussi avoir des copolymères de PLA où les constituants sont des séquences de PLLA et de PDLA ; cette catégorie s'appelle poly lactide stéréobloc (sb-PLA) (**Figure I.3**) [23].

Avec cette diversité stéréochimique présentée par le PLA, une vaste gamme de propriétés physico-chimiques est attendue après polymérisation, [23, 26] en plus de la mise en œuvre, l'application et surtout la dégradation [20]. Pour cela, une grande pureté du monomère de départ est requise [13].

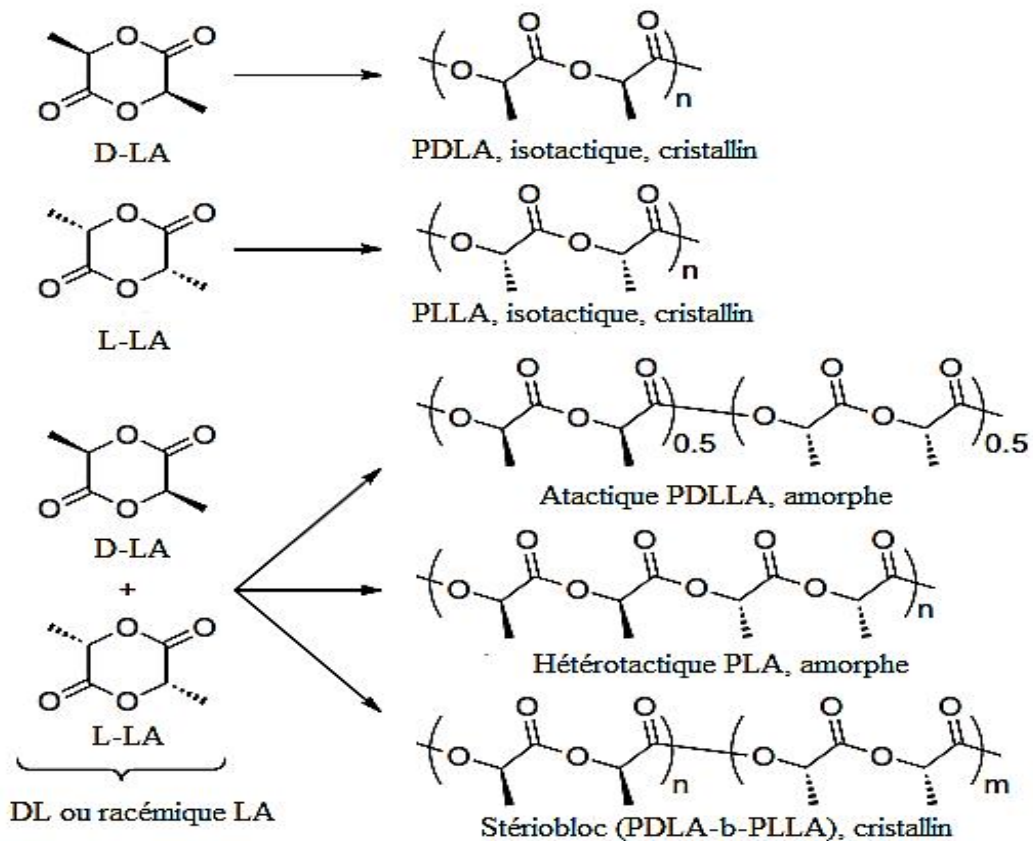


Figure I.3. Microstructures possibles du PLA générées par la polymérisation des énantiomères D ou L ou du mélange racémique D/L de l'acide lactique [27].

I.4. Propriétés du PLA

Les propriétés du PLA, ainsi que celles d'autres polymères, dépendent de ses caractéristiques moléculaires, ainsi que des propriétés structurales et morphologiques telles que la cristallinité, le degré d'orientation de la chaîne et de la taille des sphérolites [7], en plus de la composition isomérique, de la température de transition vitreuse et de la fusion [28].

I.4.1. Propriétés rhéologiques et transformation

Généralement, la masse moléculaire, la température de transformation, le taux de cisaillement, et la pureté racémique, sont les paramètres qui déterminent les propriétés rhéologiques d'un polymère. En plus de ceux-ci, les résidus catalytiques, la teneur en humidité et le temps de séjour dans l'équipement de transformation sont des facteurs critiques lors la mise en œuvre du PLA [13].

Tout comme les polymères thermoplastiques, le PLA présente un comportement pseudoplastique pour les valeurs de vitesses de cisaillement faibles, et un comportement non-Newtonien lorsque le taux de cisaillement est élevé ($>10s^{-1}$), accompagné par une résistance à l'écoulement réduite et un faible gonflement à la sortie de la filière (**Figure I.4**) [13, 29, 30].

Pour surmonter ce problème, le développement des PLA branchés à l'aide des molécules multifonctionnelles est devenu une étape critique lors de la polymérisation [25]. Ces propriétés rendent le PLA adapté aux différents procédés de transformation comme l'extrusion et l'injection en tenant compte du séchage du PLA avant le traitement pour éviter la thermo-hydrolyse [13].

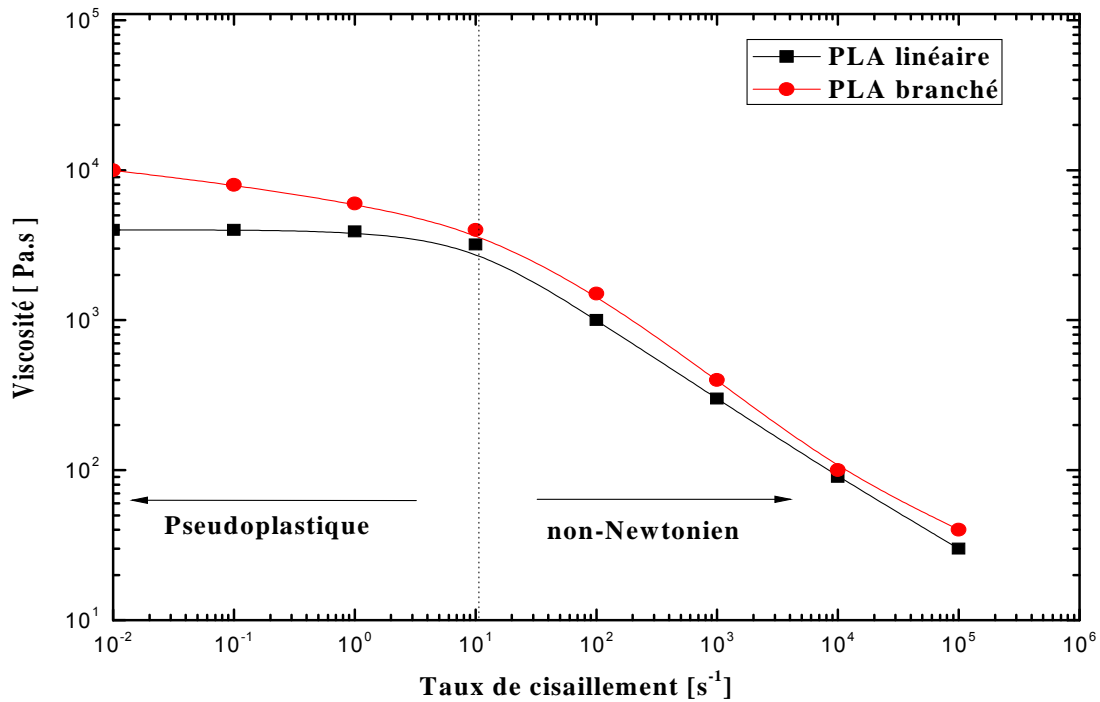


Figure I.4. Variations de la viscosité du PLA à 180°C en fonction du taux de cisaillement [30].

Du point de vue structure, et lors de la transformation, le PDLA résiste moins à l'écoulement que le PLLA, du fait que le taux de cristallinité dans ce dernier est plus élevé (**Figure I.5**). Généralement, la viscosité augmente proportionnellement avec l'augmentation de la fraction des isomères 'L' dans le PDLLA [10, 29].

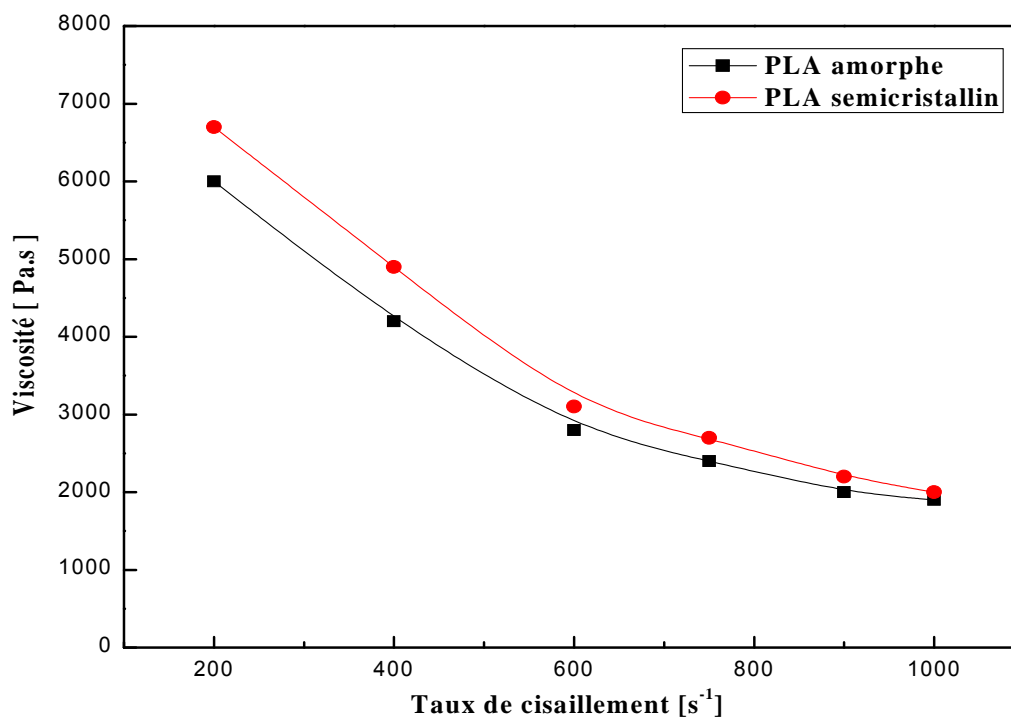


Figure I.5. Variations de la viscosité du PLA amorphe et du PLA semi-cristallin en fonction du taux de cisaillement [10].

I.4.2. Propriétés thermiques et cristallinité

Généralement, la détermination des propriétés thermiques d'un polymère se fait par l'analyse différentielle calorimétrique à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (TGA) ou l'analyse dynamique mécanique thermique (DMTA) [10]. La cristallinité du PLA et ses températures – de fusion (T_f), de cristallisation (T_c) et de transition vitreuse (T_g) – peuvent être affectées par différents paramètres dont le poids moléculaire, la configuration stéréochimique, l'histoire thermique, le vieillissement physique, la pureté,...etc. [1, 10, 15, 28, 29].

Pour un PLA amorphe, le changement spectaculaire des propriétés se passe seulement à et au-dessus de T_g , alors que pour un PLA semi-cristallin, T_g et T_f sont les paramètres thermiques les plus indicatifs du comportement du PLA [28]. Dans la littérature, il est très fréquent que T_f soit égale à 180°C, alors que T_g varie de 50 à 60°C (**Figure I.6**) tous dépend du taux de l'isomère 'L' dans la composition chimique du PLA [10, 29, 31].

La cristallinité et la vitesse de cristallisation du PLA ont un impact direct sur ses propriétés mécaniques. Elles influent aussi sur le choix de sa future application [28]. Même si les poids moléculaires du PLDLA et PLLA sont identiques, le taux de cristallinité élevé dans ce dernier le rend préférable en termes de propriétés mécaniques [15]. Dans ce sens, les études

ont montré que le PLLA recuit est meilleur que le PLLA non recuit, en raison du degré de cristallinité plus élevé résultant du traitement thermique [15, 32].

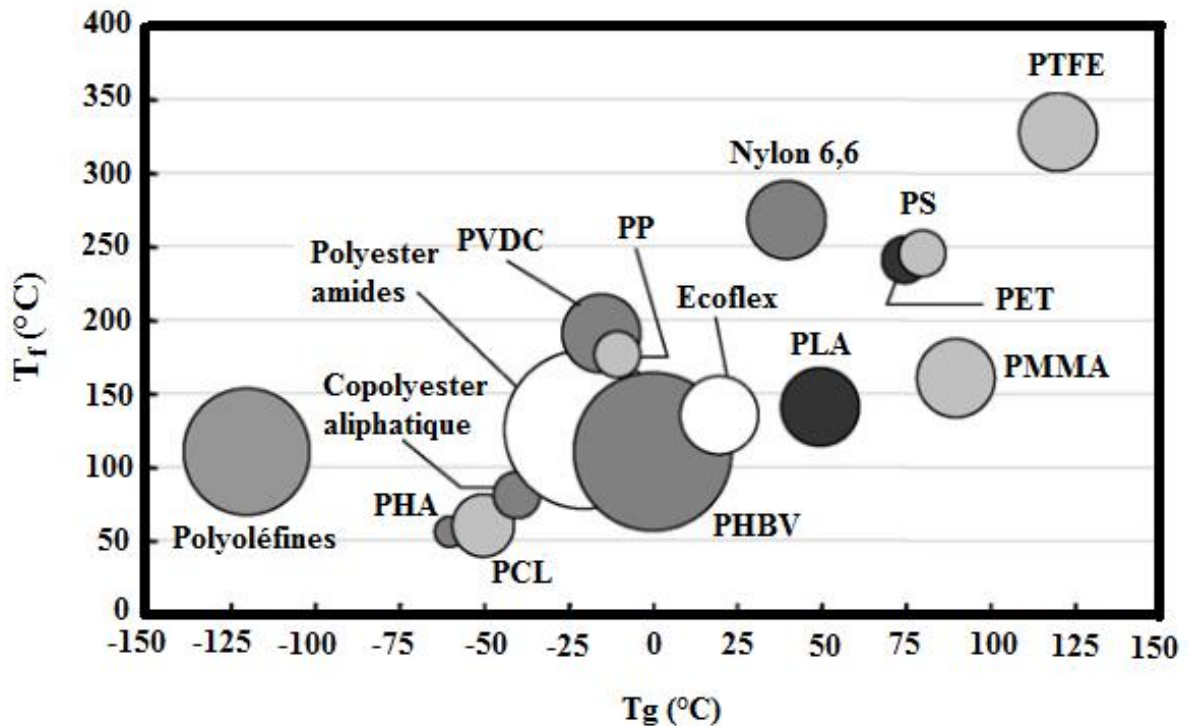


Figure I.6. Comparaison entre les températures de transition vitreuse et de fusion du PLA et d'autres thermoplastiques [31].

Etant donné que l'enthalpie de fusion (H_f°) estimée pour un PLA 100% cristallin est de 93J/g, [28] d'autres valeurs qui varient dans l'intervalle de 135 à 203 J/g ont aussi été rapportées dans différentes publications [15].

I.4.3. Propriétés mécaniques

La détermination des propriétés mécaniques d'un matériau se fait par la traduction de son comportement sous l'effet de différentes charges mécaniques telles que la traction, l'impact, le cisaillement et la compression [29]. En fonction de nombreux facteurs dont le taux de cristallinité, la masse moléculaire et la composition stéréochimique, le PLA couvre une large gamme de comportements mécaniques, variant du souple et élastique au rigide et à haute résistance [7, 15, 28].

Le PLA présente des résistances à la traction et à la flexion comparables à celles des polymères conventionnels (polypropylène (PP), le polystyrène (PS),...etc.) avec une rigidité similaire à celle du poly(éthylène téréphtalate) (PET) à température ambiante. Cependant, le PLA montre un faible allongement à la rupture et une mauvaise résistance au choc [29]. Beaucoup d'études dont Perego et al. [32] ont trouvé que l'augmentation du poids moléculaire

du PLLA affecte directement la résistance à la flexion en provoquant une hausse de 64 à 106 MPa. D'autres chercheurs [33 - 35], se sont basés sur l'ajout de plastifiants au PLA pour modifier ses propriétés. Martin et al. [36] ont rapporté une variation notable de l'allongement à la rupture qui passe de 9% à 200% après plastification.

I.4.4. Biodégradation

Selon ASTM (*American Society for Testing and Materials*), un plastique biodégradable est un plastique qui a subi un changement significatif de sa structure chimique entraînant la perte de certaines de ses propriétés sous l'action des micro-organismes naturels (bactéries, champignons,...etc.) et dans des conditions environnementales spécifiques [23]. Cette biodégradation résulte en la minéralisation du polymère par sa conversion en eau, en dioxyde de carbone et/ou gaz de méthane [29].

En tant que polyester, la biodégradation du PLA est une caractéristique critique du matériau spécialement lors de l'application médicale ou industrielle, due à la présence d'une liaison ester hautement hydrolysable rendant cette classe de polymères très vulnérable à la dégradation en milieu humide, favorisant sa biodégradation [23, 28].

Le processus de biodégradation du PLA se produit en deux étapes principales ; la première débute lorsque la chaîne du PLA à haute masse moléculaire s'hydrolyse en oligomères, de masse moléculaire plus basse, faciles à digérer par les micro-organismes lors de la deuxième étape de bio-assimilation [25, 37].

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour mesurer le taux de biodégradation des polymères. Certaines d'entre elles font appel à la mesure des produits gazeux libérés (CO₂ ou CH₄) en fonction du temps (**Figure I.7**). De plus, les propriétés structurales, thermiques et morphologiques de l'échantillon sont surveillées pendant l'essai de biodégradation. Une biodégradation totale est obtenue lorsque le substrat d'origine a été complètement converti en produits gazeux, donc aucun résidu n'est conservé [29, 37].

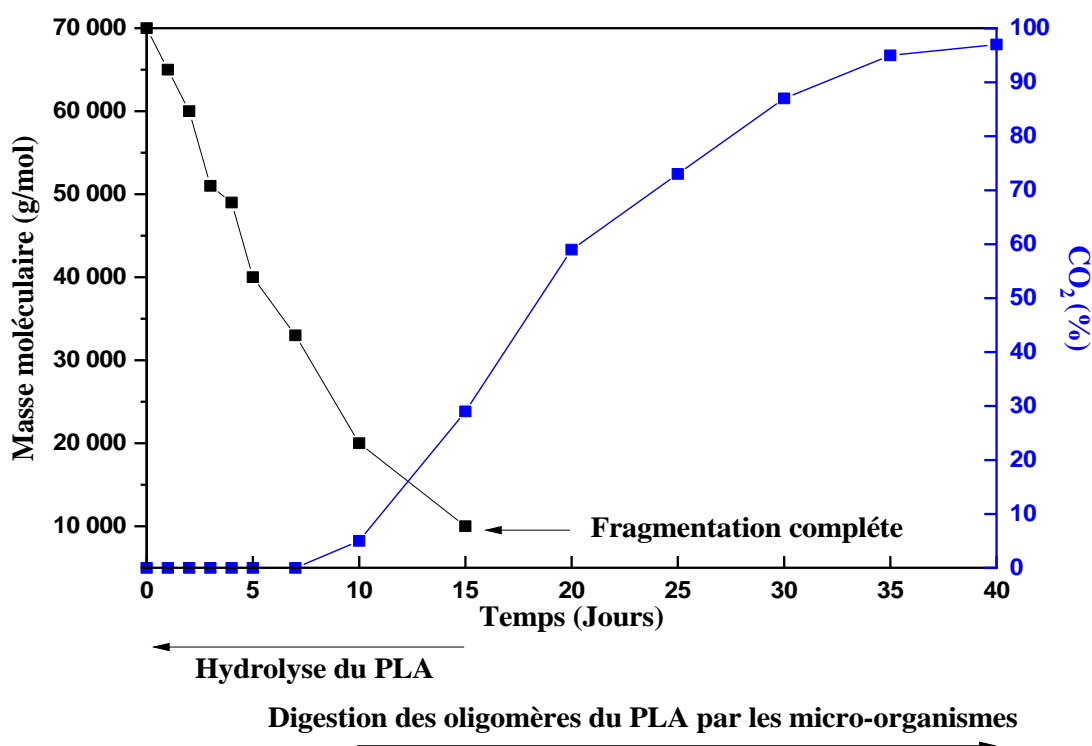


Figure I.7. Variations de la masse moléculaire et du taux de dioxyde de carbone libéré au cours de la biodégradation du PLA dans un composte à 60°C [25].

I.4.5. Autres propriétés du PLA : barrières, physiques et optiques

En plus des principales propriétés mentionnées plus haut, le PLA présente une excellente résistance aux huiles et graisses [13, 25], accompagnée par de bonnes propriétés barrières (aux transferts des arômes, des gaz, et des vapeurs d'eau), [7, 28] comparables à celle du PS et meilleure que celle du polyéthylène (PE) et du PP grâce à sa structure semi-cristalline, qui empêche la diffusion des molécules [7, 29]. A l'état solide, la densité des PLA amorphe et semi-cristallin est égale à 1.25 g/cm³ et elle est variable selon le taux du monomère constitutif, et peut prendre des valeurs de 1.33 et 1.36 g/cm³ dans le cas du méso-lactide et du L-lactide, respectivement [28].

Le chloroforme est le solvant adéquat pour le PLA, et la plupart de ses copolymères ; [7] Il est partiellement soluble dans l'acétone, le toluène et l'éthyl-benzène, mais il est insoluble dans l'eau, les alcools et les hydrocarbures non substitués [28].

Les propriétés optiques jouent aussi un rôle essentiel lors la teinture du PLA, spécialement dans les applications d'emballage et dans le domaine de textiles, où la coloration est une étape indispensable. Cependant, la littérature n'a pas beaucoup focalisé sur cette propriété [1, 38].

Une comparaison des propriétés optiques (visible et ultraviolette) du PLA avec celles des polymères commerciaux traditionnelles (PEBD, PS, PET, Cellophane) révèle qu'à 225 nm, le PLA montre une augmentation significative de la lumière UV transmise ; la transmission atteint 85% et 95% pour une longueur d'onde de 250 et 300 nm, respectivement (Figure I.8). Or, aucune transmission des rayonnements ultraviolets n'est détectée dans la gamme (190-220 nm) [39].

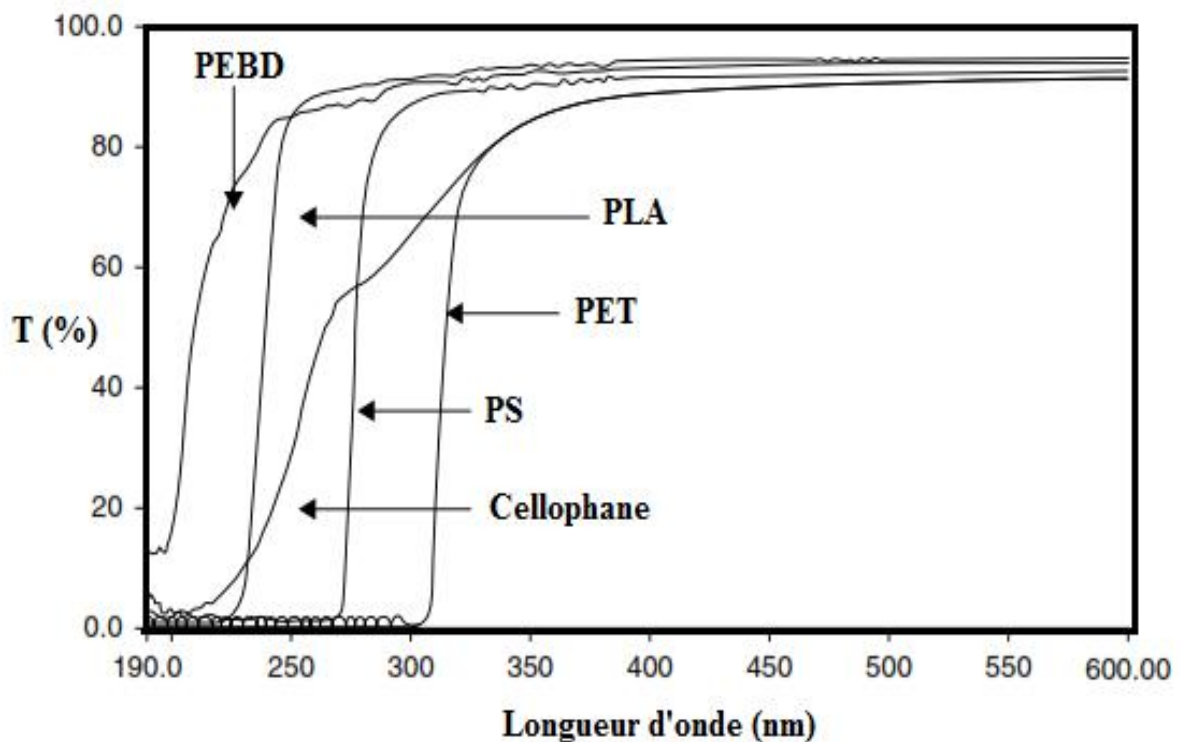


Figure I.8. Variations de la transmission du PLA, PET, PS, PEBD et cellophane en fonction de la longueur d'onde [39].

I.5. Transformation et applications

I.5.1. Transformation

Pour le PLA, les méthodes de transformation sont importantes pour élargir ses domaines d'applications. Les technologies de mise en œuvre comprennent le moulage par extrusion, par injection, le thermoformage, le filage, et enfin le soufflage et la fabrication de mousses [8, 31].

Avant la transformation par fusion du PLA, le polymère doit être séché suffisamment dans une plage de température qui varie de 60 à 100°C pour éviter une hydrolyse excessive qui provoque la chute du poids moléculaire, et la détérioration de l'ensemble des propriétés du polymère par la suite [31].

I.5.1.1. Moulage par extrusion

L'extrusion est la technique la plus importante pour la transformation en continu du PLA. L'extrudeuse plastifiante est une partie commune avec le moulage par injection, le soufflage de film et le filage par fusion. La vis de l'extrudeuse pour la mise en œuvre du PLA est similaire à celle utilisée pour le PET du fait que les deux polymères exigent un faible cisaillement [31].

I.5.1.2. Le moulage par injection

C'est le procédé de transformation le plus largement utilisé particulièrement pour les articles à forme complexe et nécessitant une précision dimensionnelle élevée [8, 31]. Il est à noter que les articles à base de PLA moulés par injection ont un retrait de moulage d'environ 2 à 4% de la taille du moule, ou presque le même niveau que pour le PS. Le moule recommandé est donc identique à celui du PS [15].

I.5.1.3. Le thermoformage

Cette technique est couramment utilisée pour former des récipients d'emballage qui n'ont pas de caractéristiques compliquées. Des gobelets et des barquettes alimentaires à usage unique, sont des exemples de PLA thermoformé avec succès. Le chauffage de la feuille de PLA est généralement fait par rayonnement infrarouge des éléments chauffants [31].

I.5.1.4. Filage des fibres

La fibre de PLA a été l'une des matériaux textiles innovants pour un certain nombre d'applications. Le PLA peut être filé en filament soit par le filage en solution ou par le filage à l'état fondu, [40]. Cette dernière technique est préférable à l'échelle commerciale grâce à son intérêt écologique et économique [8].

Similairement au processus de moulage par injection, le PLA destiné à la fabrication des fibres doit être séché (à moins de 0,005% ppm d'humidité) avant de le faire fondre dans l'extrudeuse. Dans ce cas, les fibres PLA sont filées dans un intervalle de température entre 185 et 240°C. La température de fusion utilisée dépend également de la pureté optique du polymère utilisé (taux d'isomères L et D) [31].

Une demande extensive de la fibre PLA est signalée jour après l'autre, particulièrement pour l'industrie textile et vestimentaire dû au taux de transmission de vapeur d'eau élevé par rapport aux fibres PET et aux fibres de nylon, ce qui leur donne une meilleure respirabilité [8, 31].

I.5.2. Applications

Jusqu'à présent, les chercheurs ont trouvé peu de polymères qui pourraient substituer les polymères usuels d'origine pétrochimiques. Pour ce qui est du PLA, on a tenté d'évaluer son efficacité en profitant de l'ensemble de ses propriétés spécialement mécaniques et rhéologiques en plus de ses caractères alimentaire et biodégradable qui le rendent adéquat pour de nombreuses applications. Les différents procédés de transformation conventionnels ont également été utilisés à l'échelle industrielle pour aboutir à des fibres, des fils, des sacs, des pièces moulées par injection ou par thermoformage à partir du PLA [24, 15].

Malgré les caractéristiques du PLA, son utilisation reste limitée dans le domaine médical et pharmaceutique en raison de son coût élevé. Le développement de nouvelles technologies de production pourrait faire baisser son coût, pour élargir son application dans plusieurs autres secteurs [1, 10, 31, 41].

I.5.2.1. Biomédicale et pharmaceutique

Grâce à sa biorésorbabilité, sa biocompatibilité et sa non toxicité vis-à-vis le corps humain, le PLA est utilisé comme échafaudage biodégradable pour l'ingénierie tissulaire, support structurel pour la fixation d'implants reconstructifs et biorésorbables et comme support pour la fixation des fractures osseuses en remplaçant les matériaux traditionnels comme le titane où l'intervention d'une deuxième chirurgie pour enlever le support est obligatoire et ce sans oublier sa légèreté [15, 29]. Le PLA est également utilisé pour la micro- et la nano-encapsulation des médicaments à libération contrôlée tels que l'insuline, les hormones, et les médicaments anti-inflammatoires, par une simple hydrolyse de la matrice [10,42]. En plus de ceci, le PLA trouve beaucoup d'autres applications en relation avec la santé, telles que les équipements et instrumentation pour chirurgie, les fils de sutures chirurgicales et dernièrement c'est la matière essentielle pour la fabrication des flacons des produits cosmétiques [29].

Pour une telle application, la composition stéréochimique du PLA est décisive. Pour une biodégradabilité à long terme, on sélectionne généralement le PLLA, alors qu'on choisit souvent le PLLDA lorsqu'on cherche une bonne résistance mécanique [42].

I.5.2.2. Emballage et applications domestiques

Dans l'industrie alimentaire, il est préférable d'utiliser des bio-emballages non toxiques qui ne présentent pas de risques de contamination lors de l'utilisation, et qui présentent de bonnes propriétés barrières contre les gaz, l'humidité et la lumière. En ce terme, le PLA est le polymère qui répond à ces exigences surtout pour l'emballage des fruits, des légumes, du

beurre, des margarines et les produits laitiers [13, 42, 43]. Aussi, l'administration américaine des denrées alimentaires et des médicaments (Food and Drug Administration) (FDA) confirme que le PLA présente un faible taux de migration de ses molécules de base (acide lactique et lactide), ce qui en fait le polymère le plus adéquat pour l'usage alimentaire. Il est conseillé également d'utiliser l'emballage à base de PLA pour une durée limitée et particulièrement pour les produits froids [24, 42].

D'autre part, grâce à son aptitude élevée à l'impression, et sa grande résistance aux huiles [15], le PLA trouve aussi un débouché dans la maison à travers l'ameublement et les articles ménagers, les bouteilles, les verres, les plateaux thermoformés pour les légumes et les fruits, et même pour remplacer les assiettes et les tasses jetables fabriqués à base de polymères usuels (PS, PP) dans les fast-foods. Plus encore, on trouve aussi le PLA dans les sacs poubelles et les films alimentaires [10, 15].

I.5.2.3. Ingénierie et applications agricoles

Le PLA trouve des applications dans le film agricole, comme les films de paillage, les pots de replantation temporaires et dans le système de distribution d'engrais et de pesticides [15]. A l'heure actuelle, les films de paillage à base de PLA sont préférables et remplacent les films à base de polyéthylène à basse densité (PEBD). Ainsi grâce à leur biodégradabilité, les films de PLA utilisés dans cette application peuvent être dégradés après que les implantations sont développées et avant la récolte ce qui facilite le travail de l'agriculteur [10, 42].



Figure I.9. Film de paillage à base de PLA [44].

Dans le secteur industriel, le PLA est convenable aux applications électroniques qui ont des durées de vie courtes. Même si les propriétés mécaniques du PLA lui permettent d'être utilisable pour certaines applications techniques, son usage reste cependant limité [10].

I.5.2.4. Industrie textile

L'industrie textile à son tour offre une variété d'applications au PLA. Les fibres à base de PLA se caractérisent par une reprise d'humidité supérieure à celle du PET avec un caractère d'auto-extinction amélioré. D'autre part, les vêtements fabriqués à partir de cette fibre présentent un toucher confortable et soyeux, [15, 42]. Aussi, ce polymère est stable à la lumière UV, ce qui donne des tissus peu décolorés [42]. Le filage en solution est une autre méthode pour la fabrication des fibres de PLA. Ces dernières ont des propriétés mécaniques plus élevées que celles produites thermiquement en raison de la dégradation thermique lors du filage à chaud [15].

I.6. Limitations

Comme tous les matériaux, et à part ses qualités intrinsèques, le PLA présente aussi des lacunes non négligeables qui expliquent pourquoi les PLAs sont encore peu présents sur le marché et leur utilisation limitée. En commençant par son coût un peu élevé en comparaison avec celui des autres polymères ; selon les données, Cargill LLC annonce un prix de 1,3 €/kg de PLA contre une moyenne de 1€/kg pour les polymères traditionnels [2]. D'autre part, le PLA est un polymère très cassant avec un allongement à la rupture inférieure à 10% et une mauvaise ténacité qui empêche son utilisation dans les applications qui nécessitent une déformation plastique à des niveaux de contrainte plus élevés [1, 18, 29].

De même, le PLA souffre aussi d'une basse température de déflexion sous charge (HDT), [1, 8] et une faible stabilité thermique durant la mise en œuvre due à la présence de groupements ester très sensibles à la chaleur, limitant son application dans certains domaines comme l'électronique. Le PLA a aussi un caractère hygroscopique qui le rend très sensible à la dégradation hydrolytique à l'état fondu [13, 18].

Tous ces inconvénients ont restreint l'utilisation du PLA et forcé les chercheurs à faire appel à des méthodes de modification, par l'ajout de substances lors la transformation [45], la plastification [46], l'incorporation de charges [47] et de nano-charges [48] ou le mélange avec d'autres polymères [49].

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Auras, L.T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly (lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Ed. Wiley, New Jersey, 2010.
- [2] M. Deroine, *Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin*. Thèse Doctorat, université de Bretagne-sud, France, 255p, 2014.
- [3] J.M. Julien, *Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique)*. Thèse Doctorat, université de Lille1, France, 250p, 2012.
- [4] T. P. Haider, C. Volker, J. Kramm, K. Landfester, F. R. Wurm, *Plastics of the future? The impact of biodegradable polymer on the environment and on society*. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 58, 50 - 62.
- [5] J. L. Orellana, D. Wichhart, Ch. L. Kitchens, *Mechanical and optical properties of polylactic acid films containing surfactant-modified cellulose nanocrystals*. Journal of Nanomaterials, 2018, Article ID 7124260, 1 - 12.
- [6] F. De Santis, R. Pantani, *Melt compounding of poly(lactic acid) and talc: assessment of material behavior during processing and resulting crystallization*. Journal of Polymer Research, 2015, 22, 1 - 9.
- [7] M. N. Belgacem, A. Gaudini, *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Ed. Elsevier, Oxford, 2008.
- [8] J. Ren, *Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Ed. Springer, Shanghai, 2010.
- [9] M. A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, *Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits*. Journal of Biotechnology, 2011, 156, 286 - 301.
- [10] L. T. Sin, A. R. Rahmat, W. A. W. A. Rahman, *Poly(lactic acid) PLA biopolymer technology and application*. Ed. Elsevier, Oxford, 2012.
- [11] A. Jiménez, M. Peltzer, R. Ruseckaite, *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [12] A. Komesu, J. A. Rocha De Oliveira, L. H. De Silva Martins, M. R. W. Maciel, R. M. Filho, *Lactic acid production to purification: A review*. BioResources, 2017, 12, 4364 - 4383.
- [13] O. Olabisi, K. Adewale, *Handbook of thermoplastic*. Ed. Taylor & Francis, Boca Raton, 2016.
- [14] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, D. Bressler, *Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications*. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 13379 - 13398.
- [15] A.P. Gupta, V. Kumar, *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide: A critique*. European Polymer Journal, 2007, 43, 4053 - 4074.
- [16] K. Hiltunen, J. V. Seppala, M. Harkonen, *Lactic acid based poly (ester-urethanes): use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis*. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63, 1091 - 1100.

- [17] J. Tuominen, J. V. Seppala, *Synthesis and characterization of lactic acid based poly(ester-amide)*. *Macromolecules*, 2000, 33, 3530 - 3535.
- [18] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, D. E. Hirt, *Poly(lactic acid) modifications*. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35, 338 - 356.
- [19] J. Peñaranda-Armbrrecht, C. Agudelo, F. Zuluaga, C. Valencia, *Synthesis of poly(lactic acid) and production of scaffolds by electrospinning*. *MOJ Proteomics & Bioinformatics*, 2016, 4, 334 - 338.
- [20] D. Garlotta, *A literature review of poly(lactic acid)*. *Journal of Polymer and the Environment*, 2001, 9, 63 - 84.
- [21] T. V. Shah, D. V. Vasava, *A glimpse of biodegradable polymer and their biomedical applications*. *e-Polyemrs*, 2019, 19, 385 - 410.
- [22] W. Groot, J. Van. Krieken, O. Sliemers, *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Ed. Hoboken, New Jersey, 2011.
- [23] M. L. Di Lorenzo, R. Androsch, *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Ed. Springer, Suisse, 2018.
- [24] L. Jiménez, M. Mena, J. Prendiz, L. Salas, J. Vega-Baudrit, *Poly(lactic acid) (PLA) as a bioplastic and its possible applications in the food industry*. *Journal of Food Science and Nutrition*, 2019, 5, 1 - 7.
- [25] J. Lunt, *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 145 - 152.
- [26] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadhyay, *Synthesis of Poly(lactic acid): A Review*. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2005, 45, 325 - 349.
- [27] N. Othman, C. Xu, P. Mehrkhodavandi, S. G. Hatzikiriakos, *Thermorheological and mechanical behavior of polylactide and its enantiomeric diblock copolymers and blends*. *Polymer*, 2012, 53, 2443 - 2452.
- [28] F. Shady, D. G. Anderson, R. Langer, *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications -A comprehensive review*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107, 367 - 392.
- [29] K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, Y. G. Ko, *Properties and medical applications of polylactic acid: A review*. *Express Polymer Letters*, 2015, 9, 435 - 455.
- [30] H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan, *Melt rheology of poly(lactic acid): consequences of blending chain architectures*. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41, 2172 - 2184.
- [31] L. T. Lim, R. Auras, M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid)*. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, 820 - 852.
- [32] G. Perego, G. D. Cella, C. Bastioli, *Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59, 37 - 43.
- [33] Sh. Sun, M. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, *Poly(lactide) toughening with epoxy-functionalized grafted acrylonitrile-butadiene-styrene particles*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122, 2992 - 2999.
- [34] K. Hashima, Sh. Nishitsuji, T. Inoue, *Structure-properties of super-tough PLA alloy*

- with excellent heat resistance.* Polymer, 2010, 51, 3934 – 3939.
- [35] Y. Li, H. Shimizu, *Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS): Morphology and properties.* European Polymer Journal, 2009, 45, 738 - 746.
- [36] O. Martin, L. Avérous, *Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems.* Polymer, 2001, 42, 6209 - 6219.
- [37] X. Qi, Y. Ren, X. Wang, *New advances in the biodegradation of poly(lactic acid).* International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 117, 215 - 223.
- [38] M. H. Hutchinson, J. R. Dorgan, D. M. Knauss, S. B. Hait, *Optical properties of polylactides.* Journal of Polymer Environment, 2006, 14, 119 - 124.
- [39] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *An overview of polylactids as packaging materials.* Macromolecular Bioscience, 2004, 4, 835 - 864.
- [40] B. Gupta, N. Revagade, N. Anjum, B. Atthoff, J. Hilborn, *Preparation of poly(lactic acid) fiber by dry–jet–wet spinning. ii. effect of process parameters on fiber properties.* Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101, 3774 - 3780.
- [41] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Poly(lactic acid) technology.* Advanced Materials, 2000, 12, 1841 - 1846.
- [42] M. L. Di Lorenzo, R. Androsch, *Industrial applications of poly(lactic acid).* Ed. Springer, Suisse, 2018.
- [43] O. Sufer, S. Y. Çelebi, *Poly(lactic acid) films in food packaging systems,* Food Science and Nutrition Technology, 2017, 2, 1 - 5.
- [44] Comité Français des Plastiques en Agriculture (CPA), *Les films de paillage.* disponible sur : <https://www.plastiques-agricoles.com/les-plastiques-pour-la-culture/plasticulture-les-films-de-paillage/>, consulté le 18/07/2020.
- [45] I. Mayouf, M. Guessoum, M. Fuensanta , J. M. Martín-Martínez, *Appraisal of ϵ -caprolactam and trimellitic anhydride potential as novel chain extenders for poly(lactic acid).* Polymer Engineering and Science, 2020, 60, 944 - 955.
- [46] N. Khitas, K. Aouachria, M. T. Benaniba, *Blending and plasticising effects on the behaviour of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone).* Polymers and Polymer Composites, 2018, 26, 337 - 345.
- [47] M. Bedreddine, S. Nekkaa, M. Guessoum, *Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties.* Composite Interfaces, 2019, 26, 1101 - 1121.
- [48] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois and N. Haddaoui, *Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and copper modified nanoclay.* Journal of Adhesion. Science and Technology, 2018, 32, 496 - 515.
- [49] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, *Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly(lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization.* Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26, 342 - 354.

Chapitre II.
Modification du
Poly(Acide Lactique)

II. Modification du poly(acide lactique)

II.1. Intérêt de la modification du PLA

Comme tous les biopolymères synthétiques et naturels, la mise en œuvre du PLA pur donne des produits de qualité détériorée, ce qui nécessite l'ajout de différents additifs pour préserver les bonnes propriétés et améliorer les mauvaises [1, 2]. Quel que soit le grade et la composition stéréochimique, le PLA présente une faible résistance à l'écoulement et une viscosité assez réduite lors la transformation en raison des réactions de dégradation thermique, oxydative et hydrolytique engendrées par sa mauvaise aptitude aux traitements thermiques qui provoquent la scission prématurée des chaînes du polymère due aux réactions de transestérification inter- et/ou intramoléculaires qui conduisent à une diminution du poids moléculaire et donc aussi de l'ensemble des propriétés du PLA [3, 4]. L'importance de la scission des chaînes du PLA est sensiblement liée aux conditions de traitement et à la présence d'impuretés de faible poids moléculaire, telles que les résidus de monomères et de catalyseur pendant la synthèse [3, 5 -7].

La suite de cette analyse bibliographique focalisera, principalement, sur les travaux de recherche effectués dans le cadre de la modification du PLA via l'extension de chaînes et l'incorporation de charges fibrillaires. Une étude bibliographique détaillée sur les extenseurs de chaînes et les fibres synthétiques et leurs mécanismes d'action au sein de la matrice PLA sera également présentée.

II.2. Extenseurs de chaînes

Parmi les approches possibles accomplies pour remédier aux problèmes liés à la chute de viscosité du PLA et sa dégradation thermomécanique, on pourrait citer l'utilisation des composés chimiques réactifs bi- ou multifonctionnels visant à réagir avec les bouts des chaînes coupées, pour reconstruire une longue chaîne de PLA dont le poids moléculaire est plus élevé. Ces additifs sont utilisés avec d'autres polyesters tels que le PET, le PHB (polyhydroxybutyrate) et sont connus sous le nom d'extenseurs de chaînes [1, 8, 9].

A l'échelle industrielle, de grandes firmes sont actuellement spécialisées dans la fabrication et la commercialisation des extenseurs de chaînes, dont DuPont et Arkema, qui fabriquent des additifs à base de copolymères éthylène, et acryliques, portant les noms de *Biomax*®, et *Biostrength*®, respectivement. Or, l'extenseur le plus utilisé industriellement reste le *Joncryl*®, de la firme BASF, dont la structure est à base d'époxyde [9-11].

II.2.1 Types d'extenseurs de chaînes

Les extenseurs de chaînes appartiennent à l'une des deux catégories générales : soit des extenseurs de chaînes activateurs ou de type addition. Les allongeurs de chaînes de type activateur sont composés d'un site électrophile connecté à des substituants labiles de manière appropriée. Ils agissent comme intermédiaires pour une réaction de substitution liant les extrémités de deux chaînes polymères, mais ne font finalement pas partie de la chaîne étendue. En revanche, les allongeurs de chaînes de type addition sont constitués d'au moins deux sites électrophiles et sont destinés à former un pont permanent entre au moins deux chaînes polymères [12].

Généralement, les extenseurs de chaînes les plus courants pour les polycondensats sont à base d'époxydes, d'amines, d'anhydrides, et d'isocyanates [1, 13]. On trouve aussi les phényles bis-oxazoline, les carbonyles bis-caprolactame et les extenseurs à base de phosphites (**Figure II.1**) [14].

Le dianhydride pyroméllitique (PMDA) et l'anhydride triméllitique (TMA) sont les extenseurs de chaînes les plus réactifs et effectifs. On note aussi les époxydes multifonctionnels qui ont une activité élevée surtout avec les acides carboxyliques terminaux [14]. Certains polymères également qui possèdent plus de deux groupements fonctionnels peuvent jouer le rôle d'extenseurs de chaînes lorsqu'on les utilise en faibles concentrations (fractions massiques < 1%) [15].

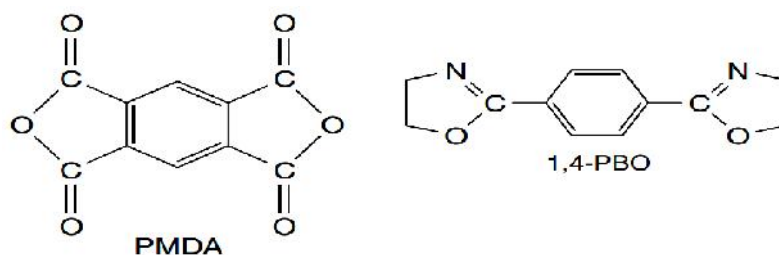


Figure II.1. Structures chimiques du dianhydride pyroméllitique et 1,4-phénylène-bisoxazoline (1,4-PBO) [14].

II.2.2. Mise en œuvre des mélanges PLA/extenseurs de chaînes

Les réactions d'extension de chaînes peuvent être réalisées d'une manière efficace lors la transformation du PLA, spécialement dans l'étape d'extrusion (extrudeuse mono- ou double vis) [8]. On assiste alors à un procédé plus flexible et rapide et moins coûteux du point de vue commercial [14, 15]. Pour arriver à une extension de chaînes efficace sans ramification et sans réticulation indésirables du polymère, il est indispensable d'ajuster le taux d'extenseur ajouté, et de vérifier les paramètres qui interviennent lors de la scission des chaînes du PLA

(comme la vitesse de cisaillement, la température et le temps de séjour dans l'équipement de transformation). Cela veut dire que lorsqu'on applique un cisaillement fort accompagné d'une température très élevée pour une période de traitement typiquement longue, on aura une détérioration plus intensive du polymère que lorsque ces paramètres sont plus faibles. A ce moment on est contraint d'ajouter une quantité élevée d'extenseur [1,4, 8]. A titre d'exemple, l'extension du PLA par le Joncryl nécessite généralement une bonne technique de mélange qui assure la dispersion de l'additif au sein de la matrice pour qu'il remplisse sa fonction d'allongement de chaînes correctement [1]. Ceci est bien illustré par la **Figure II.2** qui met en évidence l'effet des conditions de mise en œuvre et du Joncryl sur la viscosité complexe (*) du PLA [16].

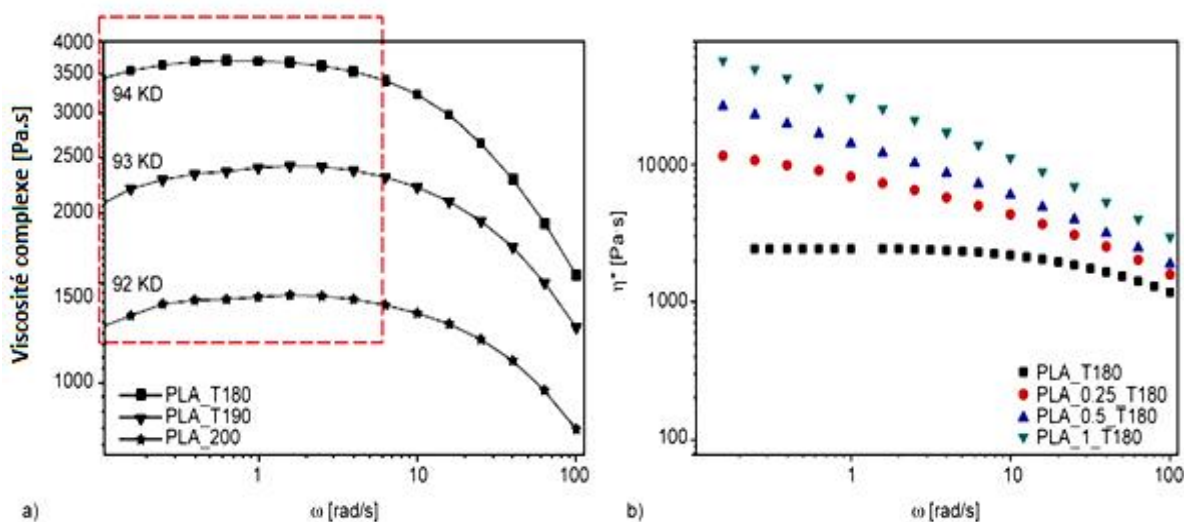


Figure II.2. Effets de la température d'extrusion (a) et de l'extenseur de chaînes utilisé à 180°C (b) sur la viscosité complexe du PLA [16].

La polycondensation en phase solide est une autre méthode pour l'incorporation des extenseurs de chaînes au polymère. Ce procédé est réalisé dans des sécheurs tubulaires, sous vide et sous haute température pendant des périodes de réaction qui varient de 12 à 20 heures, comme dans le cas de l'extension du PET recyclé [15].

II.2.3. Mécanisme d'action des extenseurs de chaînes

Les réactions d'extension de chaînes sont principalement des réactions de polycondensation pouvant être effectuées avec/ou sans l'intervention d'un catalyseur [15]. Ces réactifs ont tendance à réagir avec les groupements fonctionnels hydroxyles (-OH) et/ou carboxyles (-COOH) du polymère [17].

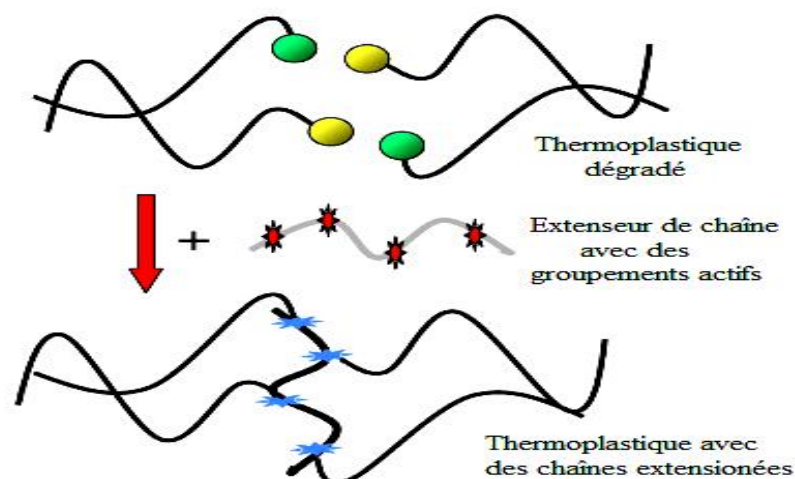


Figure II.3. Mécanisme d'action générale des extenseurs de chaînes [8].

II.2.3.1. Mécanisme des extenseurs de chaînes type activateurs

Pour les extenseurs de chaînes activateurs, la réaction se fait en deux étapes. Au début, il y a création d'une liaison entre les groupements fonctionnels de l'extenseur et du polymère résultant en un complexe électrophile. Ensuite, la chaîne se forme par une réaction de substitution où un groupement d'une autre chaîne attaque le complexe formé (**Schéma II.1**). La présence du complexe réactif électrophile est temporaire et cette réaction s'effectue pour la plus part des extenseurs à base de diamide ou diester [12].

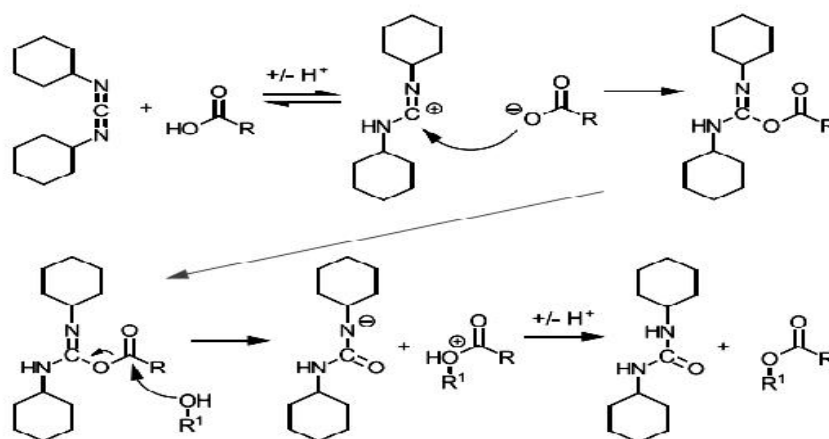


Schéma II.1. Mécanisme d'action des extenseurs de chaîne type activateur [12].

II.2.3.2. Mécanisme des extenseurs de chaînes type addition

Dans l'extension de chaînes de type addition, le même principe est adopté où la présence d'un site électrophile est obligatoire pour avoir une extension de chaîne, sauf que dans ce cas la présence du complexe est permanente et il devient partie intégrante de la chaîne

polymère allongée (**Schéma II.2**). Les électrophiles dans ce cas comprennent généralement les époxydes, les isocyanates et les anhydrides [12].

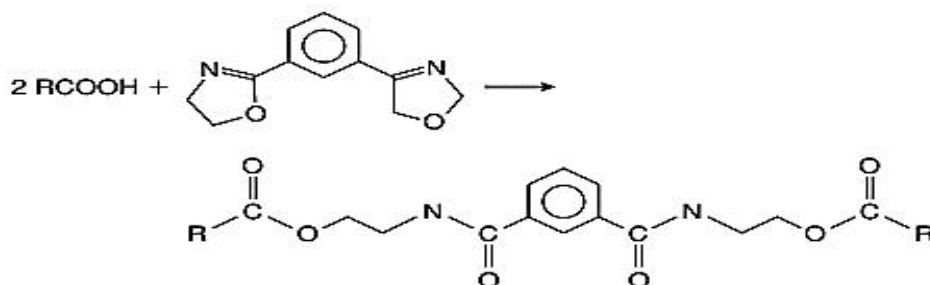


Schéma II.2. Mécanisme d'action des extenseurs de chaînes type addition [12].

II.2.4. Limites d'usage des extenseurs de chaînes

Bien qu'ils symbolisent une solution très efficace face aux problèmes de faible stabilité thermique et de mauvaise résistance à l'écoulement du PLA, les extenseurs de chaînes, et comme tous produits chimiques, ont un côté négatif lié principalement au caractère écotoxicologique de ces composés lors la dégradation ou durant l'utilisation [15]. Cette dégradation produit des sous-produits, dans la plupart des cas, toxiques [14]. En plus, les extenseurs ne sont ni biodégradables ni biorésorbables, ce qui met en question leur usage dans les polymères destinés à l'application biomédicale, comme c'est le cas, par exemple des extenseurs à base d'isocyanates [7]. Un autre inconvénient lié aux extenseurs multifonctionnels est dû au taux élevé de la réaction d'extension de chaîne qui peut conduire à une ramification du polymère, se terminant par une gélification catastrophique et indésirable. Tout ceci réduit l'usage de ce type d'additifs dans des applications très spécifiques [8].

II.3. Systèmes PLA/extenseurs de chaînes

L'efficacité de plusieurs extenseurs de chaînes a été évaluée pour le PLA. Dans une étude faite par Di el al. [18], le PLA a été sujet à une modification par deux types d'extenseurs, notamment le 1,4-butanediol (BD) et le 1,4-butane diisocyanate (BDI) pour des applications nécessitant une viscosité et une élasticité élevées à l'état fondu pour la transformation par thermoformage ou moussage. Une augmentation du poids moléculaire associée à une évolution notable de la viscosité a été remarquée lorsque la concentration du BD et du BDI est égale à celle des groupements carboxyles et hydroxyles, respectivement. En augmentant les taux des extenseurs, l'effet inverse est mis en évidence avec le BD dû à la dégradation du polymère. Or, une réticulation des chaînes de PLA est observée avec le BDI accompagnée par un poids moléculaire très élevé. D'autre part, les formulations du PLA modifiées ont montré une T_g légèrement supérieure à celle du PLA vierge en raison de

l'augmentation du poids moléculaire et aux réticulations qui restreignent la mobilité des chaînes. Dans deux autres études séparées, Liu et al. [19] et Yu et al. [20] ont étudié le comportement du PLA avec deux types d'extenseurs le PMDA et l'oxazoline (Ox). Ils ont remarqué que les deux extenseurs ont contribué à l'amélioration du poids moléculaire et de la résistance à l'écoulement comme résultat direct de l'évolution des interactions intramoléculaires.

Khankruea et al. [21] ont étudié l'effet de 0.5pcr (parties par cents parties du polymère) de deux types d'extenseurs de chaînes, le polycarbodiimide (PCD) et un extenseur époxyde multifonctionnel (ECE), sur le PLA. Après extension à différentes températures, les formulations PLA/PCD et PLA/ECE ont montré des distributions du poids moléculaire proches de celles des PLA traités dans les mêmes conditions (**Schéma II.3**). D'autre part, l'incorporation du PCD a augmenté légèrement le poids moléculaire alors que l'ECE a induit une amélioration significative du poids moléculaire qui varie de 117250 à 259430 Da à 250°C. Cette évolution a conduit automatiquement à une amélioration des propriétés mécaniques dont la résistance au choc ; les systèmes PLA/PCD et PLA/ECE transformés à 250°C ont révélé des accroissements de la résilience par 33.7 et 35.5%, respectivement, par rapport au PLA. L'élongation à la rupture a aussi montré une augmentation considérable de 37.4 et 40.3% avec le PCD et l'ECE, respectivement.

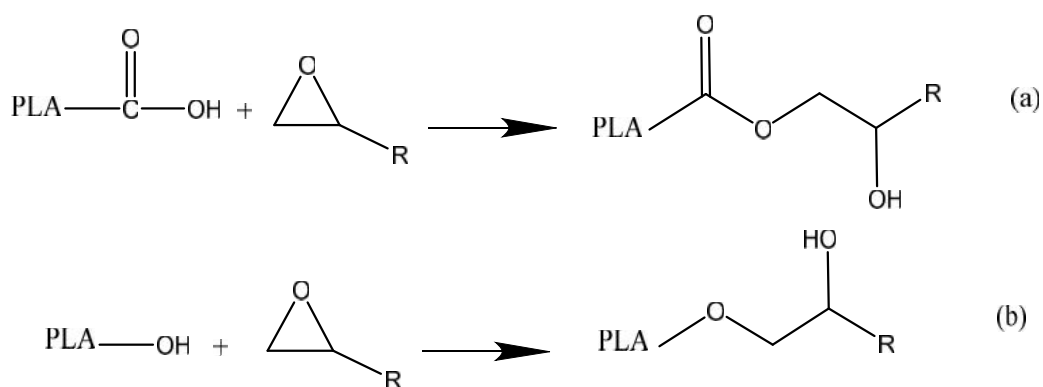


Schéma II.3. Réactions des extrémités de chaînes acides carboxyliques (a) et hydroxyles (b) du PLA avec les groupes époxydes de l'extenseur de chaîne [21].

Meng et al. [22] ont mélangé le PLA avec trois taux différents (1, 2, 3%) de triphenyl phosphites (TPP). Ils ont noté, qu'en présence de 2% de TPP, une augmentation évidente du couple de malaxage est observée. Ceci a été interprété par le poids moléculaire plus élevé dont la valeur est de l'ordre de 2.52×10^5 g/mol, et qui équivaut à environ 56% de plus par rapport à celui du PLA vierge utilisé. L'évolution du poids moléculaire du PLA après l'extension par le TPP a aussi contribué à l'amélioration de la résistance à la dégradation

thermoxydante ; une évolution de la température d'induction à l'oxydation (OOT) de 20°C a été signalée (**Figure II.4**). D'autre part, et du point de vue transformation, l'analyse dynamique mécanique a montré que l'incorporation du TPP au PLA a étendu sa température de transformation de 40°C.

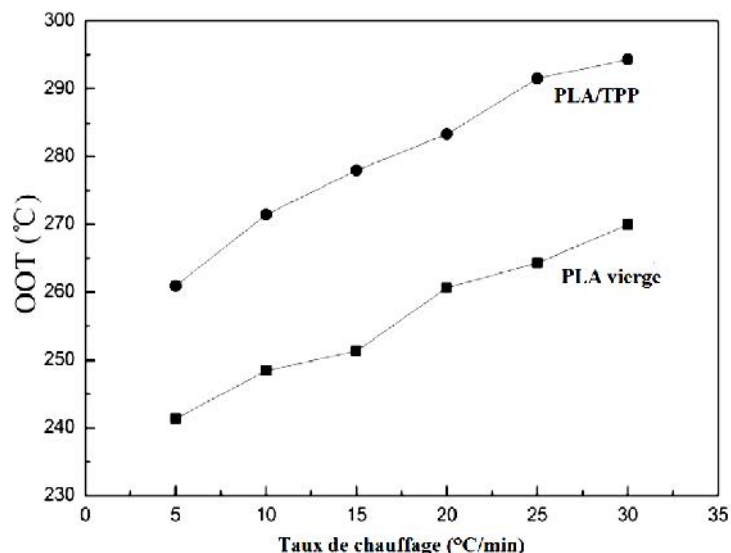


Figure II.4. Variations de la température de début de dégradation du PLA vierge et du mélange PLA/TPP en fonction du taux de chauffage [22].

Les liaisons établies ainsi que le mécanisme d'action du TPP sur le PLA lors de la réaction d'extension de chaînes sont illustrés dans le **Schéma II.4**.

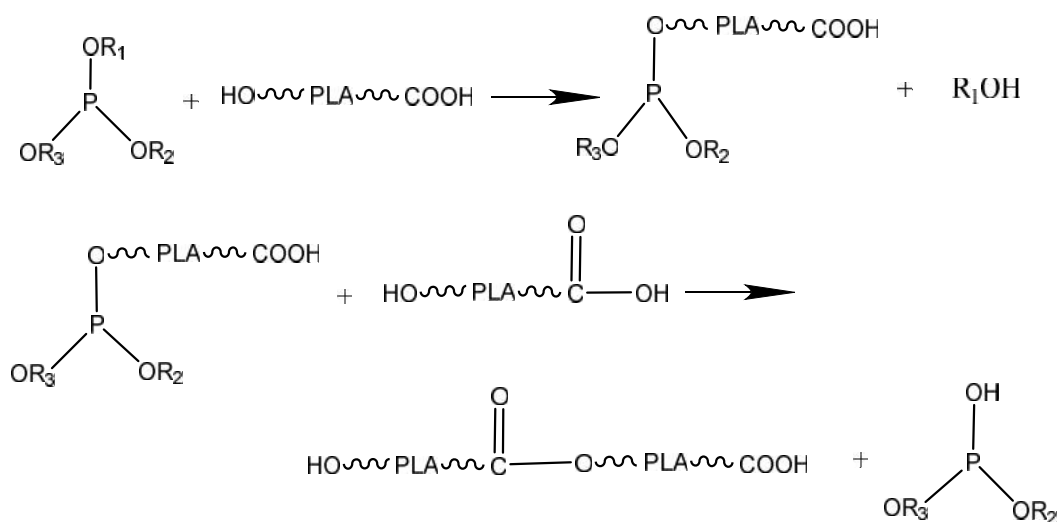


Schéma II.4. Extension de chaînes du PLA par le triphényl phosphite [22].

Dans une étude similaire, Liu et al. [17] ont modifié le PLA par différents taux (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 et 1%) d'un extenseur de chaînes époxydé portant le nom KL-E4370. L'analyse structurale par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) a mis en évidence l'interaction entre les groupements fonctionnels du PLA et ceux de l'extenseur (**Schéma**

II.5.). En même temps, le poids moléculaire croît de 2.88×10^3 g/mol dans le cas du polymère vierge à 4.98×10^3 g/mol pour le système PLA/1% KL-E4370. Ce résultat est aussi supporté par la diminution de l'indice de fluidité quand la concentration de l'extenseur augmente, ce qui est synonyme d'une amélioration de la viscosité à l'état fondu. D'autre part, l'analyse calorimétrique à balayage (DSC) a montré une légère augmentation de la température de transition vitreuse associée à une diminution du taux de cristallinité.

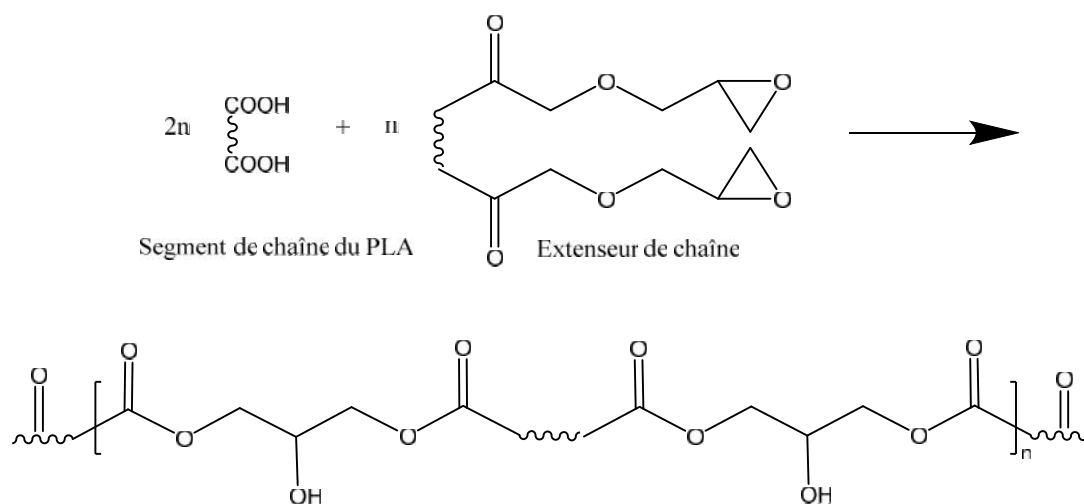


Schéma II.5. Illustration de l'extension de chaînes du PLA par le KL-E4370 [17].

Jaszkiewicz et al. [6] ont évalué l'efficacité de deux copolymères styrène-acrylique époxydé (CESA) et maléaté (Joncryl) comme extenseurs de chaînes multifonctionnels du PLA. L'analyse chromatographique d'exclusion stérique a montré que l'extension des chaînes est parfaitement assurée par le CESA, et même une réticulation pourrait être possible, en raison de l'augmentation significative du poids moléculaire de 75000 g/mol pour le PLA vierge à 240400 g/mol pour le système PLA/2% CESA. A l'opposé, et à une concentration identique, le Joncryl n'a induit aucune variation. Les auteurs ont également constaté une amélioration notable de la résistance au choc par suite à l'ajout de 5% de CESA due à la formation de longues chaînes pouvant mieux absorber l'énergie de l'impact. En revanche, le Joncryl a été pratiquement inefficace.

II.4. Composites à base de PLA/extenseurs de chaînes

L'efficacité des extenseurs de chaînes a aussi été appréciée avec les composites et/ou les mélanges à base de PLA. Lee et al. [23] ont étudié l'effet d'une faible quantité d'un bio-extenseur à base de diisocyanate de lysine (LDI) utilisé comme agent de couplage dans les biocomposites à matrices PLA ou poly(butylène succinate) (PBS) renforcées par les fibres de Bamboo (FB). Un accroissement remarquable de la température de dégradation des

composites PLA/FB a été noté proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en LDI. Ceci est expliqué par la réaction d'extension des chaînes de PLA et le couplage des différents composants. Il est aussi reporté que le flux thermique dans le système PLA/FB/LDI est devenue plus lent en raison du nombre de sites d'interactions établies. Ces interactions ont aussi été responsables du retardement de la dégradation enzymatique (par Proteinase K et Lypase PS), et ont contribué à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites, tel qu'il est noté d'après l'évolution du module d'Young qui varie de 2666 à 2964 MPa et la résistance à la traction qui augmente de 29 à 42 MPa.

Najafi et al. [24] ont examiné l'efficacité de trois types d'extenseurs de chaînes : le PCD, le tri(nonylphenyl) phosphite (TNPP) et le Joncryl ADR4368F, dans une matrice PLA et dans un nanocomposite PLA/2 % en masse d'argile organo-modifiée (PLA/2C). L'étude rhéologique des nanocomposites en présence des taux appropriés d'extenseurs de chaînes révèle une amélioration notable de la viscosité provenant de l'augmentation du poids moléculaire. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique a permis de constater l'amélioration de la stabilité thermique suite à l'incorporation du TNPP et du PCD aux nanocomposites. Ces derniers relient les chaînes scissionnées (lors du processus de transformation, et à cause de la présence de l'argile organophile qui provoque une dégradation hydrolytique du PLA). Ceci résulte des longues chaînes à poids moléculaire élevés et du nombre réduit des sites actifs aux extrémités des chaînes (**Schéma II.6**), impliquant une meilleure résistance à la dégradation thermique (**Figure II.5**). Ceci n'est pas le cas du système PLA/Joncryl, dont la température de début de dégradation est inférieure à celle du PLA vierge.

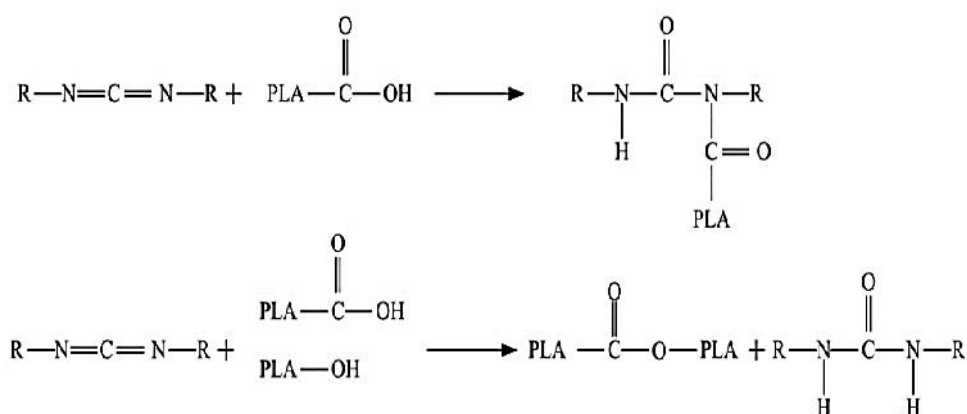


Schéma II.6. Réactions d'extension de chaînes du PLA par le PCD [24].

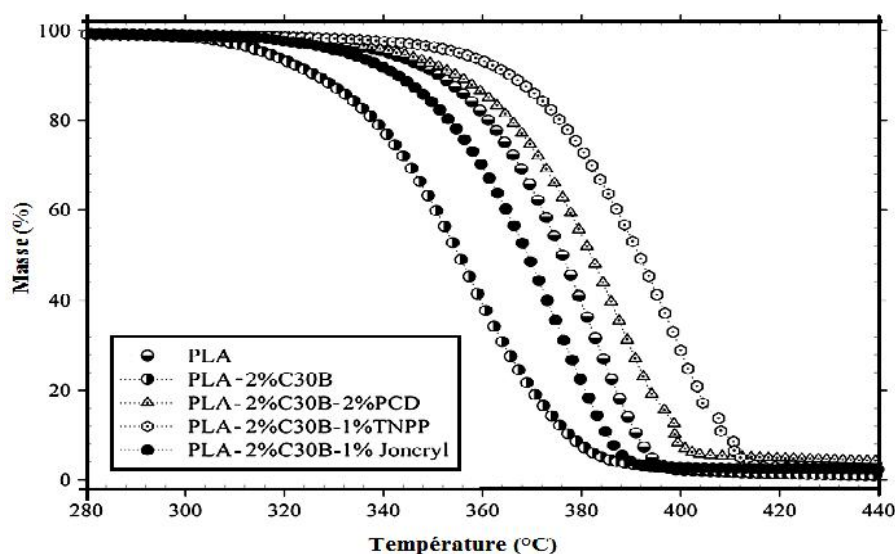


Figure II.5. Effets de l'argile organophile et des différents extenseurs de chaînes sur la stabilité thermique du PLA et ses nanocomposites [24].

Suite à cette étude, les mêmes systèmes PLA/2% en masse d'argile organo-modifiée/extenseurs de chaînes ont été sujets à d'autres caractérisations [25]. Au moment où l'argile modifiée joue le rôle d'un agent de nucléation avec le PLA, les extenseurs de chaînes affectent sévèrement les paramètres thermiques dont le taux de cristallisation et le taux de cristallinité. Les résultats de l'analyse DSC non-isotherme révèle que l'ajout du PCD au PLA accroît sa T_c qui varie de 106 à 114°C mais diminue le taux de cristallinité. La présence de l'argile organophile dans le système PLA/PCD inverse les valeurs, où T_c devient 107°C alors que le taux de cristallinité augmente de 5.3% dans le système PLA/PCD à 8.3% dans le nanocomposite PLA/2C/PCD. L'ajout du TNPP au PLA résulte en l'accroissement remarquable du taux de cristallinité qui varie de 6.3 à 15.4%, valeur plus élevée que celle évaluée pour les nanocomposites PLA/2C/TNPP (8.7%), T_c restant égale à 103°C. De l'autre côté, le Joncryl a aussi contribué à une variation notable de la température de cristallisation qui est égale à 122°C, associée à une réduction intensive dans le taux de cristallinité (1.6%) due à la formation de longues chaînes branchées, alors que dans le cas du PLA/2C/Joncryl, les paramètres thermiques n'ont changé que légèrement.

La détérioration du poids moléculaire du PLA dans les nanocomposites est provoquée aussi par la présence de l'argile organo-modifiée. Ceci a été confirmé par l'étude effectuée par Meng et al. [26] qui ont incorporé au PLA trois extenseurs de chaînes différents : l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), le PMDA et le Joncryl ADR4368. Les résultats ont mis l'accent sur l'efficacité du Joncryl et du HDI dans l'extension des chaînes de PLA (la viscosité a augmenté de 4700 Pa.s à 23000 Pa.s avec seulement 0.5 % en masse de Joncryl),

contrairement au PMDA qui n'a induit aucun effet mélioratif. D'autre part, la caractérisation spectroscopique du proton (RMN- H^1) a prouvé l'obtention d'une structure branchée suite à la réaction entre le PLA et le Joncryl grâce à sa multifonctionnalité, bien qu'une extension linéaire des chaînes soit réalisée avec le HDI (molécule bi-fonctionnelle), comme en a témoigné l'augmentation de la viscosité complexe après l'incorporation des extenseurs de chaînes (**Figure II.6**). Le Joncryl a aussi prouvé sa capacité de conférer une meilleure stabilité thermique aux nanocomposites.

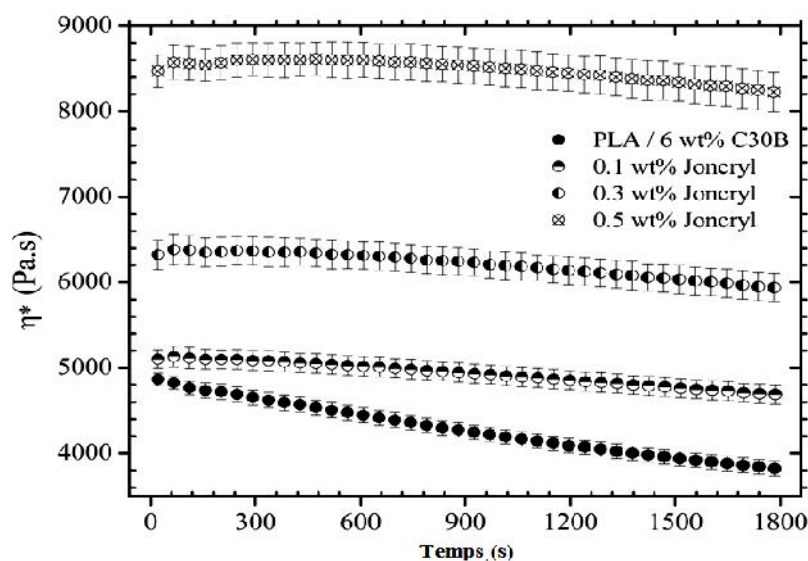


Figure II.6. Variations de la viscosité complexe en fonction du taux de Joncryl pour le nanocomposite de PLA chargé de 6 % d'argile organophile [26].

Les extenseurs de chaînes ont également été utilisés comme agent compatibilisant dans les mélanges à base de PLA. Parmi les travaux réalisés dans ce sens, on peut citer celui de Arruda et al. [27] qui ont ajouté de faibles quantités (0.3 et 0.6 % en masse) de Joncryl ADR4368 dans les mélanges PLA/poly(butyrate adipate téréphtalate) (PBAT) (60/40) et (40/60). Les résultats du couple de malaxage ont mis en évidence une augmentation de la viscosité du PLA suite à l'ajout du Joncryl, avec des améliorations de l'ordre de 36 et 59% par rapport au PLA vierge. A partir de l'analyse DSC, il a été noté que l'ajout de 0.6% de Joncryl dans le mélange PLA/PBAT (40/60) fait augmenter la température de cristallisation à froid de 95.7 à 101.3°C. Le résultat le plus attrayant de cette étude est conclu à partir des propriétés mécaniques où il a été constaté une amélioration de la valeur de l'élongation à la rupture pour le mélange PLA/PBAT (60/40) due au changement morphologique des domaines du PBAT qui se convertissent d'une forme plaquettaire à une forme fibrillaire, tel qu'il a été confirmé par les observations morphologiques.

Une Autre méthode d'extension de chaîne du PLA se fait lors de sa synthèse par polycondensation. Dans ce contexte, Ramirez-Herrera et al. [28] ont ajouté trois concentrations (0.2, 0.5 et 1 %) de trois types différents d'extenseurs de chaînes qui sont le 1,3-phénylène-bis-2-oxazoline (PBO), le PMDA et le 1,10-carbonyl bis-caprolactame (CBC). Les systèmes PLA/PBO, PLA/PMDA et PLA/CBC ont été sujets à différentes analyses structurales, thermiques et mécaniques. L'analyse IRTF a indiqué l'absence des changements notables au niveau des bandes caractéristiques due aux faibles interactions PLA/PBO et PLA/CBC. Par ailleurs, dans le cas du système PLA/PMDA, les formes et les intensités des bandes d'absorption à 1183, 1122, 2000 et 1980 cm^{-1} ont considérablement changé du fait des interactions entre les groupements hydroxyles et carboxyles du PLA et les groupements fonctionnels du PMDA. Ces interactions sont aussi confirmées par l'analyse RMN- ^1H et Raman. Les auteurs ont proposé les mécanismes réactionnels d'extension décrits dans les Schémas II.7-II.9.

D'autre part, bien que les interactions entre le PLA et les extenseurs de chaînes soient difficilement quantifiables, leurs effets se reflètent d'une manière très prononcée sur l'ensemble des propriétés du PLA. Dans ce cadre, il a été montré que l'allongement des chaînes se répercute positivement sur leur mobilité qui ainsi s'accroît donnant lieu à une diminution de la valeur de T_g et de la dureté du PLA, associée à une augmentation relative du module d'élasticité (de 4.2 à 4.5 GPa). De même, l'étude de l'effet de l'exposition des systèmes PLA/allongeurs de chaînes aux conditions climatiques accélérées a montré que leur résistance aux UV est supérieure à celle du PLA [28].

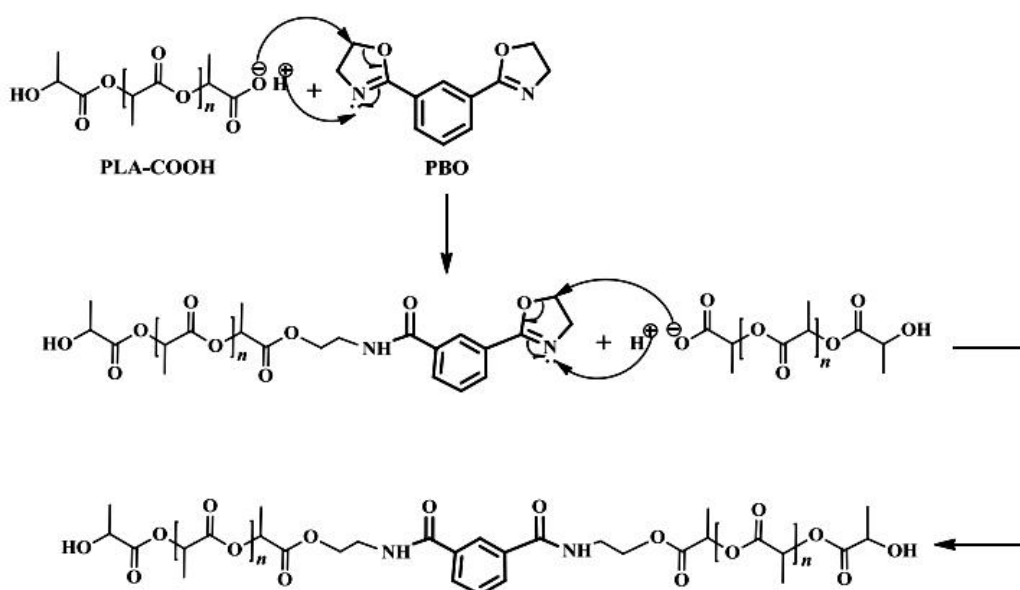


Schéma II.7. Mécanisme réactionnelle du PLA avec le PBO [28].

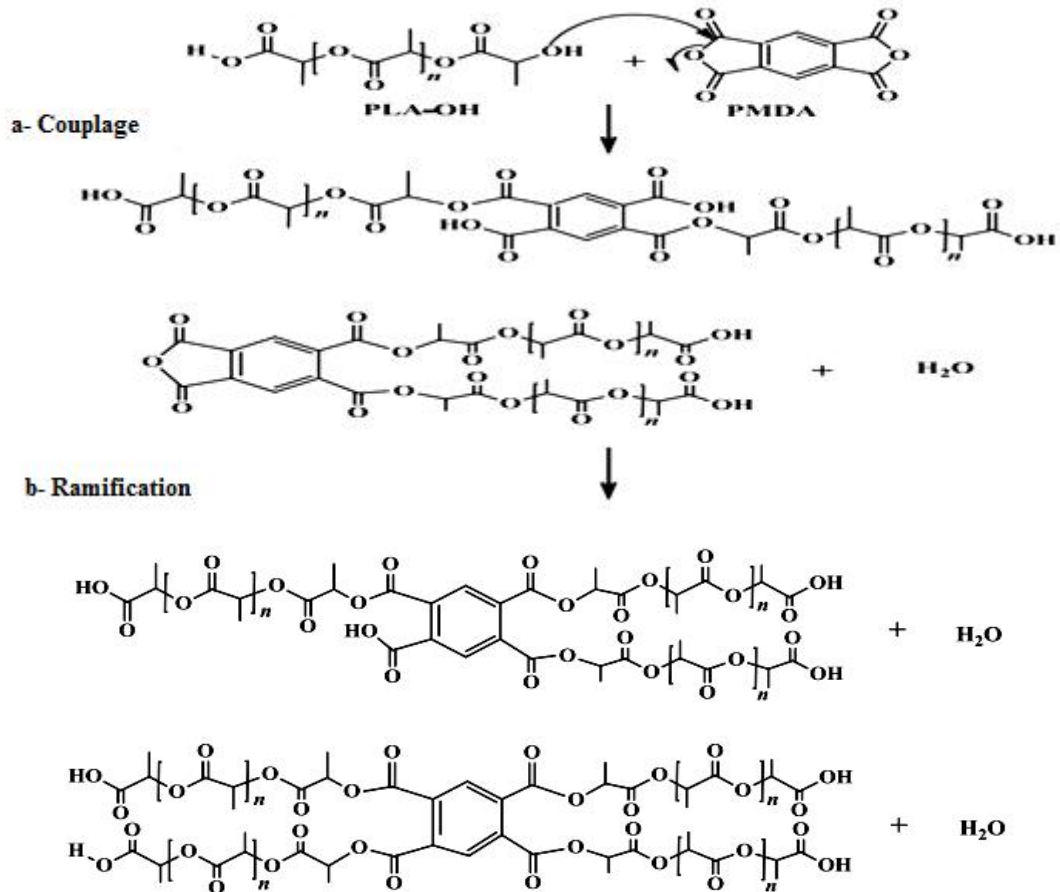


Schéma II.8. Mécanisme d'extension du PLA par le PMDA [28].

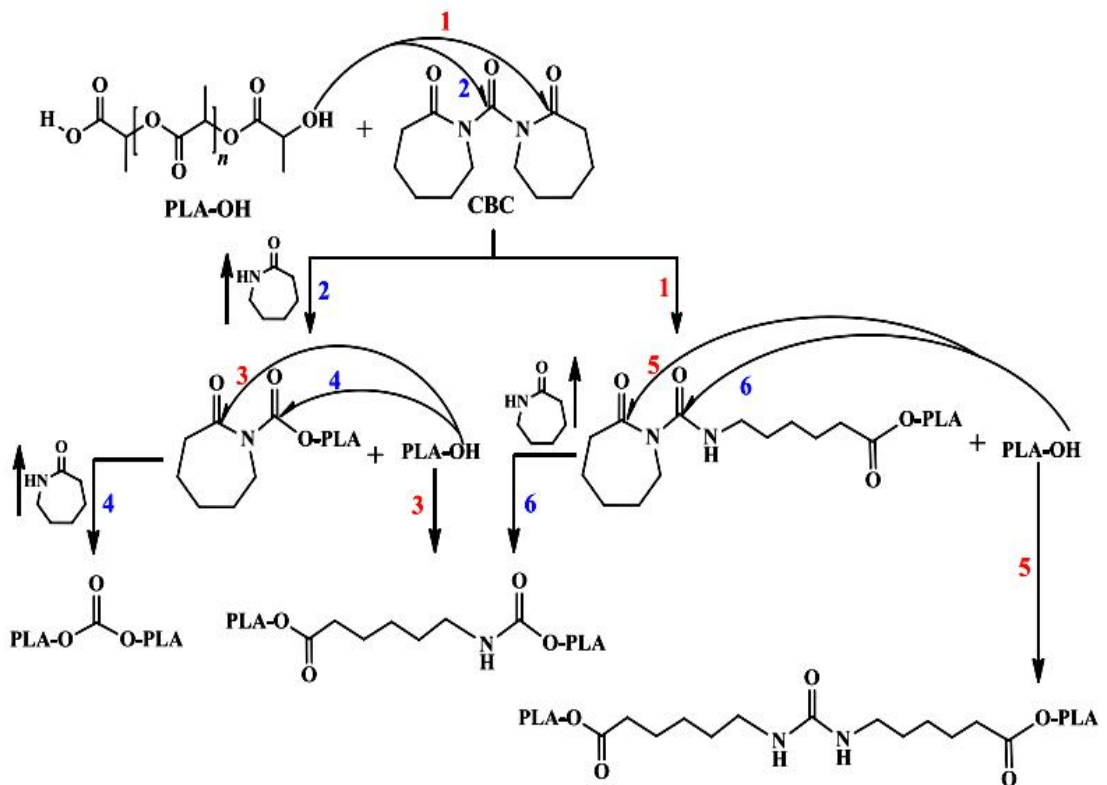


Schéma II.9. Mécanisme d'extension du PLA par le CBC [28].

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Niaounakis, *Biopolymers: reuse, recycling and disposal*. Ed. Elsevier, Oxford, 2013.
- [2] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*. Ed. Taylor & Francis, Boca Raton, 2016.
- [3] R. Auras, L.T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly (lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Ed. Wiley, New Jersey, 2010.
- [4] L. T. Sin, B. S. Tveen, *Poly(lactic acid) a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA*. Ed. Elsevier, Oxford, 2019.
- [5] K. Suthapakti, R. Molloy, W. Punyodom, K. Nalampang, Th. Leejarkpai, P. D. Topham, B. J. Tighe, *Biodegradable compatibilized poly(lactide)/ thermoplastic polyurethane blends: design, preparation and property testing*. Journal of Polymers and the Environment, 2017, 26, 1818 - 1830.
- [6] A. Jaszkievicz, A. K. Bledzki, A. Duda, A. Galeski, P. Franciszczak, *Investigation of processability of chain-extended polylactides during melt processing – compounding conditions and polymer molecular structure*. Macromolucar Materials and Engineering, 2014, 299, 307 - 318.
- [7] D. Garlotta, *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of Polymer and the Environment, 2001, 9, 63 - 84.
- [8] M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter, *Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics*. Energy, 2006, 31, 3227 - 3234.
- [9] A. Jiménez, M. Peltzer, R. Ruseckaite, *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [10] J.M. Julien, *Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique)*. Thèse Doctorat, université de Lille1, France, 250p, 2012.
- [11] F. Freyermouth, *Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable*. Thèse Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 257p, 2014.
- [12] G. Bousfield, *Effect of chain extension on rheology and tensile properties of PHB and PHB-PLA blends*. Thèse Maîtrise Ès, École polytechnique de Montréal, Canada, 108p, 2014.
- [13] V. Frenz, D. Scherzer, *Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers*. Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC), Milwaukee, Wisconsin, États Unis, 2008.
- [14] J. Scheirs, T. E. Long, *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. Ed. Wiley, Chichester, 2003.
- [15] V. Berthé, *Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée, Étude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre*. Thèse

- Doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, France, 393p, 2010.
- [16] K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, Y. G. Ko, *Properties and medical applications of polylactic acid: A review*. Express Polymer Letters, 2015, 9, 435 - 455.
- [17] Z.Y. Liu, Y.X. Weng, Z.G. Huang, L. Wang, D. Qiu, S. X. Shao, *Effect of epoxy chain extender on the properties of polylactic acid*. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2, 1 - 7.
- [18] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nacolais, *Reactively modified poly(lactic acid): properties and foam processing*. Macromolecular Material and Engineering, 2005, 290, 1083 - 1090.
- [19] X. Liu, L. Yu, K. Dean, G. Toikka, S. Bateman, T. Nguyen, Q. Yuan, C. Filippou, *Improving melt strength of polylactic acid*. International Polymer Processing, 2013, 1, 64 - 71.
- [20] L. Yu, G. Toikka, K. Dean, S. Bateman, Q. Yuan, C. Filippou, T. Nguyen, *Foaming behaviour and cell structure of poly(lactic acid) after various modifications*. Polymer International, 2012, 62, 759 - 765.
- [21] R. Khankrua, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, S. Suttiruengwong, *Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: potential application in PLA/Polyamide 6 blend*. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108, 232 - 240.
- [22] X. Meng, G. Shi, Ch. Wu, W. Chen, Z. Xin, Y. Shi, Y. Sheng, *Chain extension and oxidation stabilization of Triphenyl Phosphite (TPP) in PLA*. Polymer Degradation and Stability, 2016, 124, 112 - 118.
- [23] S. H. Lee, S. Wang, *Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent*. Composites: Part A, 2006, 37, 80 - 91.
- [24] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, P. M. Wood-Adams, *Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders*. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 554 - 565.
- [25] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, *Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders*. Polymer Engineering and Science, 2013, 53, 1053 - 1064.
- [26] Q. Meng, M. C. Heuzey, P. J. Carreau, *Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction*. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 2010 - 2020.
- [27] L.C. Arruda, M. Magaton, R.E.S. Bretas, and M.M. Ueki, *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends*. Polymer Testing, 2015, 43, 27 - 37.
- [28] C. A. Ramirez-Herrera, A. I. Flores-Vela, A. M. Torres-Huerta, M. A. Dominguez-Crespo, D. Palma-Ramirez, *PLA degradation pathway obtained from direct polycondensation of 2-hydroxypropanoic acid using different chain extenders*. Journal of Materials Science, 2018, 53, 10846 - 10871.

Chapitre III.
Composites Fibrillaires à base
de Poly(Acide Lactique)

III. Composites fibrillaires à base de poly(acide lactique)

III.1. Intérêt des composites à biomatrice

En 1908, la tendance dans la science des matériaux s'est focalisé sur les composites phénoliques renforcés par des fibres cellulosiques et vers les années 40, les résines polyester insaturés renforcés par des fibres de verre ont bouleversé le marché mondial des composites. Actuellement, l'épuisement des ressources pétrolières associé aux problèmes de recyclage, et l'introduction de nouvelles législations écologiques strictes a créé un regain d'intérêt pour les matériaux composites bio-dérivés dont le PLA est le candidat le plus attrayant [1, 2].

Dans ce sens, l'usage du PLA comme matrice dans les composites est actuellement l'une des options les plus étudiées, vue la possibilité de préserver ses qualités intrinsèques dont la biodégradation associée à sa facilité de transformation. D'autre part, l'incorporation de charges au PLA, en vue d'obtenir un composite, participe à la réduction de son coût relativement élevé par rapport aux thermoplastiques conventionnels, et à l'amélioration de certaines de ses propriétés selon des critères bien déterminés. Une autre préoccupation très importante réside dans l'interface polymère/renfort, où le PLA constitue une matrice hydrophobe, présentant une mauvaise compatibilité vis-à-vis de plusieurs types de renfort dont les fibres naturelles [1, 2].

III.2. Définition générale des composites

Les composites sont des matériaux qui résultent de la combinaison de deux ou plusieurs phases distinctes consistant en une phase discontinue (renforts) dispersée dans une autre continue (matrice), afin d'obtenir des matériaux qui possèdent des caractéristiques sur mesure et différentes de celles des constituants individuels [1, 3].

Dans le cas normal, on ajoute des renforts à la matrice pour améliorer ses propriétés. Aussi, le rôle principal de cette dernière est de lier les renforts en les gardant dans une disposition déterminée, de transférer les contraintes appliquées du milieu extérieur au renfort et de les protéger de l'abrasion et de l'usure par l'environnement extérieur. La phase de renforcement est intégrée dans la matrice afin de valoriser ses propriétés parallèlement à la réduction de son coût et de son poids. La forme de renforcement pourrait être particulière ou fibreuse : cette dernière est la forme la plus courante et sera traitée en détail dans la suite de ce chapitre [1, 3, 4].

III.3. Interface matrice/fibre dans un matériau composite

L'interface est considérée comme le troisième constituant de base des matériaux composites, puisqu'elle est le siège de la compatibilité matrice/renfort, et permet de transmettre les contraintes d'une phase à une autre en maintenant le renfort dans son emplacement. Ainsi, l'adhésion interfaciale est un critère décisif qui gouverne la qualité des propriétés finales du matériau. L'amélioration des performances dans les composites est souvent attribuée à une forte adhésion interfaciale due à une couche épaisse où le contact entre les différents composants est parfaitement assuré via des interactions de nature physique ou chimique. Cependant, la mauvaise mouillabilité du renfort par le polymère est à l'origine de sa mauvaise dispersion/adhésion, ce qui a pour conséquence de produire un composite avec des caractéristiques indésirables [1, 5].

L'état d'adhésion à l'interface dépend essentiellement de paramètres relatifs à la nature de la matrice et d'autres liés au renfort (taille, dispersion, taux, forme...etc.). Ceci pourrait conduire à une diversité de facteurs qui peuvent décider à la fois du type et de la qualité d'adhésion renfort/matrice, qu'on peut répartir en deux principales catégories : [5 - 7].

- Adhésion mécanique due aux forces d'accrochage ou d'ancrage de la matrice dans les pores ou les aspérités de la charge ; ce phénomène étant dépendant de la forme et de la rugosité de la surface des particules ;
- Adhésion spécifique assurée par les interactions de types Van der Waals, électrostatiques, magnétiques, ou des ponts hydrogène, qui ne peuvent se produire que pour de faibles distances inter-particulaires [7].

Une stratégie appropriée pour améliorer l'adhésion interfaciale est donc nécessaire pour obtenir des composites avec des performances satisfaisantes. Deux approches sont généralement considérées comme efficaces : la modification de surface des fibres et l'utilisation d'un agent compatibilisant approprié [1, 6].

III.4. Concept de renforts fibrillaires

Comme pour les biomatrices, les fibres végétales sont, à l'heure actuelle, les renforts les plus en tendance vue leur disponibilité associée à leurs bonnes propriétés mécaniques. Or, ceci n'empêche pas que les fibres synthétiques telles que les fibres de carbone, d'aramide et de verre à haute performance, caractérisées par leurs tenues mécanique et thermique étonnantes, restent les trois principales fibres utilisées dans les matériaux composites avancés à matrice thermoplastiques et ceux destinés aux industries aérospatiale et de la défense, sans oublier les fibres à base de polyester et de Nylon qui datent de plus de 90 ans [1, 3, 4, 8].

III.4.1. Notion de fibre

La fibre est l'une des formes extraordinaires de la matière. En général, le terme fibre décrit les matériaux sous forme filamentaire fine et longue, avec un diamètre de l'ordre de quelques microns et un rapport longueur/diamètre compris entre 100 μm et des valeurs pratiquement infinies. L'assemblage de plusieurs filaments conduit à l'obtention d'une fibre appelée multifilament. Dans le cas d'une fibre monofilament, le diamètre peut être de l'ordre du millimètre [9, 10]. Souvent, les fibres ont des propriétés spécifiques notables ; elles sont fréquemment plus résistantes et plus rigide que l'état massif de leur polymère. De l'autre côté, les fibres peuvent être tissées bi- ou tri- dimensionnellement en vue d'obtenir des formes complexes à usages multiples [9].

III.4.2. Aperçu historique sur les fibres synthétiques

Au cours de la 2^{ème} guerre mondiale, le chercheur American W. Carothers de la firme "DuPont Chemical Company" réussit à développer la première fibre synthétique à base de polyamide linéaire et qui est nommé 'Nylon'. Avec sa merveilleuse résistance mécanique, cette fibre a représenté une excellente invention pour l'armée Americaine. Dix ans après, deux chercheurs britanniques J. R. Whinfield et J. T. Dickson arrivent à synthétiser des fibres à base de polyester en se basant sur des travaux préalablement réalisés par Carothers. C'est précisément le PET, qui devient plus tard la fibre synthétique la plus utilisée (55 ~ 60% d'utilisation mondiale des fibres) [8, 9].

Les parties qui suivent traitent en détails la synthèse du PET, le procédé de fabrication des fibres de PET, leurs applications et une vue générale sur l'état de l'art des fibres PET dans les polymères.

III.4.3. Procédé de fabrication des fibres synthétiques

Les fibres sont généralement produites par un processus étirage-filage d'un matériau fondu à travers une filière, suivi par un bobinage. Lors de cette dernière étape, le diamètre des fibres sera réduit du millimètre au micromètre, conférant aux molécules l'opportunité d'être arrangée et réordonnée dans le sens d'étirage de la fibre. Cette orientation permet d'avoir une fibre avec une résistance mécanique et une rigidité plus élevées [3, 9].

III.4.3.1. Synthèse et structure chimique du PET

Les polyesters sont des polymères issus de la réaction de polycondensation d'un diacide avec un dialcool (équation 1). Ils contiennent le groupement ester caractéristique (-O-CO) dans leur chaîne principale [9, 11].



X et Y étant des unités aromatiques ou aliphatiques. Dans le cas du PET, X est un cycle aromatique (1,4-phénylène) et Y est une molécule d'éthylène. La polycondensation a lieu entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol (**Schéma III.1**) :

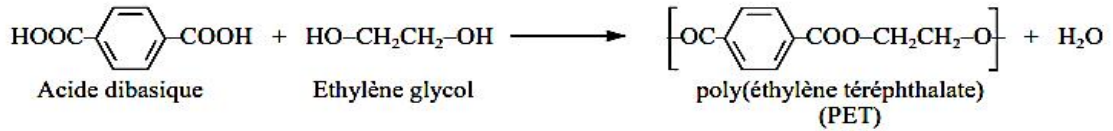


Schéma III.1. Réaction de polycondensation d'un acide dibasique avec une molécule d'éthylène [11].

On peut distinguer deux modes de synthèse de PET soit par une réaction de :

a/ Transestérification : Elle se fait sous vide, à une température d'environ 180°C et en présence du diméthyle téréphtalate, de l'éthylène glycol et d'un sel métallique qui agit comme catalyseur (**Schéma III.2**). La réaction met en jeu un échange d'ester entre les deux molécules, suite à la distillation du méthanol. Un oligomère linéaire (bis-hydroxyéthyltéréphtalate) est obtenu avec de l'eau [11, 12].

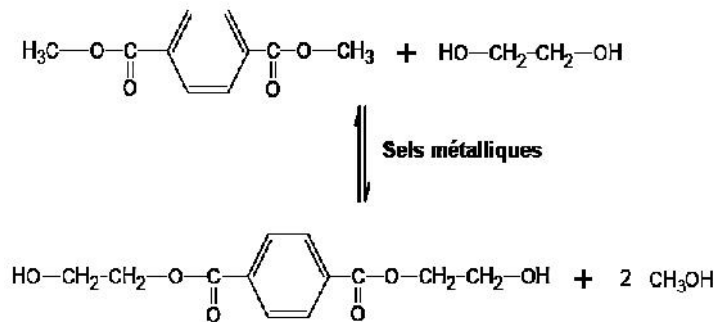


Schéma III.2. Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol [13].

b/ Estérification : La réaction se produit entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol et sans catalyseur, à une température qui varie de 260 à 280°C et une pression qui peut aller jusqu'à 6 bars (**Schéma III.3**) [11, 12].

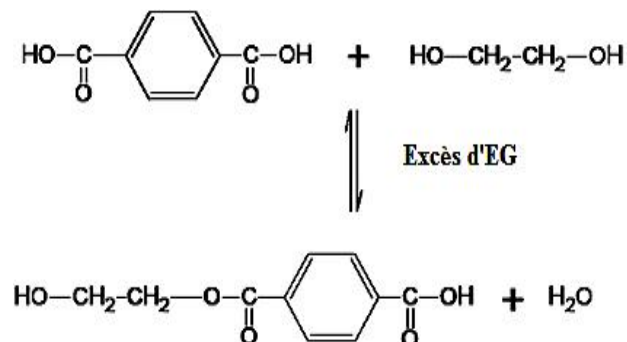


Schéma III.3. Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol [13].

Afin d'aboutir à un PET avec une masse moléculaire élevée, une deuxième étape de polycondensation en phase solide a lieu. Elle prend place après granulation du PET issu du réacteur. Cette opération s'effectue sous forte agitation et en plusieurs seuils de températures. Un catalyseur est ajouté au mélange des oligomères linéaires. Le glycol libre est distillé lorsque la polymérisation est effectuée à environ 285°C et à une pression inférieure à 25 Pa, jusqu'à l'obtention de la masse moléculaire désirée. Le catalyseur le plus utilisé pour cette étape est le trioxyde d'antimoine [9, 11, 12].

La conformation de la structure du PET est plane, c'est-à-dire que les noyaux benzéniques se trouvent dans le plan du zigzag planaire. Il existe deux isoméries de conformation : la conformation trans qui donne le zigzag planaire et la conformation gauche (Figure III.1) [9].

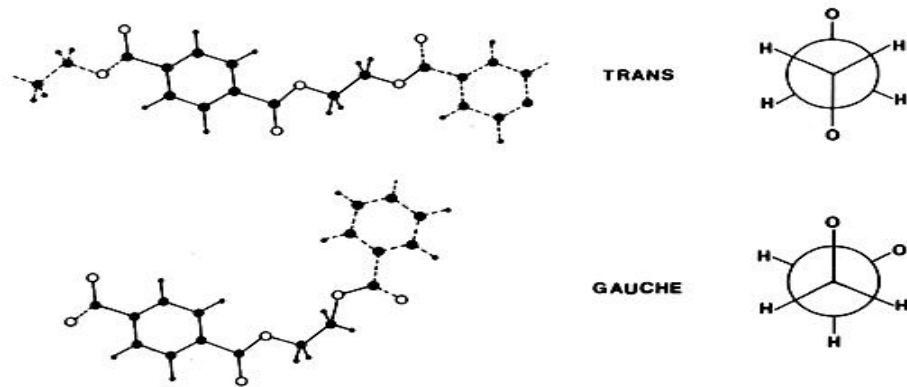


Figure III.1. Conformations moléculaires trans et gauche des chaînes du PET [9].

III.4.3.2. Procédé de fabrication de la fibre PET

La matière première fondue est extrudée à travers une filière, un dispositif en forme de tamis avec de multiples trous. Chaque trou donne un filament qui se solidifie à la sortie de la filière (Figure III.2). Après filage, plusieurs opérations d'étirage seront effectuées à environ 90°C.

En fonction de la vitesse de bobinage, on peut distinguer deux procédés principaux :

a/ un procédé à vitesse relativement basse (~1500 m/min) produit des fibres avec peu ou aucune orientation

b/ un procédé à vitesse élevée (~3200 m/min) produit des fibres partiellement orientées.

Ensuite, deux techniques de fabrication sont possibles : la première sépare les étapes de filage et d'étirage ; la seconde, par un couplage filage-étirage, permet d'atteindre des vitesses de bobinage avoisinant 6000 m/min [8, 9, 14].

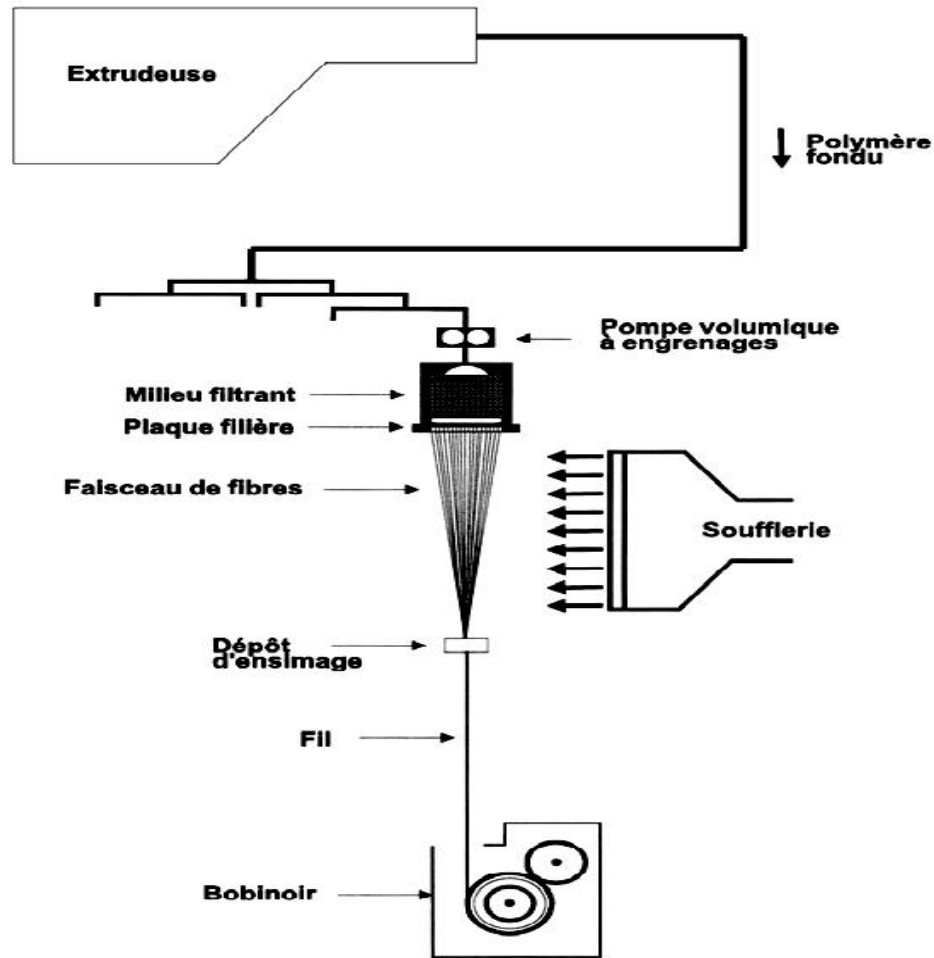


Figure III.2. Schéma du procédé de fabrication des fibres PET [14].

III.4.3.3. Orientation des fibres PET

Malgré le filage des fibres après transformation, la structure cristalline contient toujours des zones non orientées où les chaînes moléculaires sont encore enchevêtrées ce qui nécessite une autre opération d'étirage. Cette dernière vise alors à favoriser l'orientation des microstructures et par conséquent confère de meilleures propriétés mécaniques aux fibres (**Figure III.3**) [15]. Autrement dit, l'étirage a pour objectif de provoquer une réorganisation de la structure sphérolitique du polymère semi-cristallin pour induire une orientation privilégiée des lamelles cristallines [9].

Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain taux d'étirage. Usuellement, la température d'étirage doit être comprise entre la température de transition vitreuse et celle de fusion, et est généralement située dans la gamme de 90 à 100°C. Celle-ci est atteinte, précisément, en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine

chauffée. Suite à cette orientation, une amélioration très nette des propriétés mécaniques illustrées par le module d'Young et l'élongation à la rupture est obtenue [9, 15].

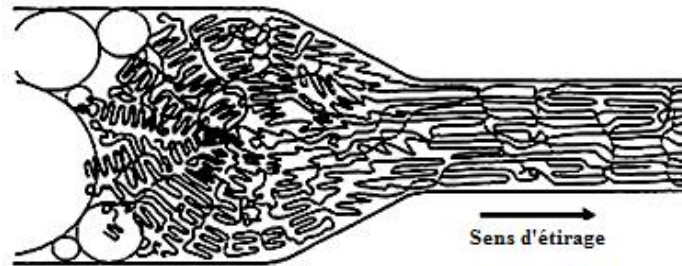


Figure III.3. Modification de la structure d'un polymère semi-cristallin sous l'effet de l'étirage [9].

III.4.3.4. Caractéristiques et propriétés de la fibre PET

Les fibres PET ont une variété de propriétés qui les placent dans une position privilégiée dans l'éventail des fibres synthétiques. Du point de vue structure chimique, la chaîne du PET comporte un noyau aromatique la rendant moins flexible, mais lui conférant de l'autre côté, une très grande rigidité et un module d'élasticité relativement élevé en comparaison avec d'autres fibres comme celles de polyamide linéaire.

D'autre part, les fibres PET ont une bonne résistance thermique, avec un point de ramollissement d'environ 260°C. Elles sont caractérisées aussi par une excellente résistance à l'oxydation et aux différents solvants organiques à température ambiante. Elles résistent mieux au blanchissement sévère que d'autres fibres textiles en plus d'une résistance aussi élevée à la corrosion, une bonne tenue aux rayonnements lumineux, une inflammabilité difficile et un faible taux d'absorption d'eau (0.5%) [9, 16-19]. Toutes ces excellentes caractéristiques justifient la grande avancée dans la production mondiale des fibres PET comme le montre la **Figure III.4**. Actuellement, ce sont les fibres synthétiques qui se produisent avec des quantités énormes en raison de leur faible coût en comparaison avec d'autres fibres. En 2017, la production mondiale des fibres polyester a atteint les 53 millions de tonnes [18, 20, 21]. Ceci est aussi un indicateur des applications variées et multiples de cette fibre.

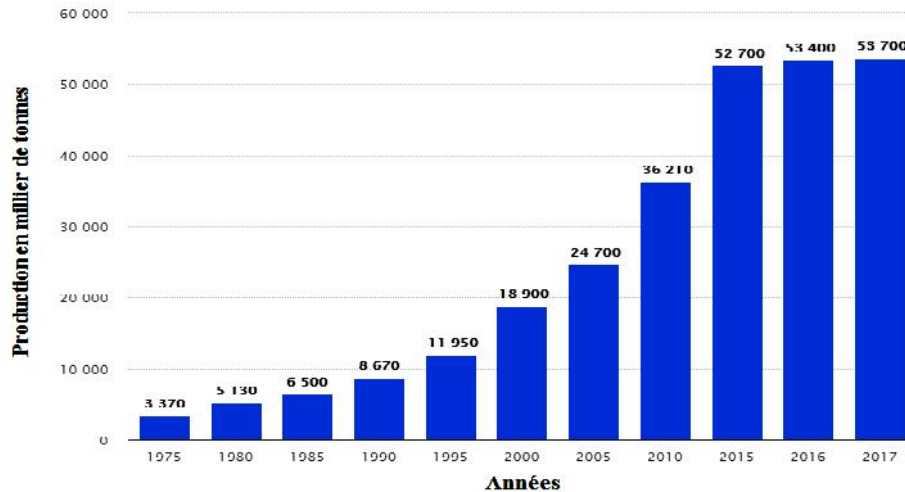


Figure III.4. Production mondiale des fibres PET de 1975 à 2017 [21].

III.4.3.5. Applications industrielles des fibres PET

La fibre PET est bien connue dans le secteur de l'industrie textile, comme le matériau le plus adéquat pour imiter les fibres naturelles comme celles de la soie et du coton. Elles sont douces au toucher et confortables car elles accordent une grande facilité dans les mouvements surtout pour les vêtements de sportifs. En plus, elle présente une autre propriété qui n'est pas disponible dans d'autres fibres naturelles à usage textile est c'est le lavage facile suivi par un séchage rapide [8]. Un autre secteur d'application important des fibres PET est l'industrie automobile où elles sont largement employées pour renforcer le caoutchouc, constituant de base des pneus, et pour la fabrication d'habillement intérieurs et différents composants des voitures [9].

Les fibres PET trouvent aussi leurs places dans la fabrication des ceintures de sécurité, des fils de pêche, cordes à usage domicile, tapis de sport, chaussures sportives, et dans la production de différents articles destinés à l'ameublement intérieur ou extérieur. Aussi, malgré leur durabilité, les fibres PET sont recouvertes d'un ensimage permettant d'améliorer la résistance à l'abrasion pour un usage maritime extensif [9, 16, 18]. Toutefois, bien que le PET soit un polymère polyvalent, son application dans le domaine médical reste limité, vue sa structure moléculaire absorbante d'humidité en plus de ses propriétés de teinture et de biocompatibilité médiocres [17].

III.5. Composites à renforts fibrillaires

III.5.1. Composites à matrice PLA et à fibres synthétiques

La fibre de verre est utilisée comme armature pour les composites thermoplastiques ou thermodurcissables. Elle a un faible coût et dispose d'une bonne stabilité dimensionnelle combinée à une haute résistance mécanique, à la chaleur, à l'humidité et à la corrosion [1].

Pour cela, Varsavas et al. [22] ont évalué les propriétés environnementales du PLA et ses composites renforcés par 15% de fibres de verre et soumis à différentes conditions climatiques durant des périodes d'exposition variables. Les échantillons ont été exposés à des conditions de vieillissement accéléré dans l'humidité et à travers des cycles d'irradiations par les rayons ultraviolets (UV), conformément aux normes ISO 4892-3 pendant des périodes qui varient de 100 à 400 heures. Les résultats obtenus ont révélé une diminution critique des propriétés mécaniques du PLA après 400 heures d'exposition aux conditions climatiques, dont les modules en traction et en flexion qui ont chuté de 54 et 16%, respectivement. Or, l'incorporation des fibres de verre a permis d'atténuer cette détérioration en permettant au PLA de maintenir ces valeurs des modules constantes et ce grâce à leur rigidité. D'autre part, les résultats ont aussi confirmé que les fibres de verre préservent leur mécanisme de stabilisation dans les composites et ne sont pas affectées par le vieillissement climatique.

Dans une autre étude, les mêmes auteurs [23] ont également étudié l'effet combiné des fibres de verre et du polyuréthane thermoplastique (PU) sur les différentes performances morphologiques et mécaniques des composites. Les taux de fibres utilisés ont été de 5, 10, 15 et 20% alors que le taux de l'élastomère thermoplastique a été fixé à 10% en poids. Les analyses microscopiques par microscopie électronique à balayage ont révélé que la distribution optimale des fibres de verre est obtenue lors l'ajout de 15% de fibre ; au-delà de cette teneur, les fibres présentent une mauvaise dispersion (**Figure III.5**). Ce résultat s'accorde bien avec les propriétés mécaniques car les résistances à la traction (σ_T) et à la flexion (σ_{FLEX}) ont augmenté de 32% et 21%, respectivement, et en même temps, des améliorations par 48% et 100% ont été constatées pour les modules de traction et de flexion par rapport à ceux du PLA vierge. Les résultats ont aussi montré que l'incorporation de l'élastomère thermoplastique au PLA réduit le module de traction par 13% et celui de flexion par 16%. Mais suite à l'ajout de 15% de fibres de verre, cette réduction est complètement compensée car les modules augmentent de nouveau en marquant des valeurs supérieures même à celle du PLA vierge.

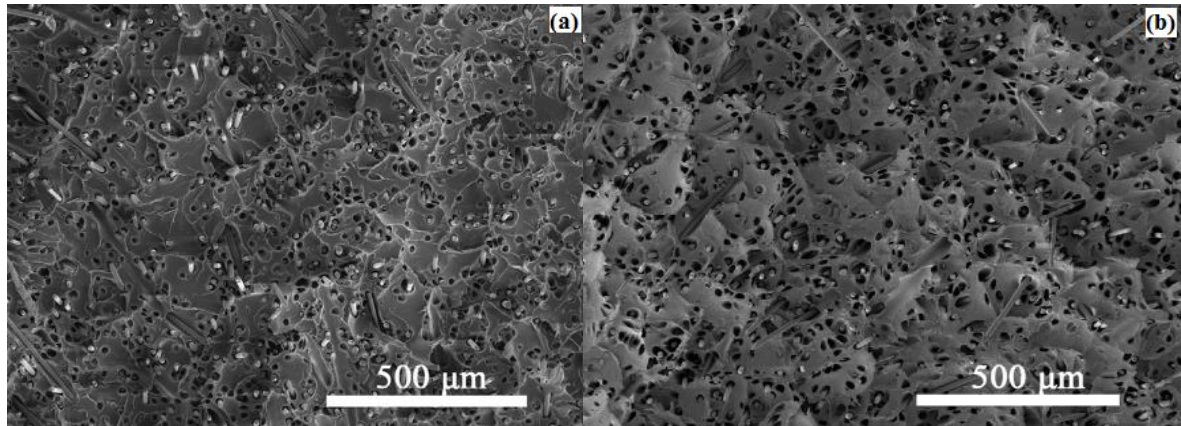


Figure III.5. Micrographies montrant la distribution des fibres de verre dans : (a) PLA, (b) le mélange PLA/PU [23].

Dans le même contexte et dans le but d'améliorer l'adhésion entre le PLA et la fibre de verre, Wang et al. [24] ont utilisé des fibres de verre modifiées par les agents de couplage de type silane. Les taux de fibres incorporés sont de 5, 10, 15 et 20%. Les images microscopiques ont montré que même au-delà d'un taux de 20%, une distribution uniforme des fibres de verre sans aucune agglomération est mise en évidence. Les fibres exhibent également une bonne adhésion à la matrice grâce aux groupements fonctionnels silanes qui réagissent avec ceux du PLA. Ces effets se reflètent directement sur les propriétés mécaniques qui augmentent énormément comme c'est le cas de la résistance à la traction dont la valeur a doublé et la résistance au choc qui est trois fois supérieure à celle du PLA (**Figure III.6**). Les composites ont aussi révélé une amélioration notable sur la température de déflexion sous charge et la stabilité thermique en comparaison avec le PLA.

Dans une étude similaire, les mêmes auteurs [25] se sont intéressés à l'effet du traitement thermique sur les performances du PLA et ses composites renforcés par des fibres de verre modifiées. Les résultats de la DSC ont prouvé qu'en plus de la fibre de verre, le traitement thermique a aussi contribué à l'augmentation du taux de cristallinité du PLA, en plus de la température de déflexion sous charge qui passe de 50.6°C à 148.8°C. Le traitement thermique a aussi produit une amélioration sur la résistance à la traction, à la flexion, et au choc qui montrent des augmentations de l'ordre de 162.5%, 266.4% et 232.5%, respectivement, pour la formulation contenant 20% de renfort.

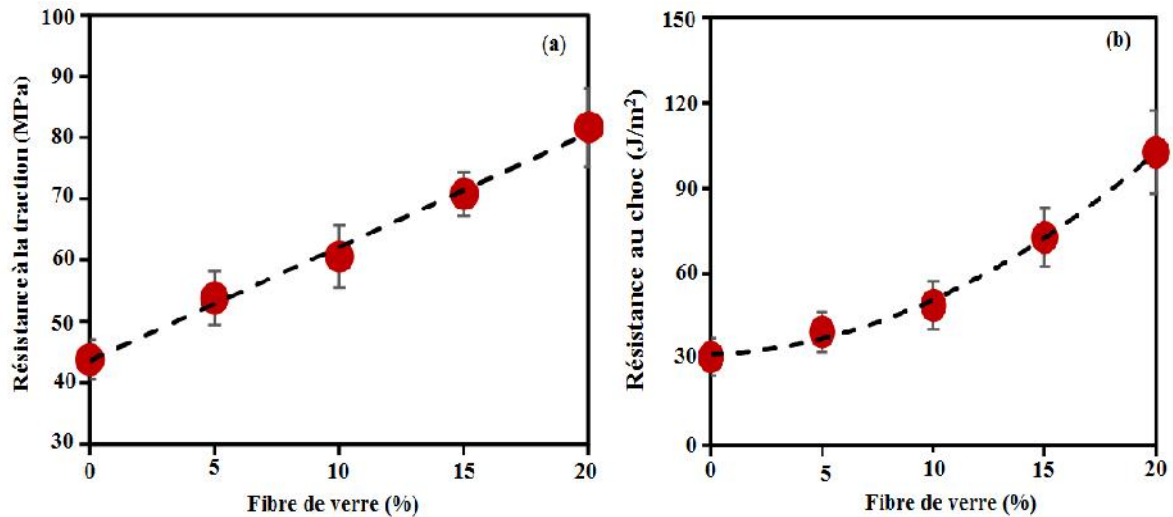


Figure III.6. Valeur de la résistance à la traction (a) et au choc (b) des composites PLA/fibres de verre modifiées [25].

Des silanes et du graphène oxydé ont été utilisés pour modifier la surface des fibres de verre [26]. Les composites réalisés ont présenté une cristallinité plus élevée que celle des composites avec des fibres non traitées, ce qui a aussi affecté considérablement les propriétés thermomécaniques des composites. La résistance à la traction s'accroît significativement après l'ajout de 30 % en masse de fibre de verre modifiées par les silanes alors que le module de traction varie légèrement dans le cas des fibres modifiées par le graphène oxydé. D'autre part, les résultats de l'analyse DSC ont également confirmé l'effet nucléant exercé par les particules du graphène oxydé.

Par ailleurs, les fibres de carbone ont aussi été introduites dans le PLA en vue d'améliorer ses performances mécaniques. Ainsi, dans l'étude réalisée par Xiu et al. [27], des composites PLA/fibre de carbone avec des proportions de (80/20) en poids ont été préparés. Du poly (éther-uréthane) a été ajouté pour réduire la rigidité du PLA et assurer l'adhésion entre les deux composants. Les fibres de carbone ont induit une augmentation notable sur les propriétés mécaniques car la résistance au choc a varié de 3.1 à 5.6 kJ/m² alors que le module d'élasticité s'est accru de 68.36 à 99.97 MPa. D'autre part, la conductivité électrique a exhibé une évolution significative de 27 à 151.45 S/m lorsqu'on ajoute 15% en poids du PU. Hsieh et al. [28] ont utilisé le copolymère styrène éthylène-butylène styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-AM) comme agent compatibilisant entre le PLA et les fibres de carbone. Les résultats ont indiqué que la résistance au choc s'est améliorée dû à la bonne adhésion interfaciale observée en présence du SEBS-g-AM, alors que les propriétés en traction et en flexion ont diminué. D'autre part, les composites ont montré un taux de cristallinité et une température de cristallisation plus élevés. Dans une autre étude, le renforcement du PLA a été

effectué par un mélange de fibres de carbone et de verre dans des proportions variables. La résistance au choc a augmenté proportionnellement avec la teneur en fibre de carbone alors que les fibres de verre résultent en un module plus élevé [29].

III.5.2. Composites à matrice PLA et fibres végétales

Pour tirer profit de son caractère biodégradable, et élargir son éventail d'applications, le PLA a aussi été renforcé par une variété de fibres végétales afin d'obtenir des biocomposites totalement biodégradables. Ainsi, Fang et al. [30] ont réalisé des composites laminés PLA/fibres de Jute. Pour cela des feuilles de fibres de jute et des membranes en PLA ont été préalablement préparées, ensuite, les composites ont été réalisés en alternant les feuilles de PLA et celles de jutes selon des structures bien déterminées (**Figure III.7**). Les résultats des essais mécaniques ont confirmé que les composites qui ont un nombre élevé de couches de fibres présentent les meilleures propriétés en traction. Ceci a aussi été confirmé par DMTA où les échantillons qui ont des couches de fibres près de la surface externe sont les plus résistants et présentent un module de conservation le plus élevé. Du point de vue application, les composites qui contiennent la plus grande quantité de fibres sont les plus légers, ont une densité faible et sont donc les plus adéquats pour les décors internes et externes et cinétiquement ont une biodégradation plus aisée.

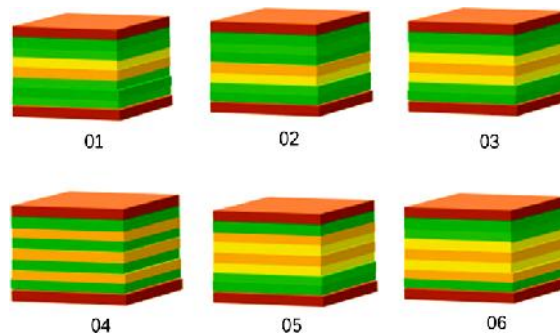


Figure III.7. Image représentative des différents empilements PLA/fibres de Jute [30].

Dans le but d'étudier l'effet de la teneur en fibres végétales sur les propriétés du PLA, des composites à 5, 10, 15% de fibres de sisal ont été préparés par Samouh et al. [31]. Il a été conclu qu'avec l'augmentation du taux de fibres, une amélioration significative de l'ensemble des propriétés mécaniques des biocomposites est observée, dont essentiellement la résistance au choc qui a été de plus de 30% supérieure à celle du PLA. Aussi, la fibre de sisal a joué le rôle d'un agent de nucléation en augmentant le taux de cristallinité de 47 à 61% et ce qu'aucune variation de T_g ne soit détectée.

Dans le même concept des biocomposites, Rahem et al. [32] ont fait une étude comparative entre des composites à base de PLA et de 1, 3 et 5 pcr de fibre de Luffa, et d'autres composites avec les mêmes proportions de fibres mais en présence d'un agent compatibilisant qui est le PLA greffé par l'anhydride maléique (PLA-g-AM). L'étude des variations du couple de malaxage a confirmé que l'ajout du PLA-g-AM fait augmenter la résistance à l'écoulement dû aux interactions développées entre les différents constituants. Ceci a aussi été mis en évidence par l'analyse IRTF à travers la disparition de la bande de vibration des groupements anhydride. En conséquence, l'analyse microscopique a montré une meilleure imprégnation des fibres par la matrice, résultant de la bonne adhésion, mais une diminution de la stabilité thermique est constatée en raison de la dégradation des fibres.

Une étude similaire a été réalisée par Bedreddine et al. [33] et est basée sur le traitement des surfaces des fibres de *Spartium junceum* (Sj) par la soude (NaOH) et par l'hexadécyltriéthoxysilane avant de les incorporer dans une matrice PLA. La résistance à l'impact des composites PLA/Sj à fibres non traitées a montré une chute brutale en fonction du taux de fibres à cause des agglomérations des fibres et de leur mauvaise adhésion à la matrice. Cependant, la résilience a été nettement améliorée en présence des fibres traitées par le silane et aussi par l'ajout du PLA-g-AM (**Figure III.8**). Ces résultats ont aussi été confortés par les micrographies MEB qui ont mis l'accent sur les effets à la fois du traitement et du compatibilisant sur l'adhésion interfaciale et la dispersion des fibres de Sj.

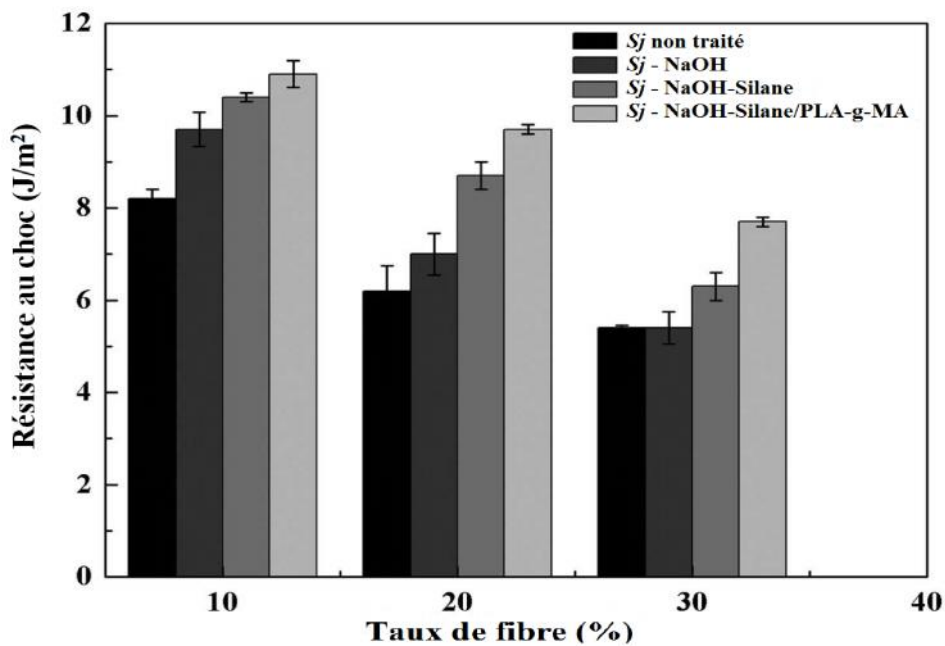


Figure III.8. Variations de la résistance au choc en fonction du taux de fibres pour les composites : PLA/Sj non traité, PLA/Sj-NaOH, PLA/Sj-NaOH-Silane et PLA/PLA-g-AM/Sj-NaOH-Silane [33].

Les mêmes traitements de surface ont été utilisés avec la fibre de Kénaif, en vue de promouvoir des interactions avec le PLA [34]. Les micrographies MEB ont mis en évidence une nette amélioration de l'adhésion fibre/matrice, ce qui a contribué à augmenter les propriétés mécaniques. D'autre part, l'analyse thermique a indiqué que les composites PLA/fibres de Kénaif traitées par les silanes et PLA/fibres de Kénaif traitées par les silanes et NaOH ont présenté des températures de déflexion sous charge plus élevées que celle notée pour les composites PLA/fibres non traitées.

III.5.3. Composites renforcés par la fibre PET

La fibre PET reste l'une des fibres les plus utilisées comme renfort pour les polymères thermoplastiques et les résines thermodurcissables. Dans ce sens, Lopez-Manchado et Arroyo [35] se sont intéressés à l'effet des fibres PET et PA6.6 pures et traitées sur les propriétés morphologiques et thermodynamiques du PP. Le traitement chimique des fibres a été fait séparément par le *p*-sulfonyl-benzoyldiazide. L'introduction des deux fibres non traitées a impliqué une évolution notable dans la transcristallisation du PP où les fibres deviennent des agents de nucléation. De même, la présence des groupes azide sur les fibres traitées a entraîné des variations significatives sur la cinétique de cristallisation du PP, qui s'accélère surtout dans le cas des fibres PET. Il est à noter aussi que l'augmentation du degré de modification des fibres PET a diminué l'énergie de pliage des chaînes de PP, mais à l'opposé, la température de fusion et la cinétique de croissance des sphérolites n'ont pas été influencées par l'ajout des fibres.

Par la suite, Lopez-Manchado et Arroyo [36] ont poursuivi leur travail par l'étude des effets des traitements des fibres sur les comportements thermique et thermomécanique des composites PP/fibre PET et PP/fibre PA6.6, évalués à travers les analyses : DSC et DMTA. Une aptitude élevée à la cristallisation a été révélée en présence des fibres PET et PA6.6 en raison de leur pouvoir de nucléation, ce qui a aussi été confirmé à partir de l'augmentation notable de la température de cristallisation du PP. Cette évolution est encore plus importante en présence des fibres traitées. Les résultats de DMTA ont permis de déduire que le module de conservation tend à augmenter alors que le facteur de perte ($\tan \delta$) décroît à cause de la rigidité plus accrue des composites. Ces phénomènes tendent à s'accroître dans le cas des composites à fibres traitées, prouvant ainsi l'établissement de fortes interactions fibre/matrice.

Saujanya et al. [37] ont aussi cherché à améliorer les propriétés structurales et morphologiques du PP à travers l'incorporation de différents taux de fibres PET et ce avec et sans l'agent compatibilisant PP greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM). La mise en

évidence de l'effet nucléant des fibres PET a contribué à l'apparition d'une morphologie transcristalline du PP et ce en absence de PP-g-AM. Toutefois, l'ajout du compatibilisant a atténué l'effet de nucléation et a fait disparaître la structure transcristalline à cause de son interposition à l'interface fibre/matrice et la réduction du contact direct de la fibre avec la matrice (**Figure III.9**). Les interactions développées via l'agent compatibilisant ont, cependant, produit un effet positif sur l'ensemble des propriétés mécaniques dont la résistance à la traction qui a été nettement améliorée en raison de la meilleure adhésion des fibres à la matrice grâce au PP-g-AM qui a pu établir des interactions physiques avec la phase PP et chimiques avec la fibre PET.

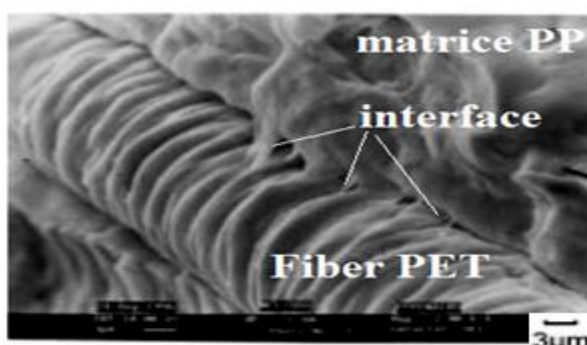


Figure III.9. Micrographie du composite PP/fibre PET à 10 % de fibres et 5% de PP-g-AM [37].

Ke et al. [38] ont étudié le comportement des nanocomposites PP/carbonate de calcium (CaCO_3) en présence de fibres PET et d'un copolymère à bloc (Ethylene-butyl methacrylate-glycidyl methacrylate), incorporé afin d'assurer l'adhésion interfaciale entre les différents constituants. Les résultats de ce travail ont dévoilé une synergie entre les différents composants grâce à l'efficacité du compatibilisant. La T_g de la phase PP a augmenté en raison des interactions établies et de même les propriétés thermiques et mécaniques ont témoigné une amélioration remarquable comme c'est le cas de la résistance au choc qui a atteint une valeur de 39 kJ/m^2 pour le composite PP/fibre PET/nano- CaCO_3 après avoir marqué 22 kJ/m^2 et 28 kJ/m^2 dans les cas du PP et du composite PP/fibre PET, respectivement. L'analyse morphologique par la diffraction des rayons X a souligné que le mécanisme de renforcement et la synergie observée entre la fibre PET, le CaCO_3 et le PP sont principalement dus à la nucléation de la phase cristalline β du PP au sein des composites.

Les fibres PET ont également été utilisées comme renfort pour les résines thermodurcissables. Dans ce contexte, Dehas et al. [39] ont renforcé une résine polyester insaturé (UPR) par des fibres PET, issues du recyclage des bouteilles, en variant la longueur

de 2 à 20mm et la teneur de 5 à 18 pcr. Les composites UPR/fibres PET à 8 pcr de fibres présentant une longueur de l'ordre de 5 mm ont exhibé les meilleures propriétés mécaniques, thermiques et thermomécaniques. Les résistances à la traction et au choc, ainsi que la T_g et le module conservation ont montré des valeurs nettement supérieures à celles de la résine non chargée. L'avantage supplémentaire de ces composites a aussi été leur densité relativement faibles due à la structure creuse des fibres recyclées. Les améliorations des performances de la résine polyester ont résulté de la bonne dispersion des fibres et de la bonne affinité existant entre les structures de la résine UPR et du PET. Au-delà de ce taux de charge, les propriétés mécaniques sont considérablement détériorées.

Dans une autre étude, Teh et al. [40] se sont intéressés au renforcement de la résine époxy par des fibres PET pures et modifiées par NaOH pendant des périodes de traitement variables (**Figure III.10**). L'analyse microscopique des composites a montré de fortes interactions fibre/matrice témoignées par l'observation de zones d'endommagement des fibres et l'absence de processus d'arrachement suite à l'ajout de la charge traitée. En ajoutant uniquement 1 % de fibre PET modifiée par NaOH, la rigidité a augmenté de 80% relativement à la matrice époxy non chargée. Les micrographies ont aussi confirmé que plus la période de traitement est longue et plus les fibres adhèrent mieux à la matrice.

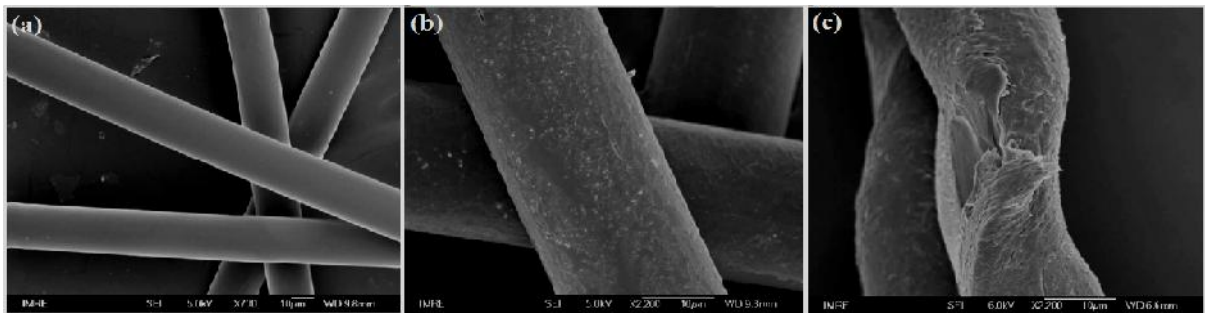


Figure III.10. Effet du traitement sur la surface des fibres PET : a) non traitée, b) traitée par NaOH pendant 2 min 30 sec, c) traitée pendant 20 min [40].

Récemment, Mao et al. [20] ont tenté d'utiliser les déchets de fibres PET provenant du domaine du textile pour renforcer le PP. Après modifications par le PP-g-AM et par un mélange hybride de composés chimiques nommé (TMPP), les fibres PET ainsi traitées ont été incorporées au PP. Les composites PP/fibres PET-TMPP ont montré peu de variations dans les valeurs de l'angle de contact et de l'énergie et des tensions de surface par rapport au PP, contrairement aux composites PP/fibres PET-MPP. Aussi, l'analyse DMTA a permis de constater que les deux types de composites ont des valeurs de T_g et des modules de conservation nettement supérieures à celles du PP vierge.

III.5.4. Mélanges PLA/PET

Le comportement de phase des mélanges PLA/PET a fait l'objet de nombreuses controverses. La Mantia et al. [41] ont examiné les mélanges PLA/PET, réalisés par mélange à l'état fondu, par microscopie électronique à balayage et ont indiqué l'immiscibilité des deux polymères à cause de l'existence de nodules de PLA dans la matrice PET à des concentrations de PLA jusqu'à 2%, tandis que 5% ou plus de PLA conduisaient à une morphologie biphasique claire. Les mêmes auteurs ont également noté une mauvaise adhérence des nodules de PLA à la matrice PET. Cependant, dans une autre étude, des mélanges PLA/PET contenant jusqu'à 90% de PLA ont été produits en solution à partir d'hexafluoro-2-propanol [42]. Chen et al. se sont intéressés au mélange binaire PLA/PET préparé par solvataion et ont trouvé qu'il était miscible dans toutes les proportions car les mélanges amorphes et semi-cristallins ont présenté une seule T_g dépendante de la composition. Les auteurs ont rapporté que le PET était capable de cristalliser dans tous les mélanges étudiés mais que le PLA ne cristallisait pas lorsqu'il était présent à moins de 90%. De plus, ces mélanges ont montré une seule transition vitreuse dépendant de la concentration et indiquant la miscibilité.

Par ailleurs, la miscibilité de deux polymères peut être prédite en comparant leurs paramètres de solubilité, qui décrivent la tension superficielle d'un polymère en termes de trois paramètres : les forces de dispersion (Van der Waals), de polarité (liées au moment dipolaire), et des liaisons hydrogène. Un autre paramètre qui est souvent considéré est le volume molaire, qui est une mesure de la taille de l'unité monomère répétitive. Les paramètres de solubilité de Hansen du PET et du PLA sont suffisamment proches pour suggérer qu'ils doivent être miscibles, du point de vue thermodynamique. Cependant, la structure du PET est dominée par des anneaux aromatiques, et qui se reflète dans son volume molaire plus élevé que celui du PLA et c'est ce qui peut être à l'origine de la séparation de ces polymères à l'état fondu et solide [43].

D'autre part, Torres-Huerta et al. [44] ont caractérisé les mélanges PLA/PET par IRTF et ont signalé que le non-déplacement des bandes de vibrations caractéristiques des groupements des deux polymères est dû à l'existence d'interactions de type ponts hydrogène seulement. Les mêmes auteurs [45] ont étudié la compatibilité des mélanges PLA/PET, préparés par extrusion, en utilisant différents taux de PLA (1, 2.5, 5 et 7.5% en poids). Selon l'analyse DSC, le mélange a affiché une température de transition vitreuse subtile caractéristique d'un mélange partiellement miscible. La caractérisation des mélanges par microscopie électronique a révélé une morphologie en gouttelettes ou dispersée pour les

systèmes avec 1 et 2.5% de PLA, une structure co-continue pour le mélange à 5% et une morphologie à deux phases pour celui à 7.5% de PLA, indiquant que la morphologie co-continue est instable. L'étude des mélanges par microscopie à force atomique après extraction sélective du PLA a montré que la taille des domaines de ce polymère est comprise entre 270 et 657 nm, indiquant une bonne dispersion. Les résultats des essais de traction et de choc ont montré que le comportement du polymère est ductile pour 2.5 et 5% de PLA et fragile pour les taux de 1 et 7.5%. Ces comportements sont parfaitement corrélés à la morphologie, la miscibilité et la compatibilité des systèmes comme il a été obtenu par des études microscopiques. La résistance au choc des différents mélanges tend à diminuer à mesure que la quantité de PLA augmente dans la matrice. Ceci a été expliqué par la nature fragile du polymère PLA, la fraction de segments liés par les liaisons hydrogène, et la miscibilité partielle des mélanges.

Enfin, You et al. [46] ont noté que le mélange PLA/PET à 10 et 20% de PLA présentent des tailles de nodules de 1.5 μm et 2.3 μm , respectivement. Dans ces formulations, l'interface ne montre pas de frontière distincte, ce qui peut être attribué aux valeurs suffisamment proches des paramètres de solubilité de Hansen 21.5 et 22.6 pour le PLA et le PET, respectivement. En outre, les effets des réactions de transestérification entre les chaînes de PET et de PLA ne peuvent pas être ignorés. Le PLA décomposé pendant le traitement expose des groupements carboxyles et hydroxyles terminaux supplémentaires, qui peuvent réagir avec l'oxygène du groupe acyle du PET et générer des chaînes de copolymères PET-PLA susceptibles d'améliorer la compatibilité.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Auras, L.T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly (lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Ed. Wiley, New Jersey, 2010.
- [2] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. Ed. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [3] J. Y. Sheikh-Ahmed, *Machining of polymer composites*. Ed. Springer, New York, 2009.
- [4] O. Olabisi, K. Adewale, *Handbook of thermoplastic*. Ed. Taylor & Francis, Boca Raton, 2016.
- [5] J.M. Berthelot, *Matériaux composites : Comportement mécaniques des structures*. Ed. Masson, Paris, 1992.
- [6] J. Schultz et R. Simon, *Introduction aux matériaux composites - matrices organiques - relation renfort – matrice*. Ed. Presses du C.N.R.S., Paris, 1983.
- [7] W. Kurz, J.P. Mercier et G. Zambelli, *Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux*. Ed. Presses Polytechniques Romanes, Lausanne, 1987.
- [8] I. Markova, *Textile fiber microscopy: a practical approach*. Ed. Wiley, Chichester, 2019.
- [9] J. M. Herrera Ramirez, *Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques*. Thèse Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 178p, 2004.
- [10] R. Perrin, J.P. Scharff, *Chimie industrielle*. Ed. Édition Universitaire de Claude Bernard, Lyon, 1995.
- [11] F. Fourné, *Synthetic fibers, machines and equipment, manufacture, properties*. Ed. Hanser, Munich, 1999.
- [12] J. Scheirs, T. E. Long, *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. Ed. Wiley, Chichester, 2003.
- [13] K.L. Nait Ali, *Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation*. Thèse Doctorat, Université Montpellier II, Montpellier, France, 221p, 2008.
- [14] J.W.S. Hearle, *Understanding and control of textile fiber structure*. Journal of Applied Polymer Science - Applied Polymer Symposium, 1991, 47, 1 - 31.
- [15] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology*. Ed. VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- [16] A. R. Bunsell, J. Renard, *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*. Materials Research Centre, Ecole des Mines de Paris, France. 2005. Ed. Institute of Physics Publishing, London, 2005.
- [17] G. Dai, M. Shi, H. Xiao, *PET Fiber surface modified with amine group*. Advanced Materials Research, 2015, 1081, 249 - 253.
- [18] J. Fabia, A. Gawlowski, M. Rom, C. Ślusarczyk, A. Brzozowska-Stanuch, M. Sieradzka, *PET Fibers modified with cloisite nanoclay*. Polymers, 2020, 12, 1 - 19.
- [19] Y. Yao, M. Li, M. Lackner, L. Herfried, *A continuous fiber-reinforced additive manufacturing processing based on PET fiber and PLA*. Materials, 2020, 13, 1 - 14.
- [20] Y. Mao, Q. Li, Ch. Wu, *Surface modification of PET Fiber with hybrid coating and*

- its effect on the properties of PP composites.* Polymers, 2019, 11, 1 - 15.
- [21] M. Garside, *Production of polyester fibres worldwide from 1975 to 2017.* Publier le 15/08/2019, consulté le 03/10/2020, disponible sur : <https://www.statista.com/statistics/912301/polyester-fiber-production-worldwide/>
- [22] S. D. Varsavas, C. Kaynak, *Weathering degradation performance of PLA and its glass fiber reinforced composite.* Materials Today Communications, 2017, 15, 344 - 353.
- [23] S. D. Varsavas, C. Kaynak, *Effects of glass fiber reinforcement and thermoplastic elastomer blending on the mechanical performance of polylactide.* Composites Communications, 2018, 8, 24 - 30.
- [24] G. Wang, D. Zhang, G. Wan, B. Li, G. Zhao, *Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability.* Polymer, 2019, 181, 121803.
- [25] G. Wang, D. Zhang, B. Li, G. Wan, G. Zhao, A. Zhang, *Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment.* International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129, 448 - 459.
- [26] M. Jing, J. Che, Sh. Xu, Z. Liu, Q. Fu, *The effect of surface modification of glass fiber on the performance of poly(lactic acid) composites: graphene oxide vs. silane coupling agents.* Applied Surface Science, 2018, 435, 1046 - 1056.
- [27] H. Xiu, X. Qi, Z. Liu, Y. Zhou, H. Bai, Q. Zhang, Q. Fu, *Simultaneously reinforcing and toughening of polylactide/ carbon fiber composites via adding small amount of soft poly(ether)urethane.* Composites Science and Technology, 2016, 127, 54 - 61.
- [28] Ch. T. Hsieh, Y. J. Pan, Ch. W. Lou, Ch. L. Huang, Z. I. Lin, J. M. Liao, J. H. Lin, *Polylactic acid/carbon fiber composites: effects of functionalized elastomers on mechanical properties, thermal behavior, surface compatibility and electrical characteristics.* Fibers and Polymers, 2016, 17, 615 - 623.
- [29] J. H. Lin, Ch. L. Huang, Ch. K. Chen, J. M. Liao, Ch. W. Lou, *Manufacturing and mechanical property evaluations of PLA/carbon fiber/glass fiber composites.* Applied Mechanics and Materials, 2015, 749, 261 - 264.
- [30] C. C. Fang, Y. Zhang, Sh. Y. Qi, Y. Ch. Liao, Y. Y. Li, P. Wang, *Influence of structural design on mechanical and thermal properties of jute reinforced polylactic acid (PLA) laminated composites.* Cellulose, 2020, 27, 9397 - 9407.
- [31] Z. Samouh, K. Molnar, F. Boussu, O. Cherkaoui, R. El Moznine, *Mechanical and thermal characterization of sisal fiber reinforced polylactic acid composites.* Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30, 529 - 537.
- [32] Z. Rahem, I. Mayouf, M. Guessoum, C. Delaite, A. Douibi, A. Lallam, *Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly(lactic acid).* Polymer Composites, 2019, 40, 4489 - 4499.
- [33] M. Bedreddine, S. Nekkaa, M. Guessoum, *Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermo-mechanical properties.* Composite Interfaces, 2019, 26, 1101 - 1121.
- [34] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, *Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf*

- fibers*. Composites Science and Technology, 2008, 68, 424 - 432.
- [35] M.A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, *Crystallization kinetics of polypropylene. Part 4: Effect of unmodified and azide-modified PET and PA short fibres*. Polymer, 1999, 40, 487 - 495.
- [36] M.A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, *Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites*. Polymer, 2000, 41, 7761 - 7767.
- [37] C. Saujanya, S. Radhakrishnan, *Structure development and properties of PET fibre filled PP composites*. Polymer, 2001, 42, 4537 - 4548.
- [38] F. Ke, X. Jiang, H. Xu, J. Ji, Y. Su, *Ternary nano-CaCO₃/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism*. Composites Science and Technology, 2012, 72, 574 - 579.
- [39] W. Dehas, M. Guessoum, A. Douibi, J. A. Jofre-Reche, J. M. Martín-Martínez, *Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly(ethylene terephthalate) fiber reinforced unsaturated polyester composites*. Polymer Composites, 2016, 39, 1682 - 1693.
- [40] S. F. Teh, T. Liu, L. Wang, Ch. He, *Fracture behavior of poly(ethylene terephthalate) fiber toughened epoxy composites*. Composites: Part A, 2005, 36, 1167 - 1173.
- [41] F.P. La Mantia, L. Botta, M. Morreale, R. Scaffaro, *Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethyleneterephthalate) bottles*. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 21 - 24.
- [42] H. Chen, M. Pyda, P. Cebe, *Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends*. Thermochemica Acta, 2009, 492, 61 - 66.
- [43] A. R. McLauchlin, O. R. Ghita, *Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133, 1 - 11.
- [44] A. M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, M. A. Domínguez-Crespo, D. Del Angel-López, D. De la Fuente, *Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends*. European Polymer Journal, 2014, 61, 285 - 299.
- [45] A. M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M. E. Perales-Castro, A. Flores-Vela, *Morphological and mechanical properties dependence of PLA amount in PET matrix processed by single-screw extrusion*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 55, 672 - 683.
- [46] X. You, M. R. Snowdon, M. Misra, A. K. Mohanty, *Biobased poly(ethylene terephthalate)/poly(lactic acid) blends tailored with epoxide compatibilizers*. American Chemical Society, 2018, 3, 11759 - 11769.

Partie Pratique

Chapitre IV.
Matériaux Utilisés et
Techniques Expérimentales

IV. Matériaux utilisés et techniques expérimentales

IV.1. Objectif de l'étude expérimentale

Cette étude se focalise principalement sur la modification du PLA à travers deux voies essentielles, notamment l'extension de chaînes et la formulation de composites, en vue d'améliorer ses performances rhéologiques, thermiques et mécaniques.

La première partie de l'étude expérimentale sera abordée par l'incorporation de deux composés, qui sont l' ϵ -caprolactame et l'anhydride trimellitique, et ce en vue d'apprécier leurs potentiels en tant qu'extenseurs de chaînes monofonctionnels, pouvant contrecarrer les réactions de scissions de chaînes et améliorer la mise en œuvre du PLA.

Dans la seconde partie, des taux variables de fibre PET, non traitée et conçue au laboratoire, seront ajoutés au PLA vierge ; l'objectif de cette partie étant de mettre en œuvre les interactions responsables de la compatibilité du mélange des deux polyesters pour la conception des matériaux composites.

Enfin, dans la dernière partie, les extenseurs de chaînes seront combinés aux fibres PET afin de rendre compte de l'effet de leur combinaison sur les performances thermo-mécaniques du PLA. Pour la réalisation de cette étude expérimentale, il a été fait appel à plusieurs techniques d'analyse rhéologiques, thermiques, structurales, morphologiques et mécaniques.

IV.2. Matériaux utilisés

IV.2.1. Le poly (acide lactique)

Le PLA utilisé dans cette étude est connu sous le nom commercial PLI005, grade injection, fabriqué par la firme Française NaturePlast. Cette résine thermoplastique issue de ressources végétales est caractérisée par un indice de fluidité qui varie entre 10 et 30 g/10min sous une charge de 2.16 kg et une température d'environ 190°C. Ce polymère se trouve sous forme de granulés opaque et sa structure chimique est représentée dans la **Figure IV.1**, alors que ses différentes caractéristiques sont mentionnées dans le **Tableau IV.1**.

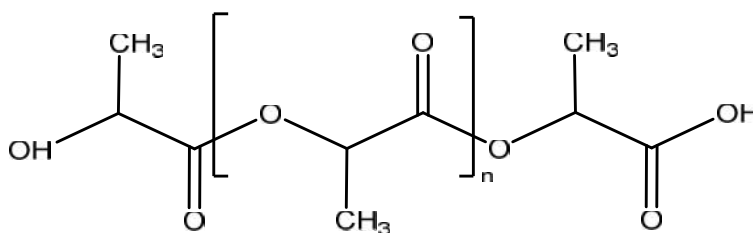


Figure IV.1. Structure chimique du PLA.

Tableau IV.1. Caractéristiques du PLI005 [1].

| Propriétés physiques | Valeur | Unité | Norme |
|------------------------------------|--------------------|-------------------|----------|
| Densité | 1.25 ($\pm 0,5$) | | ISO1183 |
| Retrait | 0.004 | % | |
| Propriétés thermiques | | | |
| HDT méthode A (1,8 MPA) | 50 | (°C) | ISO 75-2 |
| Température de fusion | 145 – 155 | (°C) | |
| Température de dégradation | 240 – 250 | (°C) | |
| Température de transition vitreuse | 48 – 50 | (°C) | |
| Propriétés en traction | | | |
| Contrainte au seuil d'écoulement | 55 | (MPa) | ISO527 |
| Allongement au seuil d'écoulement | 2 | (%) | ISO527 |
| Contrainte à la rupture | 47 | (MPa) | ISO527 |
| Allongement à la rupture | 3 | (%) | ISO527 |
| Module d'élasticité | 3300 | (MPa) | ISO527 |
| Choc Charpy (sans entaille) 4J | 21 | kJ/m ² | ISO179 |

IV.2.2. Extenseurs de chaîne

IV.2.2.1. ϵ -caprolactame

L' ϵ -caprolactame, possédant le nom chimique Azépan-2-one, est un produit commercialisé par Fluka avec une pureté de 98% et un poids moléculaire de 113.16 g/mol. Dans la suite du travail, le nom du ϵ -caprolactame sera abrégé comme CAP.

IV.2.2.2. Anhydride trimellitique

L'anhydride trimellitique, connu sous le nom chimique 1,3-dioxo-2-benzofuran-5-acide carboxylique est un produit fourni par la firme Fluka, avec une pureté supérieure à 97% et un poids moléculaire de 192.13 g/mol. Dans la suite du travail, le nom de l'anhydride trimellitique sera abrégé comme ATM.

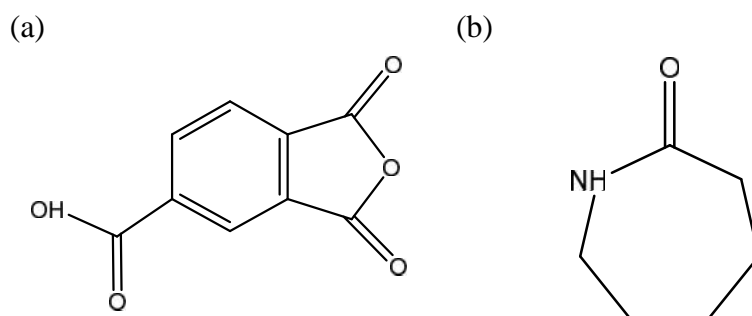


Figure IV.2. Structures chimiques de (a) l'anhydride trimellitique et du (b) ϵ -caprolactame.

IV.2.3. Fibre PET

La fibre PET utilisée dans cette étude a été conçue au laboratoire. Les granulés du PET vierge sont séchés à 100°C pour 24 heures, puis fondus à 260°C dans un fluidimètre (type

Controlab, model 5, Gennevilliers, France) sous une charge de 250 g. Après fusion, un fil de matière fondue est extrudé à travers une filière de 0.1 mm de diamètre, et puis il est fixé sur une bobine connectée à un moteur qui tourne avec une vitesse de 150 tr/min. Il est à noter que la distance entre la sortie de la filière et la bobine est égale à 75 cm.

Cette fibre a été caractérisée au niveau de l'unité Méditerranéenne des fils (Medifil) située à Hammam Guergour (Bougaâ, W. Sétif). Quelques propriétés physiques de la fibre PET ainsi conçue sont résumées dans le **Tableau IV.2.**

Tableau IV.2. Propriétés physiques de la fibre PET.

| Propriétés | Valeur |
|-------------------------|---------------------|
| Densité à 20°C | 0.65 |
| Numéro Métrique (Nm) | 200.00 |
| Densité linéaire (Dtex) | 50.00 |
| Finesse (Denier) | 45.00 |
| Diamètre | 60-75 μm |

IV.3. Méthodologie expérimentale

IV.3.1. Préparation des échantillons PLA/Extenseurs de chaîne

Avant de préparer les formulations, le séchage des différents composés est une étape indispensable. Le séchage du PLA se fait à 60°C alors que l' ϵ -caprolactame et l'anhydride triméllitique sont séchés sous une température de 40°C.

Les formulations PLA/CAP et PLA/ATM ont été réalisées sur un plastographe Brabender®, par l'ajout de 0.01, 0.025 et 0.05% de CAP ou d'ATM, sous une température de 190°C, une vitesse de malaxage de l'ordre de 45 trs/min et pour une période de 30 min. Les extenseurs sont ajoutés après 3min de malaxage et la fusion totale du PLA.

Le plastographe utilisé est assisté par un ordinateur pour contrôler les paramètres de programmation (température, vitesse de rotation, temps de malaxage...etc.) et l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps. Après leur élaboration, les formulations sont broyées dans un broyeur Controlab pour réaliser les échantillons destinés aux différentes analyses.

IV.3.2. Préparation des échantillons PLA/fibre PET

Après l'élaboration, les fibres PET sont coupées aux longueurs de 2-3 mm puis séchés à 80°C pendant 24 heures pour éliminer les traces d'humidité. Ensuite, les composites PLA/fibre PET sont préparés par l'incorporation de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 et 3 pcr de fibres PET au PLA et mélangés dans un plastographe Brabender® sous une température de 180°C, une

vitesse de 45 trs/min, pendant 15 min. Après leur élaboration, les formulations sont broyées dans un broyeur Controlab pour réaliser les échantillons destinés aux différentes analyses.

Afin d'évaluer l'efficacité des extenseurs de chaînes à haute température, les formulations PLA/extenseurs de chaînes ont été transformés à 190°C alors que la température de transformation des composites PLA/fibre PET est 10°C inférieure.

IV.3.3. Préparation des échantillons PLA/ATM/fibre PET

Après l'évaluation du potentiel de l'ATM comme allongeur de chaînes, les mêmes quantités de fibres PET (0.5-3pcr) sont ajoutées au système PLA/ATM qui a donné la meilleure valeur du couple de malaxage (0.05%). Les composites PLA/ATM/fibre PET ont été préparés en suivant les mêmes conditions opératoires utilisées pour les composites PLA/fibre PET. Les formulations réalisées sont reportées dans le **Tableau IV.3**

Tableau IV.3. Composition des formulations PLA/CAP, PLA/ATM, PLA/fibre PET, et PLA/ATM/fibre PET.

| Formulations | Extenseurs (%) | | | Fibre PET (pcr) | | | | | |
|-------------------|----------------|--------|-------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 |
| PLA | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PLA/CAP | 99.99 | 99.975 | 99.95 | / | / | / | / | / | / |
| PLA/ATM | 99.99 | 99.975 | 99.95 | / | / | / | / | / | / |
| PLA/fibre PET | / | / | / | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PLA/ATM/fibre PET | / | / | 99.95 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

IV.4. Techniques expérimentales de caractérisation

IV.4.1. Préparation des échantillons

Les échantillons destinés aux différentes analyses sont préparés par compression à chaud. Après broyage et étuvage à 60°C pendant 24 heures, les éprouvettes pour les essais mécanique (choc) et thermomécanique (DMTA) et les films pour l'analyse structurale (ATR-IRTF, angle de contact et la biodégradation) sont fabriqués à l'aide d'une presse à compression automatique de la marque Carver. Pour cela, les granules chauffés à 180°C sont soumis à un cycle de chauffage de 4 min, suivi d'une compression sous une pression proche de 10 tonnes pendant 4 min et enfin un dégazage de 1min.

IV.4.2. Caractérisations rhéologiques

IV.4.2.1. Etude du couple de malaxage

Le plastographe est un mélangeur interne qui donne les variations de la viscosité du polymère en fonction du temps. Sa fonction principale est de faire fondre les granulés des

polymères sous l'effet de la chaleur et du cisaillement. La **Figure IV.3** représente une courbe typique du couple de malaxage. Le couple montre, au début, un maximum dû à l'introduction de la matière solide, suivi d'une diminution après la fusion du polymère et le tracé du plateau de stabilité indicateur de la viscosité réelle de celui-ci.

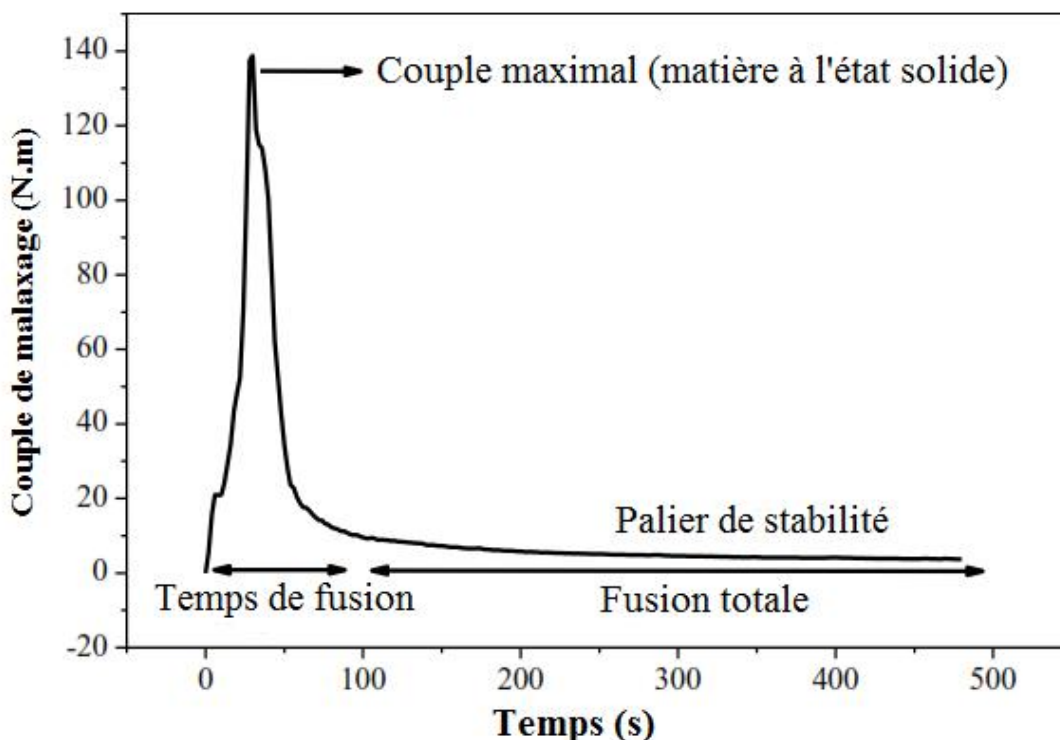


Figure IV.3. Courbe typique de l'évolution du couple de malaxage en fonction du temps.

Le comportement rhéologique des systèmes PLA/extenseurs et PLA/fibre PET avec et sans extenseur est examiné à travers l'étude des variations du couple de malaxage en fonction du temps enregistrées lors de la réalisation des formulations. Cette technique est extensivement utilisée étant donné que le couple est directement lié à la viscosité, qui est à son tour, proportionnelle à la masse moléculaire.

IV.4.2.2. Analyse thermomécanique dynamique

Dans le cas des polymères, le comportement viscoélastique est étroitement dépendant des variations de la température. L'analyse thermomécanique dynamique a pour but de déterminer les comportements visqueux et élastique d'un matériau soumis à une déformation sinusoïdale sous des conditions de température et de fréquence bien déterminées. Les propriétés viscoélastiques des différentes formulations réalisées sont déterminées à l'aide d'un appareil DMA-Q800 fabriqué par TA instruments, sur des échantillons qui ont les dimensions de $(18 \times 10 \times 2)$ mm³. Les échantillons sont chauffés de 35 à 150°C avec une vitesse

de chauffage de 5°C/min, une fréquence de 1 Hz, une amplitude de 20 µm et sous une contrainte de 0.5%.

IV.4.3. Caractérisations structurales

IV.4.3.1. ATR-IRTF spectroscopie

La structure chimique du PLA et des formulations élaborées est étudiée par l'analyse infrarouge à transformé de Fourier totale atténué de réflexion en utilisant un appareil Tensor 27 spectromètre. L'angle d'incidence du faisceau infrarouge est de 45 degrés, et 60 scans sont enregistrés et moyennés à une résolution de 4 cm⁻¹ sur une plage qui s'étend de 4000 à 400 cm⁻¹. Dans ces conditions expérimentales, deux prismes ont été utilisés en fonction de la profondeur. Pour une profondeur d'environ 10-15 µm, la surface a été analysée grâce à un prisme en diamant alors que pour une profondeur de 1 µm, un prisme de germanium est utilisé.

IV.4.3.2. Mesure de l'angle de contact

Pour mieux analyser les propriétés structurales des différentes formulations réalisées, la mesure de l'angle de contact a été effectuée à l'aide d'un goniometer ILMS à la température ambiante (toutes les analyses ont été effectuées à 20°C) en utilisant un liquide polaire qui est l'eau bi-distillée et dé-ionisée, et un liquide non polaire qui est le diiodométhane. Une goutte du liquide est placée sur la surface du film à analyser, ensuite, l'angle de contact est évalué 5 minutes après le dépôt de la goutte. Les valeurs de l'angle de contact ont été calculées comme la moyenne des angles obtenus avec 3 gouttes placées dans différentes zones de la surface des films. Les énergies de surface (γ_s) des mélanges et des composites ont été déterminées à partir des valeurs de l'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane en utilisant l'approche d'Owens-Wendt (**Équation 1**) [2] :

$$\frac{(1 + \cos \theta_i) \gamma_{li}}{\sqrt{\gamma_{li}^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\frac{\gamma_{li}^p}{\gamma_{li}^d}} \sqrt{\gamma_s^d} \quad (\text{Équation 1})$$

Où γ_s^p et γ_s^d sont, respectivement, les composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface, θ_i est l'angle de contact mesuré avec chaque liquide et enfin γ_{li}^p et γ_{li}^d sont les composantes polaire et dispersives de la tension de surface de l'eau et du diiodométhane, respectivement. Le travail d'adhésion est aussi évalué en utilisant l'**Équation 2** [3] :

$$W_{adh} = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Équation 2})$$

IV.4.4. Caractérisations morphologiques**IV.4.4.1. Diffraction des rayons X**

Les microstructures des formulations PLA/extenseurs et des composites sont analysées par la diffraction des rayons X (DRX) dans un diffractomètre avancé model Bruker D8 équipé par une cathode de cuivre, un filtre de Nickel et un miroir Göbel. La longueur d'onde (λ) du rayonnement X ($\text{CuK}\alpha$) est égale à 0.1540598 nm. Les diagrammes DRX ont été enregistrés entre 5 et 30° avec un pas de 0.05 ° et une vitesse de balayage de 3°/min. La taille des cristallites (L) a été calculée à l'aide de l'équation de Debey-Scherrer (**Équation 3**) [4] :

$$L = \frac{0.9\lambda}{S \cos \theta} \quad (\text{Équation 3})$$

Où S et θ sont la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction principal et l'angle de Bragg, respectivement.

IV.4.4.2. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des différentes formulations est observée au moyen d'un microscope électronique à balayage Hitachi S-3000N avec un faisceau d'électrons d'une énergie égale à 15 kV. Les observations sont réalisées sur les surfaces des échantillons fracturées au cours de l'essai de choc et qui ont été métallisées par une couche conductrice d'or en utilisant un équipement de métallisation type Balzers SCD 004. D'autre part, la morphologie de la fibre PET est analysée grâce à un mini microscope type Joel NeoScope JMC-5000.

IV.4.5. Caractérisations thermiques**IV.4.5.1. Analyse calorimétrique différentiel**

L'analyse DSC a été effectuée dans un appareil type Q100-TA instrument, qui donne les variations des propriétés thermiques en fonction de la température sous une atmosphère d'azote (débit : 50ml/min). Un échantillon de 8 à 9 mg de chaque formulation est placé dans un creuset en aluminium, ensuite, il est sujet au programme d'analyse suivant : un premier chauffage de 0 à 200°C suivi par un refroidissement jusqu'à -80°C et finalement un second chauffage de -80 à 250°C. Pour les cycles de chauffage et le cycle de refroidissement la vitesse utilisée est de l'ordre de 10°C/min. Pour la fibre PET, le premier cycle de chauffage est effectué entre 25 et 300°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à 25°C, à partir de cela, un autre cycle de chauffage est réalisé jusqu'à 300°C avec une vitesse de 10°C/min pour tous les cycles. Les valeurs de T_g , de T_f et de l'enthalpie de fusion (H_f) sont déterminées à partir du deuxième cycle de chauffage alors que T_c et l'enthalpie de cristallisation (H_c) sont évalués à

partir du cycle de refroidissement. Le taux de cristallinité (t_c) du PLA dans les différentes compositions est calculé par l'Équation 4 [5] :

$$t_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^0 \left(1 - \left(\frac{t.\% \text{ fibre}}{100}\right)\right)} \times 100 \quad (\text{Équation 4})$$

Où $t.\% \text{ fibre}$ est la fraction de la fibre ou de l'extenseur de chaîne dans le PLA ;

H est soit H_c qui est l'enthalpie de cristallisation où H_f qui est l'enthalpie de fusion issue des courbes de cristallisation et de fusion, respectivement ;

ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion standard d'un PLA et d'un PET totalement cristallin, soient 93 J/g et 140 J/g, respectivement [6, 7].

IV.4.5.2. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des systèmes PLA/extenseurs et PLA/fibre PET avec et sans extenseur est quantifiée au moyen d'un équipement type TGA-Q500 – TA instrument, fonctionnant sous atmosphère d'azote (débit de 50 ml/min). Un échantillon de 10 à 11 mg est introduit dans un creuset puis il est chauffé de 25 à 600°C avec une vitesse de 10°C/min. Les thermogrammes (TG) donnant les variations de la perte de masse en fonction de la température et sa dérivé par rapport au temps (DTG) permet d'évaluer les paramètres de dégradation, dont la température de début (T_{d0}) et de fin de décomposition (T_{fd}), la température de perte de 5% et 50% de la masse de l'échantillon, notées ($T_{5\%}$) et ($T_{50\%}$), respectivement ainsi que la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale notée T_{dmax} et la vitesse de décomposition (V_d).

IV.4.6. Caractérisation mécanique : Essai de choc Izod

Les éprouvettes non entaillées de dimensions (63×13×2) mm³ ont été soumises à l'essai d'impact de type Izod, réalisé à la température ambiante en utilisant un appareil de marque Ceast. L'analyse se fait par le lâchement d'un pendule équipé d'un marteau de 7.5 Kg précédemment incliné par un angle de 150°. L'énergie absorbée (A_n) lors de l'impact est marqué sur l'appareil, ensuite la résistance à l'impact (a_n) est calculée à l'aide de l'Équation 5 [8] :

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot e} \quad (\text{Équation 5})$$

Où b et e sont l'épaisseur et la largeur des éprouvettes, respectivement.

IV.4.7. Caractérisations environnementales**IV.4.7.1. Biodégradation par enfouissement dans le sol**

La biodégradation du PLA et de ses formulations avec le CAP, l'ATM et la fibre PET a été caractérisée par l'étude de la perte de poids des films (30×30) mm² par la méthode de l'enfouissement dans le sol sur une période d'environ 24 mois. Les échantillons d'une masse initiale (m_0) sont enterrés à une distance de 10 à 15 cm et laissés aux conditions climatiques d'irrigation et de température. Les échantillons enterrés sont périodiquement déterrés, lavés avec de l'eau distillée, séchés à un poids constant, puis pesés pour obtenir leur masse finale (m_t). Les résultats de la biodégradabilité sont exprimés en termes de variation du pourcentage du poids résiduel (R) en fonction du temps d'enfouissement et calculé selon **l'Équation 6** [9] :

$$R (\%) = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \times 100 \quad \text{(Équation 6)}$$

IV.4.7.2. Biodégradation dans le composte

Pendant une période de 24 mois, d'autres films de masse initiale m_0 et avec les mêmes dimensions que celles des spécimens étudiés dans la biodégradation dans le sol, sont utilisés pour évaluer la biodégradabilité dans un composte préparé par le mélange de différents constituants (bois, sable, déchets ménagers,...etc.) avec des proportions bien déterminés. Les compostes sont irrigués périodiquement par l'eau de robinet. Ensuite, les échantillons sont récupérés mensuellement, lavés avec de l'eau distillée, séchés puis pesés pour obtenir une masse notée m_t . Les résultats de biodégradabilité sont exprimés en termes de variation du pourcentage du poids résiduel (R) en fonction du temps d'enfouissement et calculés selon **l'Équation 6**.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Nature Plast PLI 005, Fiche technique du PLA.
- [2] A. J. Yáñez-Pacios, J. M. Martín-Martínez, *Comparative surface and adhesion properties of mechanical abrasion, flame and radiation-based surface treated wood plastic composites made with different polymers*. Surface Topography Metrology and Properties, 6, 2018, 1 - 13.
- [3] M. H. Gutierrez-Villarreal, F. J. Rodríguez-Gonzalez, Y. Perera-Mercado, *Estimation of surface free energy of poly(lactic acid) during UV-grafting with N-vinylpyrrolidone*. Macromolecular Symposia, 2017, 374, 1 - 3.
- [4] N. Medjdoub, M. Guessoum, M. Fois, *Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017, 31, 787 - 805.
- [5] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, *Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and copper modified nanoclay*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32, 496 - 515.
- [6] D. Garlotta, *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of Polymers and the Environment, 2001, 9, 63 - 84.
- [7] Z. Rahem, A. Douibi, A. Lallam, C. Delaite, M. Guessoum, *Synergistic combination of crystallization and addition of a toughening agent to promote recycled poly(ethylene terephthalate) performances*. Polymer Science, Series A, 2019, 61, 635 - 649.
- [8] Z. Rahem, *Etude des propriétés du mélange polyéthylène téréphtalate/modificateur de choc*. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 122p, 2019.
- [9] N. Chelghoum, *Caractérisations des mélanges et des nanocomposites à base de poly(acide lactique) et de polycarbonate après les réactions de transestérification catalysées par le samarium acétylacétonate*. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 176p, 2017.

Chapitre V.
Évaluation du Potentiel du
CAP et de l'ATM en tant que
Nouveaux Extenseurs de
Chaîne du PLA

V. Évaluation du potentiel du CAP et de l'ATM en tant que nouveaux Extenseurs de chaînes du PLA

V.1. Caractérisations rhéologiques

V.1.1. Variations du couple de malaxage des systèmes PLA/ATM et PLA/CAP

Pour examiner l'effet du CAP et de l'ATM sur les propriétés rhéologiques du PLA, les variations du couple de malaxage en fonction du temps ont été enregistrées et les rhéogrammes sont reportés dans les **Figures V.1 (a)** et **(b)**. Dans un premier temps, le couple présente généralement des valeurs élevées, du fait de l'état solide des granulés et de leurs mouvements dans le plastographe. Après la fusion, le couple diminue en fonction du temps à cause de la diminution de la viscosité par suite à la rupture des interactions inter-chaînes dans le PLA. Enfin, la courbe atteint une valeur presque constante qui correspond au palier de stabilité.

Le rhéogramme du PLA vierge montre qu'après 30 minutes de mélange, le couple de malaxage atteint une valeur de 2,27 N.m. Après avoir ajouté 0.01, 0.025 et 0.05% de CAP, le couple de malaxage varie sensiblement par rapport à celui du PLA pur et atteint 2.99, 2.97 et 2.77 N.m, ce qui est équivalent à des augmentations de l'ordre de 32, 31 et 22%, respectivement (**Figure V.1 (a)**). Les rhéogrammes montrent également que lorsque la concentration de CAP augmente, la valeur du couple de malaxage après 30 minutes diminue impliquant ainsi un effet plastifiant du CAP.

La même tendance est observée pour le couple de malaxage du système PLA/ATM, comme le montre la **Figure V.1 (b)**. En effet, on note que les valeurs du couple augmentent pour atteindre environ 2.41, 2.99 et 3.27 N.m pour 0.01, 0.025 et 0.05% en poids de l'ATM, ce qui équivaut à des améliorations de 6%, 31% et 44%, respectivement. Ces résultats supportent bien ceux obtenus par Arruda et al. [1] qui ont étudié le processus d'extension de chaînes du PLA et du PBAT en utilisant le Joncryl ADR 4368. Les résultats ont montré qu'en présence de 0.3 et 0.6% de Joncryl, le couple de malaxage du PBAT augmente de 19% et 23%, respectivement, tandis que celui du PLA présente une réactivité plus élevée et révèle une amélioration de 36% et 59%, respectivement. Aussi, Meng et al. [2] ont évalué l'allongement des chaînes du PLA en utilisant le triphénylphosphite (TPP) et ont conclu une efficacité optimale pour une concentration de 3%. Dans une autre étude, Gouisse et al. [3] ont utilisé le CAP et de l'ATM comme extenseurs de chaînes du PET recyclé et ont montré que l'ajout de petites concentrations de ces deux composés permettait la diminution de l'indice de fluidité, due à une augmentation du poids moléculaire et de la viscosité du polymère.

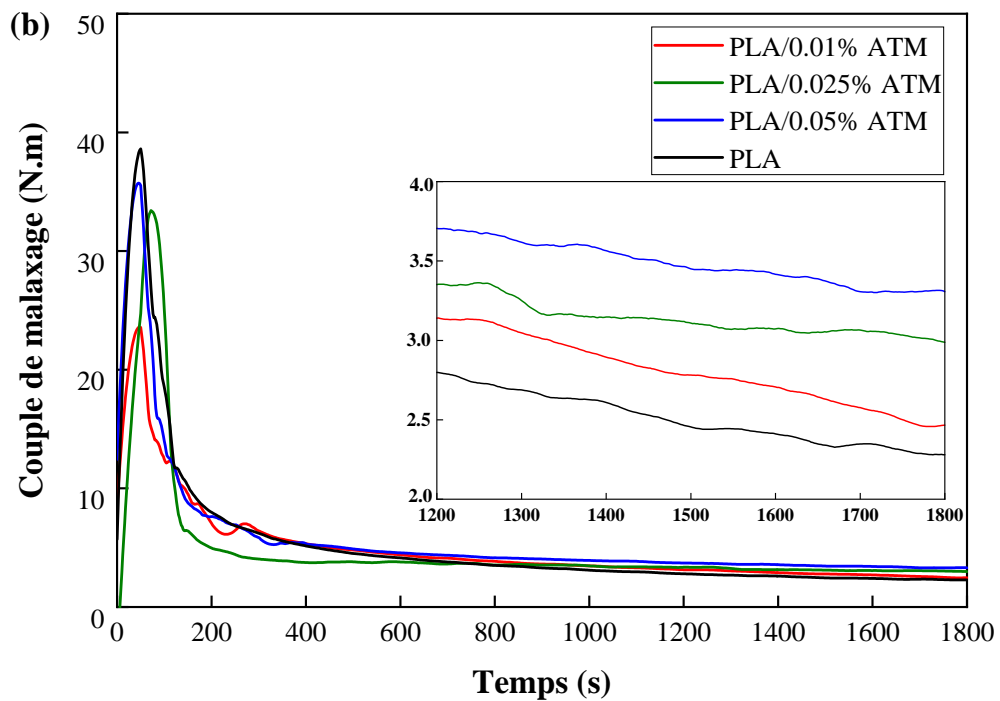
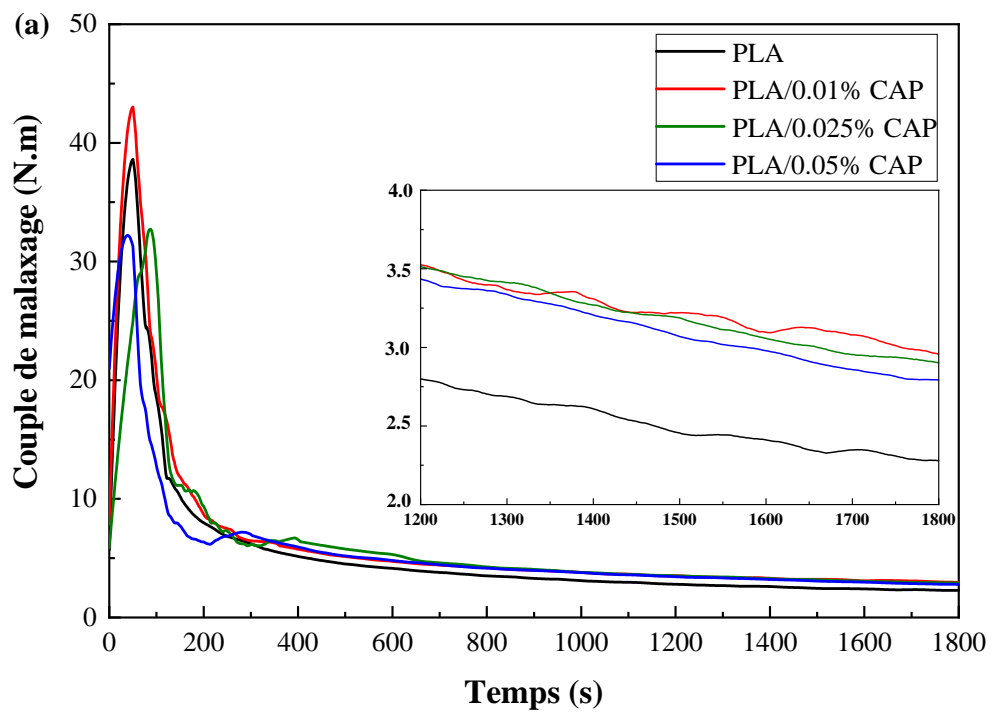


Figure V.1. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps pour les formulations :
(a) PLA/CAP et (b) PLA/ATM.

Sous l'effet de la température, du cisaillement et des résidus catalytiques, le PLA subit des scissions de chaînes rapides qui induisent une diminution continue de la viscosité, se traduisant par la chute du couple de malaxage pendant le processus de transformation. Cependant, les résultats du couple de malaxage obtenus suggèrent que l'addition des deux extenseurs de chaînes diminue les effets des réactions de dégradation, par suite à la reconnexion des chaînes clivées via les réactions des molécules des extenseurs de part et d'autre avec les extrémités fonctionnelles des chaînes du PLA.

Dans le **Schéma V.1**, nous avons proposé un mécanisme décrivant les réactions chimiques possibles entre le PLA et le CAP. Aussi, en raison des grandes similitudes structurelles entre le CAP et le CBC (1,1'-carbonyl bis caprolactame), ce mécanisme comporte une partie des réactions proposées par Ramírez-Herrera et al. [4] et Buccella et al. [5] pour décrire l'extension des chaînes de PLA par le CBC. Dans ce contexte, le mécanisme proposé débute tout d'abord par l'attaque nucléophile du groupe hydroxyle (OH) soit au niveau du groupe carbonyle central ou celui du noyau du caprolactame. Ceci se produit simultanément avec des réactions intermédiaires de substitution ou d'ouverture de cycle du CBC qui se terminent par la formation de carbonates, d'uréthane et de l'urée [4]. De plus, Buccella et al. [5] ont rapporté que la substitution nucléophile est possible à basse température, tandis qu'à des températures plus élevées, l'ouverture du cycle du caprolactame est la plus probable.

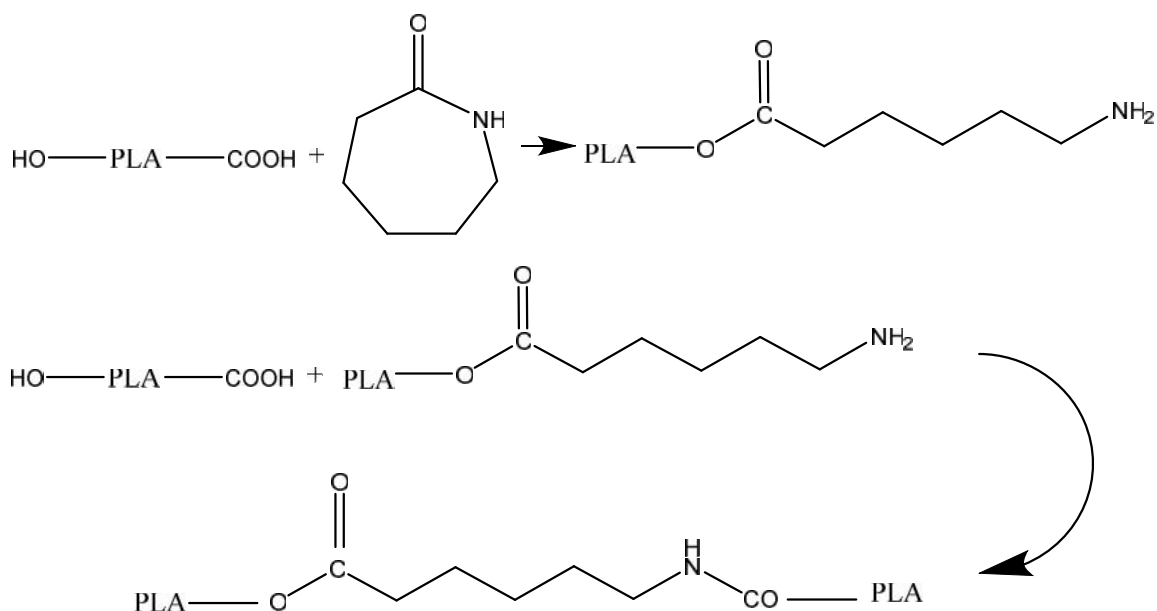


Schéma V.1. Schéma du mécanisme d'ouverture du cycle de l' ϵ -caprolactame et des interactions possible avec les groupes terminaux du PLA.

Dans le cas de l'ATM, l'augmentation du couple pourrait s'expliquer par l'occurrence de deux types de processus qui sont les réactions de couplage et de ramification. La réaction de couplage a lieu lorsque la fonction anhydride de l'ATM interagit avec les groupements hydroxyles terminaux de deux chaînes de PLA, donnant naissance à deux groupements carbonyles. La réaction de ramification se produit lorsque plus de deux chaînes de PLA interagissent avec une molécule d'ATM.

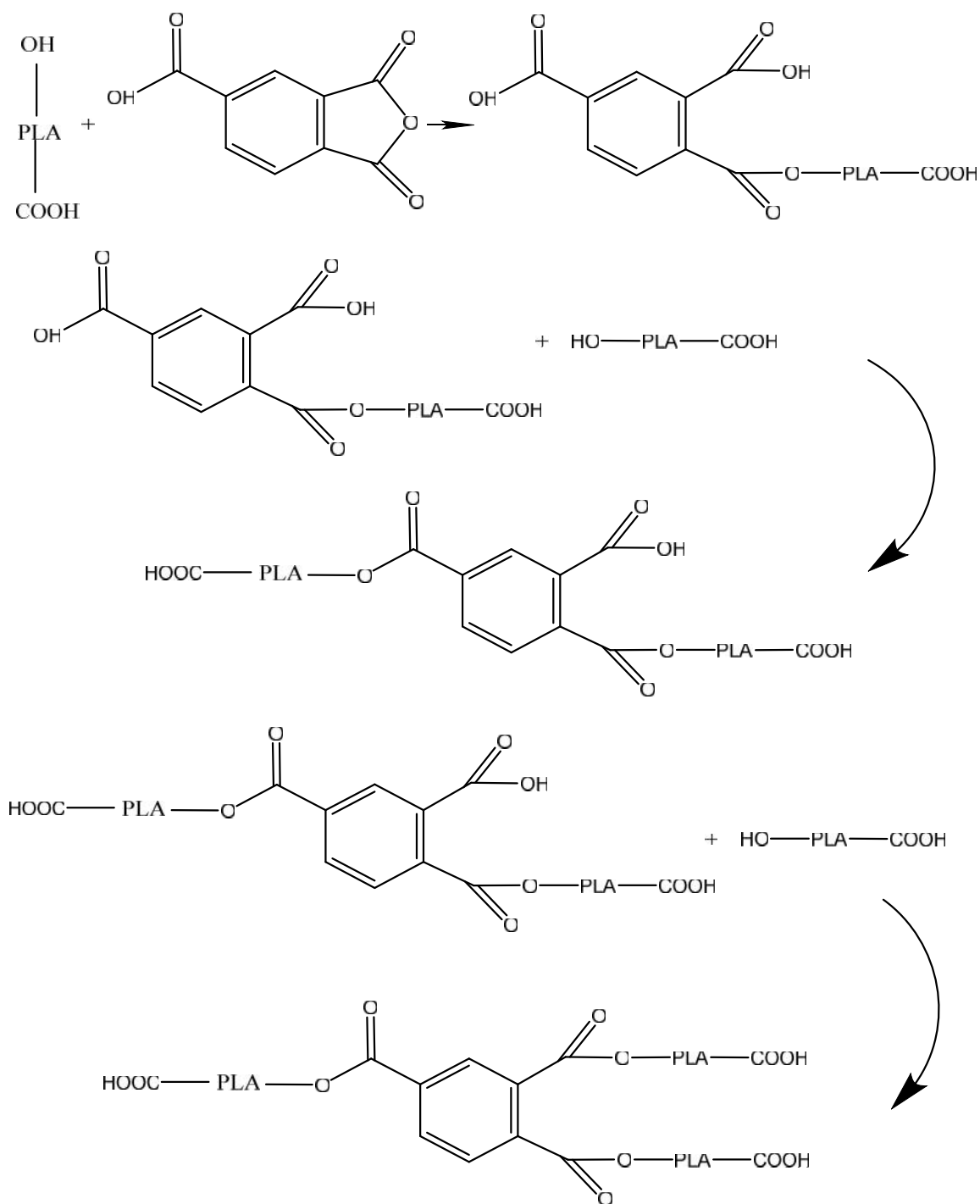


Schéma V.2. Mécanisme possible d'extension de chaîne de PLA avec l'anhydride trimellitique.

Ramírez-Herrera et al. [4] ont également rapporté une réaction de ramification complexe qui peut avoir lieu et générer une structure réticulée ou un gel lorsque 1% en poids de PMDA (dianhydride pyroméllitique) est incorporé au PLA. Dans ce cas, la molécule d'ATM agit comme un extenseur de chaîne bifonctionnel et se comporte comme un pont entre deux chaînes de PLA induisant une augmentation de la viscosité. En même temps, l'implication d'une troisième chaîne de PLA entraîne une ramification de la chaîne principale et la variation de la distribution du poids moléculaire, comme le montre le **Schéma V.2**. Ce mécanisme est identique à celui proposé par Xanthos et al. [6], Awaja et al. [7] et Ramírez-Herrera et al. [4] avec le PMDA et implique la réaction de trois chaînes PLA avec une molécule d'ATM.

V.1.2. Comportement viscoélastique des formulations PLA/CAP et PLA/ATM

Le comportement viscoélastique du PLA et différentes formulations a été étudié à l'aide de l'analyse thermomécanique dynamique et les variations du module de conservation (E') et du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) en fonction de la température sont présentées sur les **Figures V.2 et V.3**.

Dans la région vitreuse, le PLA vierge présente un module de conservation situé à environ 5156 MPa. En approchant la transition vitreuse, et avec l'augmentation de la température, le module de conservation a tendance à diminuer progressivement jusqu'à chuter notablement autour de 86°C qui correspond à la température de transition vitreuse du PLA comme en témoigne le maximum observé dans les variations de $\tan \delta$. La différence entre les valeurs de T_g du PLA mesurées avec des analyses DMTA et DSC (mentionnées ultérieurement) est due au fait que la transition vitreuse des polymères dépend également de la méthode de mesure parmi de nombreux autres paramètres tels que le poids moléculaire et les vitesses de chauffage ou de refroidissement [8, 9]. D'autre part, la décroissance du module de conservation par rapport à la température est liée au ramollissement du polymère à des températures plus élevées. Lorsque la température dépasse le point de ramollissement, la mobilité des chaînes PLA augmente, conduisant à une forte diminution du module.

Après l'ajout de 0.01 et 0.05% d'ATM et de CAP, le module de conservation du PLA diminue légèrement, conduisant ainsi à une diminution de la rigidité du polymère. Néanmoins, la rigidité du PLA augmente lorsque 0.025% d'ATM et de CAP sont ajoutés. Les formulations PLA/CAP présentent des pics de $\tan \delta$ plus nets et des intensités assez élevées avec une amélioration plus importante dans le cas de la concentration de 0.01% (**Tableau V.1**). Cela semble indiquer que les valeurs de la viscosité à l'état fondu sont nettement supérieures à celle du PLA pur. De plus, comme la hauteur du pic $\tan \delta$ est associée à la mobilité de la région

amorphe, cela implique que les formulations PLA/CAP présentent des restrictions à la mobilité des chaînes plus réduites par rapport au PLA vierge en raison de la linéarité des fragments de CAP insérés dans les chaînes et qui semblent procurer un effet plastifiant local. Cela explique la diminution de la T_g du PLA à 82°C et sa plus faible rigidité lorsque la concentration de CAP augmente à 0.05%.

Par ailleurs, les formulations PLA/ATM révèlent des comportements relativement différents en fonction de la concentration de l'ATM. Le mélange PLA/ATM avec 0.05% d'ATM montre un module de conservation plus élevé que celui du PLA tandis que ceux avec des concentrations de 0.025 et 0.01% présentent des valeurs plus faibles. Cela implique que plus la concentration en ATM est élevée et plus les restrictions à la mobilité des chaînes sont importantes. En effet, plus la réaction d'extension du PLA est favorisée et plus le nombre de cycles aromatiques insérés dans les chaînes est élevé. Ceci génère plus de volume libre entre les chaînes et contribue à la décohésion du matériau. A l'opposé, le caractère volumineux et rigide des noyaux aromatiques constitue un obstacle vis-à-vis des mouvements des chaînes et entrave ainsi leur mobilité malgré la fraction plus importante de volume libre. Ainsi, il en découle que le comportement viscoélastique observée résulte d'un effet de compétition entre les deux effets décrits ci-dessus.

Les valeurs de T_g du PLA dans les formulations PLA/ATM augmentent d'abord pour 0.01 et 0.025% de l'ATM, à cause de l'augmentation de la rigidité du polymère due à l'insertion des cycles aromatiques dans ses chaînes. Or, quand la cohésion est assez altérée en raison de l'effet perturbateur induit par la concentration élevée de cycles aromatiques, la fraction de volume libre tend à augmenter et à favoriser le libre mouvement des segments de PLA, ce qui réduit la T_g qui atteint ainsi une valeur inférieure de l'ordre de 79°C.

Tableau V.1. Valeurs de T_g et de max tan obtenues des courbes DMTA pour le PLA et les différentes formulations PLA/CAP et PLA/ATM.

| Formulation | T_g (°C) | Max tan |
|--------------------|------------------------------|----------------|
| PLA | 86 | 0.19 |
| PLA/0.01% CAP | 88 | 0.21 |
| PLA/0.025% CAP | 88 | 0.18 |
| PLA/0.05% CAP | 82 | 0.19 |
| PLA/0.01% ATM | 87 | 0.19 |
| PLA/0.025% ATM | 89 | 0.15 |
| PLA/0.05% ATM | 79 | 0.14 |

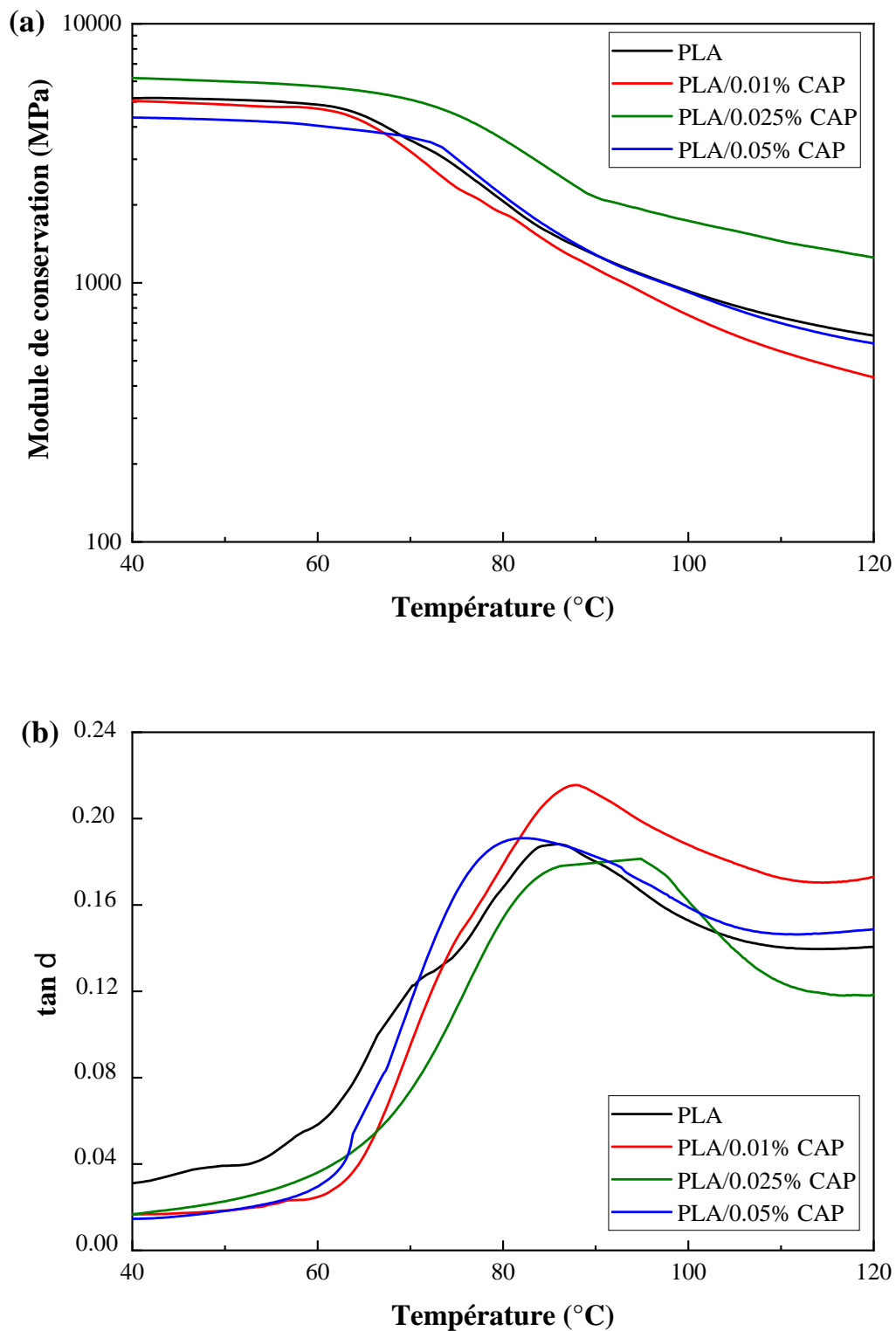


Figure V.2. Variations du : (a) module de conservation et de (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les formulations PLA/CAP.

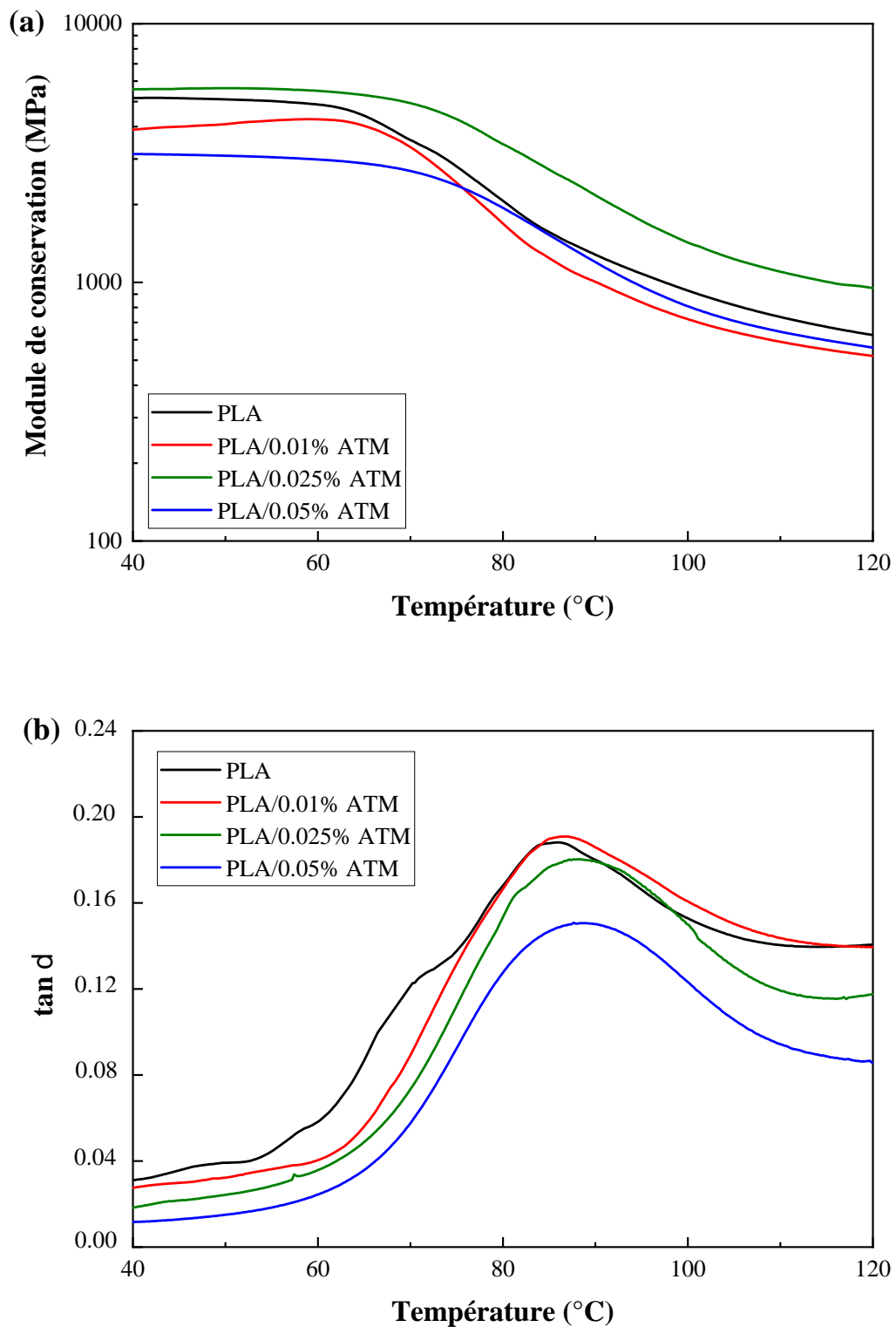


Figure V.3. Variations du : (a) module de conservation et de (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les formulations PLA/ATM.

En conclusion, il apparaît que le comportement viscoélastique du PLA en présence à la fois du CAP et de l'ATM soit relativement complexe en raison de l'interférence de divers paramètres dont la structure de l'additif, la longueur des chaînes, la fraction de volume libre et les sites d'enchevêtrement entre les chaînes plus longues.

V.2. Caractérisations structurales des formulations PLA/CAP et PLA/ATM

V.2.1. Analyse structurale par ATR-IRTF

Pour confirmer les réactions entre le PLA et les extenseurs de chaînes et mettre en évidence les éventuelles modifications structurales dans le PLA, les spectres ATR-IRTF des films de PLA, de PLA/CAP et PLA/ATM ont été enregistrés et comparés comme le montre la **Figure V.4**. Le spectre du PLA donné sur la **Figure V.4 (a)** présente une bande d'absorption intense située à 1748 cm^{-1} et correspondant à l'élongation des carbonyles (C=O) dans les groupements esters du PLA. D'autres bandes de vibrations, assez fortes, apparaissent également dans la région de 1181 à 1043 cm^{-1} et sont liées aux vibrations des groupes (C-O) et (-C-O-C-) alors que celles à 1455 , 1384 et 1360 cm^{-1} sont dues aux déformations symétrique et asymétrique des groupements (-CH). Les bandes d'absorption détectées autour de 957 et 872 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de (-O-H) et (-C-O-C-) du PLA [10].

Le spectre ATR-IRTF du CAP montre une forte bande de vibration autour de 1655 cm^{-1} attribuée aux groupes carbonyles de l'amide et de nombreuses autres absorptions entre 3290 et 3000 cm^{-1} qui peuvent être liées aux élongations des liaisons (-N-H). De plus, les bandes de vibrations observées à 2854 , 2928 et 2968 cm^{-1} sont assignées aux élongations symétrique et asymétrique des liaisons (-CH) en (-CH₂-) dont les vibrations de déformation sont représentées par les bandes montrées vers 1485 , 1439 , 1417 et 1366 cm^{-1} . La liaison (C-N) de la structure amide du CAP est détectée à environ 1200 cm^{-1} tandis que la bande à 692 cm^{-1} est due à la vibration hors plan de la liaison (-N-H) [8, 11-13].

L'analyse du spectre enregistré pour la formulation PLA/CAP à 0.05% de CAP révèle la présence de nouvelles bandes provenant de la structure du CAP, confirmant ainsi son insertion dans les chaînes de PLA. En effet, la zone liée aux vibrations des (CH) montre deux bandes à environ 2923 et 2854 cm^{-1} qui étaient particulièrement visibles pour le CAP et elles apparaissent aux mêmes positions dans les spectres du mélange PLA/CAP. Aussi, une bande prenant la forme d'un petit épaulement au-dessus de celle du groupement carbonyle du PLA est observée vers 1627 cm^{-1} . Ceci confirme que le cycle du lactame de la molécule de CAP a bien été rompu et qu'une nouvelle structure amide s'est formée après la réaction du groupe terminal amine, résultant de l'ouverture du cycle CAP, avec les groupes carboxyle du PLA.

D'autre part, le spectre ATR-IRTF de l'ATM représenté sur la **Figure V.4 (b)**, montre une large bande comprise entre 3200 et 2400 cm^{-1} indiquant les groupements hydroxyles liés par des ponts hydrogène et dus aux groupes carboxyliques. Une bande de vibration prononcée et centrée à 1700 cm^{-1} , en raison de l'effet de conjugaison, est attribuée au groupe carbonyle de la fonction anhydride de l'ATM et de l'acide carboxylique (-COOH). La bande observée à 1410 cm^{-1} est due à la vibration des groupes hydroxyles alors que celle notée aux environs de 1295 cm^{-1} est assignée à l'absorption du groupe (-CO-O-CO-). Trois bandes sont également affichées dans l'intervalle allant de 1500 à 1575 cm^{-1} et correspondent au (-C=C-) du cycle aromatique, alors que celle détectée autour de 775 cm^{-1} est due à la déformation des groupes (-CH) de l'anneau aromatique de l'ATM.

L'examen du spectre de la formulation PLA/ATM à 0.05% d'ATM fournit également des évidences quant à la réaction de l'ATM avec les fonctions du PLA. Ainsi, en plus des absorptions dues à la structure aromatique de l'ATM, détectée dans l'intervalle entre 1505 et 1542 cm^{-1} , une nouvelle bande qui pourrait être attribuée au groupe carbonyle résultant de l'ouverture du cycle anhydride est détectée vers 1616 cm^{-1} [4]. Ceci confirme la réaction entre les hydroxyles du PLA et les groupes anhydride de l'ATM et soutient la réaction d'extension de chaîne comme conclu à partir des mesures de couple de malaxage explicités ultérieurement.

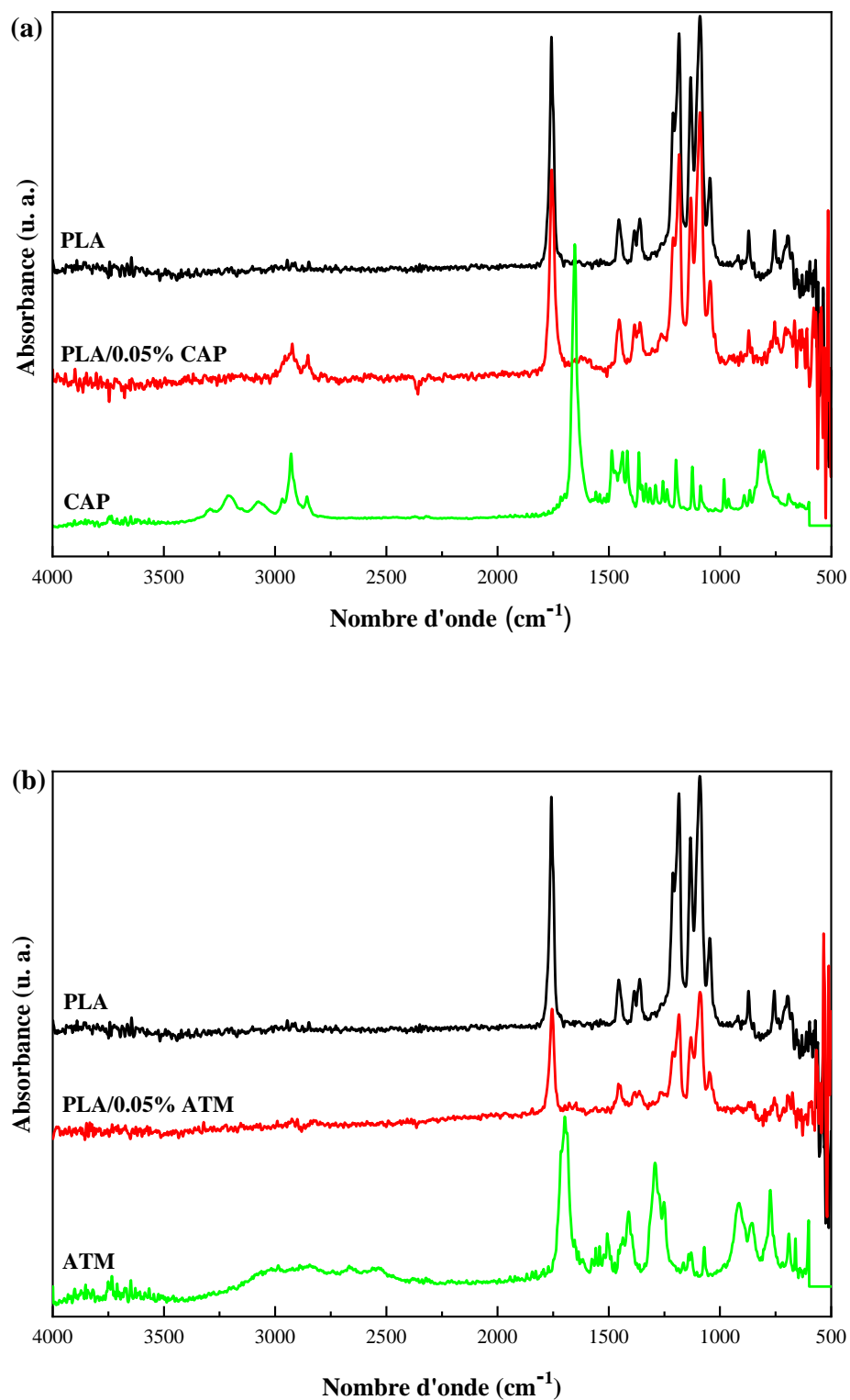


Figure V.4. Spectres ATR-IRTF des formulations : (a) PLA/CAP et (b) PLA/ATM pour 0.05% du CAP et d'ATM.

V.2.2. Mesures de l'angle de contact

Afin de fournir des preuves supplémentaires sur la réaction entre les additifs (CAP et ATM) et le PLA et de déterminer ses effets sur la mouillabilité relative du polymère et ses propriétés de surface, des mesures de l'angle de contact ont été effectuées. Les valeurs de l'angle de contact du PLA et des mélanges PLA/CAP et PLA/ATM avec l'eau et le diiodométhane, notées respectivement θ_w et θ_i ainsi que les composantes polaire et dispersive de l'énergie libre de surface sont reportées dans le **Tableau V.2**.

D'une manière générale, l'identification de la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface d'un matériau pourrait être réalisée à travers la comparaison de la valeur de son angle de contact avec la référence fixée par la 'limite de Berg' ($\theta = 65^\circ$). Les surfaces de matériaux dont les angles de contact dépassent la valeur limite de 65° sont considérées comme hydrophobes, tandis que celles dont les angles de contact sont inférieurs à cette valeur sont classées comme hydrophiles [14].

Ainsi, comme en témoigne sa valeur élevée de θ_w qui est de l'ordre de 74° , le PLA présente un caractère hydrophobe inhérent en raison de sa faible concentration en groupes polaires. Cette valeur est conforme aux valeurs rapportées par d'autres auteurs [15-18]. L'angle de contact du PLA avec le diiodométhane est d'environ 53° .

Pour les mélanges PLA/CAP, les valeurs de l'angle de contact diminuent proportionnellement avec l'augmentation de la concentration en CAP. L'énergie de surface des mélanges PLA/CAP, évaluée à l'aide de l'approche d'Owens-Wendt, révèle une augmentation considérable de la nature hydrophile de la surface du polymère associée à une diminution continue de l'angle de contact avec le liquide polaire. Cela pourrait être interprété par le fait que plus la quantité de CAP incorporée est importante et plus la concentration en groupements polaires est élevée. De manière homologue, la composante polaire de l'énergie de surface augmente tandis que la composante dispersive garde une valeur constante après avoir montré une amélioration par rapport à la valeur du PLA. Ces résultats confirment que la surface du PLA a subi une modification et a acquis un caractère hydrophile dû à l'insertion des fragments plus polaires de CAP dans le squelette du polymère, provoquant ainsi l'augmentation de la composante polaire et de l'énergie libre de surface globale. Des résultats similaires ont été trouvés par Jia et al. [15] qui ont conclu que l'angle de contact des composites PLA/oxyde de graphène (GO) est plus élevé que celui du PLA du fait de la concentration élevée en groupes polaires du GO.

Dans le cas des formulations PLA/ATM, les variations des propriétés de surface du PLA sont assez différentes. En effet, l'angle de contact ne diminue que pour la concentration de

0.01% d'ATM, puis il augmente à nouveau pour 0.025 et 0.05% en maintenant des valeurs inférieures à celles du PLA. Ces résultats suggèrent que la surface du PLA devient hydrophile lorsque les additifs CAP et ATM sont incorporés puisque les valeurs θ_w sont toujours inférieures à la limite de la référence indiquée ci-dessus. A 0.01% d'ATM, l'angle de contact diminue drastiquement tandis que la composante polaire correspondante est notablement augmentée et devient équivalente à celle obtenue pour les concentrations les plus élevées de CAP. Cela implique que même à ce pourcentage, le caractère polaire acquis par le PLA est important en raison de la fonctionnalité plus élevée des molécules de l'ATM. Cependant, ce caractère relativement plus hydrophile n'est plus conservé car quand la concentration en ATM augmente à 0.025 et 0.05%, l'angle de contact diminue à nouveau corroborant le caractère moins hydrophile du polymère.

Tableau V.2. Valeurs de l'angle de contact et de l'énergie libre de surface pour les formulations PLA/CAP et PLA/ATM

| Formulations | Angle de contact (°) | | Énergie de surface (mJ/m ²) | | | Travail d'adhésion (mJ/m ²) |
|----------------|----------------------|------------|---|--------------|--------------|---|
| | θ_w | θ_i | γ_s | γ_s^p | γ_s^d | W_{adh} |
| PLA | 74 ±1 | 53 ±1 | 36 | 10 | 26 | 92 |
| PLA/0.01% CAP | 61 ±1 | 41 ±1 | 46 | 16 | 30 | 108 |
| PLA/0.025% CAP | 56 ±1 | 39 ±1 | 48 | 19 | 30 | 113 |
| PLA/0.05% CAP | 54 ±1 | 39 ±1 | 50 | 20 | 30 | 114 |
| PLA/0.01% ATM | 54 ±1 | 37 ±1 | 51 | 20 | 31 | 115 |
| PLA/0.025% ATM | 59 ±1 | 40 ±1 | 47 | 17 | 30 | 109 |
| PLA/0.05% ATM | 66 ±1 | 50 ±1 | 40 | 14 | 26 | 100 |

Aussi, on observe que plus la concentration en ATM est élevée et plus l'énergie libre de surface est faible, essentiellement en raison de la diminution de sa composante polaire. Cela pourrait s'expliquer par une réaction plus importante avec les groupes hydroxyles du PLA lorsque la teneur en ATM est élevée. De l'autre côté, ceci conduit à la diminution de leur concentration et à la diminution du caractère hydrophile du PLA modifié par rapport aux autres quantités de l'ATM incorporées. Ainsi, il semblerait qu'au moment où les fonctions de l'ATM pouvaient augmenter la composante polaire et l'énergie libre de surface globale du matériau, comme dans le cas du CAP, la réaction favorisée entre les groupes anhydrides et hydroxyles contribue intensivement à l'augmentation de l'angle de contact et la diminution de l'énergie libre de surface des formulations PLA/ATM, ce qui confirme le schéma réactionnel décrit précédemment. Aussi, la réaction d'une molécule d'ATM à trois extrémités de chaînes contre

seulement deux extrémités de chaîne pour une molécule CAP semble affecter notamment les propriétés de surface du PLA.

V.3. Propriétés thermiques des formulations PLA/CAP et PLA/ATM

V.3.1. Transition vitreuse et comportement de cristallisation

Les variations du comportement thermique du PLA dans les formulations PLA/CAP et PLA/ATM ont été déterminées au moyen de l'analyse des thermogrammes DSC du premier chauffage, du refroidissement et du deuxième chauffage, représentés sur les **Figures V.5** et **V.6**, respectivement.

Selon le deuxième cycle de chauffage, le PLA révèle une T_g de l'ordre de 61°C. Le pic de cristallisation à froid s'étendant entre 75 et 130°C, présente une température de cristallisation, prise au maximum, autour de 112°C et une aire correspondant à une enthalpie d'environ 59 J/g. L'endotherme de fusion du PLA est mis en évidence par un double pic présentant deux maximums à environ 166 et 176°C et une enthalpie totale de 62 J/g. Le comportement de fusion bimodale du PLA est typique pour les polyesters et les polymères semi-cristallins [1, 19-21]. Il est dû à la présence de deux phases cristallines, à savoir la phase β -désordonnée ou pseudo-orthorombique et la phase α -ordonnée ou orthorhombique, présentant différents degrés de perfection et des épaisseurs lamellaires variables entraînant leurs fusion à différentes températures [19, 22-24].

Après l'ajout du CAP, la T_g du PLA montre une légère diminution et atteint 60 et 58°C pour les formulations à 0.01 et 0.05% de CAP, respectivement. De manière analogue, les mélanges PLA/ATM révèlent des valeurs de T_g plus faibles à environ 56 et 58°C pour 0.01% et 0.05% d'ATM, respectivement. Ces variations pourraient résulter de l'effet plastifiant induit par la formation de chaînes plus longues sur lesquelles sont insérées des unités de CAP ou d'ATM qui créent plus de volume libre permettant aux segments de PLA de se mouvoir à des températures plus basses par rapport à celle du PLA vierge.

Aussi, à partir des premiers thermogrammes de chauffage, on observe que le PLA vierge ne subit aucune cristallisation contrairement au PLA dans les deux formulations PLA/CAP et PLA/ATM dont les thermogrammes affichent des pics compris entre 75 et 105°C. Ces derniers sont attribués au fait qu'après malaxage, le PLA vierge a pu cristalliser lors de son refroidissement à l'air libre. Or, dans les mélanges PLA/CAP et PLA/ATM, les chaînes de PLA plus allongées et au sein desquelles sont également insérées des unités de structures différentes de celle du polymère auront moins tendance à cristalliser ou plus simplement présenteront un taux de cristallisation relativement plus faible.

D'autre part, il a été noté que le mélange PLA/CAP avec 0.05% de CAP présente une température (environ 92°C) et une enthalpie de cristallisation plus élevées par rapport à son homologue avec seulement 0.01% de CAP qui présente un maximum à 88°C. Similairement, le mélange PLA/ATM avec 0.05% d'ATM présente un pic de cristallisation plus grand que celui du mélange avec 0.01% d'ATM et est centré à 88°C. Ces résultats suggèrent que plus la concentration en allongeurs de chaînes est élevée et plus la vitesse de cristallisation est importante. En effet, d'une part, les chaînes de PLA deviennent plus longues et plus complexes et alors leur aptitude à cristalliser est fortement diminuée. Mais d'autre part, le PLA modifiée présente une fraction de volume libre plus importante permettant une meilleure mobilité des chaînes. Ainsi, la facilité des mouvements de réarrangements de chaînes due à la plus grande fraction de volume libre se trouve contrecarrée par la cinétique de cristallisation relativement faible causée par la longueur plus importante des chaînes. Ceci explique les résultats liés aux thermogrammes de refroidissement qui dénotent la diminution de la cristallinité du PLA dans les formulations à 0.05% de CAP et d'ATM.

À l'opposé, les thermogrammes du deuxième chauffage suggèrent qu'en raison de l'augmentation de la fraction de volume libre et de la mobilité des chaînes, le cycle de refroidissement a donné aux longues chaînes de PLA l'opportunité de se réorganiser en structures plus ordonnées, augmentant ainsi la cristallinité. On observe que les formulations PLA/ATM présentent une augmentation de la cristallinité de 3% par rapport à celle du PLA probablement due aux cycles aromatiques contenus dans la structure de l'ATM ; d'une part, ces derniers génèrent une fraction plus importante de volume libre et d'autre part, ils pourraient également agir comme agents de nucléation [4]. Dans ce contexte, Jazkiewicz et al. [25] ont rapporté que l'utilisation d'un extenseur de chaîne augmente la cristallinité en raison de l'amélioration de la vitesse de cristallisation. Cela pourrait résulter de son effet de nucléation qui accélère considérablement la formation de structures cristallines. À l'inverse, Najafi et al. [21] ont évoqué que l'extension de chaîne du PLA en utilisant 1% de Joncryl conduit à la diminution de la cristallinité en raison de la formation d'une structure ramifiée. En outre, Liu et al. [26] ont observé que la cristallisation du PLA diminue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de l'allongeur de chaîne époxy. Les propriétés thermiques du PLA vierge et des mélanges PLA/CAP et PLA/ATM sont résumées dans le **Tableau V.3.**

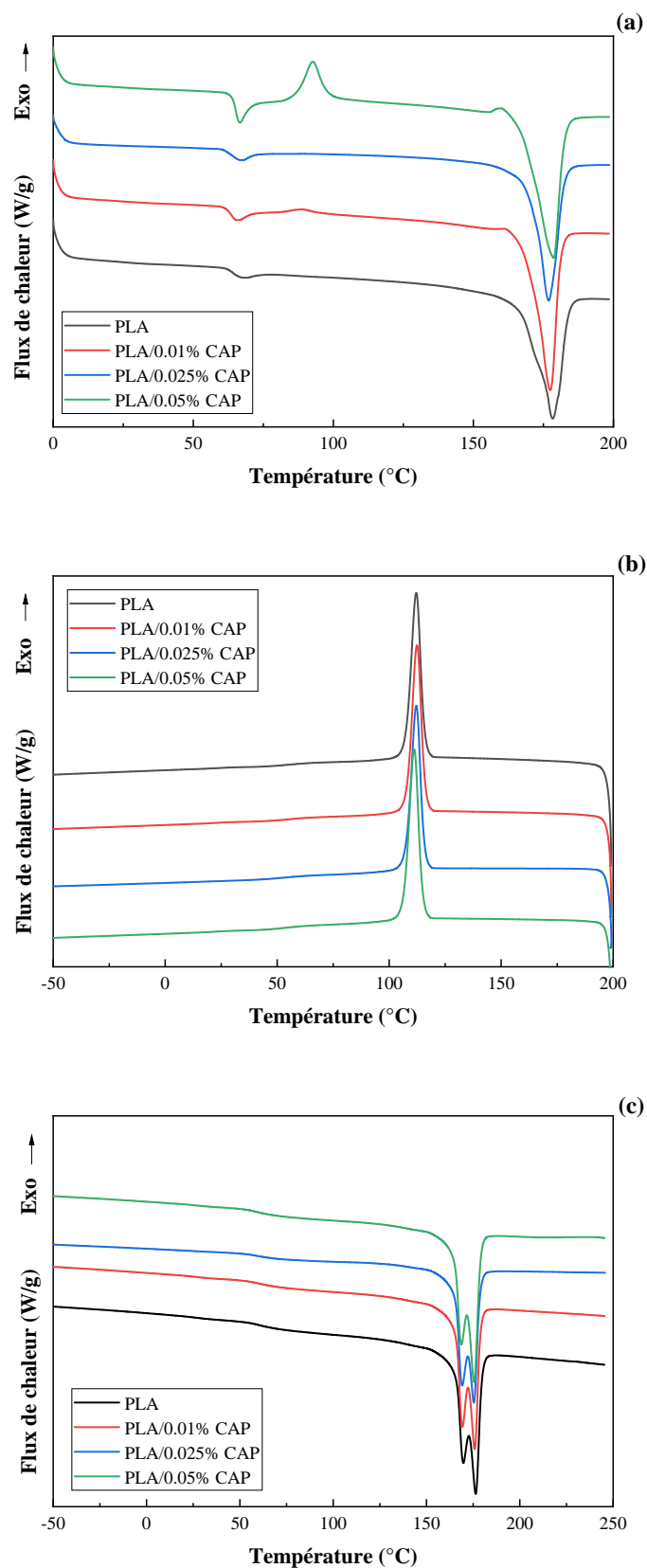


Figure V.5. Thermogrammes DSC du PLA et des formulations PLA/CAP : (a) 1^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2^{ème} cycle de chauffage.

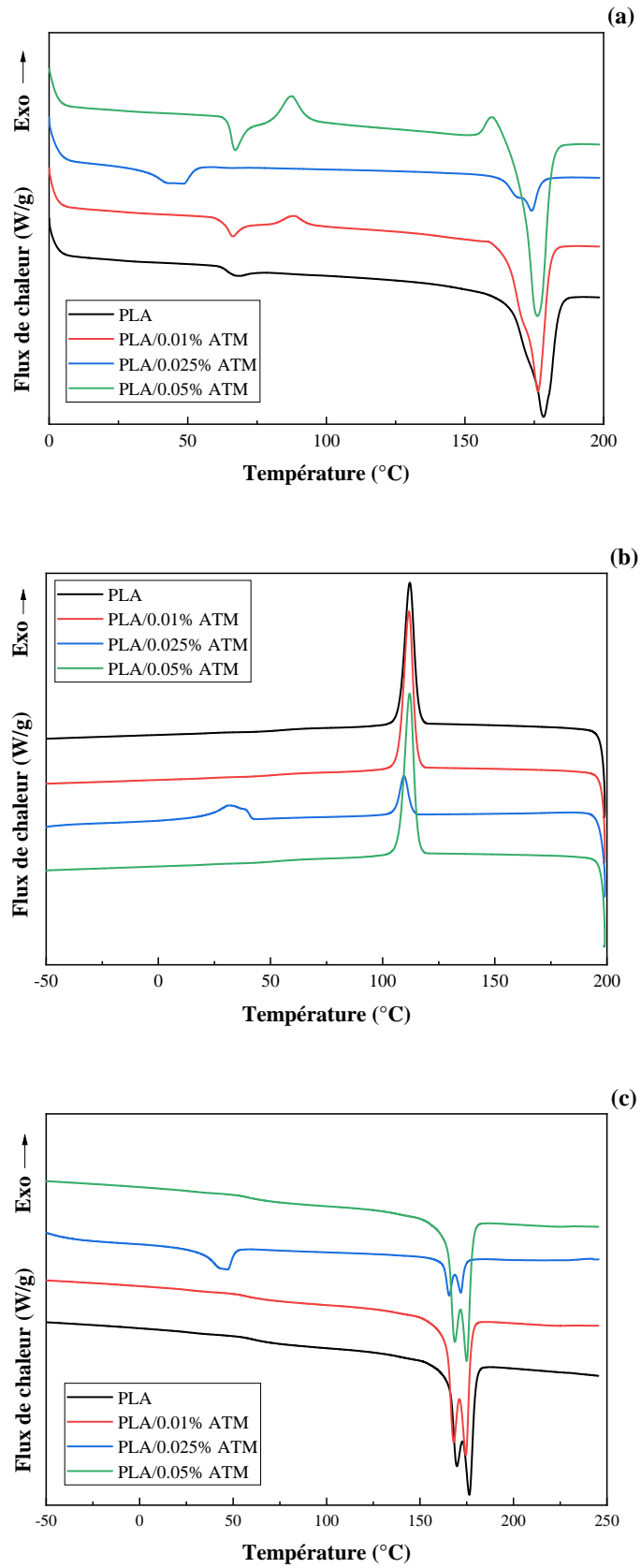


Figure V.6. Thermogrammes DSC du PLA et des formulations PLA/ATM : (a) 1^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2^{ème} cycle de chauffage.

Tableau V.3. Propriétés thermiques du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM déterminées à partir des thermogrammes DSC.

| Formulation | Refroidissement | | | 2 ^{ème} chauffage | | | | |
|----------------|------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| | T _c (°C) | H _c (J/g) | c (%) | T _g (°C) | T _{f1} (°C) | T _{f2} (°C) | H _f (J/g) | c (%) |
| PLA | 112 | 59 | 63 | 61 | 166 | 176 | 62 | 67 |
| PLA/0.01% CAP | 112 | 59 | 63 | 60 | 169 | 176 | 63 | 68 |
| PLA/0.025% CAP | 112 | 58 | 64 | 59 | 169 | 176 | 66 | 72 |
| PLA/0.05% CAP | 111 | 58 | 62 | 58 | 169 | 176 | 63 | 68 |
| PLA/0.01% ATM | 112 | 59 | 63 | 56 | 168 | 174 | 65 | 70 |
| PLA/0.025% ATM | 110 | 14 | 15 | 57 | 166 | 172 | 15 | 17 |
| PLA/0.05% ATM | 112 | 56 | 60 | 58 | 169 | 175 | 65 | 70 |

V.3.2. Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour mettre en évidence l'effet du CAP et de l'ATM sur la stabilité thermique du PLA. Les **Figures V.7** et **V.8** représentent, respectivement, les variations de la masse et de sa dérivé par rapport au temps en fonction de la température pour le PLA et ses mélanges avec le CAP et l'ATM.

La décomposition thermique du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM se produit en une seule étape. La perte de masse du PLA commence à 280°C, présente un maximum à environ 351°C et se termine autour de 361°C, avec un taux de perte de masse d'environ 2,3%/min. Ces valeurs de T_{5%} et T_{50%} se situent respectivement autour de 305°C et 344°C. Le **Tableau V.4** représente les valeurs des paramètres de dégradation du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM.

Après l'ajout des deux extenseurs de chaînes, la stabilité thermique du PLA est affectée. Dans le cas des formulations PLA/CAP, la valeur de T_{d0} a augmenté de 10 et 20°C par rapport au PLA vierge, alors que T_{5%} a évolué de 10 et 14°C pour les formulations à 0.01 et 0.05% de CAP, respectivement. La même évolution est observée en présence de 0.01% et 0.05% d'ATM ou T_{d0} et T_{5%} ont augmenté, respectivement, de 19 et 12°C. De plus, les formulations à base de PLA à chaînes modifiées indiquent des valeurs de T_{50%}, T_{dmax} et T_{df} supérieures -par une valeur moyenne de 4°C-à celles du PLA vierge.

L'amélioration de la stabilité thermique du PLA en présence du CAP et de l'ATM pourrait être due, simultanément, aux chaînes plus longues du polymère et au nombre réduit de bouts de chaînes suite à leurs réactions avec les extenseurs de chaînes [27]. De manière identique, Khankruea et al. [11] ont déclaré que l'amélioration de la stabilité thermique du PLA pourrait résulter de l'incorporation de groupements fonctionnels provenant des molécules d'allongeurs de chaînes qui pourraient réagir avec les groupes hydroxyles ou carboxyles du PLA. Cela

conduit à la diminution du nombre des sites actifs sur les extrémités des chaînes et retarde la dégradation du PLA en les empêchant de favoriser le processus de dépolymérisation par des réactions de rétro-scission.

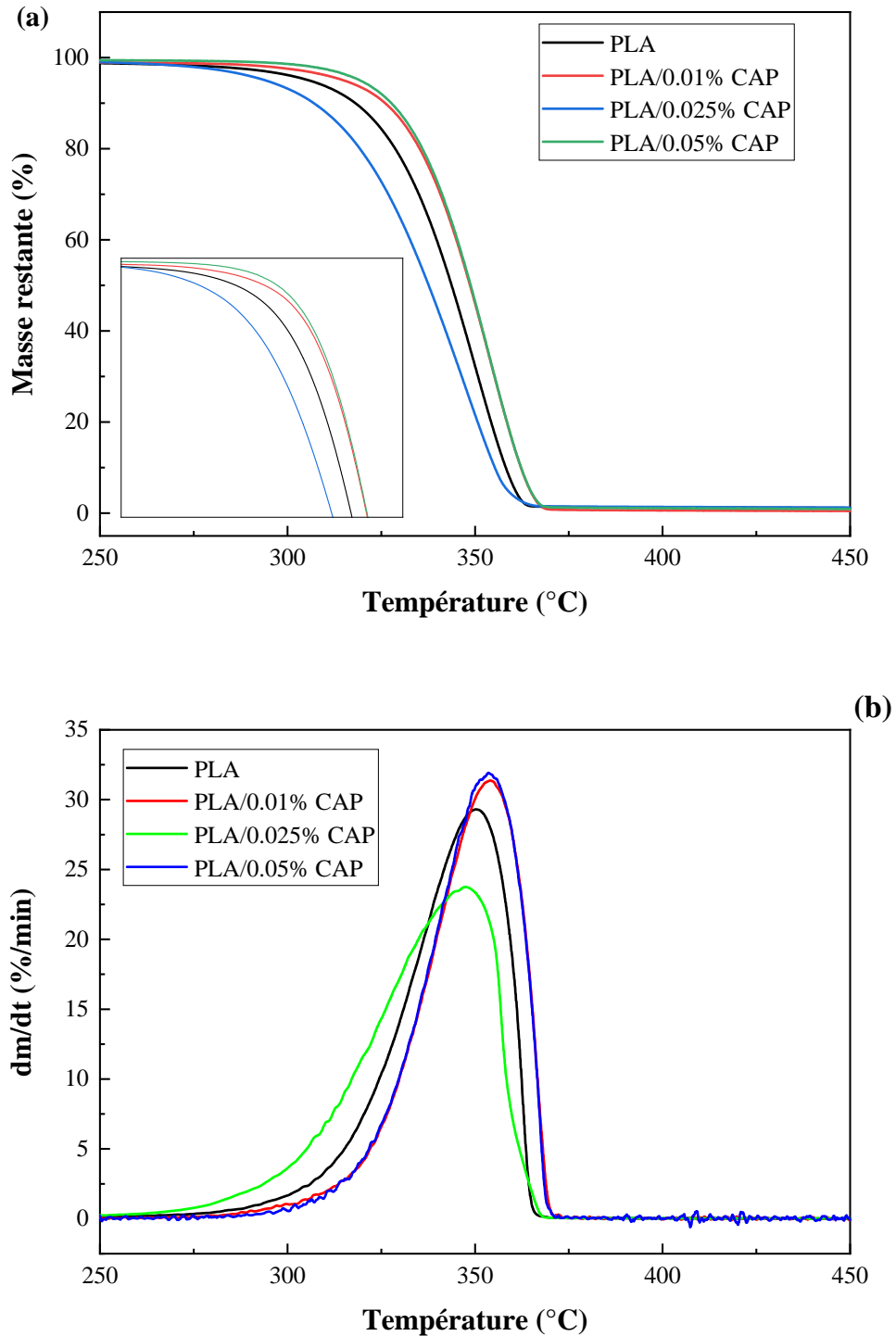


Figure V.7. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et des formulations PLA/CAP.

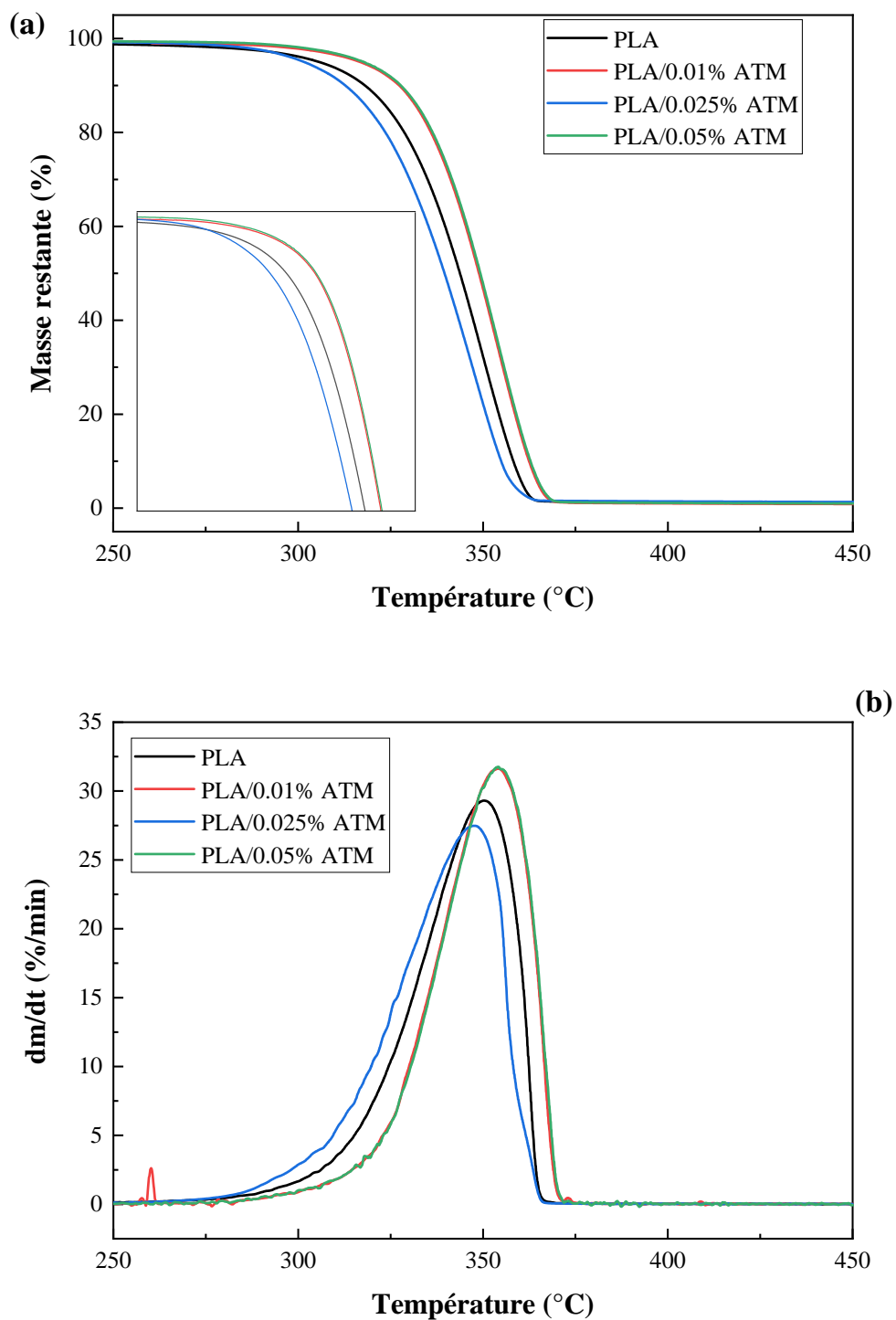


Figure V.8. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et des formulations PLA/ATM.

Tableau V.4. Paramètres de dégradation du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM déterminés à partir de l'analyse ATG.

| Paramètres | PLA | CAP (%) | | | ATM (%) | | |
|--|-----|---------|-------|------|---------|-------|------|
| | | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.01 | 0.025 | 0.05 |
| T _{d0} (°C) | 280 | 290 | 251 | 300 | 293 | 261 | 299 |
| T _{5%} (°C) | 305 | 315 | 294 | 319 | 317 | 301 | 317 |
| T _{50%} (°C) | 344 | 348 | 338 | 348 | 349 | 340 | 349 |
| T _{dmax} (°C) | 351 | 354 | 347 | 354 | 354 | 347 | 354 |
| T _{df} (°C) | 361 | 365 | 363 | 364 | 365 | 362 | 365 |
| Perte de masse à T _{dmax} (%) | 31 | 34 | 32 | 34 | 35 | 34 | 37 |
| V _d (%/min) | 2.3 | 2.3 | 2 | 2.3 | 2.2 | 2.4 | 2.1 |

V.4. Morphologies des formulations PLA/CAP et PLA/ATM

V.4.1. Analyse de la microstructure

Les diagrammes de DRX du PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM sont représentés sur les **Figures V.11 (a) et (b)**, respectivement. Le diagramme DRX du PLA révèle un matériau semi-cristallin caractérisé par un pic de diffraction assez intense autour de $2\theta = 11.6^\circ$ correspondant au réseau cristallin (110). D'autres pics de plus faibles intensités sont aussi observés vers 14° , 17.3° , 20° , 22.4° et 23.8° et sont dus aux plans (103), (110/200), (203), (210) et (220), respectivement. Toutes ces réflexions impliquent la coexistence de pics de diffraction caractéristiques pour les structures stéréocomplexes et homocristallites qui sont cohérentes avec les structures trigonales et pseudo-orthorhombiques du PLA [28-30]. Les thermogrammes DSC semblent également être en accord avec la présence de la structure orthorhombique hautement prédominante où les cristaux adoptent une conformation hélicoïdale dans la forme 4_1 , qui est connue comme la conformation la plus répandue dans le PLA vierge [4, 31].

Après l'ajout du CAP et de l'ATM, aucun déplacement évident dans les positions des pics de diffraction n'est observé. Ceci implique que le PLA n'a subi aucune transition cristalline polymorphique après l'extension de chaînes et que la manière dont les chaînes moléculaires sont empacotées dans les structures cristallines n'a pas été affectée. Les formulations PLA/CAP et PLA/ATM présentent les mêmes réflexions que celles observées pour le PLA vierge, mais avec des intensités plus faibles lorsque les quantités de CAP et d'ATM augmentent. Cela est sans doute dû au changement de la cristallinité du PLA au fur et à mesure que les chaînes de PLA sont allongées, comme il a été signalé à partir des résultats du DSC.

Tableau V.5. Valeurs des tailles des cristallites dans le PLA et les formulations PLA/CAP et PLA/ATM.

| Formulations | PLA | | PLA/CAP | | PLA/ATM | |
|--------------|-------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | 2 (°) | L (nm) | 2 (°) | L (nm) | 2 (°) | L (nm) |
| PLA | 11.60 | 15.00 | - | - | - | - |
| 0.01% | - | - | 11.50 | 26.00 | 11.50 | 09.30 |
| 0.025% | - | - | 11.60 | 09.60 | 11.60 | 09.10 |
| 0.05% | - | - | 11.60 | 09.50 | 11.60 | 09.70 |

Pour voir l'effet de l'allongement des chaînes du PLA sur le processus de cristallisation, il a été procédé à l'évaluation de la taille des cristallites (L) à partir du pic de diffraction principal situé à $2\theta = 11.65$. La taille moyenne des cristaux de PLA vierge est de l'ordre de 15 nm et elle diminue pour atteindre des valeurs d'environ 9 nm seulement pour l'ensemble des formulations PLA/CAP et PLA/ATM. La diminution de la taille des cristaux du PLA pourrait être associée au fait que l'allongeur de chaîne agit comme un agent de nucléation qui favorise la cristallisation. Cet effet est particulièrement favorisé dans le cas de l'ATM où la structure rigide des cycles aromatiques favorise l'établissement d'un ordre plus structuré dans les chaînes du PLA. Cependant, il semble que cet ordre n'est maintenu qu'à proximité immédiate de la molécule de l'extenseur et pourrait être perdu à mesure que les chaînes PLA s'allongent en raison de leur aptitude réduite à se réorganiser convenablement sur toute leur longueur. Aussi, il est probable que la présence des fragments des extenseurs au sein des chaînes de PLA ne permet pas à ces dernières de s'organiser et de développer de gros cristaux. Les résultats de DRX pour le PLA et les formulations PLA/CAP et PLA/ATM sont résumés dans le **Tableau V.5.**

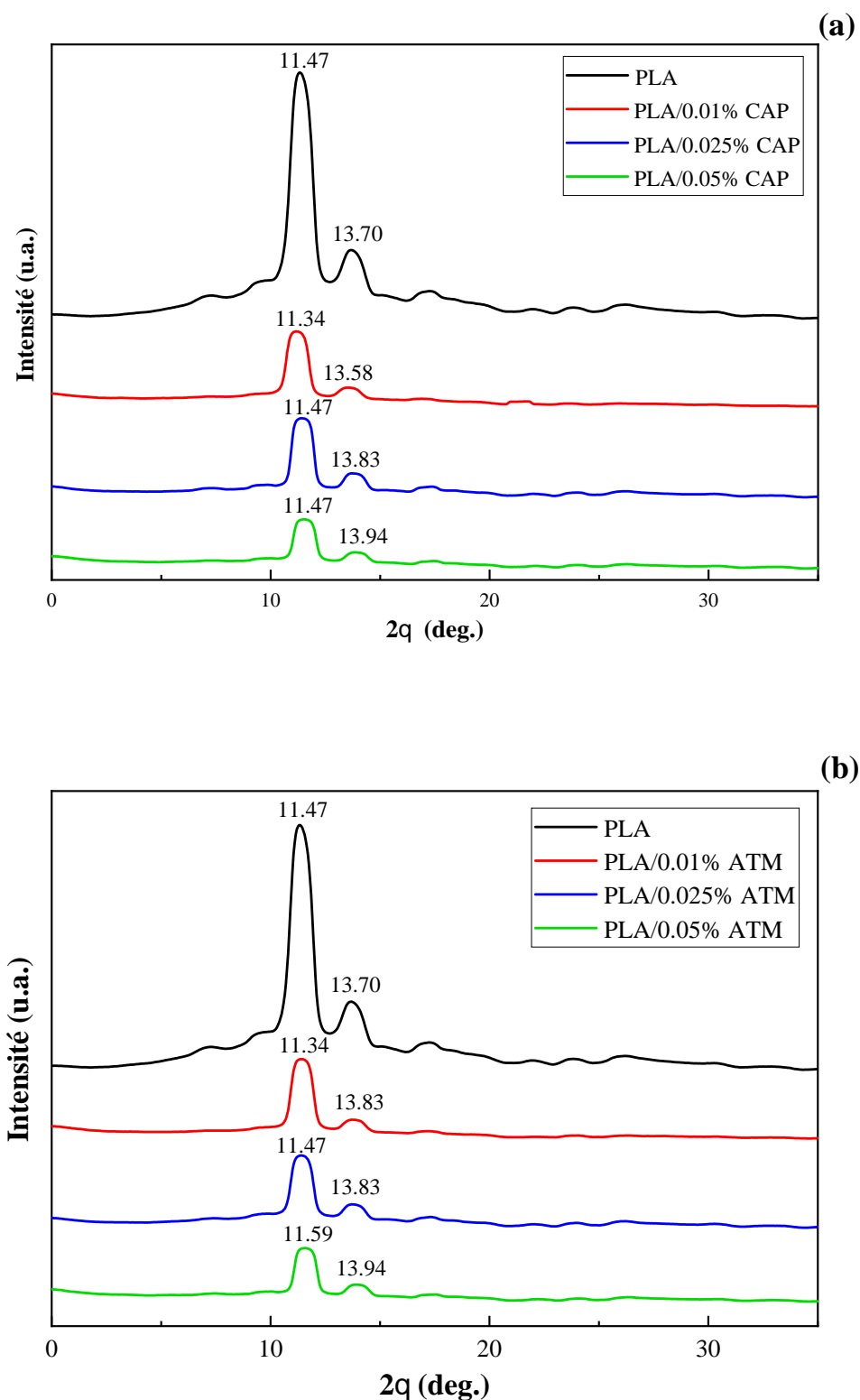


Figure V.9. Diffractogrammes RX du PLA et des formulations : (a) PLA/CAP et (b) PLA/ATM.

V.4.2. Analyse morphologique

Les observations morphologiques par microscopie électronique ont été effectuées sur les surfaces de fracture des éprouvettes de PLA et des formulations PLA/CAP et PLA/ATM soumis à l'essai de choc. Les micrographies obtenues sont illustrées par la **Figure V.10**. La micrographie du PLA (**Figure V.10 (a)**) présente les caractéristiques morphologiques typiques d'un matériau fragile. La surface de fracture est irrégulière et présente de nombreux reliefs et trajectoires de fractures générés par la fusion rapide de microfissures initiées en raison de l'absence de processus de dissipation de l'énergie lors de l'application de la sollicitation. Ces caractéristiques attestent aussi que l'initiation de la fissure dans le cas du PLA est très probablement due à des discontinuités dans le matériau, comme en témoigne la présence de plusieurs microcavités, et que la propagation a directement abouti à la rupture fragile du polymère avec une absorption d'énergie relativement faible comme cela a été évalué à partir de l'essai de choc (voir les résultats de l'essai de choc). Selon Tanniru et al. [32], l'initiation de la fissure dans un polymère pourrait être attribuée à la formation de microcavités et d'hétérogénéités à l'intérieur du matériau. À l'opposé, Jaszkievicz et al. [33] ont conféré l'initiation de la fissure à des discontinuités de matériau causées soit par des contaminations résultant du traitement, soit par des accumulations plus importantes de chaînes polymères ramifiées.

Les micrographies des formulations PLA/CAP à 0.01 et 0.05% de CAP sont données dans les **Figures V.10 (b) et (c)**. Les surfaces de fracture sont totalement différentes et attestent d'une modification de la microstructure du polymère après l'incorporation de l'extenseur. L'échantillon à 0.01% de CAP présente une surface plus lisse associée à une diminution significative de la densité de microfissures, causée par la réduction de points ou de zones de discontinuité au sein de l'échantillon et ce par suite à l'extension des chaînes du polymère. Par ailleurs, la surface de fracture de l'échantillon à 0.05% de CAP montre une topographie stratifiée présentant de nombreuses fissures de différentes tailles, mais qui révèlent des bords plus réguliers et lisses relativement aux extrémités pointues et irrégulières perçus dans la micrographie du PLA vierge. Les changements induits sur la morphologie et le comportement à la fracture du PLA sont cohérents avec les variations observées sur la résilience des formulations PLA/CAP par rapport au PLA vierge.

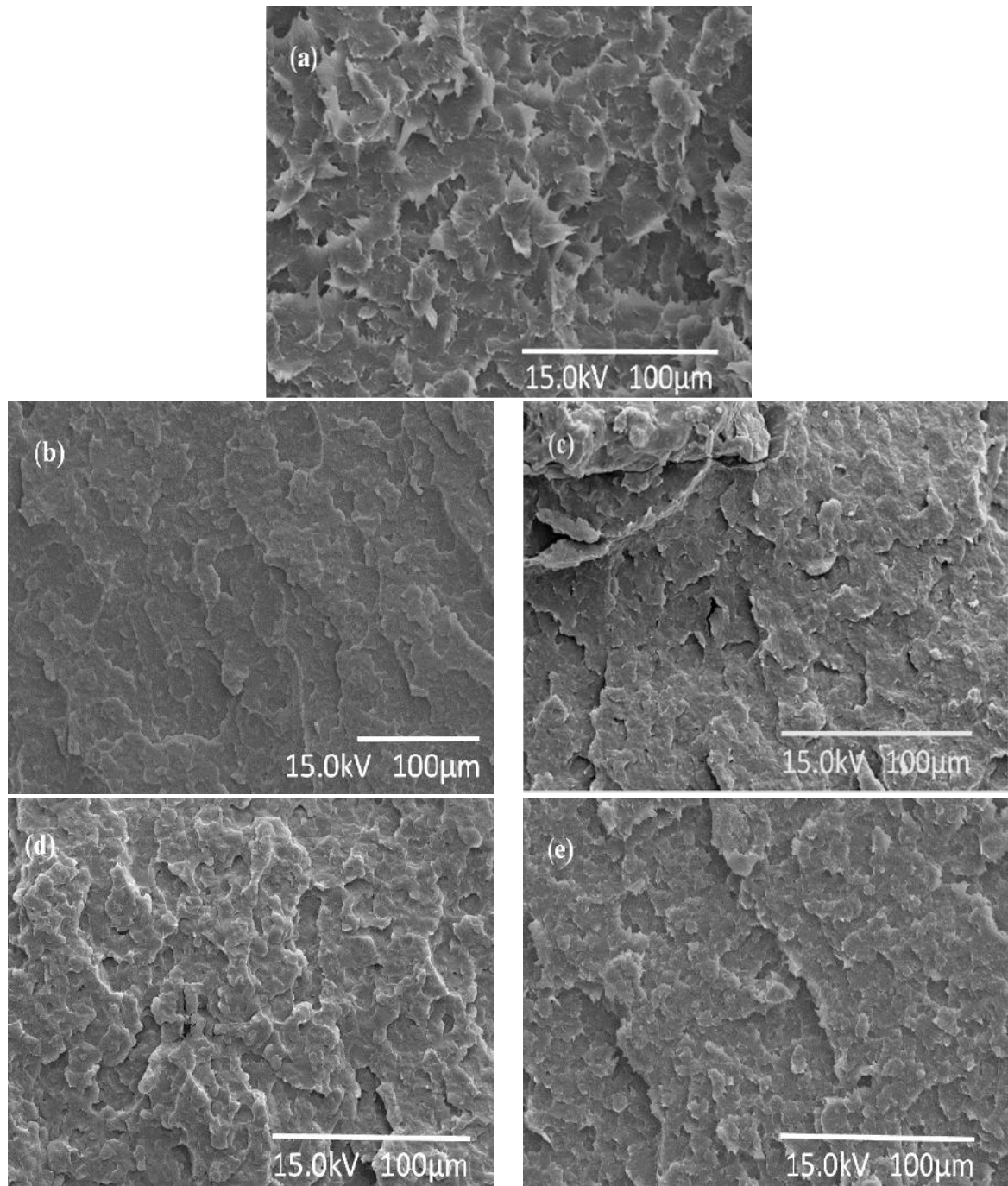


Figure V.10. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) PLA/0.01% CAP, (c) PLA/0.05% CAP, (d) PLA/0.01% ATM et (e) PLA/0.05% ATM.

De même, l'incorporation de l'ATM dans le PLA résulte en une topographie stratifiée caractérisée par une diminution plus importante du nombre de microfissures et de discontinuités par rapport au PLA vierge (**Figures V.10 (d) et (e)**). Cependant, les surfaces de fracture sont relativement plus rugueuses que celles montrées par les échantillons des formulations PLA/CAP et présentent une densité plus élevée de fissures et de microfissures qui sont inégalement déviées dans des directions aléatoires. La rugosité de la surface de fracture pourrait

être attribuée à la déformation des fissures et à la création d'une surface supplémentaire ou de nouvelles fissures lors de la sollicitation des échantillons. Cela pourrait suggérer qu'une partie de l'énergie appliquée est consommée par des processus impliqués dans la création de nouvelles surfaces de fracture, ce qui entraînerait une résistance au choc plus élevée des échantillons. De plus, les bords des fissures de la formulation PLA/ATM à 0.05% d'ATM semblent moins nets et se propagent à travers des lignes plus longues et droites le long de l'échantillon, indiquant ainsi un matériau moins rigide.

V.5. Propriétés mécaniques

V.5.1. Résistance au choc des mélanges PLA/CAP et PLA/ATM

L'inconvénient majeur du PLA est sa fragilité inhérente. Plusieurs auteurs [11, 26] ont mis en évidence l'effet favorable que les allongeurs de chaînes peuvent induire sur la résilience du PLA. En outre, il est bien connu que les propriétés mécaniques d'un matériau sont régies par divers paramètres tels que la cristallinité, la structure du polymère et le poids moléculaire, parmi tant d'autres paramètres influents [34].

La **Figure V.11** montre l'évolution de la résistance au choc pour les formulations PLA/CAP et PLA/ATM en fonction de la concentration de CAP et d'ATM. Au début, le PLA présente une valeur de résilience égale à 13 kJ/m². Après l'ajout de 0.01% des deux allongeurs de chaînes, les formulations PLA/CAP et PLA/ATM révèlent un maximum évident de la résistance au choc qui atteint des valeurs de 17 kJ/m² et 18 kJ/m², correspondant à des améliorations d'environ 31% et 38%, respectivement. Par la suite, la résilience diminue à nouveau mais elle reste toujours supérieure à celle du PLA vierge sauf dans le cas de 0.05% de CAP. L'augmentation notable de la résilience mise en évidence par les optimums observés pour 0.01% de ATM et CAP pourrait être attribuée à l'augmentation du poids moléculaire du PLA [11, 26].

En effet, l'amélioration de la résistance du PLA pourrait s'expliquer par les changements effectifs de la longueur des chaînes qui engendrent un volume libre supplémentaire, générant ainsi un processus de dissipation d'énergie plus favorable conférant au PLA une aptitude plus importante à absorber l'énergie de l'impact lorsque l'échantillon est sollicité. En outre, on pense aussi qu'à mesure que les chaînes de PLA deviennent plus longues, il en résulte davantage de sites d'enchevêtrement de chaînes, favorisant ainsi un ancrage supplémentaire entre elles, ce qui augmente encore la résistance du PLA.

Cependant, la légère baisse de la résistance au choc lorsque la concentration des allongeurs de chaîne est augmentée semble être due au fait que plus le processus d'extension de

chaînes évolue et plus la mobilité de ces dernières est entravée en raison de leur empaquetage et de la réduction de la fraction de volume libre qui s'en suit [26].

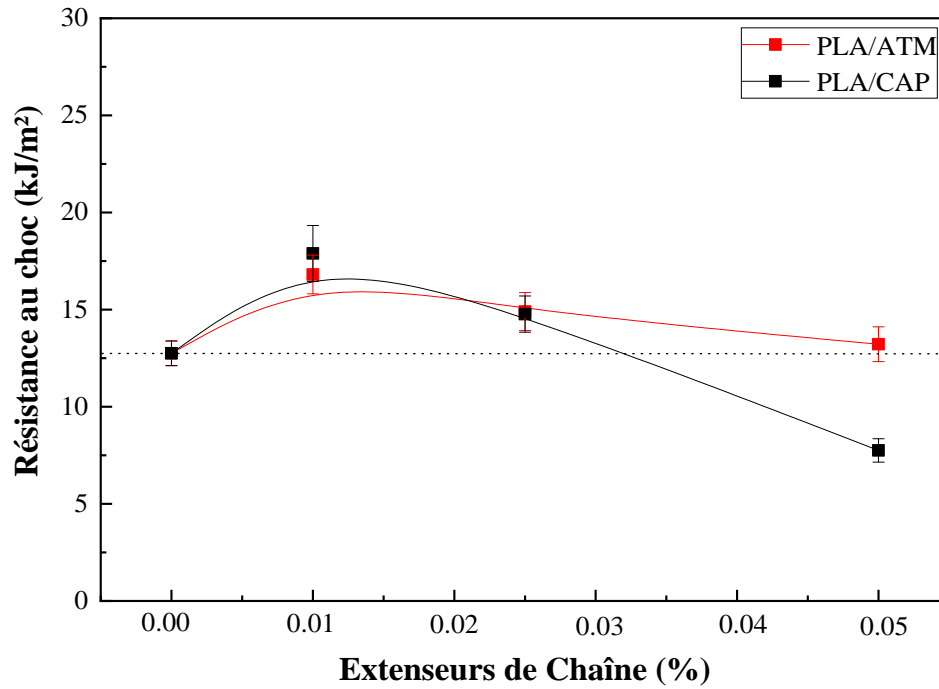


Figure V.11. Variations de la résistance au choc des formulations PLA/CAP et PLA/ATM.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. S. Bretas, M. M. Ueki, *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends*. Polymer Testing, 2015, 43, 27 - 37.
- [2] X. Meng, G. Shi, C. Wu, W. Chen, Z. Xin, Y. Shi, Y. Sheng, *Chain extension and oxidation stabilization of Triphenyl Phosphite (TPP) in PLA*. Polymer Degradation and Stability, 2016, 124, 112 - 118.
- [3] L. Gouisseem, A. Douibi, D. Benachour, *The evolution of properties of recycled poly(ethylene terephthalate) as function of chain extenders, the extrusion cycle and heat treatment*. Polymer Science, Serie A, 2014, 56, 844 - 855.
- [4] C. A. Ramirez-Herrera, A. I. Flores-Vela, A. M. Torres-Huerta, M. A. Dominguez-Crespo, D. Palma-Ramirez, *PLA degradation pathway obtained from direct polycondensation of 2-hydroxypropanoic acid using different chain extenders*. Journal of Material Science, 2018, 53, 10846 - 10871.
- [5] M. Buccella, A. Dorigato, E. Pasqualini, M. Caldara, L. Fambri, *Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam*. Polymer Engineering and Science, 2014, 54, 158 - 166.
- [6] M. Xanthos, U. Yilmazer, S. K. Dey, J. Quintans, *Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming*. Polymer Engineering and Science, 2000, 40, 554 - 566.
- [7] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior, F. Cser, *The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78, 865 - 884.
- [8] V. S. Giita Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. M. Z. W. Yunus, H. Abu Hassan, *Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend*, Molecules, 2012, 17, 11729 - 11747.
- [9] S. O. Han, M. Karevan, I. N. Sim, Md. A. Bhuiyan, Y. H. Jang, J. Ghaffar, K. Kalaitzidou, *Understanding the reinforcing mechanisms in Kenaf fiber/PLA and Kenaf fiber/PP composites: A comparative study*. International Journal of Polymer Science, 2012, Article ID 679252, 1 - 8.
- [10] A. M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M. E. Perales-Castro, A. Flores-Vela, *Morphological and mechanical properties dependence of PLA amount in PET matrix processed by single-screw extrusion*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 55, 672 - 683.
- [11] R. Khankrua, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, S. Suttiruengwong, *Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend*. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108, 232 - 240.
- [12] A. Basterretxea, E. Gabirondoa, A. Sanchez-Sancheza, A. Etxeberriaa, O. Coulembierb, D. Mecerreyesa, H. Sardona, *Synthesis and characterization of poly (ε-caprolactam-co-lactide) polyesteramides using Brønsted acid or Brønsted base organocatalyst*. European Polymer Journal, 2017, 95, 650 - 659.

- [13] S. P. Rwei, P. Ranganathan, Y. H. Lee, *Isothermal crystallization kinetics study of fully aliphatic PA6 copolyamides: Effect of novel long-chain polyamide salt as a comonomer*. *Polymers*, 2019, 11, 1 - 17.
- [14] E.A. Vogler, *Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 74, 69 - 117.
- [15] Sh. Jia, D. Yu, Y. Zhu, Z. Wang, L. Chen, L. Fu, *Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based Composites: Wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating*. *Polymers*, 2017, 9, 1 - 18.
- [16] M. Navarro, E. Engel, J. A. Planell, I. Amaral, M. Barbosa, M. P. Ginebra, *Surface characterization and cell response of a PLA/CaP glass biodegradable composite material*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 85A, 477 - 486.
- [17] S. Chitrattha, T. Phaechamud, *Film Properties of Poly (lactic acid) Comprising N-methyl-2-pyrrolidone*, *Advanced Materials Research*, 2012, 528, 140 - 143.
- [18] M. H. Gutierrez-Villarreal, F. J. Rodríguez-Gonzalez, Y. Perera-Mercado, *Estimation of surface free energy of poly(lactic acid) during UV-grafting with N- vinylpyrrolidone*. *Macromolecular Symposia*, 2017, 374, 1 - 3.
- [19] W. Dong, B. Zou, Y. Yan, P. Ma, M. Chen, *Effect of chain-extendors on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14, 20189 - 20203.
- [20] P.M. Ma, R. Y. Wang, S. F. Wang, Y. Zhang, Y. X. Zhang, D. Hristova, *Effects of fumed silica on the crystallization behavior and thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108, 1770 - 1777.
- [21] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, *Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders*. *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53, 1053 - 1064.
- [22] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, *Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly(lactic acid)/ polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26, 342 - 354.
- [23] N. Medjedoub, M. Guessoum, M. Fois, N. Medjdoub, M. Guessoum, M. Fois, *Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 31, 787 - 805.
- [24] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, *Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and copper modified nanoclay*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, 32, 496 - 515.
- [25] A. Jaszkievicz, A. K. Bledzki, A. Duda, A. Galeski and P. Franciszczak, *Investigation of processability of chain-extended polylactides during melt processing compounding conditions and polymer molecular structure*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299, 307 - 318.

- [26] Z.Y. Liu, Y. X. Weng, Z. G. Huang, L. Wang, D. Qiu, S.X. Shao, *Effect of epoxy chain extender on the properties of polylactic acid*. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2, 1 - 7.
- [27] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, P. M. Wood-Adams, *Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender*. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 608 - 615.
- [28] Y. Baimark, S. Kittipoom, *Influence of chain-extension reaction on stereocomplexation, mechanical properties and heat resistance of compressed stereocomplex-Polylactide bioplastic films*. Polymers, 2018, 10, 1 - 10.
- [29] L. Cui, Y. Wang, Y. Guo, Y. Liu, J. Zhao, C. Zhang, P. Zhu, *Effects of temperature and external force on the stereocomplex crystallization in poly(lactic acid) blends*. Advances in Polymer Technology, 2016, 37, 962 - 968.
- [30] J.Z. Xu, Y. Li, Y. K. Li, Y. W. Chen, R. Wang, G. Liu, S. M. Liu, H. W. Ni, Z. M. Li, *Shear-induced stereocomplex cylindrites in polylactic acid racemic blends: Morphology control and interfacial performance*. Polymer, 2018, 140, 179 - 187.
- [31] D. Brizzolara, H. J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A. J. Domb, *Mechanism of the stereocomplex formation between enantiomeric Poly(lactide)s*. Macromolecules, 1996, 29, 191 - 197.
- [32] M. Tanniru, Q. Yuan, R. D. K. Misra, *On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites*. Polymer, 2006, 47, 2133 - 2146.
- [33] A. Jaszkiwicz, A. K. Bledzki, R. van der Meer, P. Franciszczak, A. Meljon, *How does a chain-extended polylactide behave?: a comprehensive analysis of the material, structural and mechanical properties*. Polymer Bulletin, 2014, 71, 1675 - 1690.
- [34] L. Shen, I. Y. Phang, L. Chen, T. Liu, K. Zeng, *Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites: I. Effect of clay loading*. Polymer, 2004, 45, 3341 - 3349.

Chapitre VI.
Utilisation de la Fibre PET
comme Renfort pour le PLA

VI. Utilisation de la fibre PET comme renfort pour le PLA

VI.1. Caractérisations rhéologiques des composites PLA/fibre PET

VI.1.1. Variation du couple de malaxage en fonction de la composition

Les variations du couple de malaxage du PLA et des composites PLA/fibre PET ont été enregistrées en fonction du temps et du taux de fibres pendant les 15 min de mélange et les rhéogrammes obtenus sont représentés sur la **Figure VI.1**. Le PLA révèle un couple de stabilité de 5.4 N.m. Cependant, après l'ajout de 1 pcr de fibre PET, une diminution est notée et le couple de stabilité atteint la valeur de 4.64 N.m. Ce résultat indique qu'à faible concentration, les fibres PET sont bien dispersées dans la matrice et par conséquent, les interactions inter-chaînes sont atténuées, en faveur d'autres interactions matrice/fibre, facilitant ainsi le glissement des chaînes et abaissant la viscosité à l'état fondu du PLA.

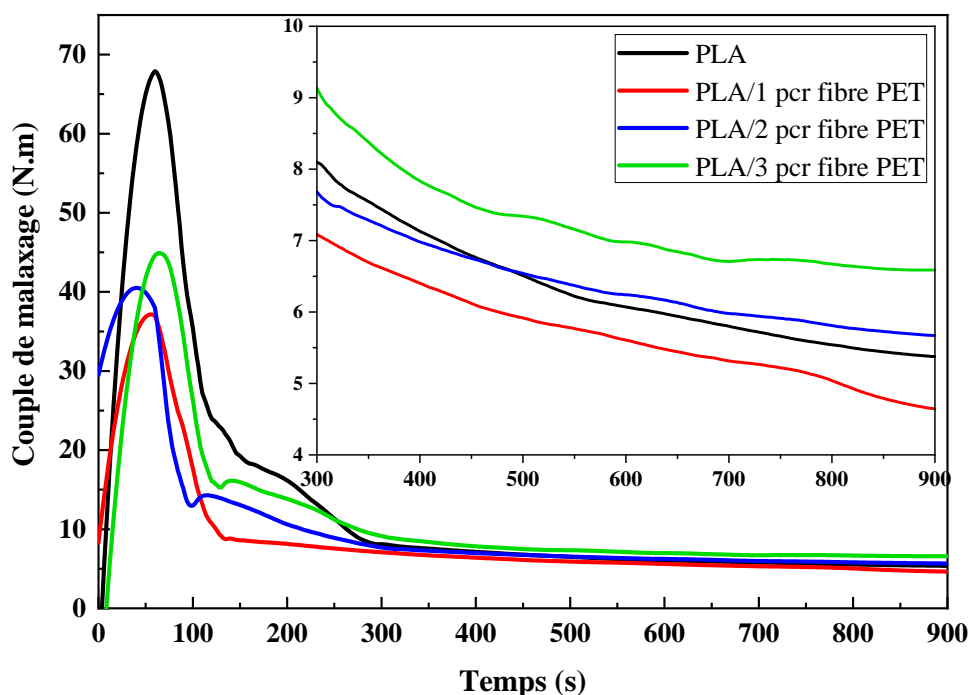


Figure VI.1. Variations du couple de malaxage du PLA et des composites PLA/fibre PET.

En augmentant la concentration des fibres PET, la valeur du couple augmente à 5.67 et 6.58 N.m pour 2 et 3 pcr de fibres, respectivement, impliquant ainsi une augmentation de la viscosité des composites à l'état fondu. Un tel comportement est susceptible de se produire lorsque certaines phases rigides sont créées entre la matrice et la fibre. En conséquence, cela suppose que les groupes hydroxyles et carboxyles des deux polymères ont généré beaucoup de forces électrostatiques secondaires à l'interface PLA/fibre. Aussi, des zones d'enchevêtrement

de fibres sont formées en raison des taux de charge élevés. Ainsi, les interactions existant entre les deux phases et les sites d'enchevêtrement semblent opposer une résistance au processus de mélange et par conséquent, des forces de cisaillement plus intenses doivent être développées. Des résultats similaires ont été déjà rapportés par Rahem et al. [1] lors de l'étude des propriétés des composites PLA/fibres de Luffa. Les auteurs ont remarqué que plus la quantité de renfort est élevée et plus la valeur du couple est importante en raison de l'affinité entre le PLA et la fibre Luffa assurée par l'ajout du PLA greffé par l'anhydride maléique.

VI.1.2. Comportement viscoélastique

Le comportement viscoélastique des composites PLA/fibre PET est étudié en fonction du taux de fibre par l'analyse DMTA. Les **Figures VI.2 (a) et (b)** montrent, respectivement, les variations du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température. Aussi, le **Tableau VI.1** rassemble les valeurs de T_g et du $\max \tan \delta$ obtenues à partir des variations du facteur de perte.

La **Figure VI.2 (a)** montre que, sur toute l'étendue de température et pour l'ensemble de taux de charge analysés, les composites PLA/fibre PET manifestent des modules de conservation plus faibles que celui du PLA vierge (discuté dans la section **V.1.2** du chapitre précédent) à l'exception du composite à 2 pcr de fibre qui décrit une légère amélioration. La diminution du module de conservation pour les taux de fibres PET variant de 0.5 à 1.5 pcr pourrait être interprétée par la plastification de la matrice. L'effet diluant des fibres, qui atténue les interactions inter-chaînes, domine sur l'effet des interactions électrostatiques développées à l'interface, et provoque la décohésion de la matrice et la diminution de sa rigidité. Vers un taux de 2 pcr, la meilleure dispersion des fibres PET combinée à une intensité optimale des interactions surpassent l'effet plastifiant de la charge. L'interface matrice/fibre se renforce et réduit la mobilité des chaînes de PLA, ce qui a pour conséquence d'augmenter la rigidité du composite. Au-delà de la transition vitreuse, le composite à 2 pcr de fibres PET révèle un module de conservation supérieur ce qui confirme qu'à cette concentration, l'effet rigidifiant induit par les interactions mutuelles PLA/PET prévaut sur l'effet de dilution. A des concentrations de fibres supérieures (2.5 et 3 pcr), le module de conservation diminue à nouveau, sans doute en raison de la possibilité accrue d'enchevêtrement de fibres et de la mauvaise adhésion interfaciale ; à cause des taux de charges élevés, les interactions matrice/fibre sont considérablement réduites dû à leur mauvais mouillage par la matrice [2, 3].

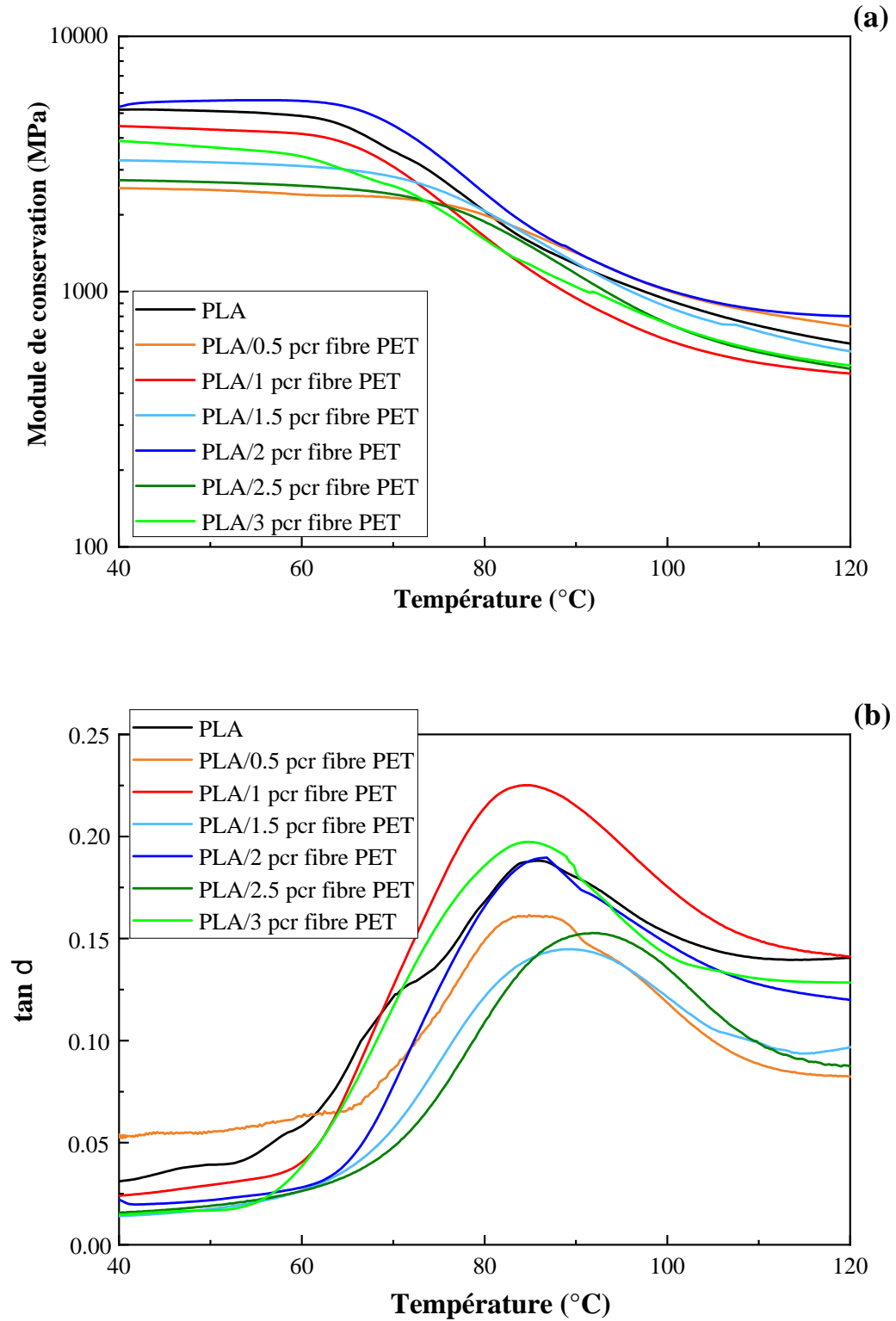


Figure VI.2. Variations du : (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les composites PLA/fibre PET.

Des informations supplémentaires et utiles pourraient également être déterminées à partir de l'analyse des variations de $\tan \delta$ au maximum des pics dont les valeurs de température indiquent les T_g des composites. La relaxation du PLA est très large et ne montre pas un pic clair, cependant, on peut observer que la position et la hauteur du pic varient par rapport au PLA vierge. Ainsi, mis à part le composite à 1 pcr de fibres PET qui montre la valeur la plus élevée de $\max \tan \delta$, les autres matériaux manifestent une diminution notable et ne montrent aucune tendance spécifique en fonction de la teneur en fibres. Ce composite semble offrir l'équilibre optimal rigidité/ténacité tel qu'il sera vérifié dans l'essai de choc (voir ci-dessous). Les composites contenant jusqu'à 2.5 pcr de fibres PET présentent une diminution évidente de la valeur de $\max \tan \delta$, soulignant ainsi une meilleure adhérence matrice/fibre [4]. Le composite à 2 pcr de fibre PET présente une valeur T_g égale à 87°C affirmant la meilleure mouillabilité des fibres par la matrice en raison des interactions mutuelles et de la bonne adhérence interfaciale. Aussi, dans le composite à 2.5 pcr de fibres PET, les interactions électrostatiques semblent être efficacement développées (valeur de $T_g = 92^\circ\text{C}$), mais de l'autre côté, le mauvais mouillage des fibres dû au taux de charge élevé dans le composite, réduit la cohésion du matériau et diminue sensiblement le module de conservation. Enfin, l'incorporation de 3 pcr de fibres PET diminue la T_g du PLA par suite à une importante décohésion de la matrice causée par la présence de zone d'enchevêtrements de fibres où l'adhérence matrice/fibre est particulièrement mauvaise. Des résultats identiques ont été évoqués par Lopez-Manchado et al. [5] pour les composites de polypropylène renforcés par la fibre PET.

Tableau VI.1. Valeurs de T_g et de $\max \tan \delta$ obtenues à partir des courbes de DMTA pour le PLA et les composites PLA/fibre PET.

| Composite | T_g (°C) | Max $\tan \delta$ | E' (MPa) |
|-----------------------|------------|-------------------|----------|
| PLA | 86 | 0.19 | 5156 |
| PLA/0.5 pcr fibre PET | 85 | 0.16 | 2547 |
| PLA/1 pcr fibre PET | 85 | 0.22 | 4419 |
| PLA/1.5 pcr fibre PET | 89 | 0.14 | 3244 |
| PLA/2 pcr fibre PET | 87 | 0.19 | 5333 |
| PLA/2.5 pcr fibre PET | 92 | 0.15 | 2759 |
| PLA/3 pcr fibre PET | 85 | 0.20 | 3844 |

VI.2. Caractérisations structurales des composites PLA/fibre PET

VI.2.1. Analyse structurale par ATR-IRTF

Pour mettre en évidence la nature des interactions entre le PLA et les fibres PET, les spectres ATR-IRTF des deux matériaux et de leur composites ont été enregistrés et reportés dans la **Figure VI.3**.

Le spectre de la fibre PET montre essentiellement les vibrations d'élongation des groupes (-CH₂) à 2962 et 2854 cm⁻¹ et du carbonyle (C=O), formant les groupes esters, vers 1714 cm⁻¹. Aussi, les bandes centrées à 1578, 1504 et 1456 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de la liaison (C=C) due au cycle aromatique. Les vibrations dans le plan des groupes (-CH) symétriques et asymétriques sont détectées autour de 1408 et 1338 cm⁻¹ tandis que les bandes à 1242, 1095, 970 et 873-723 cm⁻¹ sont affectées à l'élongation des groupes (-COC- et -C-OH), au mouvement dans le plan des (-CH) du cycle aromatique, à l'élongation des (-CO), à la déformation hors du plan des (C-H) dans le cycle aromatique et à la déformation des (C-H) du cycle aromatique bi-substitué, respectivement [6]. Les spectres des composites PLA/fibre PET à 1, 2 et 3 pcr de fibre ne révèlent aucun changement par rapport au PLA, à l'exception des bandes à 1265 cm⁻¹ et 1383 cm⁻¹ qui s'intensifient et fournissent ainsi des informations sur le changement de la nature des liaisons dans les groupes (CO) des groupes esters et du (CH₃) dans le PLA [6, 7].

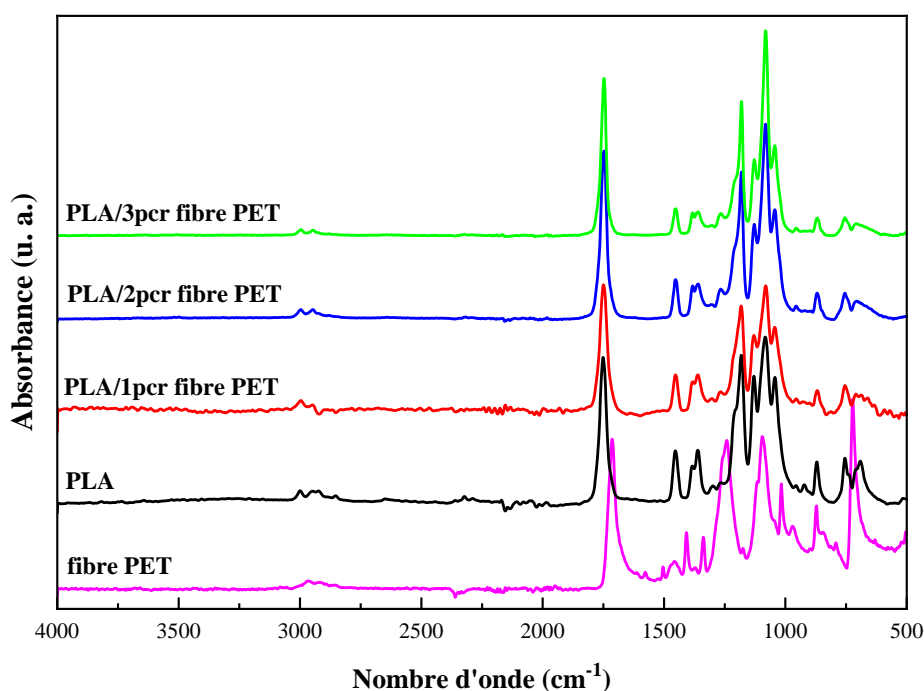


Figure VI.3. Spectres ATR-IRTF du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET.

La similitude entre les spectres du PLA et ceux des composites implique qu'aucune interaction chimique n'a eu lieu entre les deux structures comme cela a été noté par Cheing et al. [8] qui a rapporté la même explication lors de l'étude des mélanges PLA/PEG. Cependant, le caractère polaire des groupes carboxyles et hydroxyles impliqués dans les structures du PLA et du PET permet l'apparition de fortes interactions physiques qui sont sans aucun doute à

l'origine de la compatibilité du mélange PLA/PET [6, 9-12]. Par conséquent, la bonne adhérence mise en évidence dans la région interfaciale entre les fibres PET et la matrice PLA, via l'analyse DMTA par exemple, pourrait être attribuée à la fois aux liaisons hydrogène et/ou aux forces électrostatiques entre les groupements polaires appartenant aux deux polymères [6, 13]. Ainsi, les ponts hydrogène entre les hydroxyles du PLA et les groupes carbonyles de la fibre de PET, ou entre l'oxygène du groupe (C=O) du PET et l'hydrogène de (-CH₃) dans le PLA sont probablement les principales sources d'interactions existant à l'interface PLA/fibre PET, comme c'est représenté par le **Schéma VI.1**.

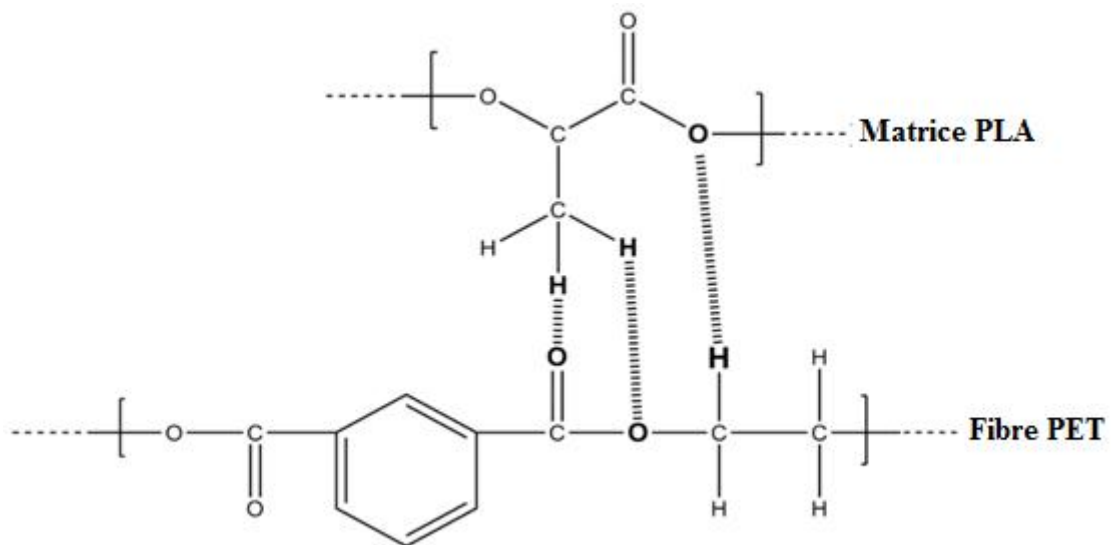


Schéma VI.1. Schématisation des interactions physiques à l'interface PLA/fibre PET.

VI.2.2. Mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface

La mesure des valeurs de l'angle de contact et de l'énergie de surface des composites à l'aide de liquides polaire et non polaire pourrait constituer un outil pratique très utile pour mettre l'accent sur les changements structuraux induits dans le PLA par suite à l'incorporation des fibres PET. Ces valeurs sont calculées et résumées dans le **Tableau VI.2**.

Le PLA est un matériau hydrophobe à faible caractère polaire en raison de sa faible concentration en groupes polaires et sa tendance à interagir avec les molécules d'eau est principalement causée par ses groupements terminaux polaires [14-20].

Après l'ajout de la fibre PET, le caractère hydrophobe du PLA est progressivement atténué ; plus la teneur en fibres est élevée et plus l'angle de contact avec l'eau est faible (θ_w passe de 74° pour le PLA pur à 59° pour le composite à 3 pcr de fibre PET), et la mouillabilité des composites est importante. Cela suggère aussi que plus la concentration en fibres PET augmente et plus la teneur en groupes polaires (-OH et -COOH) inclus dans les matériaux composites est élevée, leur conférant ainsi une nature hydrophile.

Selon Gutierrez-Villareal et al. [17], la composante dispersive résulte des interactions moléculaires dues aux mouvements d'électrons autour d'un atome ou d'une molécule, alors que la composante polaire est causée par les interactions polaires telles que les ponts hydrogène, les liaisons covalentes et les interactions dipôle – dipôle. Dans notre cas, les valeurs des composantes polaires et dispersives augmentent proportionnellement avec la concentration en fibres PET qui comportent une concentration élevée en groupements polaires par rapport au PLA et ainsi, l'énergie de surface des composites augmente de 36 à 48 mJ/m². De même, le travail d'adhésion augmente proportionnellement avec la quantité de fibre, corroborant ainsi le fait que les composites présentent une surface plus hydrophile [21-24]. Les résultats confirment également que les interactions physiques impliquées à l'interface entre le PLA et les fibres PET sont responsables d'introduire un changement notable sur les caractéristiques électriques de la surface de PLA sans faire appel à des liaisons chimiques, comme le rapportent les résultats ATR-IRTF. Ainsi, des interactions physiques fortes semblent plus probables, comme le confirme la compatibilité du mélange PLA/PET déjà rapportée par la littérature [9].

Tableau VI.2. Valeurs de l'angle de contact, de l'énergie libre de surface et du travail d'adhésion pour le PLA et les composites PLA/fibre PET.

| Composites | Angle de contact (°) | | Energie de surface (mJ/m ²) | | | Travail d'adhésion (mJ/m ²) |
|-----------------------|----------------------|----------|---|----------------------|----------|---|
| | <i>w</i> | <i>i</i> | <i>s^p</i> | <i>s^d</i> | <i>s</i> | <i>W_{adh}</i> |
| PLA | 74 ±1 | 53 ±1 | 10 | 26 | 36 | 92 |
| PLA/0.5 pcr fibre PET | 69 ±1 | 46 ±1 | 11 | 29 | 40 | 97 |
| PLA/1 pcr fibre PET | 69 ±1 | 48 ±1 | 12 | 28 | 40 | 98 |
| PLA/1.5 pcr fibre PET | 70 ±1 | 46 ±1 | 11 | 29 | 40 | 97 |
| PLA/2 pcr fibre PET | 65 ±1 | 41 ±1 | 13 | 31 | 44 | 103 |
| PLA/2.5 pcr fibre PET | 62 ±1 | 39 ±1 | 14 | 31 | 46 | 105 |
| PLA/3 pcr fibre PET | 59 ±1 | 37 ±1 | 16 | 32 | 48 | 109 |

VI.3. Propriétés thermiques des composites PLA/fibre PET

VI.3.1. Transition vitreuse et cristallisation du PLA dans les composites

Le comportement thermique du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET a été étudié par analyse DSC. Les thermogrammes du premier chauffage, du refroidissement et de second chauffage sont donnés sur les **Figures VI.4 (a), (b) et (c)**, respectivement. Aussi, certaines propriétés thermiques du PLA dans les composites sont résumées dans le **Tableau VI.3.**

D'après le deuxième thermogramme de chauffage, la fibre de PET présente une T_g de 76°C, un comportement de fusion à double pics reflété par la présence de deux pics endothermiques de fusion à 244 et 251°C attribués à deux phases cristallines différentes. La température de cristallisation à froid est constatée autour de 207°C et présente une enthalpie de 55J/g. Les fibres PET révèlent une cristallinité d'environ 34%, valeur inférieure à celle des fibres utilisées par Franciszczak et al. [25] égale à environ 44%.

D'après les thermogrammes de DSC correspondant aux composites, une diminution évidente de la valeur de T_g du PLA d'environ 4°C est notée ; les T_g indiquent des valeurs de 58, 58 et 57°C pour les formulations à 1, 2 et 3 pcr de fibre PET, respectivement, ce qui corrobore évidemment l'effet plastifiant conclu dans les résultats de l'essai de DMTA. La présence de fibres PET provoque une certaine décohésion de la matrice atténuant ainsi les interactions inter-chaînes et augmentant le volume libre, ce qui favorise leur mobilité. De même, Rahem et al. [1] ont souligné que la diminution de la T_g de la phase PLA pourrait être attribuée à la diminution de la cohésion du polymère et à l'augmentation de la fraction de volume libre due à l'ajout de fibres de Luffa. On remarque également que les valeurs de T_g obtenues à partir de l'analyse DSC sont différentes de celles acquises par DMTA (voir ci-dessus). La différence entre ces valeurs s'explique par la dissimilitude entre les méthodes et équipements d'analyse [26, 27].

La température de cristallisation froide du PLA dans les composites PLA/fibre PET ne varie pas contrairement au degré de cristallinité, qui diminue légèrement en raison de l'effet perturbateur que les fibres exercent sur les processus de formation et de croissance des cristaux de PLA pendant le cycle de refroidissement. De plus, la température de fusion et la cristallinité sont inchangées après l'ajout des fibres. Cela pourrait être attribué au fait que les interactions physiques impliquées au niveau de l'interface matrice/fibre ne sont pas susceptibles de créer une phase de recouvrement sur la surface lisse de la fibre et de permettre la transcristallisation. Cette remarque ne s'accorde pas bien avec le fait que les charges comme les particules minérales ou les fibres naturelles agissent généralement comme agents de nucléation [1, 28].

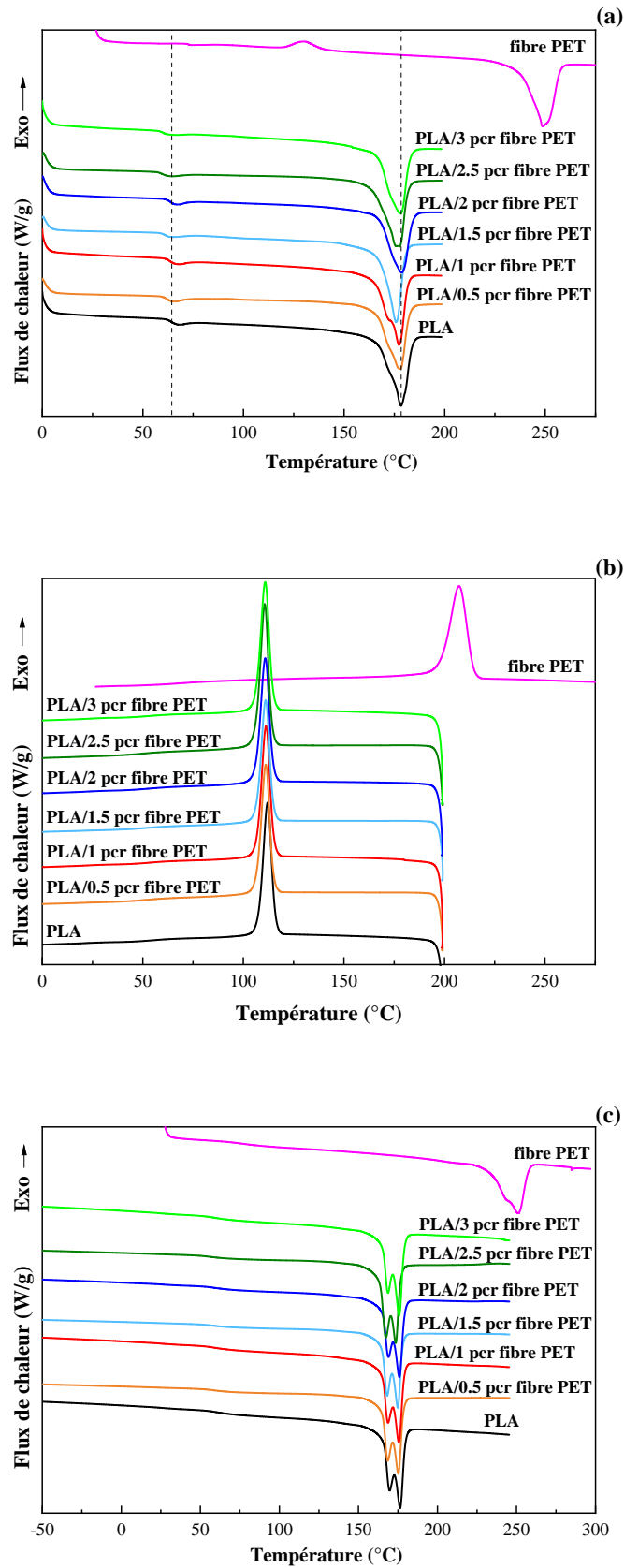


Figure VI.4. Thermogrammes DSC du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET : (a) 1^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2^{ème} cycle de chauffage.

De plus, le PLA présente une faible vitesse de cristallisation et par conséquent, ce processus pourrait être sérieusement modifié en raison du retard important dans les mouvements des chaînes pendant/après l'établissement des interactions mutuelles avec les fibres de PET. Ainsi, même si le degré de cristallinité du PLA n'a pas été affecté par la présence de fibres, il paraît que la nucléation et la croissance des cristaux soient fortement altérées, car les cristallites n'ont pas la possibilité de se développer correctement et donc, de plus petites cristallites sont suspectées.

Tableau VI.3. Propriétés thermiques de la phase PLA dans les composites PLA/fibre PET déterminées à partir des thermogrammes DSC.

| Composites | Refroidissement | | | 2 ^{ème} chauffage | | | | |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| | T _c (°C) | H _c (J/g) | c (%) | T _g (°C) | T _{f1} (°C) | T _{f2} (°C) | H _f (J/g) | c (%) |
| PLA | 112 | 59 | 63 | 61 | 166 | 176 | 62 | 67 |
| Fibre PET | 207 | 55 | 39 | 76 | 244 | 251 | 48 | 34 |
| PLA/0.5 pcr fibre PET | 111 | 54 | 58 | 59 | 169 | 175 | 62 | 67 |
| PLA/1 pcr fibre PET | 111 | 53 | 58 | 58 | 169 | 176 | 62 | 67 |
| PLA/1.5 pcr fibre PET | 111 | 52 | 57 | 57 | 168 | 175 | 61 | 67 |
| PLA/2 pcr fibre PET | 111 | 52 | 57 | 58 | 169 | 176 | 59 | 65 |
| PLA/2.5 pcr fibre PET | 111 | 51 | 56 | 56 | 167 | 174 | 60 | 66 |
| PLA/3 pcr fibre PET | 111 | 51 | 56 | 57 | 169 | 176 | 60 | 66 |

VI.3.2. Évaluation de la stabilité thermique des composites PLA/fibre PET

Le PET est connu comme l'un des polymères ayant des caractéristiques thermiques élevées par rapport à celles révélées par presque tous les biopolymères. On s'attend donc à ce que l'incorporation de ce polymère, même sous forme de fibres, confère une meilleure stabilité thermique au composite à matrice PLA. Pour explorer cette supposition, l'analyse thermogravimétrique a été réalisée et les thermogrammes TG et DTG obtenus sont représentés sur les **Figures VI.5 (a) et (b)**, respectivement. Aussi, les paramètres de dégradation thermique, notamment T_{d0}, T_{d5}, T_{d50}, T_{df}, T_{dmax} et T_{dmax} sont reportés dans le **Tableau VI.4**.

Les processus de décomposition thermique du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET se produisent tous en une seule étape. Les fibres de PET sont thermiquement stables jusqu'à 347°C, température approximativement équivalente à celle à laquelle le PLA est totalement consommé. La décomposition se déroule régulièrement à une vitesse de 1.7%/min jusqu'à s'achever à environ 500°C après avoir présenté une perte de masse de 50% à 419°C.

Les composites PLA/fibre PET exhibent effectivement une stabilité thermique meilleure que celle du PLA et leurs paramètres de dégradation sont d'autant plus élevés que le taux de

fibres est plus important. En effet, T_{d0} augmente de 280°C pour le PLA vierge à 282, 284 et 285°C pour les composites à 1, 2 et 3 pcr de fibre PET, respectivement. D'autre part, T_{d5} s'accroît également à des valeurs de températures plus élevées et augmente de 305°C à 311 et 316°C dans le cas des composites à 2 et 3 pcr de fibres. T_{df} est également nettement améliorée en fonction du taux de fibres dans les composites et s'accroît de 361°C pour la matrice brute à 382, 400 et 430°C pour les composites à 1, 2 et 3 pcr de fibres. Toutefois, les valeurs de la vitesse de décomposition et de la perte de masse à T_{dmax} laissent penser que la présence des fibres accélère modérément le processus de décomposition des composites, probablement en raison de la diminution de la cohésion de la matrice, comme déjà rapporté dans la section **VI.1.2**. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux déjà obtenus pour une résine polyester insaturé renforcée par des fibres de PET recyclé [3].

Au fait, les thermogrammes confirment bien le potentiel des fibres PET à améliorer la stabilité thermique du PLA et encore mieux que d'autres fibres synthétiques [29] ou naturelles [1]. Il est probable que l'évolution positive de la stabilité thermique des composites soit principalement due à la stabilité inhérente plus élevée du PET par rapport à celle de la matrice. En second lieu, l'implication des interactions entre le PLA et le PET renforce la région interfaciale en créant une surface de contact mutuelle plus cohérente. Ceci contribue à améliorer la stabilité de la matrice en induisant uniquement une augmentation marginale du taux de dégradation qui varie de 2.3%/min pour le PLA pur à 2.6%/min pour le composite à 3 pcr de fibre PET. D'une manière similaire, Mofokeng et al. [2] ont souligné que les interactions matrice/renfort permettent d'éviter les impuretés interfaciales et les hétérogénéités qui peuvent accélérer le processus de décomposition.

Tableau VI.4. Paramètres de décomposition thermique du PLA et des composites PLA/fibre PET déterminés à partir de l'analyse ATG.

| Composites | T_{d0} (°C) | $T_{5\%}$ (°C) | $T_{50\%}$ (°C) | T_{dmax} (°C) | T_{df} (°C) | Perte de masse à T_{dmax}(%) | V_d (%/min) |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| PLA | 280 | 305 | 344 | 351 | 361 | 31 | 2.3 |
| Fibre PET | 347 | 381 | 419 | 419 | 500 | 50 | 1.7 |
| PLA/1 pcr fibre PET | 282 | 310 | 345 | 350 | 382 | 36 | 2.3 |
| PLA/2 pcr fibre PET | 284 | 311 | 345 | 350 | 400 | 35 | 2.5 |
| PLA/3 pcr fibre PET | 285 | 316 | 346 | 350 | 430 | 38 | 2.6 |

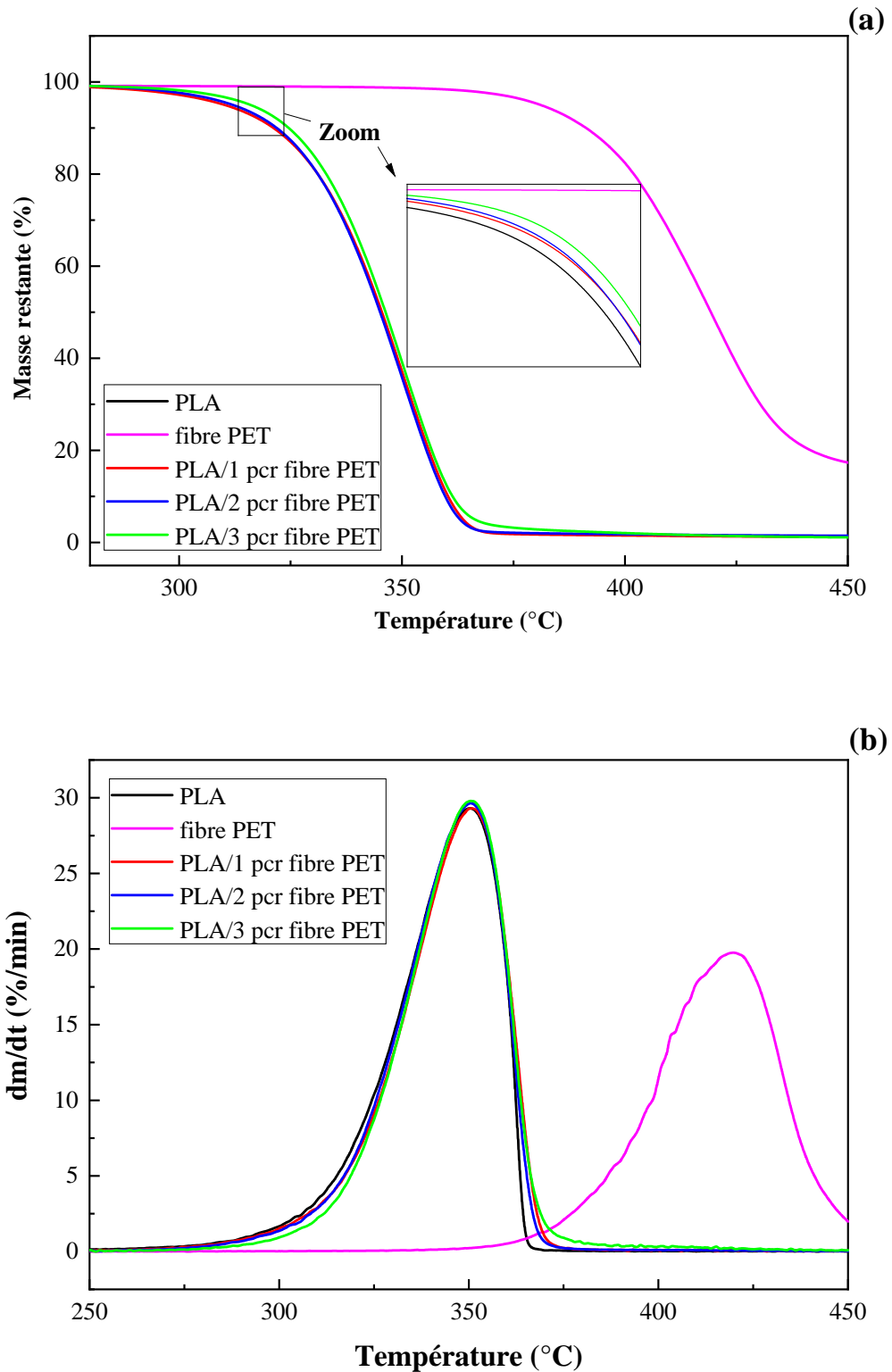


Figure VI.5. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et des composites PLA/fibre PET.

VI.4. Propriétés morphologiques des composites PLA/fibre PET

VI.4.1. Microstructure et taille des cristallites

Afin d'examiner la microstructure cristalline des composites, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée et les diagrammes sont reportés dans la **Figure VI.6**. Le diffractogramme RX de la fibre PET exhibe un large creux indiquant sa nature semi-cristalline comme confirmée précédemment par Gorrasi et al. [30] et Sczymczyk et al. [31].

D'autre part, les composites PLA/fibre PET présentent un seul pic intense et large situé presque à la même position que pour le PLA vierge à $2\theta = 11.28^\circ$ pour les composites avec 1.5 et 2.5 pcr de fibre PET et à 11.50° pour les composites avec les autres taux de renfort. Les résultats suggèrent que le réseau cristallin de la phase PLA dans les composites PLA/fibre PET n'a pas été affecté par la présence des fibres. Cependant, la taille des cristallites diminue de manière impressionnante de 15 nm pour le PLA vierge à 0.286 nm pour le composite à 0.5 pcr, environ 0.550 nm pour les composites à 1, 1.5, 2 et 3 pcr et à 1.2 nm pour le composite à 2.5 pcr de fibre (**Tableau VI.5**).

Comme il a été prédit à partir des résultats de l'analyse DSC, la faible densité des fibres PET permet l'incorporation de quantités relativement élevées de charge dont la présence perturbe fortement la croissance régulière des cristaux nucléés, ce qui explique la diminution significative de la taille des cristallites du PLA dans les composites. Ces résultats pourraient également être attribués à la fois à la faible vitesse de cristallisation de la matrice et aux interactions électrostatiques qui pourraient sensiblement gêner le développement des cristaux.

Tableau VI.5. Valeurs des tailles des cristallites du PLA dans les composites PLA/fibre PET.

| Composite | 2θ (°) | L (nm) |
|-----------------------|---------------------------------|---------------|
| PLA | 11.60 | 15.00 |
| Fibre PET | 19.21 | 0.130 |
| PLA/0.5 pcr fibre PET | 11.66 | 0.286 |
| PLA/1 pcr fibre PET | 11.28 | 0.555 |
| PLA/1.5 pcr fibre PET | 11.50 | 0.604 |
| PLA/2 pcr fibre PET | 11.50 | 0.589 |
| PLA/2.5 pcr fibre PET | 11.50 | 1.219 |
| PLA/3 pcr fibre PET | 11.50 | 0.546 |

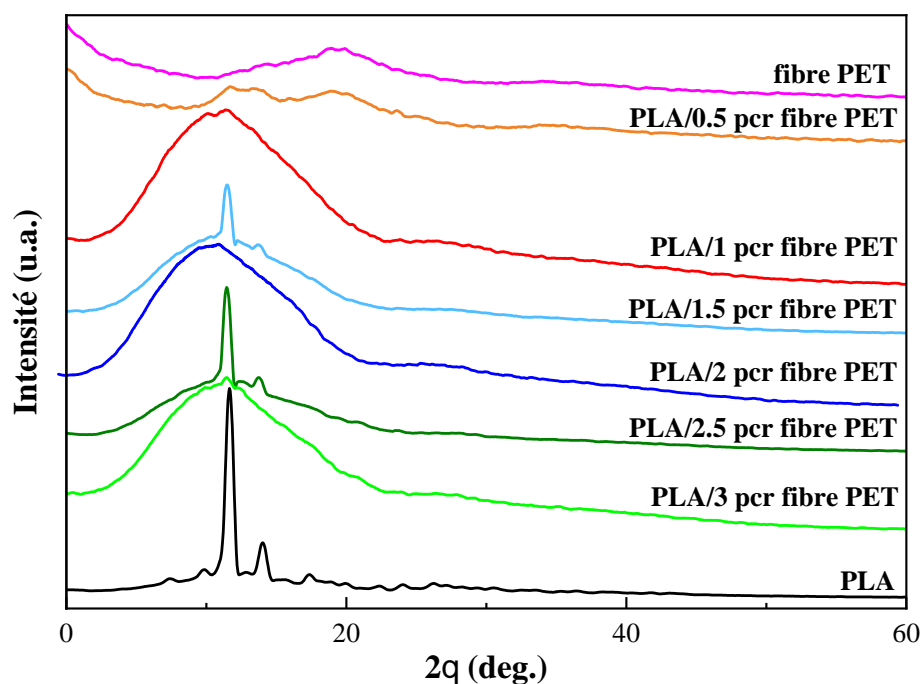


Figure VI.6. Diffractogrammes RX du PLA, des fibres PET et des composites PLA/fibre PET.

VI.4.2. Observation de la morphologie par microscopie

Afin d'acquérir des informations supplémentaires sur la qualité de la dispersion des fibres et de l'adhésion au niveau de la région interfaciale, les fibres PET ainsi que les surfaces de fracture des composites ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues sont données sur la **Figure VI.7**. Dans la micrographie de la **Figure VI.7 (b)**, les fibres PET se présentent sous la forme de filaments cylindriques pleins et réguliers. Elles sont caractérisées par une surface externe lisse et présentent un diamètre moyen compris entre 60 et 75 μm .

Par ailleurs, la micrographie MEB du composite PLA/fibre PET à 1 pcr de fibres (**Figure VI.7 (c)**) montre une bonne dispersion de la fibre qui paraît bien enrobée par la matrice PLA. Cela pourrait être assigné aux interactions favorables existant entre les groupements fonctionnels portés par le PLA et le PET et à la faible teneur en fibres ; ces deux facteurs contribuent à une bonne distribution des fibres au sein de la matrice et réduisent notablement les interactions fibre/fibre, empêchant ainsi la formation de sites enchevêtrements. La micrographie révèle également des vides résultant de l'arrachement des fibres et des fragments de fibres rompues insérés dans la matrice. Ceci constitue la preuve quant à la contribution de

ces dernières à supporter une partie de la sollicitation appliquée. En effet, on remarque que malgré l'aspect propre et lisse de la surface des fibres, leurs extrémités sont étirées et plates ce qui confirme, qu'elles ont contribué à dissiper l'énergie apportée lors de la rupture de l'échantillon. Cela ne serait possible si les fibres n'étaient pas suffisamment ancrées dans la matrice PLA grâce aux interactions mutuelles -confirmées précédemment- entre les deux polymères. Cette bonne adhésion permet également un transfert de contraintes efficace au sein du composite ce qui lui assure une meilleure résistance mécanique, comme cela a été conclu à partir de l'augmentation de la résistance au choc du composite (mentionnée ci-après) [32].

Après avoir augmenté la concentration en fibres PET, des sites d'enchevêtrements sont générés et semblent être évidemment plus visibles pour le composite à 3 pcr de fibres PET que pour celui à 2 pcr (**Figure VI.7 (d)-(e)**). Aussi, à cause du mauvais mouillage des fibres par la matrice, de nombreux vides sont mis en évidence entre elles et pourraient être responsables de la diminution de la résilience des composites [3, 33]. Les preuves d'arrachement des fibres se manifestent intensément pour le composite à 3 pcr sans doute du fait du mauvais mouillage des fibres et de leur position parallèle à l'axe de sollicitation rendant inévitable leur arrachement et la décohésion des composites.

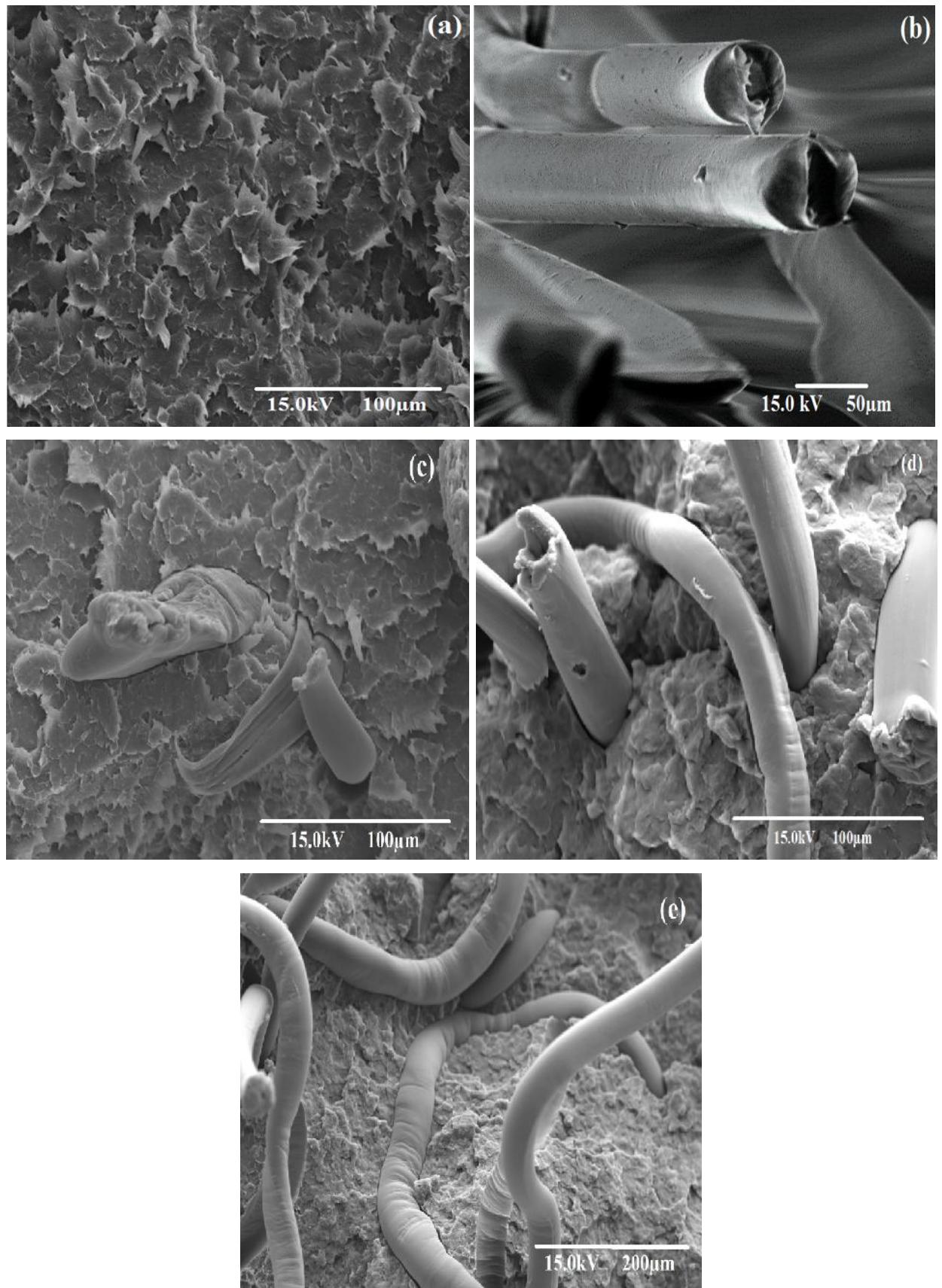


Figure VI.7. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) fibres PET, (c) PLA/1pcr fibre PET, (d) PLA/2 pcr fibre PET et (e) PLA/3 pcr fibre PET.

VI.5. Résistance au choc des composites PLA/fibre PET

Pour corroborer les résultats des essais morphologiques et structuraux, la résistance au choc du PLA et des composites PLA/fibre PET a été évaluée et les résultats sont représentés sur la **Figure VI.8**.

À première vue, la résistance des composites augmente pour les faibles teneurs en fibres, soit 0.5 et 1 pcr, puis elle a tendance à diminuer progressivement avec l'augmentation de la concentration en fibres PET. En effet, le PLA vierge présente une valeur initiale de la résistance au choc égale à 12 kJ/m² et qui augmente après l'ajout de 0.5 et 1 pcr de fibres PET pour atteindre 13 kJ/m², soit une amélioration 12%. Par la suite, la résilience diminue jusqu'à une valeur inférieure de 9 kJ/m² pour le composite à 3 pcr de fibres.

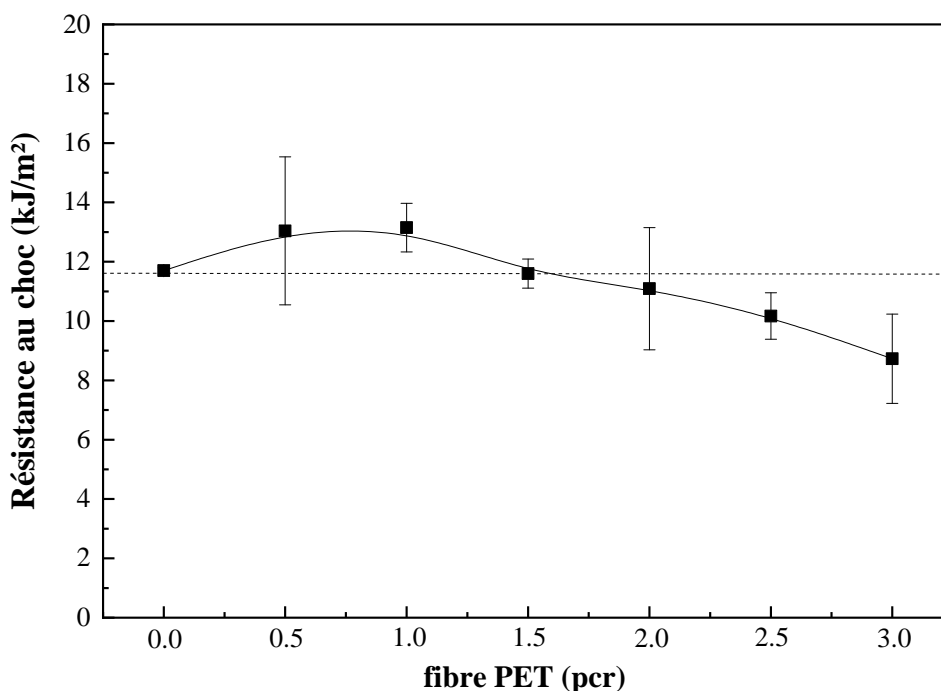


Figure VI.8. Variations de la résistance au choc du PLA et des composites PLA/fibre PET en fonction de la concentration en fibre.

On pourrait suggérer que pour les concentrations les plus faibles, les fibres de PET sont bien dispersées dans la matrice PLA. Ceci permet la création d'interactions favorables susceptibles d'assurer un transfert de contraintes efficace à travers le matériau composite via les fibres grâce aux interactions mutuelles et à la bonne adhérence. De plus, les fibres PET confèrent au PLA un caractère quelque peu flexible rendant les échantillons plus souples et plus résistants [3]. Cependant, pour des teneurs plus élevées, plus d'enchevêtrements de fibres et

d'agrégats sont créés en raison des interactions fibre/fibre inhérentes et qui sont plus susceptibles de s'établir au détriment des interactions fibre/matrice. Par la suite, la fracture fragile des composites pourrait être le résultat de multiples effets négatifs concomitants qui pourraient dériver de la forte proportion de vides et d'imperfections de mouillage résultant de l'arrachement des fibres et des enchevêtrements.

VI.6. Etude de la biodégradation du PLA et des composites PLA/fibre PET

Les **Figures VI.9** et **VI.10** représentent les variations de la masse résiduelle des échantillons en fonction du temps d'enfouissement dans un compost et dans le sol pour le PLA et les composites PLA/fibre PET. Il est à noter que le compost est maintenu à une température ambiante constante d'environ 25°C, et est irrigué régulièrement avec de l'eau de robinet. Par ailleurs, les échantillons enterrés dans le sol sont laissés aux conditions climatiques de température et d'humidité.

VI.6.1. Biodégradation dans le compost

La **Figure VI.9** montre que la biodégradation du PLA et des composites PLA/fibre PET est possible grâce aux diverses espèces de micro-organismes susceptibles de dégrader les biopolyesters aliphatiques dont le PLA. Ces micro-organismes sont apportés par les différents constituants du compost et leur activité est conservée grâce aux conditions de température et d'humidité auxquelles il est maintenu.

L'échantillon de PLA se décompose progressivement et perd presque 60% de sa masse après 14 mois d'enfouissement [34-35]. La biodégradation du PLA commence par la fragmentation de l'échantillon en petits morceaux. Ceci permet d'augmenter la surface de contact du polymère avec le milieu dégradant comportant les micro-organismes, dont la pénétration au sein de l'échantillon est assurée via la diffusion de l'eau vers l'intérieur du matériau. Après la fragmentation et l'accès plus aisé des micro-organismes, commence l'étape d'hydrolyse au cours de laquelle ces derniers attaquent les liaisons esters, qui représentent les sites les plus vulnérables du squelette du PLA, étant donné la facilité de leur clivage, et ce par excrétion d'enzymes. C'est l'étape de l'assimilation du polymère et la libération du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O), étape appelée également minéralisation [36]. Dans ce contexte, plusieurs chercheurs ont montré que la biodégradation des polyesters aliphatiques est un processus complexe impliquant plusieurs étapes dont essentiellement l'hydrolyse [37-39].

L'ajout de faibles taux de fibres PET (0,5, 1 et 1,5pcr) au PLA accélère significative la biodégradation de la matrice et une perte de masse de l'ordre de 70% de la masse initiale des échantillons est enregistrée au bout de 14 mois d'enfouissement. La bonne dispersion des fibres

PET dans la matrice permet d'introduire une concentration importante de groupements hydroxyles dans les composites. Ceci est susceptible d'accélérer le processus de diffusion de l'eau chargée de micro-organismes vers l'intérieur des échantillons et de favoriser encore plus la réaction d'hydrolyse comparé au PLA seul. Pour cela, une perte de masse plus importante est constatée. L'interface matrice/fibre contribue également à une absorption d'eau plus notable, rendant la biodégradation de la matrice plus rapide [35-40].

En augmentant le taux de fibres (2 pcr et plus), les composites semblent plus résistants à la biodégradation et la perte de masse est relativement faible.

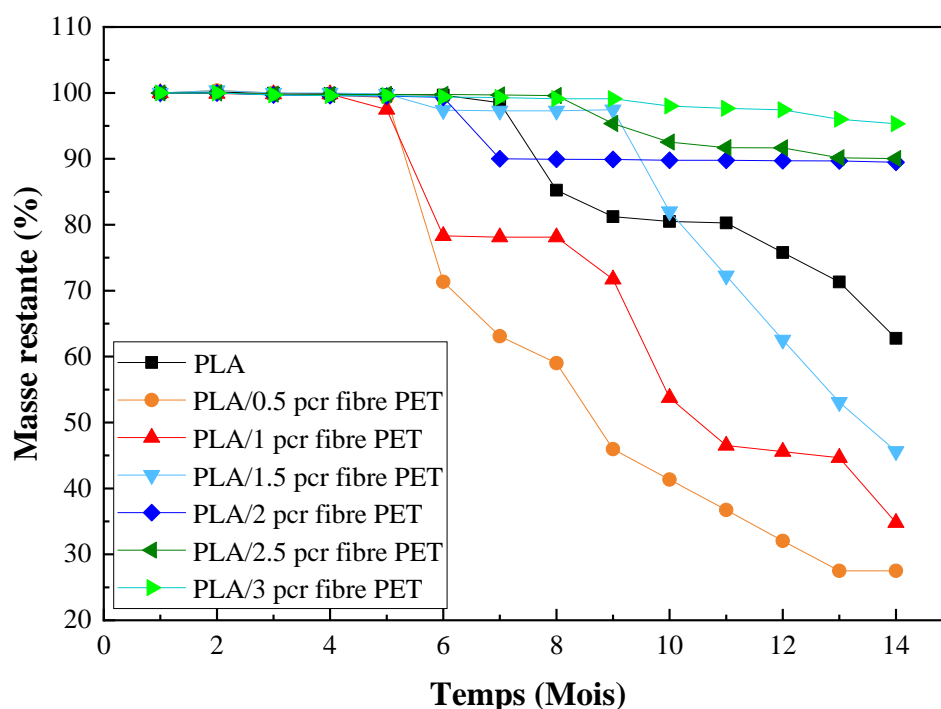


Figure VI.9. Variations de la masse des échantillons de PLA et des composites PLA/fibre PET en fonction du taux de fibre et du temps d'enfouissement dans le compost.

VI.6.2. Biodégradation dans le sol

La biodégradation du PLA et des composites PLA/fibre PET dans le sol présente une allure proche de celle réalisée dans le compost or, la perte de masse est relativement plus lente et faible car le sol n'est pas aussi riche que le compost en micro-organismes dégradants (**Figure VI.10**). Aussi, les fluctuations en termes de température et d'humidité ne sont pas toujours favorables pour assurer un taux de réaction d'hydrolyse constant tout au long de la période d'enfouissement.

Tout comme dans le compost, les composites contenant de 1-1.5 pcr de fibres PET, présentent les taux de biodégradation les plus élevés, en raison de la bonne dispersion de la charge, et le caractère hautement hydrophile des fibres qui favorisent la diffusion de l'eau et les réactions d'hydrolyse ; ainsi, après 14 mois d'enfouissement, le composite PLA/1.5 pcr fibre PET perd 90% de son poids.

Or, lorsque le taux de la fibre augmente, la résistance des composites à la biodégradation devient plus importante et est inférieure à celle du PLA. Ceci est expliqué par une présence excessive des fibres et la contribution de l'interface dans la diffusion de l'eau et des micro-organismes et l'accélération du processus d'hydrolyse.

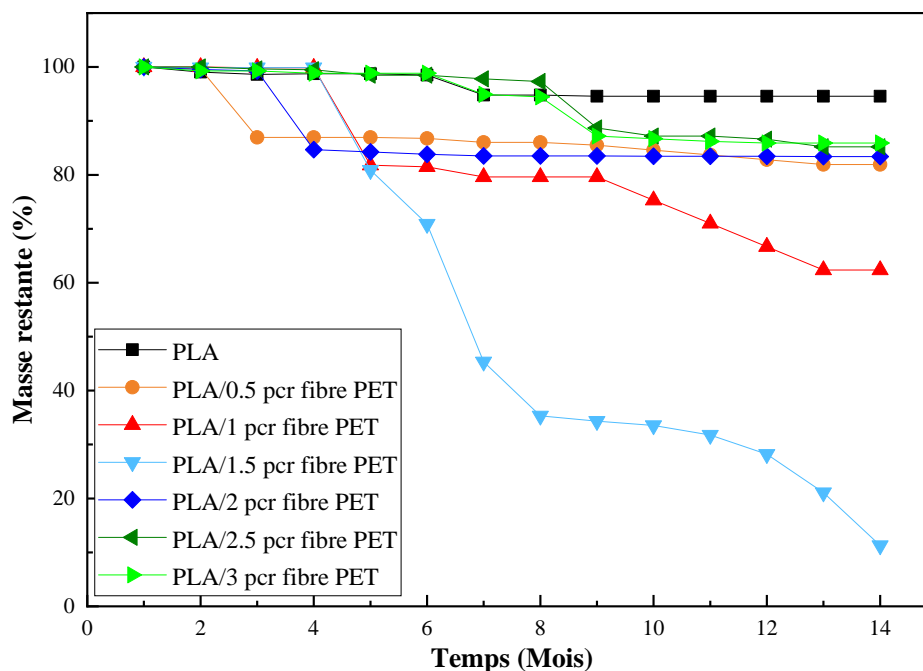


Figure VI.10. Variations de la masse des échantillons de PLA et des composites PLA/fibre PET en fonction du taux de fibre et du temps d'enfouissement dans le sol.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Z. Rahem, I. Mayouf, M. Guessoum, C. Delaite, A. Douibi, A. Lallam: *Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly(lactic acid)*. *Polymer Composites*, 2019, 40, 4489 - 4499.
- [2] J. P. Mofokeng, A. S. Luyt, T. Tàbi, J. Kovács, *Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2012, 25, 927 - 948.
- [3] W. Dehas, M. Guessoum, A. Douibi, J. A. Jofre-Reche, J. M. Martín-Martínez, *Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly(ethylene terephthalate) fiber reinforced unsaturated polyester composites*. *Polymer Composites*, 2016, 39, 1682 - 1693.
- [4] Ph. Nanthananon, M. Seadan, S. Pivsa-Art, H. Hamada, S. Suttiruengwong, *Reactive compatibilization of short-fiber reinforced poly(lactic acid) biocomposites*. *Journal of Renewable Materials*, 2018, 6, 573 - 583.
- [5] M.A. López-Manchado, M. Arroyo, *Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites*. *Polymer*, 2000, 41, 7761 - 7767.
- [6] A. M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M. E. Perales-Castro, A. Flores-Vela, *Morphological and mechanical properties dependence of PLA amount in PET matrix processed by single-screw extrusion*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55, 672 - 683.
- [7] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, D. Pawlikowska, I. Irska, I. Taraghi, R. Pilawka, J. Gu, X. Li, Y. Tu, E. Piesowicz, *Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4 cyclohexane dimethylene terephthalate)-block- poly(tetramethylene oxide) copolymers*. *The Royal Society of Chemistry*, 2017, 7, 41745 - 41754.
- [8] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. Md. Z. W. Yunus, M. Z. Hussein, *Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets*. *Polymers*, 2014, 6, 93 - 104.
- [9] A. R. McLaughlin, O. R. Ghita, *Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133, 1 - 11.
- [10] H. Chen, M. Pyda, P. Cebe, *Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends*. *Thermochimica Acta*, 2009, 492, 61 - 66.
- [11] X. You, M. R. Snowdon, M. Misra, A. K. Mohanty, *Biobased poly(ethylene terephthalate)/poly(lactic acid) blends tailored with epoxide compatibilizers*. *American Chemical Society*, 2018, 3, 11759 - 11769.
- [12] I. Acar, G. S. Pozan, S. Özgümü , *Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109, 2747 - 2755.
- [13] A.M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez , M. A. Domínguez-Crespo, D. Del Angel-López, D. De la Fuente, *Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends*. *European Polymer Journal*, 2014, 61, 285 - 299.

- [14] D. Li, Y. Jiang, Sh. Lv, X. Liu, J. Gu, Q. Chen, Y. Zhang, *Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials*. PLoS ONE, 2018, 13, 1 - 15.
- [15] A. Magiera, J. Markowski, E. Menaszek, J. Pilch, S. Blazewicz: *PLA-based hybrid and composite electrospun fibrous scaffolds as potential materials for tissue engineering*. Journal of Nanomaterials, 2017, Article ID 9246802, 1 - 11.
- [16] S. Sousa, A. Costa, A. Silva, R. Simões, *Poly(lactic acid)/cellulose films produced from composite spheres prepared by emulsion-solvent evaporation method*. Polymers, 2019, 11, 1 - 19.
- [17] M. H. Gutierrez-Villarreal, F. J. Rodríguez-Gonzalez, Y. Perera-Mercado, *Estimation of surface free energy of poly (lactic acid) during UV-grafting with N-vinylpyrrolidone*. Macromolecular Symposia, 2017, 374, 1 - 3.
- [18] Sh. Jia, D. Yu, Y. Zhu, Z. Wang, L. Chen, L. Fu, *Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating*. Polymers, 2017, 9, 1 - 18.
- [19] M. Navarro, E. Engel, J. A. Planell, I. Amaral, M. Barbosa, M. P. Ginebra, *Surface characterization and cell response of a PLA/CaP glass biodegradable composite material*. Journal of Biomedical Materials Research, 2007, 85A, 477 - 486.
- [20] S. Chitrattha, Th. Phaechamud, *Film properties of poly (lactic acid) comprising n-methyl-2-pyrrolidone*. Advanced Materials Research, 2012, 528, 140 - 143.
- [21] G. Mallikarjunachari, P. Ghosh, *Analysis of strength and response of polymer nano thin film interfaces applying nanoindentation and nanoscratch techniques*. Polymer, 2016, 90, 53 - 66.
- [22] G. Biresaw, C.J. Carriere, *Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39, 920 - 930.
- [23] S. H. Anastasiadis, S. G. Hatzikiriakos, *The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip*. Journal of Rheology, 1998, 42, 795 - 812.
- [24] P. Chin, R. L. McCullough, W.L. Wu, *An improved procedure for determining the work of adhesion for polymer-solid contact*. The Journal of Adhesion, 1997, 64, 145 - 160.
- [25] P. Francszczak, R. Merijs-Meri, K. Kalni š, A.K. Bł dzki, J. Zicans, *Short-fibre hybrid polypropylene composites reinforced with PET and Rayon fibres-Effects of SSP and interphase tailoring*. Composite Structures, 2017, 181, 121 - 137.
- [26] V. S. Giita Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. M. Z. W. Yunus, H. Abu Hassan *Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend*. Molecules, 2012, 17, 11729 - 11747.
- [27] I. Mayouf, M. Guessoum, M. Fuensanta , J. M. Martín-Martínez, *Appraisal of v-caprolactam and trimellitic anhydride potential as novel chain extenders for poly(lactic acid)*. Polymer Engineering and Science, 2020, 60, 944 - 955.
- [28] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, *Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid)*

- blend and copper modified nanoclay*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32, 496 - 515.
- [29] G. Wang, D. Zhang, G. Wan, B. Li, G. Zhao, *Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability*. Polymer, 2019, 181, 121803.
- [30] G. Gorrasi, C. Milone, E. Piperopoulos, R. Pantani, *Preparation, processing and analysis of physical properties of calcium ferrite-CNTs/PET nano-composite*. Composites Part B, 2015, 81, 44 - 52.
- [31] A. Szymczyk, S. Paszkiewicz, I. Pawelec, S. Lisiecki, M. Jotko, Z. Špitalský, J. Mosnáček, Z. Roslaniec, *Oxygen barrier properties and melt crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/graphene oxide nanocomposites*. Journal of Nanomaterials, 2015, Article ID 382610, 1 - 11.
- [32] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, *Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: a comparative study*. Composites Science and Technology, 2006, 66, 1813 - 1824.
- [33] B. Asaithambi, G. Ganesan, S. Ananda Kumar, *Bio-composites: development and mechanical characterization of banana/sisal fibre reinforced poly lactic acid (PLA) hybrid composites*. Fibers and Polymers, 2014, 15, 847 - 854.
- [34] N. Chelghoum, *Caractérisations des mélanges et des nanocomposites à base de poly(acide lactique) et de polycarbonate après les réactions de transestérification catalysées par le samarium acétylacétonate*. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 176p, 2017.
- [35] N. Medjdoub, *Etude des mélanges et des composites à base du système PLA/(PEBD-PEBD-L): Caractérisations morphologique et thermo-rhéologique et Etude de la biodégradation*. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 148p, 2017.
- [36] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Arena, *Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites*, Reactive and Functional Polymers, 2013, 73, 540 - 549.
- [37] J. Lunt, *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59, 145 - 152.
- [38] K. Kim, M. Yu, X. Zong, J. Chiu, D. Fang, Y.S. Seo, B.S. Hsiao, B.Chu, M. Hadjiargyrou, *Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D,L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications*. Biomaterials, 2003, 24, 4977 - 4985.
- [39] S. Li, S. McCarthy, *Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(DLlactide)*. Biomaterials, 1999, 20, 35 - 44.
- [40] F. Bouzidi, *Elaboration et caractérisation de matériaux à base de polymères thermoplastiques et de nanocharges lamellaires et métalliques pour emballage*. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 166p, 2018.

Chapitre VII.
Propriétés des Composites
PLA/ATM/Fibre PET

VII. Propriétés des composites PLA/fibre PET en présence de l'extenseur de chaînes anhydride triméllitique

VII.1. Caractérisations rhéologiques des composites PLA/ATM/fibre PET

VII.1.1. Variations du couple de malaxage en fonction de la composition

L'objectif du présent chapitre est, essentiellement, de mettre l'accent sur les effets combinés de l'anhydride triméllitique et de la fibre PET sur les propriétés du PLA. Dans ce but, il a été décidé de fixer le taux de l'ATM à 0.05%, et ce sur la base des résultats du chapitre V, et de faire varier le taux de fibres. Nous avons aussi choisi de travailler à une température de 180°C pour maintenir une viscosité assez consistante du PLA et pouvoir bien incorporer la fibre PET.

La **Figure VII.1** représente les rhéogrammes (couple de malaxage/temps) enregistrés lors de l'élaboration des formulations PLA/ATM/fibre PET, durant un temps de 15 min. Au palier de stabilité, le mélange PLA/ATM a montré une valeur du couple de malaxage égale à 4.96 N.m, alors qu'une valeur de 5.4 N.m a été enregistrée pour le PLA vierge. Après l'ajout de 1 pcr de fibre PET, le couple ne change pratiquement pas et marque à la stabilité un couple de 4.91 N.m. Or, à 2 pcr de fibre PET, le couple de malaxage s'accroît clairement et atteint 5.87 N.m, valeur équivalente à une amélioration de 18%, contre une valeur de 5.67 pour le composite PLA/fibre PET. Au-delà de ce taux, le couple de malaxage diminue à nouveau et montre une valeur, nettement inférieure à celles du PLA, du mélange PLA/ATM et du composite PLA/fibre PET (6.58 N.m) et qui est de 4.72 N.m.

En comparant les valeurs du couple de malaxage du PLA et du mélange PLA/ATM, il paraît que l'action d'extension de chaînes est d'autant plus apparente et tangible que la viscosité du polymère est faible et sa concentration en groupements terminaux est plus importante. Pour cela, l'effet de l'ATM comme extenseur est limité dans ce cas. A un taux de 1 pcr, les fibres PET réduisent les forces intermoléculaires facilitant ainsi l'écoulement des chaînes les unes par rapport aux autres. Ceci suppose qu'en dépit des forces d'interactions, l'effet de décohésion de la matrice reste dominant. L'augmentation du couple notée pour 2 pcr de fibres pourrait, cependant, correspondre à une inversion de comportement où les effets mixtes de la bonne dispersion et des interactions contrebalancent puis l'emportent sur les conséquences de la décohésion de la matrice. La diminution du couple suite à l'ajout de 3 pcr de fibre PET ne peut être expliquée que par l'affaiblissement important des forces de cohésion intermoléculaires en raison de taux excessif de fibre présent dans la matrice.

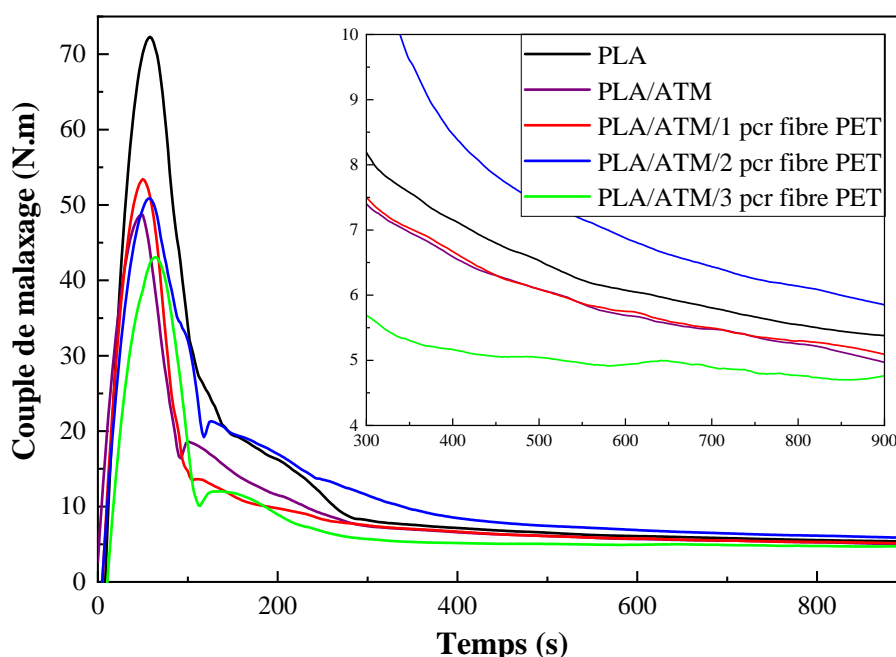


Figure VII.1. Variations du couple de malaxage des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction du taux de fibres.

VII.1.2. Propriétés viscoélastiques

Les **Figures VII.2 (a)** et **(b)** représentent les variations du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température et du taux de fibres pour les composites PLA/ATM/fibre PET. Les valeurs de T_g et de $\max \tan \delta$ sont résumées dans le **Tableau VII.1**.

D'après la **Figure VII.2 (a)**, on remarque que, dans la zone de transition vitreuse, le module de conservation de la formulation PLA/ATM est de 3138 MPa, et est nettement inférieur à celui du PLA (5183 MPa), indiquant ainsi une diminution de la rigidité du polymère suite à la réaction d'extension de chaîne durant laquelle de longues chaînes sont supposées être formées [1]. Par ailleurs, des comportements distincts sont enregistrés en fonction du taux de fibres, et sont en parfait accord avec les variations observées sur le couple de malaxage.

En effet, il est noté qu'après l'ajout de 1 pcr de fibre PET, aucune variation notable n'est constatée sur le module de conservation qui est équivalent à une valeur de 3089 MPa, valeur proche de celle du mélange PLA/ATM, mais inférieure à celle du PLA. Ceci est sans doute dû à l'effet diluant des fibres qui réduisent les interactions interchaînes et créent plus de volume libre entre elles facilitant ainsi leur mobilité. Ceci est aussi témoigné par la diminution

de la T_g de la matrice de 88°C pour la formulation PLA/ATM à 83°C. A 2 pcr de fibre, le module de conservation augmente significativement et surpasse la valeur atteinte par le PLA, comme il l'a été également signalé pour le composite PLA/fibre PET. Ceci pourrait s'expliquer par une intensité optimale de forces électrostatiques s'établissant entre le PLA et les fibres de PET, facilitant le transfert de contraintes fibre/matrice et résultant en une rigidité plus élevée du composite [2]. Lorsque 3 pcr de fibres PET sont ajoutées, le module de conservation diminue jusqu'à 2552 MPa indiquant la diminution des interactions interchaînes au sein de la matrice. Cette diminution est expliquée par l'effet diluant de la fibre PET ; elle contribue à réduire les forces de cohésion entre les chaînes du PLA en favorisant les interactions fibre-fibre au lieu des interactions fibre-matrice, formant en conséquence des zones d'enchevêtrements. Ceci se traduit par l'apparition d'une fraction importante de vides et de trous au sein de la matrice [3-5].

La formulation PLA/ATM présente une T_g légèrement supérieure à celle du PLA, en raison des segments rigides des molécules d'ATM insérées dans les chaînes du polymère. Après l'ajout de la fibre PET, les valeurs de T_g augmentent progressivement avec l'augmentation du taux de charge, indiquant des valeurs de 83°C, 84°C et 85°C pour les composites à 1, 2 et 3 pcr de fibres PET, mais elles restent toujours inférieures à la T_g du PLA et celle du mélange PLA/ATM. Cette allure est tout à fait logique vue que le mouvement des chaînes est lié à l'espace libre qui existe dans le composite. Aussi, les variations de $\tan \delta$, données dans la **Figure VII.2 (b)**, apportent des informations supplémentaires, quant au volume de l'interface, liée directement à la largeur à mi-hauteur des pics de $\tan \delta$. Ainsi, il paraît que le composite à 2 pcr de fibre PET offre une interface plus large que celles des composites à 1 et 3 pcr malgré que ce dernier comporte plus de fibres. Ceci supporte le fait qu'à 2 pcr, une meilleure dispersion est obtenue.

Tableau VII.1. Valeurs de T_g et de $\max \tan \delta$ obtenues à partir des thermogrammes de DMTA des composites PLA/ATM/fibre PET.

| Composite | T_g (°C) | Max $\tan \delta$ | E' (MPa) |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| PLA | 86 | 0.19 | 5183 |
| PLA/ATM | 88 | 0.15 | 3107 |
| PLA/ATM/1 pcr fibre PET | 83 | 0.15 | 3086 |
| PLA/ATM/2 pcr fibre PET | 84 | 0.20 | 5270 |
| PLA/ATM/3 pcr fibre PET | 85 | 0.13 | 2552 |

Les valeurs de $\max \tan \delta$ donne aussi une indication sur l'état d'adhésion interfaciale entre les différents constituants du composite. A partir des résultats mentionnés sur le **Tableau VII.2**, on voit que le matériau chargé par 2pcr de fibre PET présente la meilleure valeur du facteur d'amortissement, qui se traduit par la faible adhésion interfaciale entre le PLA et les fibres PET, par contre il semble que le composite avec 3pcr de fibre est le plus adhérent [5].

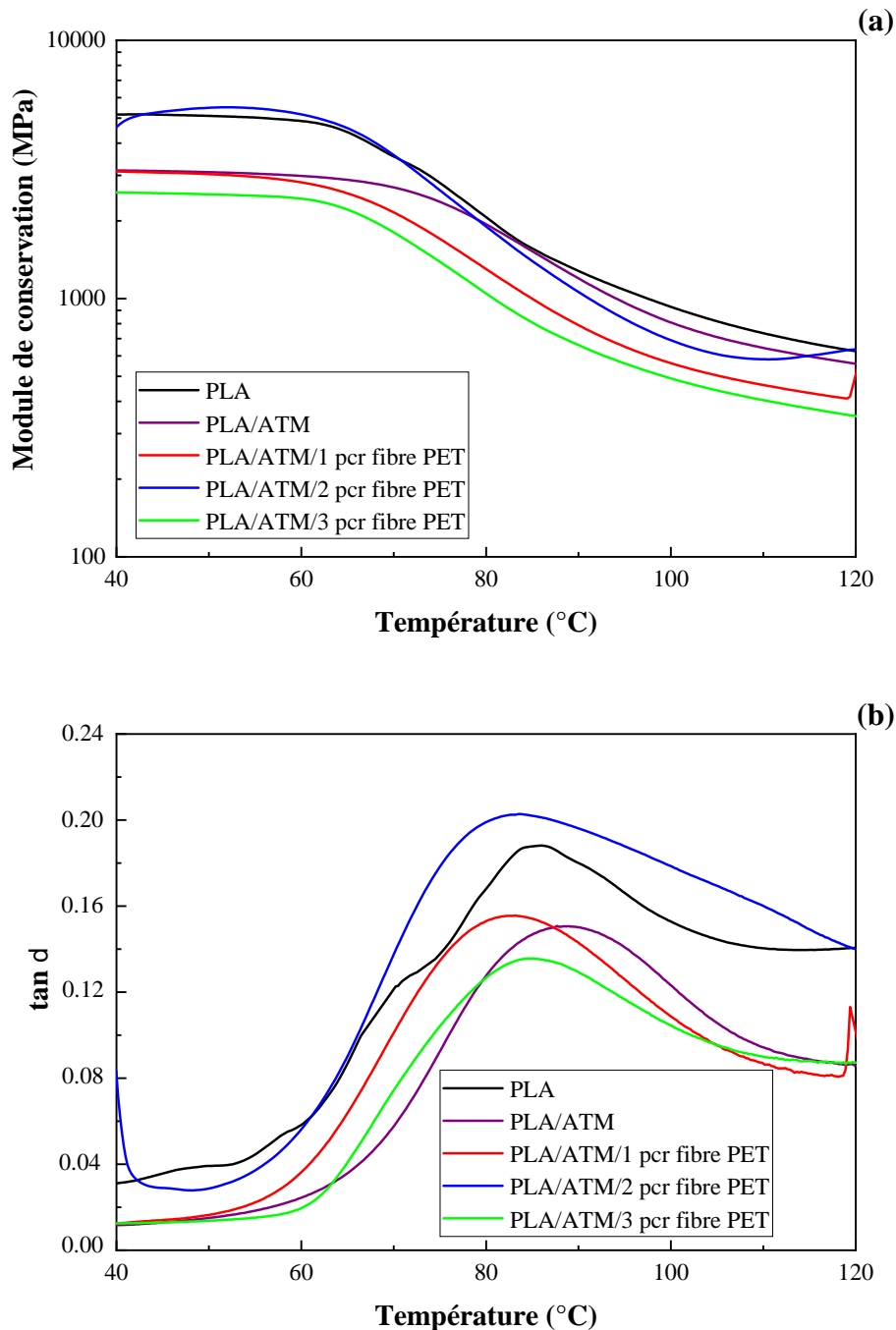


Figure VII.2. Variations du : (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites PLA/ATM/fibre PET.

VII.2. Caractérisations structurales des composites PLA/ATM/fibre PET

VII.2.1. Analyse structurale par ATR-IRTF

Les spectres ATR-IRTF du PLA, du mélange PLA/ATM et des composites PLA/ATM/fibre PET sont représentés sur la **Figure VII.3**.

D'après l'analyse des spectres obtenus, il est évident qu'il y a des changements au niveau de la composition des matériaux, notamment pour le composite à 3 pcr de fibre PET. Ceci est clair d'après les bandes situées vers 1713 cm^{-1} , 1244 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} , 718 cm^{-1} , indiquant les vibrations d'élongation des groupements (C=O) des groupes ester, et des déformations des groupements (-C-O-C-), (-C-O-H), des (-CH), respectivement, du noyau aromatique bi-substitué du PET [6]. Ces variations confirment la présence de la fibre PET en grande quantité et que le composite est surchargé, justifiant ainsi les résultats de l'analyse rhéologique. Cependant, la réaction entre l'ATM et la fibre PET ne peut pas être confirmée du fait de l'absence de variations dans les positions des bandes des deux composants.

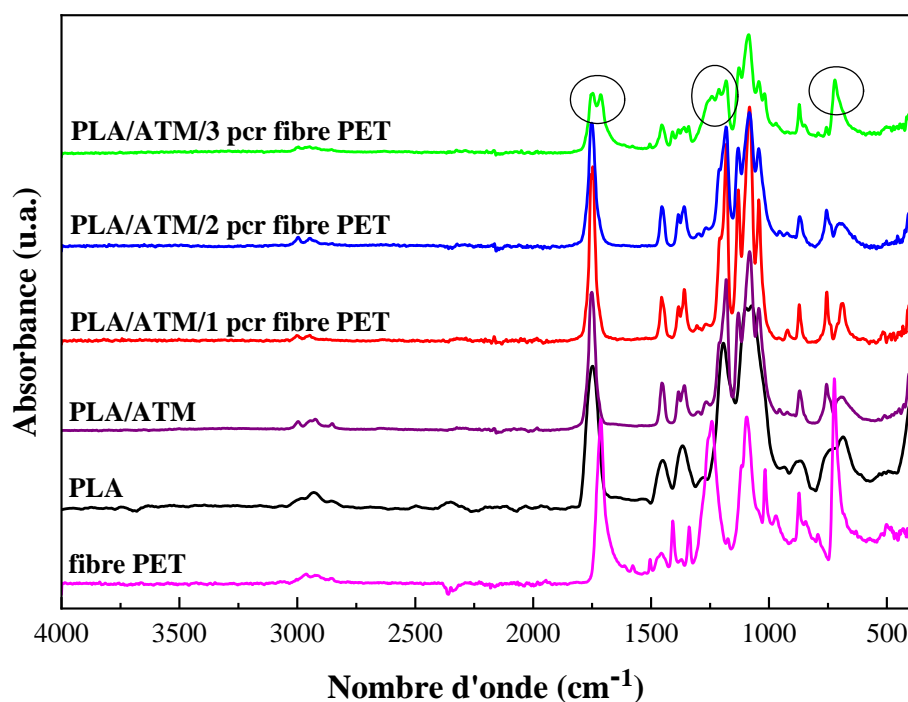


Figure VII.3. Spectres ATR-IRTF du mélange PLA/ATM, de la fibre PET et des composites PLA/ATM/fibre PET.

VII.2.2. Mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface

Pour mieux comprendre les changements structurels qui ont eu lieu dans le PLA, lors de l'ajout de la combinaison ATM/fibre PET, les valeurs de l'angle de contact ont été évaluées et par la suite, l'énergie de surface et le travail d'adhésion ont été calculés. Les résultats sont résumés dans le **Tableau VII.2.**

Le PLA présente un comportement hydrophobe dû à son caractère polaire faible limité aux groupements fonctionnels qui se trouvent aux extrémités des chaînes. Il marque un angle de contact égale à 75° avec l'eau, valeur clairement supérieure à celle définie par *la limite de Berg* ($^\circ = 65^\circ$) [7]. D'autre part, la formulation PLA/ATM montre un comportement légèrement hydrophobe vue la valeur de l'angle de contact enregistrée avec l'eau, et qui est équivalente à 66° . En ajoutant la fibre PET au PLA, deux comportements principaux ont été constatés ; les matériaux à 1 pcr et 3 pcr de fibre ont été jugés hautement hydrophobes, tandis que celui avec 2 pcr de fibre PET est considéré comme hydrophile selon la loi de Berg.

D'autre part, il a été noté que la composante polaire s'accroît pour le mélange PLA/ATM à cause de la présence de nombreux groupements fonctionnels susceptibles d'interagir à la surface de l'échantillon avec les molécules d'eau, impliquant ainsi une augmentation de la polarité du matériau, de l'énergie de surface et du travail d'adhésion.

Cette même tendance est observée pour le composite à 2 pcr de fibre PET. En effet, la bonne dispersion des fibres au sein de la matrice expose plus de groupements polaires conduisant à un comportement polaire appréciable, et une énergie de surface et un travail d'adhésion également élevés. A l'opposé, le composite à 1 pcr de fibre PET montre une énergie de surface identique à celle du PLA et inférieure à celle du mélange PLA/ATM, indiquant un comportement polaire assez faible.

Pour 3 pcr de fibre PET, l'énergie de surface du composite est proche de l'énergie de la formulation PLA/ATM, même si le travail d'adhésion est inférieur de seulement 5 mJ/m^2 à cause de la diminution notable du comportement polaire du composite. Cette chute dans la polarité est expliquée par la consommation des groupements polaires dans les différentes interactions établies, spécialement les enchevêtrements fibre–fibre, qui sont prépondérantes relativement aux interactions fibres-matrice. Ces résultats semblent s'accorder avec les comportements déjà notés à partir de la DMTA et l'évolution du couple de malaxage.

Tableau VII.2. Valeurs de l'angle de contact et de l'énergie libre de surface pour le PLA, le mélange PLA/ATM et les composites PLA/ATM/fibre PET.

| Composite | Angle de contact (°) | | Énergie de surface (mJ/m ²) | | | Travail d'adhésion (mJ/m ²) |
|---------------------------|----------------------|----------|---|----------------------|----------|---|
| | <i>w</i> | <i>i</i> | <i>s^p</i> | <i>s^d</i> | <i>s</i> | <i>W_{adh}</i> |
| PLA | 74 ±1 | 53 ±1 | 10 | 26 | 36 | 92 |
| PLA/ATM | 66 ±1 | 50 ±1 | 14 | 26 | 40 | 100 |
| PLA/ATM/0.5 pcr fibre PET | 73 ±1 | 48 ±1 | 9 | 29 | 38 | 93 |
| PLA/ATM/1 pcr fibre PET | 77 ±1 | 50 ±1 | 7 | 29 | 36 | 88 |
| PLA/ATM/1.5 pcr fibre PET | 56 ±1 | 42 ±1 | 19 | 29 | 48 | 112 |
| PLA/ATM/2 pcr fibre PET | 64 ±1 | 47 ±1 | 15 | 27 | 42 | 103 |
| PLA/ATM/2.5 pcr fibre PET | 64 ±1 | 41 ±1 | 13 | 31 | 44 | 103 |
| PLA/ATM/3 pcr fibre PET | 71 ±1 | 42 ±1 | 9 | 32 | 41 | 95 |

VII.3. Transition vitreuse et cristallisation du PLA dans les composites

Les comportements thermiques du PLA, du mélange PLA/ATM et des composites PLA/ATM/fibre PET sont comparés dans les **Figures VII.4 (a), (b) et (c)** et le **Tableau VII.3**.

Tel qu'il peut être constaté à partir des thermogrammes du deuxième chauffage, le mélange PLA/ATM révèle le même comportement de fusion que le PLA vierge par l'apparition de deux pics de fusion, à T_{f1} de 169°C et T_{f2} de 175°C, indiquant la présence de deux populations cristallines ayant différents degrés de perfection. Ce comportement de fusion bimodale est typique pour les polyesters thermoplastiques [8-11]. Ces structures sont dues aux conditions de mise en œuvre et de refroidissement, en particulier [12-15]. On constate également, que relativement au PLA pur, les températures de fusion et la T_g du mélange PLA/ATM ont diminué alors que le taux de cristallinité a augmenté. Ces variations proviennent, probablement du processus d'extension des chaînes par l'ATM, qui crée plus de volume libre susceptible de favoriser la mobilité des segments de macromolécules et leurs réarrangements en cristaux. En contrepartie, les chaînes étant plus longues, les cristaux ne sont pas réguliers et leur fusion se fait alors à des températures plus faibles. Il est aussi remarqué que même le taux de cristallinité du mélange PLA/ATM décroît lors du refroidissement en raison des mouvements des chaînes, encore plus lents après leur extension.

Pour les composites PLA/ATM/fibre PET, la valeur de T_g augmente proportionnellement avec le taux de fibre, mais reste toujours inférieure à celles du PLA et du mélange PLA/ATM, sauf pour les composites à 2.5 et 3 pcr de fibres pour lesquels elle est proche de celle du polymère pur. Il est logique de penser, que tout comme l'ATM, la fibre

PET augmente la fraction de volume libre entre les chaînes et cet effet surpasse amplement celui produit par les interactions matrice/fibre censées limiter la mobilité des ces dernières. Or, au-delà de 2 pcr de fibres, le mouvement des segments de chaînes devient de plus en plus difficile, en raison du taux de charge élevé générant plus de forces électrostatiques entre le PLA et la fibre PET [16]. Il est également utile de signaler que les valeurs de T_g obtenues à partir de l'analyse DSC sont différentes de celles acquises par DMTA (voir ci-dessus), dû à la différence des méthodes et des équipements d'analyse [1, 17].

Par ailleurs, la température de cristallisation froide de la phase PLA n'est pas du tout affectée par la présence de fibres qui sont, dans cet intervalle de température, à leur état caoutchouteux et sont donc flexibles. Cependant leur présence gêne la nucléation et la croissance des cristallites et de ce fait, il est noté que le taux de cristallinité diminue sensiblement. Cependant, un comportement différent est révélé par le composite à 2 pcr de fibres qui montre, une augmentation de la cristallinité probablement en raison de la bonne dispersion de charge et d'un éventuel effet nucléant dû à sa distribution plus homogène au sein de la matrice et de la meilleure balance interactions/mobilité, relativement aux autres formulations.

Les thermogrammes du second chauffage des composites témoignent également d'un changement dans le comportement de cristallisation vis-à-vis du PLA et du mélange PLA/ATM. En effet, il est noté que les températures de fusion des composites contenant de 0.5-2 pcr de fibres sont identiques à celles de la formulation PLA/ATM et sont légèrement déplacées vers les températures les plus basses comparés à celles du PLA. De même, les valeurs du taux de cristallinité sont supérieures. Il se pourrait que suite aux réactions d'extension, les chaînes de PLA ont acquis plus de mobilité pour cristalliser facilement [18, 19]. Mais, à l'opposé, les chaînes longues ont une moindre aptitude à s'ordonner convenablement sur toute leur longueur et en conséquence, les cristaux obtenus ne sont pas aussi parfaits que ceux formés par le PLA pur. Aussi, l'effet nucléant noté dans le cas de ces taux de fibres pourrait également résulter d'un éventuel effet compatibilisant des molécules d'ATM, qui en favorisant l'adhésion matrice/fibre, permet la cristallisation du PLA à la surface des fibres de PET. Le composite à 3 pcr montre des valeurs de T_{f1} et T_{f2} identiques à celle du PLA mais un taux de cristallinité inférieur. Ce comportement résulte du taux de charge élevé qui inhibe la cristallisation. Enfin, le composite à 2.5 pcr présente un comportement intermédiaire entre ceux des premiers matériaux et celui du dernier.

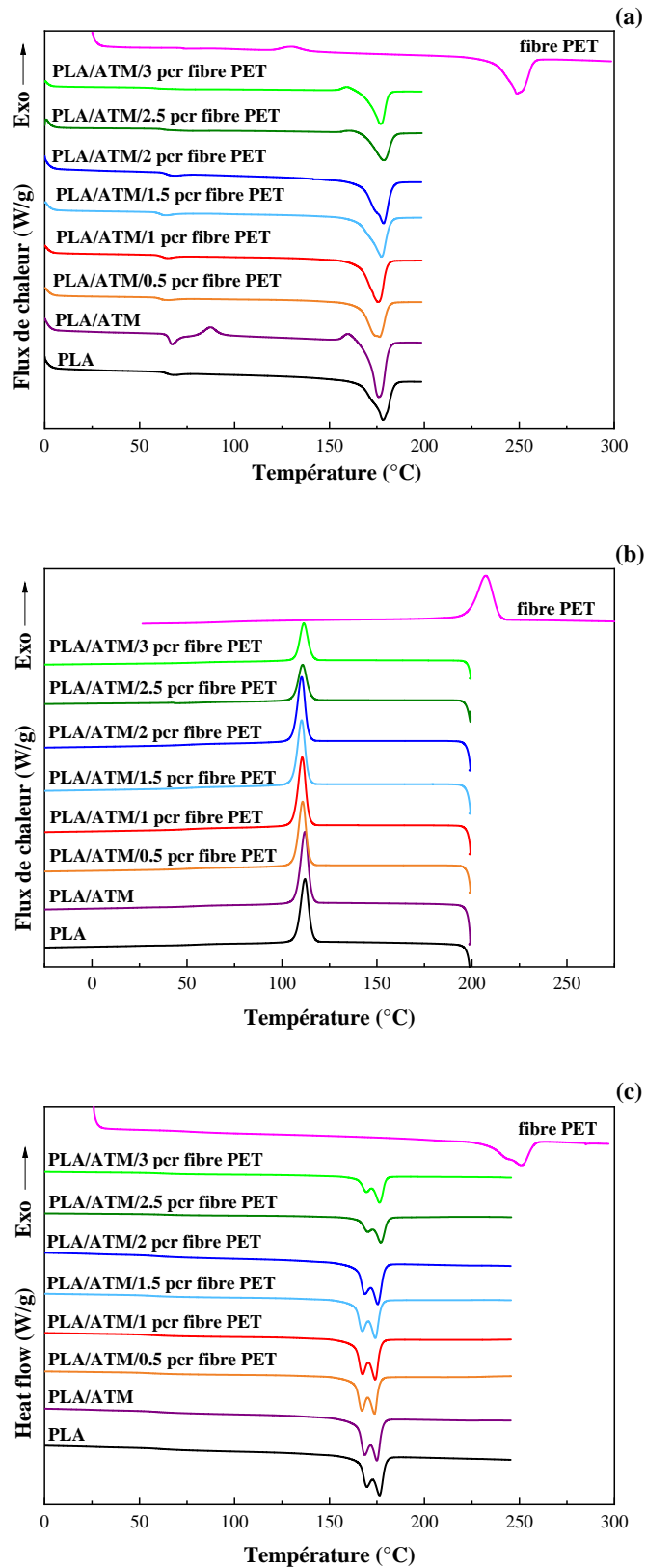


Figure VII.4. Thermogrammes DSC des composites PLA/ATM/fibre PET : (a) 1^{er} cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement, (c) 2^{ème} cycle de chauffage.

Tableau VII.3. Propriétés thermiques des composites PLA/ATM/fibre PET déterminées à partir des thermogrammes DSC.

| Composites | Refroidissement | | | 2 ^{ème} chauffage | | | | |
|---------------------------|------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| | T _c (°C) | H _c (J/g) | c (%) | T _g (°C) | T _{f1} (°C) | T _{f2} (°C) | H _f (J/g) | c (%) |
| PLA | 112 | 59 | 63 | 61 | 166 | 176 | 62 | 67 |
| PLA/ATM | 112 | 56 | 60 | 58 | 169 | 175 | 65 | 70 |
| fibre PET | 207 | 56 | 40 | 76 | 243 | 251 | 51 | 36 |
| PLA/ATM/0.5 pcr fibre PET | 111 | 53 | 57 | 56 | 167 | 174 | 64 | 69 |
| PLA/ATM/1 pcr fibre PET | 111 | 53 | 58 | 55 | 167 | 174 | 66 | 72 |
| PLA/ATM/1.5 pcr fibre PET | 110 | 52 | 57 | 56 | 167 | 174 | 65 | 71 |
| PLA/ATM/2 pcr fibre PET | 111 | 58 | 64 | 57 | 168 | 175 | 64 | 70 |
| PLA/ATM/2.5 pcr fibrePET | 111 | 49 | 54 | 63 | 170 | 177 | 65 | 72 |
| PLA/ATM/3 pcr fibre PET | 112 | 49 | 54 | 62 | 170 | 176 | 58 | 64 |

Pour une meilleure analyse des résultats obtenus par DSC, la microstructure des composites PLA/ATM/fibre PET a été examinée par DRX afin de rendre compte, en particulier, des changements dans les tailles des cristaux. Les diagrammes RX enregistrés sont reportés sur la **Figure VII.5**. A première vue, il est certain que les microstructures des formulations PLA/ATM et des composites PLA/ATM/fibre PET sont similaires à celles du PLA pur et sont caractérisés par la présence d'un seul pic pointu situé à la même position que pour du PLA ; à environ $2\theta = 11.6^\circ$; et correspondant au réseau cristallin (110). Cela confirme l'absence de changement au niveau du réseau cristallin du PLA dans l'ensemble des formulations qui ainsi présentent une structure stéréocomplexe et homocristallite cohérentes avec les structures orthorhombiques et pseudo-orthorhombiques du PLA [20-22].

Les variations les plus importantes sont notées au niveau de la taille des cristaux qui, rappelons-le avait tendance à diminuer pour la formulation PLA/ATM, mais qui dans le cas des composites PLA/ATM/fibre PET augmente à nouveau progressivement en fonction du taux de la fibre. Initialement, les cristaux du PLA ont une taille égale à 15 nm. L'ajout de l'ATM a induit une diminution notable des tailles des cristallites jusqu'à 9.7 nm résultant de l'interférence de deux effets concomitants mais antagonistes. D'une part, les segments rigides des molécules d'ATM insérés dans les chaînes du PLA agissent comme sites de nucléation, mais d'autre part, plus les chaînes sont longues et plus leur tendance à la cristallisation diminue. Après l'ajout des fibres PET, la taille des cristaux augmente proportionnellement avec la teneur en charge, tel que c'est reporté sur la **Figure VII.6**. Les cristaux formés sont plus volumineux que ceux du PLA pur. Ceci implique qu'en présence de fibres, la cristallisation du PLA aboutit à des cristaux irréguliers mais plus gros, et dont la fusion se

produit à des températures plus élevées, comme il l'a été constaté à partir des résultats de DSC pour les composites à 2.5 et 3 pcr de fibres, particulièrement.

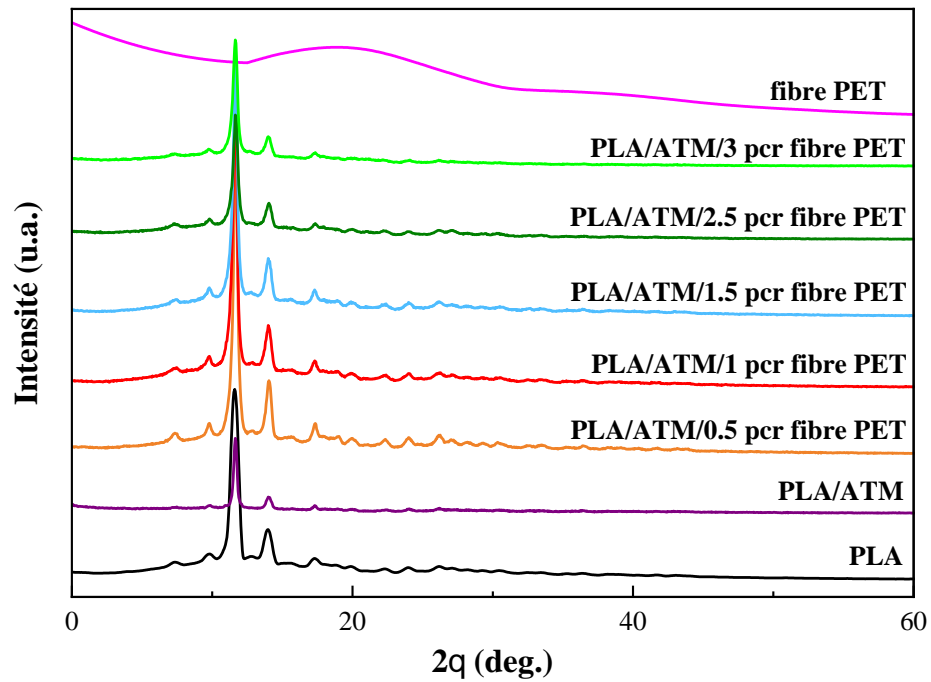


Figure VII.5. Diffractogrammes RX des composites PLA/ATM/fibre PET.

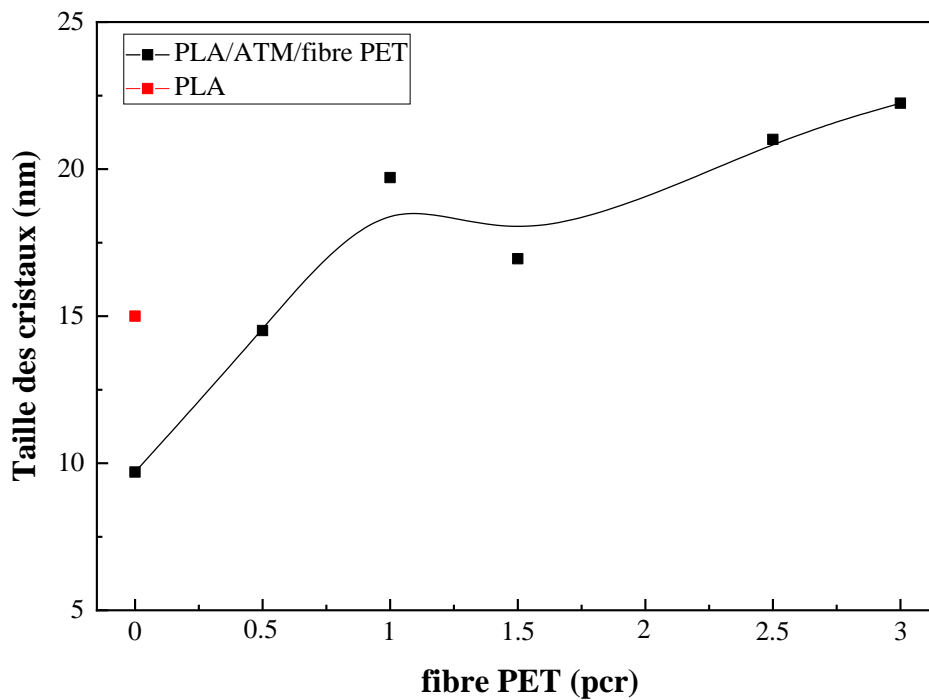


Figure VII.6. Évolution de la taille des cristaux du PLA, évaluée à partir du pic à $2\theta = 11.6^\circ$, en fonction de la teneur en fibres PET.

VII.4. Stabilité thermique des composites PLA/ATM/fibre PET

L'évaluation de la stabilité thermique des composites PLA/ATM/fibre PET par l'analyse thermogravimétrique a donné les thermogrammes TG et DTG représentés sur les **Figures VII.7 (a) et (b)**, respectivement, et les paramètres de dégradation, T_{d0} , T_{d5} , T_{d50} , T_{df} , T_{dmax} et T_{dmax} , résumés dans le **Tableau VII.4**.

La décomposition thermique de l'ensemble des formulations se produit en une seule étape. Il apparaît également que les composites à 1 et 2 pcr de fibres présentent une meilleure stabilité thermique que celle des composites contenant les mêmes teneurs en fibres mais préparés sans ATM. En effet, le mélange PLA/ATM montre une amélioration des valeurs de T_{d0} et $T_{5\%}$ par environ 19°C et 12°C, respectivement, avec une vitesse de décomposition égale à 2.1%/min, qui est aussi inférieure à celle du PLA pur. Ceci ne peut être assigné qu'à l'occurrence de réactions d'extension de chaînes, d'une part et à la diminution de la concentration en sites actifs se trouvant en bouts de chaînes et susceptibles de favoriser la dégradation du polymère, d'autre part.

A 1 pcr de fibres, les stabilités thermiques des composites avec et sans ATM sont pratiquement identiques ; T_{d0} est réduite d'une valeur de 16°C comparé à celle du mélange PLA/ATM, mais le composite présente une stabilité thermique supérieure à celle du PLA pur. Par ailleurs, le composite à 2 pcr de fibre PET présente la meilleure stabilité thermique, avec des paramètres de dégradation identiques à ceux du mélange PLA/ATM, mais supérieurs à ceux du composite sans ATM. En effet, en présence d'ATM, ce composite montre des améliorations de T_{d0} , $T_{5\%}$ et T_{dmax} d'environ 9, 8 et 4°C, respectivement. Les valeurs ainsi trouvées sont jugées meilleures que celles atteintes avec d'autres types de fibres [23, 24]. Ce résultat pourrait être expliqué par l'effet de la plus grande masse moléculaire de la matrice associée à la résistance thermique élevée des fibres PET [3], En augmentant le taux de fibre PET à 3 pcr, une réduction brutale de la stabilité thermique est enregistrée; T_{d0} est d'environ 16 et 36°C plus faible en comparaison avec le PLA vierge et le mélange PLA/ATM, respectivement. Aussi, le composite présente une stabilité nettement inférieure à celle du composite sans ATM. On pourrait penser qu'en raison du taux de fibre élevé, une décohésion assez importante de la matrice en résulte et pourrait causer une dégradation du PLA même en présence d'ATM. Aussi, plus le taux de fibres augmente et plus la concentration en groupes hydroxyles et carboxyles, pouvant jouer un rôle essentiel dans l'accélération du processus de décomposition, sont introduits dans le polymère.

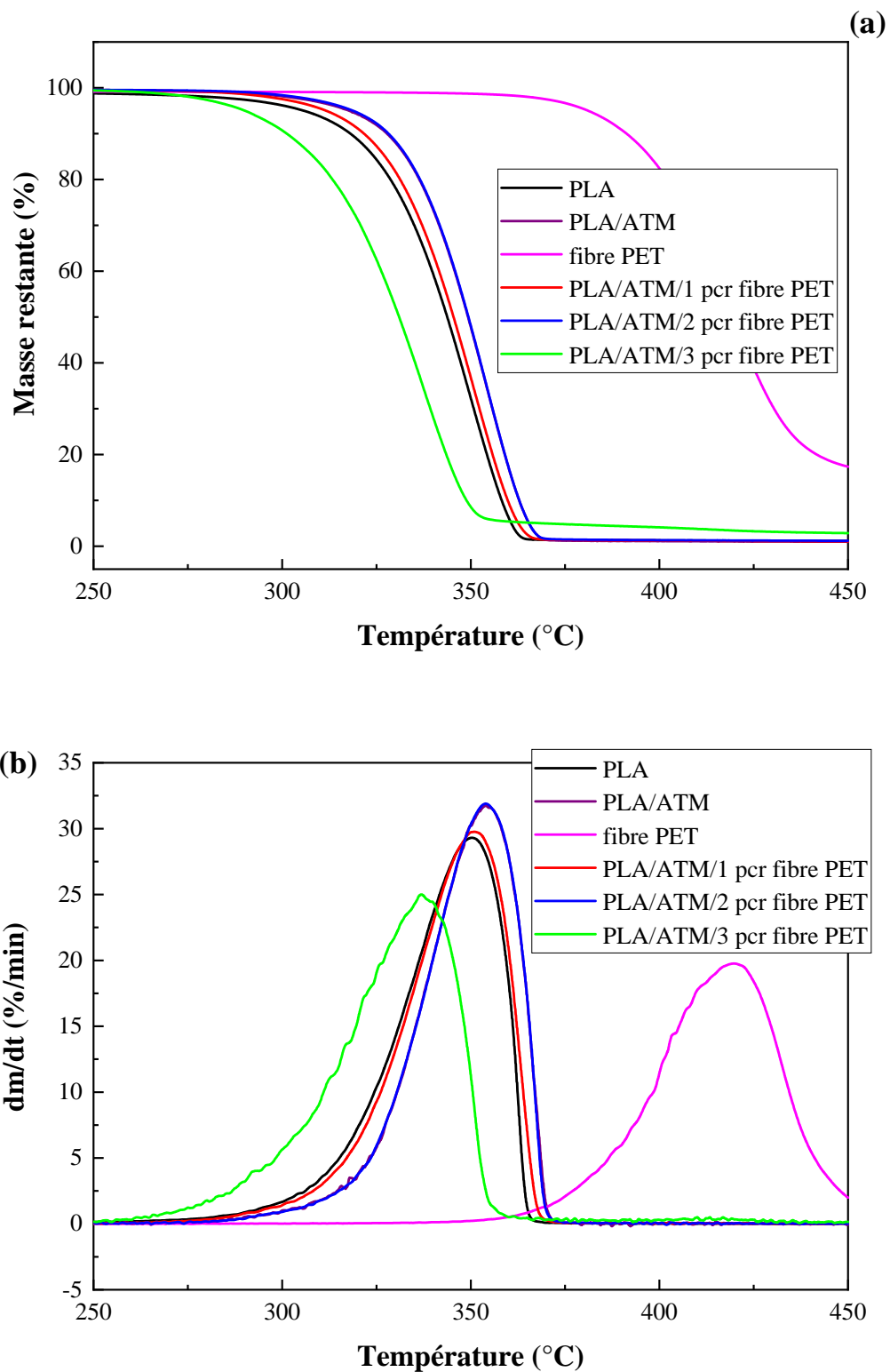


Figure VII.7. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG des composites PLA/ATM/fibre PET.

Tableau VII.4. Paramètres de décomposition thermique des composites PLA/ATM/fibre PET déterminés à partir des thermogrammes TG et DTG.

| Composites | T_{d0} (°C) | T_{5%} (°C) | T_{50%} (°C) | T_{dmax} (°C) | T_{df} (°C) | Perte de masse à T_{max} (%) | V_d (%/min) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|--|
| PLA | 280 | 305 | 344 | 351 | 364 | 31 | 2.3 |
| PLA/ATM | 299 | 317 | 349 | 354 | 373 | 37 | 2.1 |
| fibre PET | 347 | 381 | 419 | 419 | 500 | 50 | 1.7 |
| PLA/ATM/1 pcr fibre PET | 283 | 312 | 345 | 351 | 367 | 33 | 2.4 |
| PLA/ATM/2 pcr fibre PET | 293 | 319 | 349 | 354 | 372 | 37 | 2.6 |
| PLA/ATM/3 pcr fibre PET | 264 | 290 | 331 | 337 | 355 | 24 | 1.9 |

VII.5. Résistance au choc des composites PLA/ATM/fibre PET

La **Figure VII.8**, donnant les variations de la résilience des composites en fonction du taux de fibres PET en présence de l'ATM, montre que l'ajout de l'ATM a contribué à l'amélioration de la résistance au choc, comme il a été discuté auparavant (**section V.5**).

En ce qui concerne les composites, on observe de façon générale que les formulations contenant de 0.5 à 1.5 pcr de fibres présentent une résilience nettement supérieure ou proche de celle du PLA. On pourrait suggérer que dans le cas de ces formulations, une meilleure dispersion des fibres est obtenue. Cela implique des interactions favorables avec la matrice et une facilité de transfert de l'énergie absorbée de la matrice à la fibre PET, et vis-versa. Il se pourrait également qu'en raison de leur caractère flexible, les fibres PET sont susceptibles d'induire un effet plastifiant. Celui-ci est d'autant plus important que la fibre est bien dispersée au sein de la matrice.

En augmentant la teneur en fibres PET, des zones d'enchevêtrements se forment. Le transfert de l'énergie de la sollicitation n'est plus possible vue la présence de vide et des sites d'emmêlement des fibres [25, 26]. Ainsi, une réduction de 53% est notée lorsqu'un taux de 3 pcr de fibres est incorporé au PLA.

Par ailleurs, l'effet de l'extension des chaînes par l'ATM n'est pas évident car les comportements au choc des deux types de composites sont comparables, pour les teneurs en fibres correspondantes. On conclut, dans ce cas, que les problèmes à l'interface matrice/fibre produisent un effet dominant, faisant que les conséquences de l'extension des chaînes soient estompées ou totalement neutralisées.

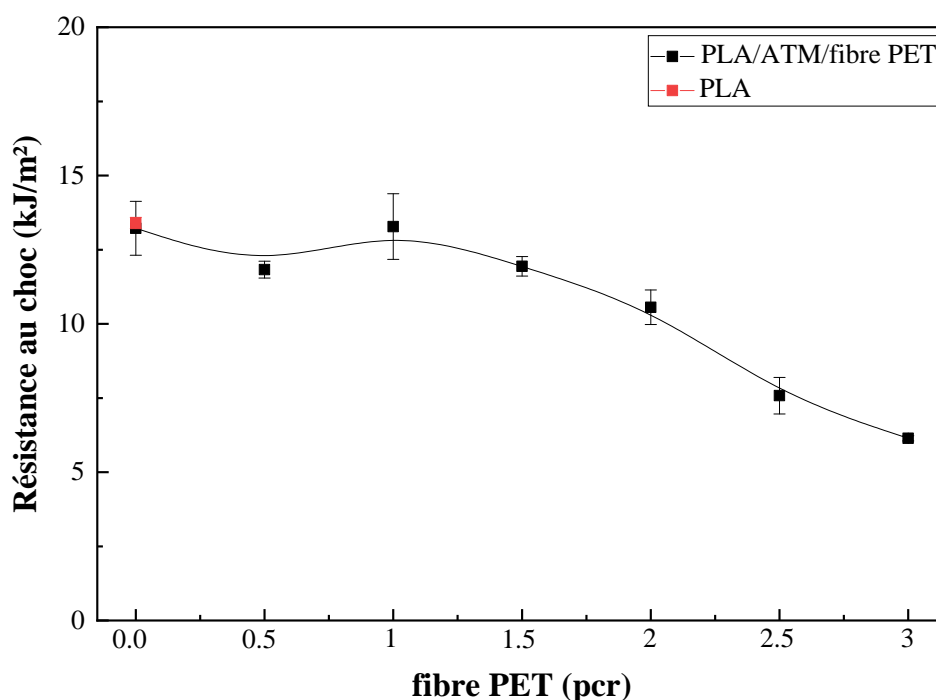


Figure VII.8. Variations de la résistance au choc des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction de la teneur en fibre.

VII.6. Morphologies des composites PLA/ATM/fibre PET

Les micrographies du PLA, du mélange PLA/ATM et des composites PLA/ATM/fibre PET sont représentées sur la **Figure VII.9**. On remarque le changement de la morphologie du PLA (**Figure VII.9 (a)**) d'une topographie d'un matériau typiquement fragile, formée de pointes aiguës et irrégulières [27] à une autre stratifiée caractérisée par une diminution importante des discontinuités et des microfissures (**Figure VII.9 (b)**) et impliquant une rupture plus ductile du polymère en présence de l'ATM. De même que pour les composites PLA/fibres PET, les composites PLA/ATM/fibres PET montrent que les surfaces des fibres sont propres, rendant ainsi compte des interactions physiques existant entre les deux polymères et justifiant l'observation des empreintes des fibres sur la matrice (**Figure VII.9 (c)-(d)**). Aussi, les composites à teneurs élevées en charge révèlent des zones d'enchevêtrement et d'emmêlement des fibres à caractère flexible, créant de ce fait des vides supplémentaires susceptibles d'altérer les propriétés au choc (**Figures VII.9 (e)-(f)**) [3, 28-30].

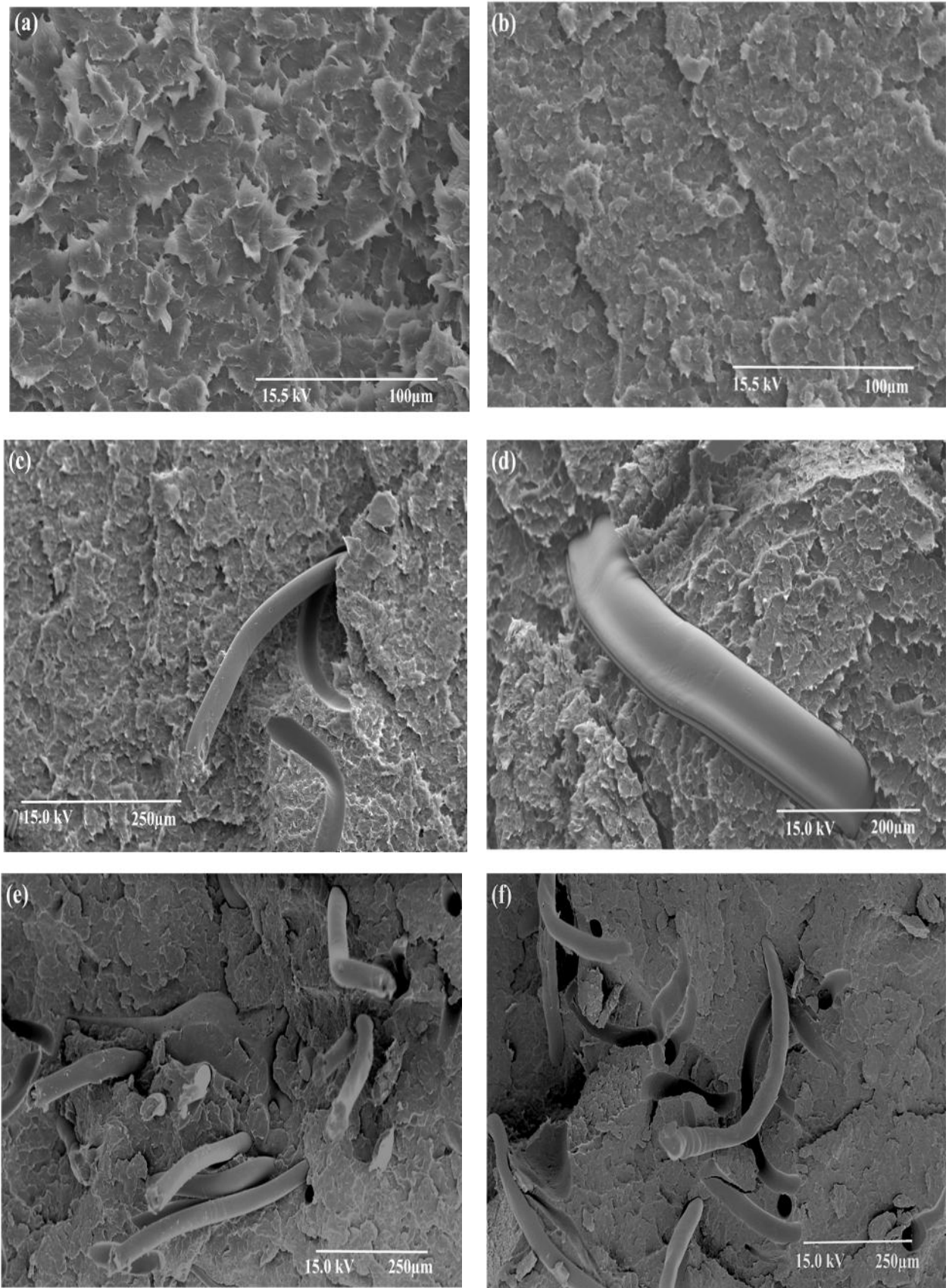


Figure VII.9. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) mélange PLA/ATM et des composites PLA/ATM/ fibre PET : (c) 1 phr, (d) 2 phr, (e) 2.5 phr, (f) 3 phr.

Par ailleurs, même si la présence de l'ATM n'a rien changé à l'adhésion à l'interface PLA/fibre, son effet sur la morphologie de la matrice reste encore évident. En effet, on observe que comparé aux composites PLA/fibre PET, les matériaux élaborés en présence d'ATM présentent une matrice dont la topographie paraît plus régulière car les bouts des fissures sont plus arrondis. La structure stratifiée due à l'absorption de l'énergie de la sollicitation par les processus d'initiation de nouvelles fissures est également observée pour les composites dont la matrice PLA exhibe une topographie identique à celle du mélange PLA/ATM. Ceci confirme l'activité de l'ATM même en présence des fibres PET et met l'accent sur le changement dans la morphologie de rupture du PLA en présence de ce composé. Les changements dans le processus de fracture, ainsi mis en évidence par l'analyse morphologique, seraient sans doute à l'origine des variations notables enregistrées, particulièrement, sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites.

VII.7. Biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET

Les variations des masses résiduelles des échantillons en fonction du temps d'enfouissement dans un compost et dans le sol pour les différentes formulations : PLA, PLA/ATM et PLA/ATM/fibre PET ont été évaluées et représentées sur les **Figures VII.10** et **VII.11**. Il est à noter que le compost est maintenu à une température ambiante constante d'environ 25°C, et est irrigué régulièrement avec de l'eau de robinet. Par ailleurs, les échantillons enterrés dans le sol sont laissés aux conditions climatiques de température et d'humidité.

VII.7.1. Biodégradation dans le compost

D'après la **Figure VII.10**, on remarque que l'insertion de segments d'ATM a amorcé plus tôt la réaction de biodégradation du PLA. En effet, le PLA pur ne commence à se dégrader que 8 mois après son enfouissement dans le compost, alors qu'une période de 6 mois est suffisante pour initier la biodégradation du mélange PLA/ATM, témoigné sa fragmentation et la perte d'environ 20% de son poids au bout de cette période. Ceci est expliqué par le fait que la présence de l'ATM dans les chaînes introduit beaucoup de groupements fonctionnels carboxyles et hydroxyles polaires susceptibles d'accroître l'affinité du polymère pour l'eau, et accélérant ainsi l'hydrolyse du mélange. Les conditions dans lesquelles le compost est maintenu (température constante et irrigation régulière) favorisent le processus de dégradation, qui débute par la fragmentation des chaînes du PLA due à la réaction d'hydrolyse. Ensuite, les micro-organismes provenant des divers constituants du

compost interviennent via les processus de bioassimilation du polymère et sa minéralisation [31, 32].

Le processus de biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET semble être plus lent et leur perte de masse est visiblement inférieure à celle des composites PLA/fibre PET. La biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET démarre également 6 mois après l'enfouissement. Les formulations comportant de faibles taux de fibres (0.5-1 pcr) perdent environ 10% et 40% de leurs masses initiales au bout de 6 à 14 mois, respectivement. Ceci est dû à la bonne dispersion de la fibre dans la matrice impliquant une bonne distribution des groupements hydroxyles dans le composite. Ceux-ci sont propices à une hydrolyse plus rapide, facilitant ainsi l'accès des micro-organismes vers l'intérieur des échantillons. Contrairement au mélange PLA/ATM dont la biodégradation est plus rapide et aux composites PLA/fibre PET sans ATM, les composites PLA/ATM/fibre PET opposent une plus grande résistance à la biodégradation. La diminution de l'aptitude des composites à se dégrader aisément en présence de l'ATM pourrait être expliquée par la réduction de la concentration de groupements fonctionnels terminaux censés interagir avec l'eau du milieu dégradant et chargée de microorganismes suite à la réaction d'extension de chaînes du PLA.

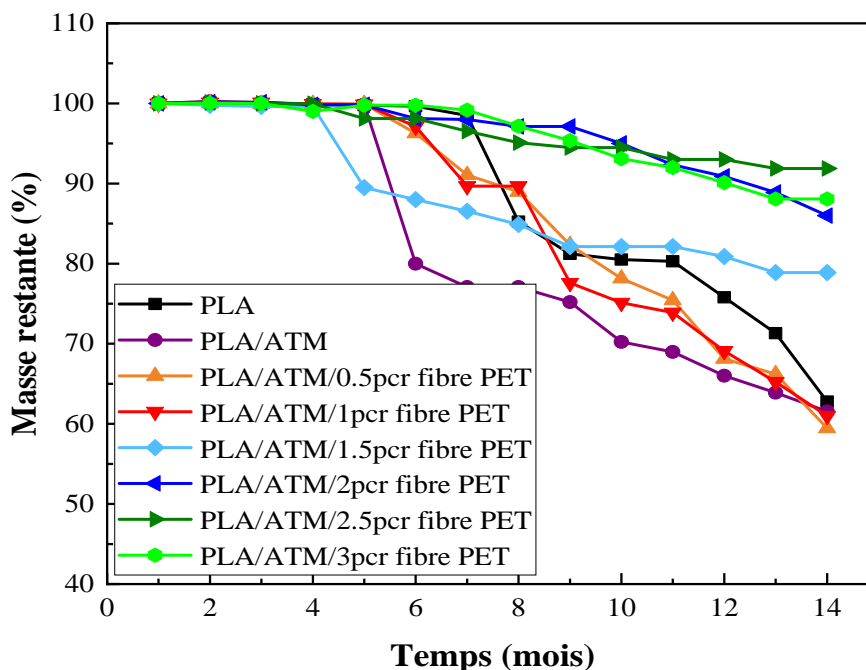


Figure VII.10. Evolution de la biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction du temps d'enfouissement dans le compost.

VII.7.2. Biodégradation dans le sol

L'évolution de la biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET dans le sol est représentée par la **Figure VII.11**. De même que dans le compost, la formulation PLA/ATM manifeste la meilleure aptitude à la biodégradation dans le sol, vue la concentration importante de groupements fonctionnels insérés dans les chaînes de PLA suite à la réaction d'extension des chaînes. La perte de masse par les composites PLA/ATM/fibre PET est proportionnelle à la teneur en fibres, et est sensiblement inférieure à celles des composites PLA/fibre PET; elle varie de 14% pour le cas de la formulation PLA/ATM, à environ 5.7 et 9% pour les composites à 0.5 et 1 pcr de fibre PET, respectivement, après 14 mois d'enfouissement. Les composites aux teneurs supérieures en fibres montrent un taux de biodégradation plus faible et leur perte de masse est nettement inférieure à celles des formulations sans ATM et celles des mêmes formulations enfouies dans le compost. En effet, il est logique que le processus général de la biodégradation des composites dans le sol est plus lent en comparaison avec le compost à cause de la faible concentration en micro-organismes dans le sol, et à l'absence des perturbations des conditions climatiques qui ne favorise pas le processus de dégradation. Aussi, comme pour le compost, l'ajout de l'ATM retarde la biodégradation en raison de la diminution de la concentration du PLA en extrémités réactives susceptibles de réagir avec l'eau et par conséquent son aptitude à l'hydrolyse diminue et aussi sa biodégradation dans les composites.

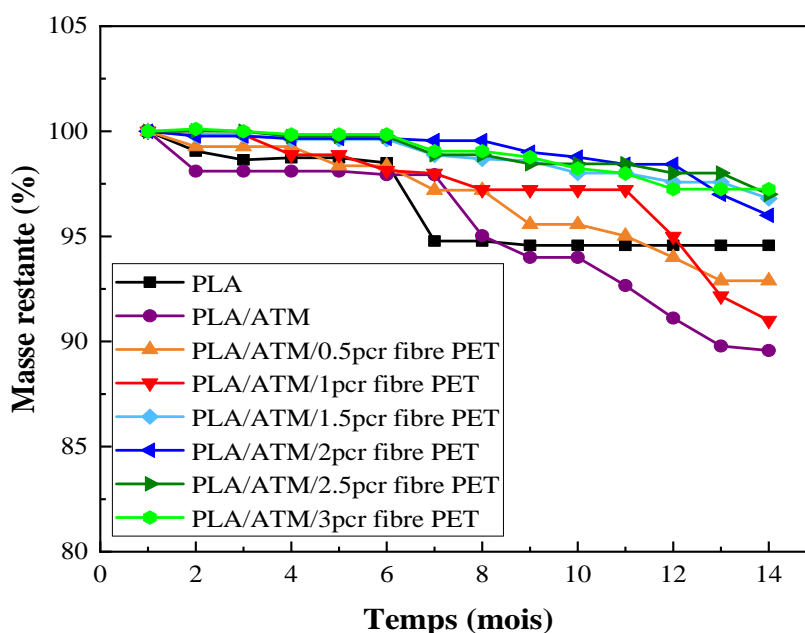


Figure VII.11. Evolution de la biodégradation des composites PLA/ATM/fibre PET en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] I. Mayouf, M. Guessoum, M. Fuensanta , J. M. Martín-Martínez, *Appraisal of ϵ -caprolactam and trimellitic anhydride potential as novel chain extenders for poly(lactic acid)*. Polymer Engineering and Science, 2020, 60, 944 - 955.
- [2] W. Dehas, *Elaboration et caractérisation de composites à base de résines insaturées et de renforts d'origine minérales et organiques*. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 151p, 2017.
- [3] W. Dehas, M. Guessoum, A. Douibi, J. A. Jofre-Reche, J. M. Martín-Martínez, *Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly(ethylene terephthalate) fiber reinforced unsaturated polyester composites*. Polymer Composites, 2016, 39, 1682 - 1693.
- [4] J. P. Mofokeng, A. S. Luyt, T. Tàbi, J. Kovács, *Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2012, 25, 927 - 948.
- [5] Ph. Nanthananon, M. Seadan, S. Pivsa-Art, H. Hamada, S. Suttiruengwong, *Reactive compatibilization of short-fiber reinforced poly(lactic acid) biocomposites*. Journal of renewable materials, 2018, 6, 573 - 583.
- [6] A. M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M. E. Perales-Castro, A. Flores-Vela, *Morphological and mechanical properties dependence of PLA amount in PET matrix processed by single-screw extrusion*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 55, 672 - 683.
- [7] E.A. Vogler, *Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 74, 69 - 117.
- [8] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. S. Bretas, M. M. Ueki, *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends*. Polymer Testing, 2015, 43, 27 - 37.
- [9] W. Dong, B. Zou, Y. Yan, P. Ma, M. Chen, *Effect of chain-extendors on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends*. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14, 20189 - 20203.
- [10] P.M. Ma, R. Y. Wang, S. F. Wang, Y. Zhang, Y. X. Zhang, D. Hristova, *Effects of fumed silica on the crystallization behavior and thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)*. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108, 1770 - 1777.
- [11] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, *Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders*. Polymer Engineering and Science, 2013, 53, 1053 - 1064.
- [12] J. M. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, J.A. Domb, *Disorder to order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC*. Macromolecules, 2008, 41, 1352 - 1357.
- [13] V. T. Phuong, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, A. Lazzeri, *Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate*

- blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt.* Polymer, 2014, 55, 4498 - 4513.
- [14] H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura, *Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units.* Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286, 705 - 713.
- [15] T. Suyama, Y. Tokiwa, P. Ouichanpagdee, T. Kanagawa, Y. Kamagata, *Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters available commercially as biodegradable plastic.* Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64, 5008 - 5011.
- [16] Z. Rahem, I. Mayouf, M. Guessoum, C. Delaite, A. Douibi, A. Lallam, *Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly(lactic acid).* Polymer composites, 2019, 40, 4489 - 4499.
- [17] V. S. Giita Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. M. Z. W. Yunus, H. Abu Hassan, *Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend.* Molecules, 2012, 17, 11729 - 11747.
- [18] C. A. Ramirez-Herrera, A. I. Flores-Vela, A. M. Torres-Huerta, M. A. Dominguez-Crespo, D. Palma-Ramirez, *PLA degradation pathway obtained from direct polycondensation of 2-hydroxypropanoic acid using different chain extenders.* Journal of Material Science, 2018, 53, 10846 - 10871.
- [19] A. Jaszkiwicz, A. K. Bledzki, A. Duda, A. Galeski and P. Franciszczak, *Investigation of processability of chain-extended polylactides during melt processing compounding conditions and polymer molecular structure.* Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299, 307 - 318.
- [20] Y. Baimark, S. Kittipoom, *Influence of chain-extension reaction on stereocomplexation, mechanical properties and heat resistance of compressed stereocomplex-Polylactide bioplastic films.* Polymers, 2018, 10, 1 - 10.
- [21] L. Cui, Y. Wang, Y. Guo, Y. Liu, J. Zhao, C. Zhang, P. Zhu, *Effects of temperature and external force on the stereocomplex crystallization in poly(lactic acid) blends.* Advances in Polymer Technology, 2016, 37, 962 - 968.
- [22] J.Z. Xu, Y. Li, Y. K. Li, Y. W. Chen, R. Wang, G. Liu, S. M. Liu, H. W. Ni, Z. M. Li, *Shear-induced stereocomplex cylindrites in polylactic acid racemic blends: Morphology control and interfacial performance.* Polymer, 2018, 140, 179 - 187.
- [23] I. Acar, G. S. Pozan, S. Özgümü , *Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid).* Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109, 2747 - 2755.
- [24] G. Biresaw, C.J. Carriere, *Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39, 920 - 930.
- [25] C. Servais, A. Luciani, J. A. E. Manson, *Squeeze flow of concentrated long fibre Suspensions : Experiments and model.* Journal of Non-Newton Fluid Mechanics, 2002, 104, 165 - 184.
- [26] C. C. Eng, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, H. Ariffin, W. Md. Z. W. Yunus, *Impact strength and flexural properties enhancement of methacrylate silane treated oil palm*

- mesocarp fiber reinforced biodegradable hybrid composites*. The Scientific World Journal, 2014, Article ID 213180, 1 - 8.
- [27] M. Tanniru, Q. Yuan, R. D. K. Misra, *On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites*. Polymer, 2006, 47, 2133 - 2146.
- [28] B. Asaithambi, G. Ganesan, S. Ananda Kumar, *Bio-composites: development and mechanical characterization of banana/sisal fibre reinforced poly lactic acid (PLA) hybrid composites*. Fibers and Polymers, 2014, 15, 847 - 854.
- [29] B. D. Park, J. J. Balatinez, *Mechanical properties of wood fiber/toughened isotactic polypropylene composites*. Polymer Composites, 1997, 18, 79 - 89.
- [30] A. Nourbakhsh, B. V. Kokta, A. Ashori, A. Jahan-Latibari, *Effect of a novel coupling agent, polybutadiene isocyanate, on mechanical properties of wood-fiber polypropylene composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2008, 27, 1679 - 1687.
- [31] J. J. Kolstad, E. T. H. Vink, B. D. Wilde, *Assessment of anaerobic degradation of Ingeo (TM) polylactides under accelerated landfill conditions*. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 31 - 41.
- [32] K. Fukushima, D. Tabuani et M. Arena, *Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites*. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73, 540 - 549.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans cette thèse, différents aspects pratiques susceptibles d'améliorer les performances du PLA ont été examinées.

En premier lieu et dans le but de contrecarrer les effets des réactions de coupures de chaînes du PLA et augmenter sa viscosité et sa résistance à l'état fondu, l'efficacité du ϵ -caprolactame et de l'anhydride trimellitique comme éventuels allongeurs de chaînes a été évaluée.

L'évidence sur les réactions du CAP et de l'ATM avec le PLA a été fournie par de nombreux résultats dont les conclusions peuvent être résumées comme suit :

- ✓ l'amélioration du couple à la stabilité des systèmes PLA/ATM et PLA/CAP en raison de l'extension des chaînes et l'augmentation du poids moléculaire du PLA ;
- ✓ l'augmentation de l'angle de contact avec l'eau et la diminution de la composante polaire de l'énergie libre de surface après la réaction des groupements anhydrides de l'ATM avec les hydroxyles du PLA ;
- ✓ le caractère hydrophile accru du système PLA/CAP principalement dû à l'insertion des groupes polaires de l'extenseur et le taux de réaction faible avec les hydroxyles du PLA relativement à l'ATM ;
- ✓ l'amélioration de la résistance au choc du PLA due à la formation d'une morphologie stratifiée comportant moins d'hétérogénéités et présentant une plus grande aptitude à la dissipation d'énergie via la création de nouveaux plans de fracture ;
- ✓ une meilleure aptitude à la cristallisation en raison de l'effet de nucléation des fragments des extenseurs insérés dans les chaînes de PLA.

Dans la deuxième partie, l'efficacité de fibres de PET, élaborées au laboratoire en utilisant un procédé d'extrusion / étirage, comme agent de renfort pour le PLA a été explorée. Au bout de cette étude, il a été conclu que :

- ✓ l'ajout de 0.5-1.5 pcr de fibres PET a augmenté la résistance au choc des composites grâce aux interactions électrostatiques entre les groupes fonctionnels hydroxyles et carboxyliques des deux polymères et l'effet plastifiant des fibres engendrée par leur caractère flexible ;
- ✓ A 2 pcr de fibres PET, le composite devient plus rigide et acquiert une résilience équivalente à celle de la matrice PLA pure, sans doute en raison du taux de charge relativement élevé ;

✓ au-delà de cette teneur (2.5-3 pcr de fibres PET), la résilience des composites diminue à cause des enchevêtrements et de la mauvaise mouillabilité des fibres par la matrice ;

✓ tous les composites ont montré une diminution du module de conservation à cause de l'effet plastifiant (0.5-1.5 pcr) ou des enchevêtrements (2.5-3 pcr) des fibres, excepté celui à 2 pcr qui semble offrir la meilleure balance entre l'effet rigidifiant des interactions et plastifiant des fibres PET;

✓ la taille des cristallites diminue considérablement en raison de la faible vitesse de cristallisation du PLA et des interactions électrostatiques à l'interface matrice/charge ;

✓ Mise à part la meilleure stabilité thermique des composites PLA/fibre PET, les fibres de PET pourraient également être un candidat adéquat pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA et faire balancer son comportement d'un matériau résistant à un matériau rigide et vice-versa ;

✓ Pour les applications où un matériau résistant est requis, les composites avec jusqu'à 1.5 pcr de fibres PET seraient plus appropriés, mais lorsqu'un matériau rigide est nécessaire, le composite avec 2 pcr de fibre PET pourrait être plus adéquat.

La comparaison des propriétés des composites PLA/fibre PET préparés avec et sans ATM a montré que, relativement aux autres formulations, le composite à 2 pcr de fibres PET a présenté :

✓ Le module de conservation le plus élevé associé à un volume d'interface plus important en raison du meilleur compromis interactions/ dispersion,

✓ Un comportement polaire et une énergie de surface et un travail d'adhésion également appréciables ;

✓ Une meilleure stabilité thermique

✓ Une résistance au choc légèrement inférieure à celle du PLA pur.

D'autre part, malgré que mélange PLA/ATM a manifesté une grande aptitude à la biodégradation dans le sol et en compost, les composites PLA/ATM/fibre PET ont révélé une plus faible tendance à la décomposition dans les deux milieux et ce même comparés aux formulations PLA/fibre PET. Cela pourrait s'expliquer par une augmentation de la masse moléculaire du polymère et la diminution de la concentration de groupements polaires aux extrémités des chaînes, susceptibles d'initier et de favoriser sa biodégradation.

En conclusion, même si les variations des propriétés dues à l'ATM ne sont pas notables dans le composites PLA/fibre PET, elles ont toutefois été mise en évidence d'une manière qui incontestable à travers les résultats des analyses structurales et thermo-mécaniques et ceux de la biodégradation.

Perspectives

Perspectives

La réalisation de ce travail a abouti à de nombreux résultats intéressants, mais qui méritent encore une étude plus approfondie. Pour cela, nous avons jugé utile de formuler les perspectives qui suivent :

✓ effectuer d'autres analyses pour confirmer les processus d'extension des chaînes du PLA par l'ATM et le CAP, dont essentiellement : la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et la mesure de la viscosité ;

✓ caractériser les composites PLA/CAP/fibre PET et les comparer aux composites PLA/ATM/fibre PET ;

✓ étude des propriétés environnementales comme la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz après extension des chaînes du PLA ;

✓ réalisation de composites PLA/fibre végétale en présence d'ATM et de CAP ou d'autres extenseurs de chaînes di- ou pluri-fonctionnels

Résumé

L'objectif principal de cette étude est de contribuer à l'amélioration de l'ensemble des propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques du poly (acide lactique) (PLA), à travers deux stratégies essentielles : soit l'incorporation d'extenseurs de chaînes qui sont l'anhydride triméllitique (ATM) et ϵ -caprolactame (CAP), et/ou de la fibre PET non modifiée. L'efficacité de l'ATM et du CAP en tant qu'allongeurs de chaînes effectifs, et des fibres PET comme renfort potentiel pour le PLA a été évaluée pour plusieurs concentrations d'extenseurs et de renfort et différentes techniques expérimentales ont été mises à l'œuvre pour la caractérisation. Les réactions d'extension de chaînes du PLA ont été mises en évidence grâce aux variations notées sur les valeurs de l'énergie de surface, les propriétés thermo-mécaniques et la morphologie de fracture des formulations PLA/ATM et PLA/CAP. Aussi, une amélioration de la stabilité thermique et de la résistance au choc pour des teneurs n'excédant pas 2 pcr de fibres PET a été notée pour les composites PLA/fibre PET et PLA/ATM/fibre PET.

Mots-Clés : Poly (acide lactique), Extenseur de chaîne, fibre PET, Interface, Composites, Compatibilité,

Abstract

The main objective of this study is to contribute to the improvement of the rheological, thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) (PLA), through two essential strategies: the incorporation of chain extenders which are trimellitic anhydride (ATM) and ϵ -caprolactam (CAP), and/or unmodified PET fiber. The effectiveness of ATM and CAP as effective chain extenders and PET fibers as a potential reinforcement for PLA was evaluated for several concentrations of extenders and reinforcement and different experimental techniques were employed for characterization. The chain extension reactions of PLA were evidenced by the variations noted in the surface energy values, thermo-mechanical properties and fracture morphology of PLA/ATM and PLA/CAP formulations. Also, an improvement in thermal stability and impact resistance for contents not exceeding 2 phr of PET fibers has been noted for PLA/PET fiber and PLA/ATM/PET fiber composites.

Keywords: Poly (lactic acid), Chain extender, PET fiber, Interface, Composites, Compatibility.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو المساهمة في تحسين جميع الخواص الريولوجية والحرارية والميكانيكية لحمض البولي لكتيك (PLA)، من خلال استراتيجيتين أساسيتين: إما دمج موسعات السلسلة متمثلة في (ATM) و (CAP)، و / أو ألياف ال PET الغير معدلة. تم تقييم فعالية ATM و CAP كممددات سلاسل فعالة وألياف ال PET كداعم مؤكد لل PLA من خلال إضافة تراكيز مختلفة ثم استعملت تقنيات تجريبية مختلفة لفحصها. تم إثبات تفاعلات تمديد السلسلة ل PLA من خلال الاختلافات التي لوحظت في قيم الطاقة السطحية، والخصائص الحرارية-الميكانيكية و في مورفولوجيا السطح في مركبات PLA/ATM و PLA/CAP. أيضاً، لوحظ تحسن في الاستقرار الحراري ومقاومة الصدمات للمركبات التي لا تتجاوز 2 pcr من ألياف PET لمركبات: ألياف PLA/PET و ألياف PLA/ATM/PET.

المفتاحية:

حمض البولي لكتيك (PLA)، ممددات السلاسل، ألياف ال PET، سطح التلامس، مواد مركبة، التوافق.