Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Présentée et soutenue par :
Guillaume GAMON

le vendredi 12 juillet 2013

Titre :

Incorporation de fibres végétales dans des matrices thermoplastiques biosourcées et biodégradables par extrusion bi-vis pour la production de matériaux biocomposites moulés par injection

---

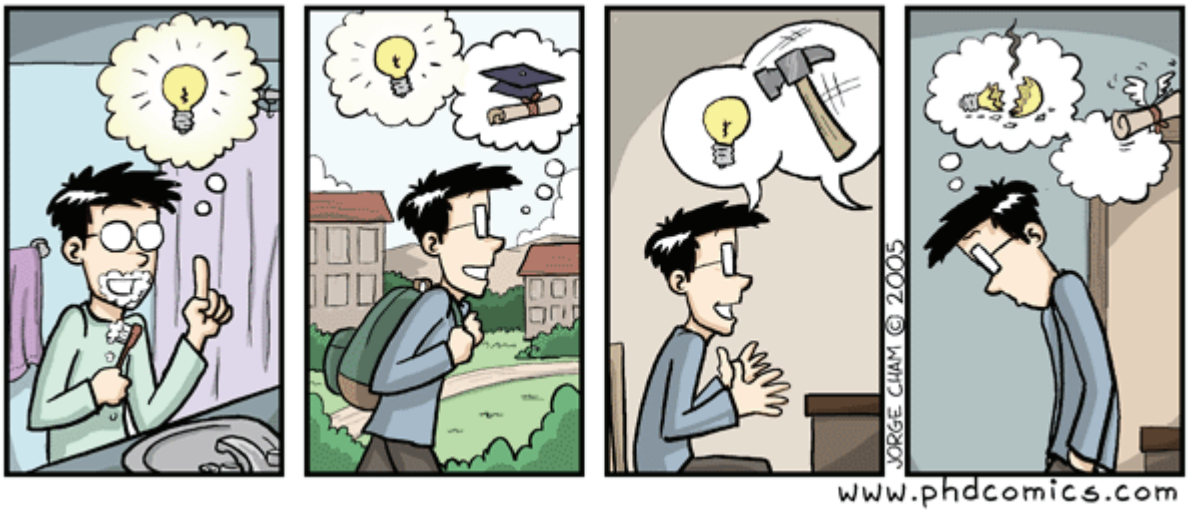
École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDM : Sciences des agroressources - CO019

Unité de recherche :
Laboratoire de Chimie Agro-industrielle - UMR 1010 INRA / INP - ENSIACET

Directeur(s) de Thèse :

Luc RIGAL - Ingénieur de recherche - LCA - ENSIACET - Toulouse
Philippe EVON - Ingénieur de recherche - LCA - ENSIACET - Tarbes

Jury :
Christophe BALEY - Professeur - LIMATB - Lorient - Rapporteur
Patrice DOLE - Chargé de recherche - CTCPA - Bourg-en-Bresse - Rapporteur
Philippe EVON - Ingénieur de recherche - LCA - ENSIACET - Tarbes - Invité
Antoine LONGIERAS - Responsable R&D - VEGEPLAST - Bazet - Invité
Valérie NASSIET - Professeur - LGP - ENIT - Tarbes - Examinatrice
Luc RIGAL - Ingénieur de recherche - LCA - ENSIACET - Toulouse - Examinateur



"Je ne me décourage pas, car chaque tentative infructueuse qu'on laisse derrière soi constitue un autre pas en avant."

Thomas Edison

Remerciements

Je tiens à remercier **Patrice Dole** et **Christophe Baley** d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse et d'avoir apporter leur regard d'expert des biomatériaux et des biocomposites sur mon travail.
Merci à **Valérie Nassiet** d'avoir présidé mon jury de soutenance et pour avoir assuré son rôle de marraine de thèse au cours de ces trois ans.

Merci à **Luc Rigal**, mon directeur de thèse, pour avoir de cesse de recentrer ma pensée dans un cadre de thèse ainsi que pour ses corrections sur ce manuscrit qui ont permis d'éclaircir certains points et de les compléter.
Deux mercis importants à mes encadrants de tous les jours : **Philippe Evon**, toujours là pour me soutenir, pour ses nombreux conseils et corrections et pour ses trois de cohabitation à Agromat, et **Antoine Longieras** qui m'a choisi pour effectuer cette thèse et qui lui a donné son rythme, avec toujours des avis éclairés.
Merci à **Vincent Pluquet** de m'avoir accueilli dans son entreprise au début de ma thèse et aujourd'hui encore, et pour son vif intérêt dans le projet.

Cette thèse n'aurait pu contenir autant de travaux sans de nombreuses aides reçues à Toulouse, à Tarbes ou à Bazet.

Merci à **Anne, Laure et Virginie** pour leur aide au cours de ces trois ans et pour avoir été mes points de repères lors de mes venues toulousaines. Merci à **Antoine et Lupita** pour leurs conseils et formations sur différentes machines. Merci à **William et Houssein** pour leur coup de main sur les campagnes d'extrusion et je n'oublie pas **Cathy** qui m'a permis de dompter les extrudeurs toulousains mais qui est partie avant d'avoir pu voir tourner l'Evolum 25. Merci à **Julien P.** pour les tests de biodégradation et pour nous avoir à plusieurs reprises amener sa bonne humeur à Agromat et à **Muriel**, pour son aide sur les GC.

Merci à **Jean-Marie, Amandine et Nathalie** du LGP à l'ENIT pour m'avoir ouvert leurs labos et permis de me servir de leurs appareils analytiques, m'évitant certains déplacements sur Toulouse.

Merci à mes collègues de R&D à Vegeplast, **Xavier et Mikel** pour leur aide inestimable sur les réglages d'injection et pour avoir régulièrement trouver des solutions aux divers problèmes technologiques. Merci à l'ensemble des employés de Vegeplast pour leur aide, leurs encouragements et leur accueil enjoué lors de mes venues.

Merci à mes deux formidables stagiaires **Lucille et Leïla,** pour le travail qu'elles ont réalisé, l'autonomie et le sérieux dont elles ont fait preuve et ainsi que pour leur bonne humeur.

Merci à **Laurent**, mon collègue de bureau des derniers mois, qui m'a tenu compagnie pendant la rédaction. A bientôt pour de nombreuses randos en montagne !

Merci aux doctorants toulousains qui m'ont hébergé à diverses occasions : **Louise** et **Romain** et leur fin de soirée mémorable, **Manon**, la seule personne qui tombe dans les pommes au concert de Brigitte, **Pauline et Matthieu**. Matthieu, merci aussi pour les nombreux services lors de tes allers-retours Tarbes-Toulouse.
Merci **Dorothée**, pour avoir répondu à mon invitation sur Tarbes et en avoir été remerciée par une grosse grimpette. Merci à ceux qui ont partagé avec moi Graz, le Biopol ou les doctoriales, **Anthony, Hayden, Tian Ming, Darius, Alla, Julien B.**
Merci tout simplement aux autres, anciens ou nouveaux, **Anaïs, Natalia, Sylvain**…pour les moments, trop rares, passés ensembles.

Merci à ma collègue de bureau à Agromat puis maintenant à Vegeplast, et tout simplement amie, **Elodie** pour son aide immense, son soutien et pour avoir avec **Christophe** faciliter mon adaptation à ma vie tarbaise.

Merci à ma famille qui n'a pas toujours tout compris du principe de la thèse mais m'a toujours soutenu. Merci à ma cousine **Nathalie,** à **Rudy** et **Erine**, de m'avoir souvent chaleureusement accueilli chez eux lors de mes déplacements sur Toulouse. Merci aussi à **Elvire** et **André** qui avaient aussi toujours une chambre de prête et que j'ai pu revoir plus souvent avec plaisir. Merci à **mes parents** et **à ma sœur**, des moments difficiles ont marqué ces trois ans et je suis simplement heureux de vous avoir à mes côtés.

Merci aux salseros tarbais d'Evidanse pour l'ambiance latino.
Merci à mes amis qui j'ai pris plaisir à revoir souvent partout en France ou en Europe pendant ces trois ans, pour prendre une bouffée d'air frais, pour les grandes occasions ou qui m'ont rendu visite à Tarbes : **Gaëlle, Astrid, Fanny, Eva, Marion, Magali, Manu, Fred, Hugo, Robin**…et autres jambons, squatteurs ou ex-américains.

Enfin le dernier merci est celui du cœur : **Cédric**, merci pour avoir été là pendant ces trois ans, nous voilà enfin docteurs. Il ne manque que toi dans mon petit chez-moi pour être complètement heureux.

INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE 7

I. PRESENTATION DES BIOCOMPOSITES 11

I.I. LES FIBRES VEGETALES ET LEURS FILIERES DE PRODUCTION 12
I.II. LES COMPOSITES CHARGES DE FIBRES VEGETALES 40
I.III. CONCLUSION 88

II. INCORPORATION DE FIBRES VEGETALES DANS UNE MATRICE POLYESTER THERMOPLASTIQUE 89

II.I. MISE AU POINT DU PROCEDE 90
II.II. INCORPORATION DES DIFFERENTS TYPES DE FIBRES DANS LE PLA 97
II.III. INFLUENCE DU COMPOUNDAGE ET DE LA MISE EN FORME SUR LES COMPOSITES PLA/MISCANTHUS 143
II.IV. CONCLUSION SUR LES MELANGES SIMPLES PLA/FIBRE 169

III. MODIFICATION DES MELANGES A BASE DE POLYESTER BIODEGRADABLE CHARGES DE FIBRES VEGETALES PAR L'AJOUT D'ADDITIFS 171

III.I. AJOUT D'AGENTS AMPHIPHILES POUR LA COMPATIBILISATION DU MELANGE PLA/MISCANTHUS 172
III.II. PLASTIFICATION DES MELANGES PLA/MISCANTHUS 182
III.III. CONCLUSION SUR LES ADDITIFS DES MELANGES PLA/FIBRES 213

IV. INCORPORATION DE FIBRES VEGETALES DANS UNE MATRICE AMYLACEE THERMOPLASTIFIEE 215

IV.I. MISE AU POINT DU PROCEDE DE PRODUCTION DES COMPOSITES TPF/FIBRES 216
IV.II. INCORPORATION DE DIFFERENTS TYPES DE FIBRES 218
IV.III. INFLUENCE DU COMPOUNDAGE ET DE LA MISE EN FORME SUR LES COMPOSITES FARINE PLASTIFIEE/MISCANTHUS 244
IV.IV. CONCLUSION SUR LES MELANGES TPF/MIS 259

V. INCORPORATION DE FIBRES VEGETALES DANS UN MELANGE PLA/FARINE PLASTIFIEE 261

V.I. INCORPORATION DES FIBRES DE MISCANTHUS DANS LE MELANGE TPF/PLA PRE-EXTRUDE 262
V.II. ETUDE D'UN PROCEDE DE COMPOUNDAGE DU MELANGE TPF/PLA/MIS EN UNE SEULE ETAPE D'EXTRUSION 275
V.III. CONCLUSION SUR LES MELANGES TPF/PLA/MIS 285
V.IV. CONCLUSION SUR LA PRODUCTION DE MATERIAUX BIOCOMPOSITES CHARGES DE FIBRES DE MISCANTHUS 286

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 293

E PARTIE EXPERIMENTALE 301

E.I. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES 301
E.II. PROCEDE 307
E.III. CARACTERISATION DU COMPOSITE 309

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 319

LISTE DES ACRONYMES ET DES SYMBOLES 333

Introduction générale et contexte

Les plastiques font partie des développements majeurs du siècle dernier dans le domaine des matériaux. Largement étudiés au cours des soixante dernières années, la grande maîtrise des propriétés de ces matériaux ainsi que les progrès techniques relatifs aux équipements nécessaires à leur mise en forme (extrudeurs, presses à injecter…) ont rendu les plastiques incontournables dans notre quotidien, rivalisant avec les métaux et les verres, avec une production mondiale d'environ 280 millions de tonnes en 2011 (PEMRG, 2012). Grâce à de nombreux avantages (propriétés mécaniques, propriétés isolantes, légèreté…), les plastiques ont su s'imposer sur des marchés comme ceux de l'emballage, du bâtiment et du secteur automobile, qui représentaient respectivement en 2011 et en Europe 39,4 %, 20,5 % et 8,3 % des applications des plastiques (PEMRG, 2012). Ils trouvent aussi leur place dans des secteurs plus techniques tels que celui de l'électronique. Cependant, le développement rapide de ces matériaux a fait apparaître plusieurs limites les concernant.

Les plastiques sont principalement produits à partir de ressources fossiles et qui ne sont pas renouvelables à l'échelle humaine. La prise de conscience du caractère épuisable à plus ou moins long terme des gisements de ces ressources, l'augmentation du prix du pétrole ainsi que l'impact environnemental de l'utilisation de telles ressources ont motivé ces derniers temps le développement de plastiques issus de ressources renouvelables. De plus, le plastique se dégrade très lentement. La question de sa fin de vie s'est donc rapidement posée lorsqu'il est apparu que son usage de plus en plus fréquent, pour des applications d'emballage par exemple, conduisait à une accumulation importante des déchets. Les industriels et les chercheurs sont donc contraints de trouver de nouvelles solutions et de nouvelles ressources. La question de la fin de vie peut par exemple être traitée par l'amélioration des filières de recyclage. Cependant, ces filières sont difficiles à mettre en place et celles déjà existantes ne sont pas encore optimisées dans leur fonctionnement. Ainsi, les années 2000 ont vu grandir, au sein du marché des plastiques, celui des bioplastiques, qui peuvent se définir comme étant des plastiques biosourcés et/ou biodégradables.

C'est dans ce contexte qu'a été mené au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET) un premier travail de thèse (Peyrat, 2000), en partenariat avec la coopérative agricole Vivadour, implantée dans le département du Gers et sa périphérie immédiate, sur l'utilisation du maïs plante entière pour des applications d'agromatériaux. Suite à ces travaux, l'entreprise Vegeplast a été créée en 2003 et sa gamme de produits Vegemat® a été mise au point puis distribuée. Cependant, afin de palier aux limites de ces matériaux à base de maïs plante entière (limites des propriétés accessibles et d'injectabilité), il est apparu nécessaire de développer de nouveaux bioplastiques issus de ressources végétales. Ainsi, un nouveau projet de thèse a été initié en 2008 (Chabrat, 2012a) dont l'objectif était l'étude de ressources plus raffinées que la plante entière et issues

d'une filière de production déjà en place (amidon, farine). L'étude s'est portée sur les fractions du blé et sa farine a été sélectionnée, moins coûteuse que l'amidon et tout aussi performante que ce dernier. Les formulations de ces nouveaux matériaux à base de farine céréalière thermoplastifiée ont été élargies, au cours de cette même thèse, par le mélange de ces farines transformées à des polyesters biodégradables et biosourcés. La compatibilisation de ces deux phases non miscibles a été le cœur des travaux associés ainsi que le procédé de mise en œuvre de ces mélanges, qui a conduit à la mise au point de nouveaux grades de Vegemat®.

Les travaux du présent manuscrit s'inscrivent dans la continuité des deux précédents et visent à explorer l'intérêt de l'incorporation d'un nouvel ingrédient dans les formulations de Vegemat® : les charges végétales ligno-cellulosiques. Il s'agit de matières premières abondantes, biosourcées, biodégradables et peu coûteuses. Les fibres végétales contenues dans le maïs plante entière, et qui étaient donc initialement présentes dans le Vegemat®, ont été très vite écartées lors des travaux de développement menés au sein de l'entreprise Vegeplast après sa création. En effet, plusieurs limites ont été rapidement observées, en raison de la présence de ces fibres :

- Leur taux et leur nature dans le matériau étaient imposés par la teneur en fibres du maïs plante entière.
- Leur présence dans la matière première de base broyée compliquait le procédé et limitait les propriétés du matériau.

C'est pourquoi l'objectif de nos travaux est la réintégration des fibres végétales dans les biomatériaux, de manière maîtrisée, via une incorporation en phase fondue dans les mélanges biopolymères précédemment développés. On parle alors de biocomposites.

Notre démarche s'est orientée selon deux axes :

- L'étude de différents gisements de matières premières fibreuses, de nature chimique, de forme et de niveau de raffinage différents, disponibles à grande échelle et de préférence produites localement, et de leurs impacts sur les propriétés du matériau.
- La mise au point d'un procédé, viable industriellement, d'incorporation des fibres végétales dans les plastiques par extrusion bi-vis, et sa combinaison, en une même étape, avec d'autres actions déjà réalisées dans la machine (plastification des farines, compatibilisation des mélanges).

Le présent document est découpé en cinq chapitres distincts, la partie décrivant les méthodes expérimentales étant placée en fin de manuscrit de façon à simplifier sa lecture.

Dans le premier chapitre, une étude de la littérature sur la thématique des biocomposites est réalisée. Elle présente dans un premier temps les différents gisements de fibres végétales, aussi bien celles déjà connues du domaine des biocomposites (lin, chanvre) que d'autres envisagées pour ces travaux (miscanthus, rafle de maïs, son de blé, coque de fève de cacao). Dans un second temps, sont

évoquées les différentes problématiques de la production des biocomposites (choix de la matrice et des charges, adhésion fibre/matrice, procédés de mise en œuvre) au travers d'un état de l'art.

Pour la conduite de ces travaux, les deux phases précédemment étudiées (Chabrat, 2012a), la farine plastifiée et la phase polyester, ont été mises en œuvre dans un premier temps séparément. Le second chapitre est donc consacré à l'incorporation des différentes fibres choisies pour le projet dans une matrice polyester biodégradable et biosourcée : le poly(acide lactique). Il expose l'impact des différentes charges sur les propriétés mécaniques et thermiques du composite et apporte de premiers éléments quant aux spécificités chimiques et dimensionnelles des charges à sélectionner. La mise au point et l'optimisation du procédé complet (compoundage par extrusion bi-vis, mise en forme par injection et étapes intermédiaires) sont aussi discutées dans cette partie.

Le troisième chapitre vient compléter le précédent sur les mélanges composites à base de polyester en traitant de l'aspect de formulation de ces mélanges. En effet, dans les précédents travaux de thèse (Peyrat, 2000 ; Chabrat 2012a), l'ajout d'additif visait principalement la modification et la plastification de la phase amylacée mais peu celle du polyester. C'est principalement le processus de plastification de la phase polyester qui sera donc ici étudié, et ce sous deux angles : le choix du plastifiant d'une part, et l'influence de l'étape d'extrusion bi-vis sur la qualité du mélange ainsi que sur les propriétés des composites plastifiés ainsi obtenus d'autre part.

Le quatrième chapitre est centré cette fois sur l'incorporation des fibres végétales dans une matrice amylacée : la farine plastifiée. Il permettra de compléter les observations du second chapitre sur les critères de choix des charges avec un nouvel angle de vue, celui d'une matrice chimiquement proche des charges, contrairement au cas précédent du polyester. Là encore, une part importante du travail sera consacrée à la mise au point et à l'optimisation du procédé complet, notamment l'étape d'extrusion bi-vis combinant la thermoplastification de la farine, l'ajout des fibres puis leur compoundage dans la farine préalablement plastifiée.

Enfin, le cas de l'ajout des fibres dans les mélanges des deux phases (phase polyester et farine plastifiée) fait l'objet du cinquième et dernier chapitre. Une matière première fibreuse, sélectionnée sur la base des résultats présentés dans les précédents chapitres, ainsi qu'une formulation de mélange compatibilisé ont été choisies pour cette étude. Seront présentées l'étude des propriétés de ces composites en fonction des ratios des deux phases polymères et la mise au point d'une étape d'extrusion bi-vis permettant la réalisation simultanée de la thermoplastification de la phase amylacée, du mélange de la phase polyester et de l'incorporation des fibres. Une comparaison critique des différentes formulations obtenues au cours de l'ensemble du travail de thèse terminera ce chapitre.

I. Présentation des biocomposites

I.I. LES FIBRES VEGETALES ET LEURS FILIERES DE PRODUCTION 12

I.I.1. DEFINITION DU TERME « FIBRE VEGETALE » 12
I.I.2. COMPOSITION CHIMIQUE ET STRUCTURE D'UNE FIBRE ELEMENTAIRE 12
I.I.2.a. La cellulose 12
I.I.2.b. Les lignines 13
I.I.2.c. Les hémicelluloses 15
I.I.2.d. Les substances pectiques 16
I.I.2.e. L'organisation 17
I.I.3. LES SOURCES DE FIBRES VEGETALES 18
I.I.3.a. Les fibres issues de la tige 19
I.I.3.b. Les fibres issues du fruit ou de la graine de la plante 24
I.I.3.c. Les fibres issues des feuilles 32
I.I.4. LES PROPRIETES DES FIBRES VEGETALES 33
I.I.4.a. Les propriétés mécaniques : influence de l'origine de la fibre 33
I.I.4.b. Autres propriétés notables des fibres végétales 38
I.I.5. CONCLUSION SUR LES FIBRES VEGETALES 39

I.II. LES COMPOSITES CHARGES DE FIBRES VEGETALES 40

I.II.1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES ET LES BIOCOMPOSITES 40
I.II.1.a. Points de théorie sur les propriétés mécaniques d'un composite 40
I.II.1.b. Des exemples de biocomposites biodégradables 43
I.II.2. LES MATRICES BIOSOURCEES ET BIODEGRADABLES 48
I.II.2.a. Le Poly(acide lactique) (PLA) 49
I.II.2.b. L'Amidon Thermoplastique (TPS) 52
I.II.2.c. Les autres polymères biosourcés et biodégradables 58
I.II.2.d. Les mélanges de polymères 59
I.II.3. L'INTERFACE FIBRE/MATRICE 64
I.II.3.a. Principes de l'adhésion 64
I.II.3.b. Caractérisation de l'interface 66
I.II.3.c. Voies de compatibilisation 68
I.II.4. LE PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE 78
I.II.4.a. Rhéologie en phase fondue des polymères chargés 79
I.II.4.b. Le mélange en extrusion bi-vis 82
I.II.4.c. La mise en forme par injection-moulage 87

I.III. CONCLUSION 88

I.I. Les fibres végétales et leurs filières de production

I.I.1. Définition du terme « fibre végétale »

En anatomie du végétal, les fibres font partie des tissus de soutien de la plante adulte. Une fibre désigne une cellule morte d'une plante ayant été allongée lors de la croissance de celle-ci. On peut l'assimiler à une paroi cellulaire organisée dans une forme tubulaire dont les extrémités sont effilées. Sa composition principale est faite de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Cette fibre peut être isolée : on parlera alors de fibre unitaire ou de fibre élémentaire. Plus généralement, ces fibres élémentaires sont regroupées entre elles en un faisceau de fibres (Figure I-1). Dans ces faisceaux, les fibres élémentaires sont reliées entre elles par une lamelle moyenne, couche constituée de différents familles de polymères amorphes, majoritairement de nature pectique et hémicellulosique, ou de lignines lorsque le processus de lignification est avancé.



Figure I-1 – Les différentes formes de fibres (Müssig, 2003)

Généralement, le terme de « fibre végétale » désigne indifféremment les fibres unitaires ou les faisceaux de fibres. Cependant, les faisceaux de fibres sont les plus courants.

I.I.2. Composition chimique et structure d'une fibre élémentaire

Au niveau moléculaire, une fibre est essentiellement composée de biopolymères de type polysaccharidique (cellulose, hémicelluloses et pectines) et de lignines (§ I.I.4.a). Le plus souvent, des minéraux ainsi que des extractibles tels que les cires s'ajoutent à ces deux familles de composés.

I.I.2.a. La cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire d'unités de β-D-glucopyranose (ou β-glucose) reliées entre elles par une liaison covalente osidique de type β (1-4) (Figure I-2). La cellulose est la molécule organique renouvelable la plus abondante sur Terre. Elle représente plus de la moitié de la

biomasse terrestre et est synthétisée essentiellement par les végétaux, des algues aux plantes terrestres, mais aussi par les champignons, quelques bactéries et quelques rares animaux. Son degré de polymérisation varie selon son origine et les traitements subis par la plante et la fibre. Plusieurs macromolécules de cellulose se disposent en rangs parallèles, en forme de ruban. La présence de trois fonctions hydroxyles libres par motif permet l'établissement de nombreuses liaisons hydrogène entre ces chaînes de cellulose. Il existe plusieurs types de structures cristallines : la cellulose I correspondant à la cellulose native, et les celluloses II, III et IV parmi lesquelles la cellulose II est la forme la plus stable, obtenue par mercerisation ou par régénération de la cellulose native. La cellulose I est de deux types qui coexistent côte à côte : I_α (système triclinique) et I_β (système monoclinique). La forme β est la forme prépondérante dans les végétaux (Attala, 1999). Cet assemblage cristallin peut être vu à plusieurs échelles. Les fibrilles élémentaires ou micelles (constituées de 50 à 100 molécules de cellulose) ont un diamètre compris entre 1,5 et 3,5 nm. Les microfibrilles ont un diamètre variant de 10 à 30 nm et les bandes microfibrillaires sont de l'ordre de 100 nm (Klemm, 2007). La longueur des microfibrilles est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Une microfibrille n'est pas entièrement cristalline. Elle comprend des domaines cristallins mais aussi des domaines amorphes où l'agencement des chaînes de cellulose est plus irrégulier. Ce degré de cristallinité est variant selon l'origine des végétaux et le type de paroi dans laquelle se trouve la microfibrille.

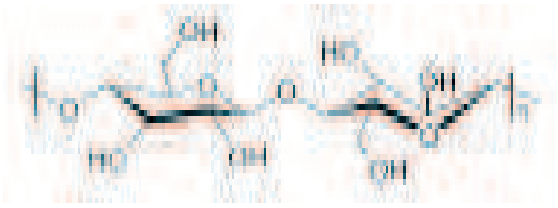


Figure I-2 – Structure de la molécule de cellulose

Du fait de son organisation en microfibrilles, la cellulose possède une grande tenue mécanique qui rend la fibre végétale résistante aux efforts en traction. En effet, des modules d'Young de l'ordre de 130 GPa ont été référencés dans la littérature pour la cellulose I (Bledski, 1999 ; Baley, 2002). La cellulose possède aussi une bonne résistance chimique et biologique. En raison de ses nombreux groupements hydroxyles et de l'espace intermicellaire, la cellulose possède un caractère hydrophile important, lui conférant une forte capacité d'absorption de l'eau. L'isotherme d'adsorption d'une cellulose de bois à différentes humidités relatives a été déterminée, et la cellulose reprend jusqu'à 10 % de son poids sec en eau à 80 % HR (Ayadi, 2011). Cependant, il a été montré que le module d'Young varie peu avec l'humidité dans les zones cristallines (Sakurada, 1962).

I.I.2.b. Les lignines

Les lignines, pour lesquelles on emploiera le pluriel en raison de leur grande diversité, sont un des biopolymères naturellement élaborés les plus abondants sur Terre, représentant 20 % de la biomasse. Les lignines sont des polyphénols, composés fortement présents dans les cellules végétales

(tannins, pigments…). Il s'agit d'un enchaînement complexe de trois types de phényle propanes qui différent simplement par leur degré de méthylation (Figure I-3).

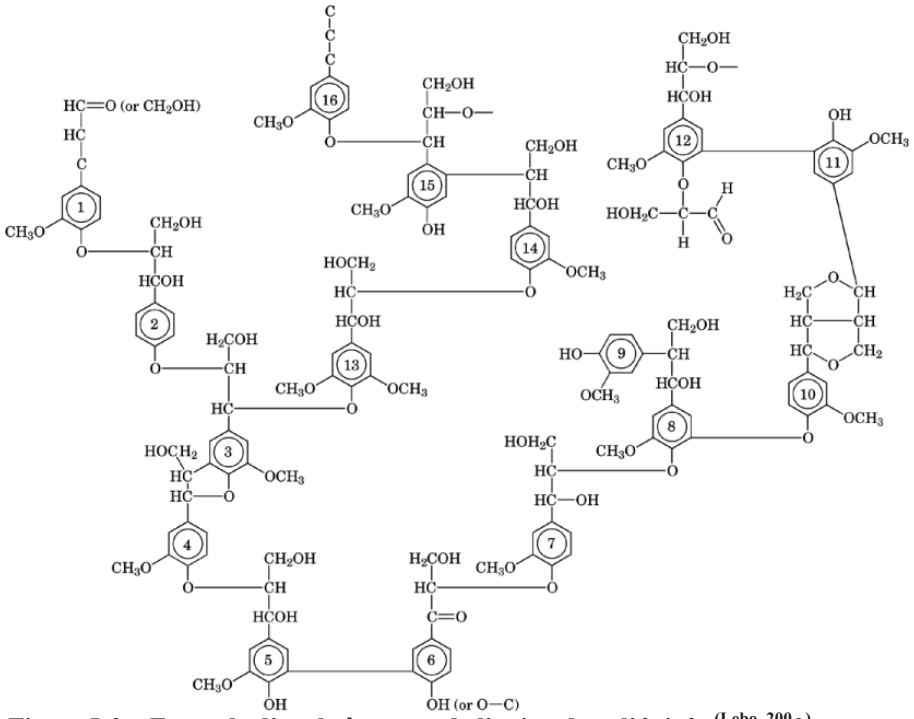


Figure I-3 – Exemple d'enchaînement de lignine dans l'épicéa (Lebo, 2000)

Ainsi, on distingue (Figure I-4) :

- L'unité p-hydroxyphényle (H), qui dérive de l'alcool coumarylique, sans substitution méthyle.
- L'unité guaiacyle (G), qui dérive de l'alcool conifé rylique, avec une substitution méthyle sur le carbone n°3.
- L'unité syringyle (S), qui dérive de l'alcool sinapylique, avec deux substitutions sur les carbones n°3 et n°5.

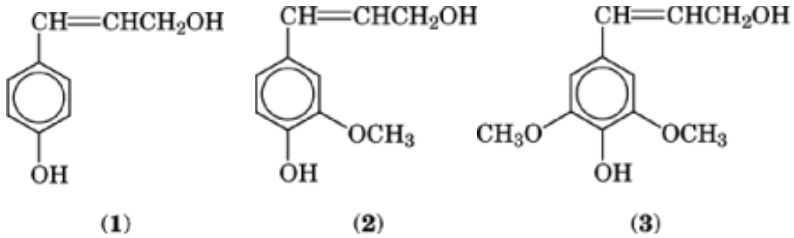


Figure I-4 – Alcools dont dérivent les unités de base composant les lignines : alcool coumarylique (1), alcool conifé rylique (2) et alcool sinapylique (3)

Les proportions relatives des monomères sont variables selon les groupes de végétaux, l'état de maturation de la cellule, le type de paroi cellulaire et le niveau de la paroi cellulaire. En général, l'unité H est présente en faible quantité. Pour les teneurs en G et S, cela varie selon l'espèce. Ainsi, les conifères sont riches en unité G. Dans les lignines du peuplier, il y a 1,5 fois plus de S que de G. Dans

celles du bouleau, il y en a 2,55 fois plus (Reis, 2006). Dans les lignines de la paille de blé, il y a 40-43 % d'unité G et 52-56 % d'unité S. Ces unités sont copolymérisées en un réseau tridimensionnel amorphe dont le degré de polymérisation n'est limité que par le volume disponible. Il existe des liaisons covalentes au sein du réseau mais aussi entre les réseaux de lignines (réticulation croisée) ainsi que des liaisons non covalentes de « complexage » inter-réseaux.

Les lignines, en s'incrustant dans le réseau glycoprotéique pariétal, apportent du soutien aux cellules des tissus et confèrent une bonne résistance à la plante, notamment à la compression. Les lignines de pin de Monterrey ont été isolées à partir d'une solution de dioxane et leur module d'Young a été déterminé par nanoindentation (Cousins, 1978). Un module d'Young variant de 2,8 à 4,8 GPa en fonction de l'humidité relative a été mesuré. Ceci est près de 30 fois plus faible que les valeurs obtenues pour les microfibrilles de cellulose (§ I.I.2.a). Les lignines analysées dans cette étude ont été conditionnées après séchage à des humidités relatives jusqu'à 97 %. Elles réabsorbent dans ces conditions très humides moins de 10 % de leur poids sec en eau. La présence des lignines, plus hydrophobes, est connue pour diminuer fortement la perméabilité des tissus et accentue leur caractère hydrophobe.

I.I.2.c. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides composés d'unités de glucose, xylose, mannose, etc…Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses possèdent des ramifications le long de leurs chaînes principales. Ces ramifications, qui diffèrent par les unités qui les composent, leur répartition le long de la chaîne et leur longueur, expliquent la grande diversité d'hémicelluloses existantes. Elles empêchent aussi les hémicelluloses de former des zones cristallines.

Les hémicelluloses sont liées aux microfibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes grâce à leurs abondants groupements hydroxyles. Elles peuvent aussi établir des liaisons covalentes avec la lignine de type ester ou éther. Ainsi, elles assurent le rôle de liant à l'interface entre ces deux biopolymères (Figure I-5).

Les hémicelluloses du pin de Monterrey (xylane, glucomannane et galactoglucomannane) ont été extraites au méthanol et délignifiées au chlorite de sodium (Cousins, 1978). La fraction contenant les xylanes, extraite à l'hydroxyde de potassium, et celle contenant les glucomannanes, extraite par une solution de soude et d'acide borique, ont été analysées par nanoindentation pour déterminer le module d'Young. Contrairement aux lignines (§ I.I.2.b), le module d'Young des hémicelluloses est fortement dépendant de leur humidité relative de stockage. En effet, les hémicelluloses séchées sont conditionnées à des humidités relatives jusqu'à 97 % et reprennent 25 % de leur poids sec en eau pour environ 75 % HR (contre moins de 10 % pour les lignines et pour la cellulose). A 97 % HR, les glucomannanes ont repris près de 50 % de leur poids en eau et les xylanes près de 80 %, l'équilibre de sorption n'étant pas atteint. Le module d'Young mesuré est de 8 GPa pour les deux fractions

lorsqu'elles ont repris 10 % de leur poids sec en eau. Il chute à 1 GPa pour les glucomannanes qui ont repris 50 % de leur poids sec en eau, et à 0,1 GPa pour les xylanes qui en ont repris 68 %. L'absorption d'eau par les hémicelluloses peut donc profondément modifier leurs propriétés. Ces valeurs de module sont du même ordre de grandeur que pour les lignines, et de 20 à 30 fois plus faibles que pour la cellulose.

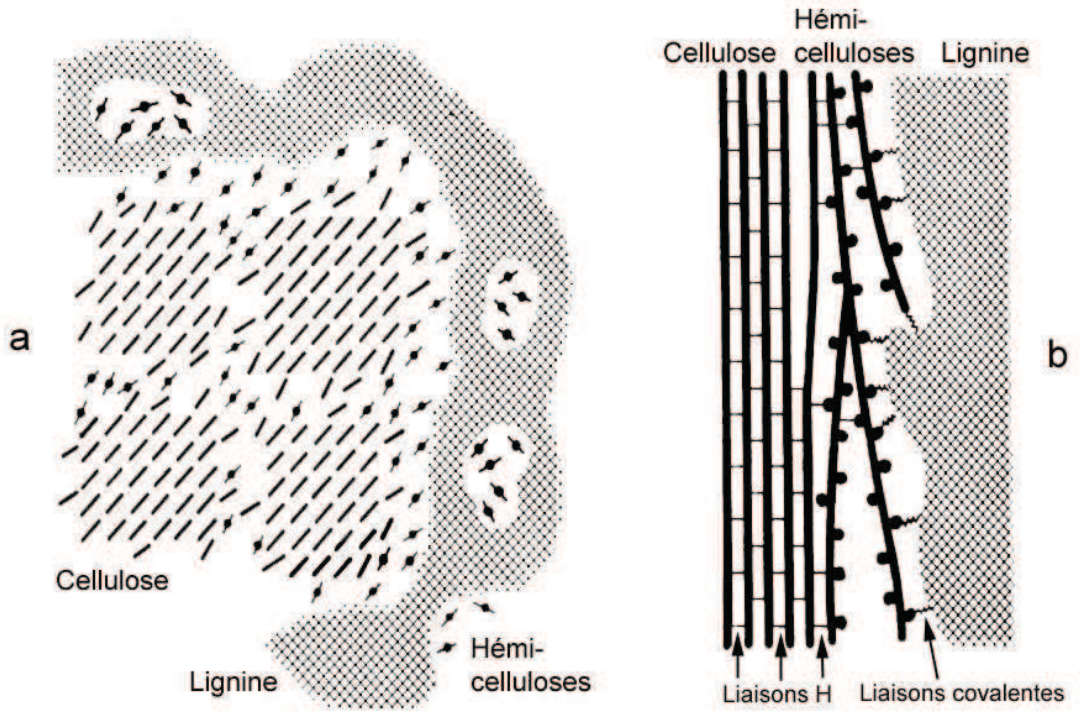


Figure I-5 – Représentation de l'action des hémicelluloses à l'interface cellulose/lignine en vue de haut (a) et en vue transversale (b)

I.I.2.d. Les substances pectiques

Les substances pectiques sont des polysaccharides constitués d'une chaîne principale formée d'un enchaînement linéaire d'unités d'acide α-D-galacturonique en (1-4), ce dernier étant interrompu par une alternance d'unités L-rhamnopyranose. Elles sont présentes en proportions variables dans la plupart des végétaux, assurant la liaison entre les cellules et contribuant à la cohésion des tissus végétaux. Elles se retrouvent dans la lamelle moyenne, maintenant les fibres en faisceaux, ainsi que dans la paroi primaire de la fibre.

L'acide polygalacturonique est insoluble dans l'eau. Les fonctions acides de ses groupements galacturoniques peuvent être estérifiées par du méthanol, ce qui rendra l'acide polygalacturonique soluble. Plus le degré de méthylestérification est grand, plus forte est la solubilité des substances pectiques dans l'eau. Cela leur confère aussi des propriétés gélifiantes.

I.I.2.e. L'organisation

De nature composite, associant des fibrilles de cellulose à une matrice polysaccharidique (hémicelluloses, substances pectiques) incrustée de lignines, les fibres sont organisées en couches successives dans lesquelles les proportions de ces principaux constituants varient. Les microfibrilles de cellulose sont orientées en hélice, suivant un angle nommé angle microfibrillaire (Figure I-6).

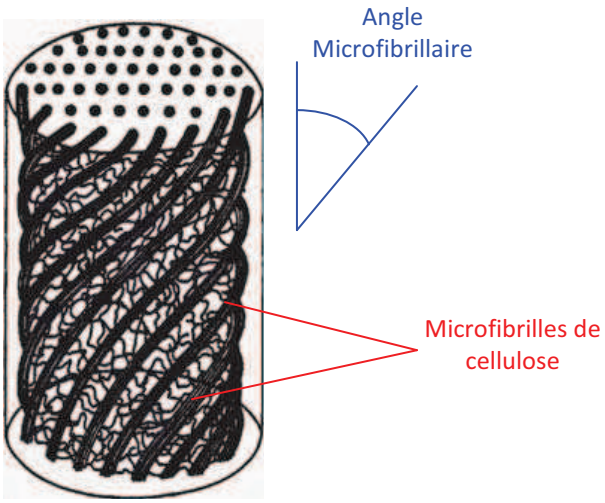


Figure I-6 – Schéma de principe de structure de la fibre végétale (Hearle, 1963)

Plus précisément, la fibre élémentaire est constituée de deux parois (primaire et secondaire), la paroi secondaire étant elle-même divisées en 3 sous-couches (Figure I-7). La sous-couche S2 est la plus épaisse et aussi celle qui conditionnera le comportement de l'ensemble de la fibre. Au centre, se trouve le lumen. La fibre élémentaire est unicellulaire et peut atteindre des longueurs de près de 60-70 mm (§ I.I.4.a). La lamelle moyenne vient relier les parois primaires des fibres élémentaires entre elle pour former les faisceaux de fibres.

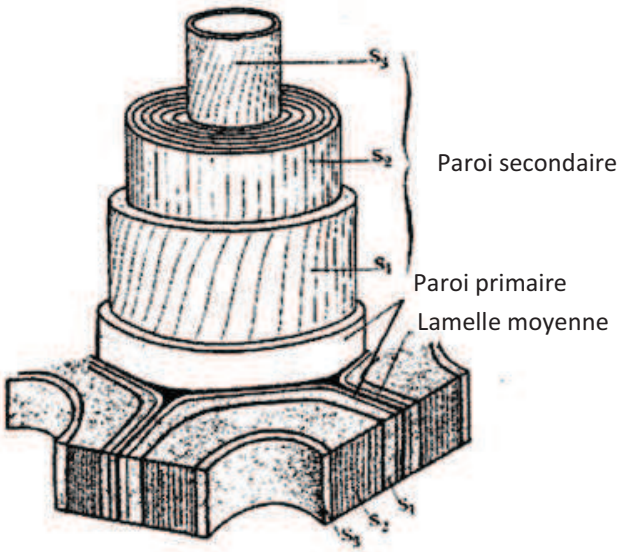


Figure I-7 – Organisation de la paroi végétale d'une fibre élémentaire dans un faisceau de fibres

La composition et l'organisation de chacune des parois sont différentes. Ainsi, la paroi primaire renferme un taux de cellulose d'environ 8 à 14%. Les microfibrilles y sont dispersées et la matrice possède une composition analogue à la pectine contenue dans la lamelle moyenne. La teneur en cellulose est nettement plus élevée dans la paroi secondaire. Dans les nappes successives qui la composent, les microfibrilles sont disposées parallèlement dans la structure hélicoïdale présentée en Figure I-6, en nappes superposées, l'angle microfibrillaire variant d'une nappe à l'autre.

I.I.3. Les sources de fibres végétales

Les fibres végétales proviennent de différentes plantes mais peuvent aussi être issues de différentes parties de ces plantes (Figure I-8), dans lesquelles sont présents les tissus sclérenchymes de soutien ou plus rarement les tissus de revêtements (péricarpe, tégument). Ainsi, les fibres de coton sont extraites des poils épidermiques du tégument des graines du cotonnier. Dans le cas des agaves, les fibres sont extraites des feuilles. Les fibres peuvent prendre leur source dans les fruits de la plante comme le coir issu de la coque de noix de coco. Mais, dans la plante, la principale source de fibres est la tige ou le tronc. On parlera aussi de « paille » dans ce dernier cas.

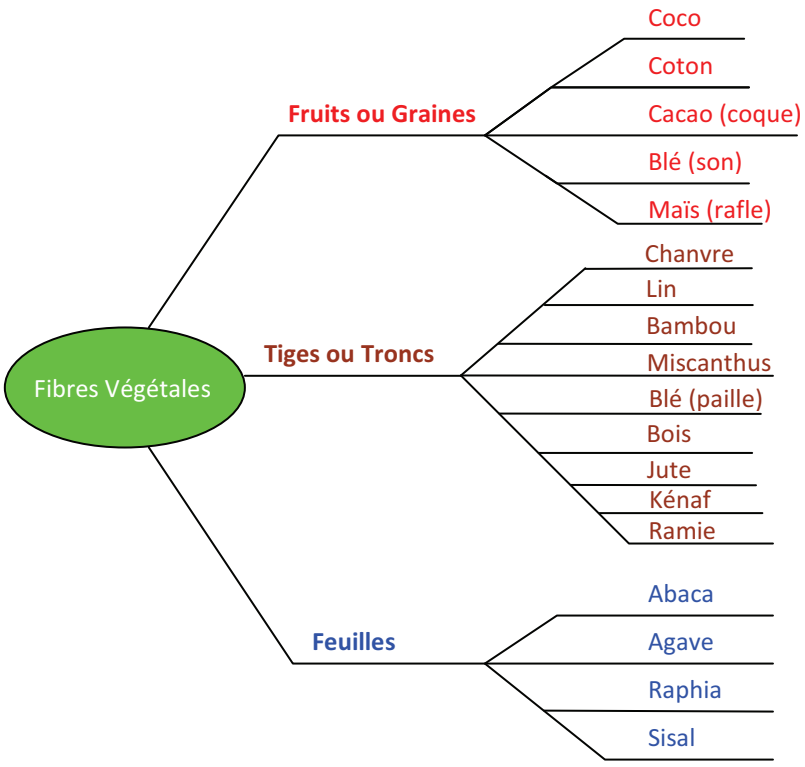


Figure I-8 – Exemples de fibres végétales classées selon la partie de la plante dont elles sont issues

I.I.3.a. Les fibres issues de la tige

La tige de la plante est composée de 3 à 4 zones concentriques suivant qu'il s'agit d'une plante monocotylédone ou dicotylédone. La Figure I-9 présente l'organisation de ces deux types de tige ainsi que la localisation des fibres. Pour les deux types, on retrouve à l'extérieur l'épiderme et le parenchyme cortical formant l'écorce. Dans le cas des dicotylédones, suivent le liber, constitué du phloème et de longs faisceaux de fibres, puis le xylème plus ancien et plus ligneux. Ils forment tous les deux le bois. S'ensuit la moelle, zone médullaire, et au centre, se trouve le lumen. Pour les monocotylédones, la moelle est réduite voire même absente.

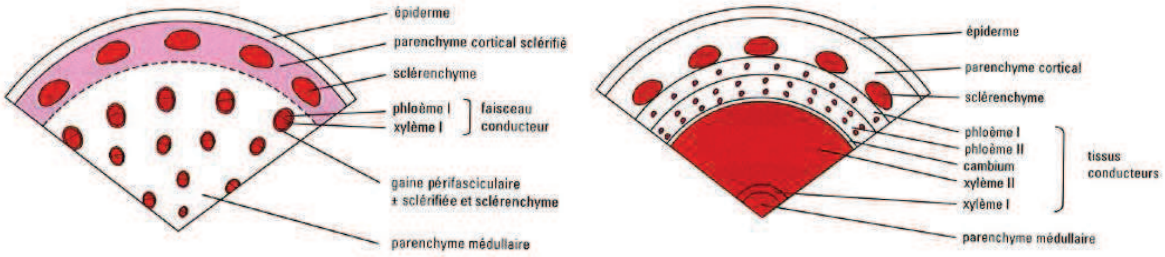


Figure I-9 – Coupe transversale d'une tige de monocotylédone (gauche) et de dicotylédone (droite) dont les tissus fibreux sont colorés en rouge (Reis, 2006)

La tige est la principale source de fibres végétales pour beaucoup de plantes et les exemples sont nombreux. Nous nous limiterons à la présentation de trois exemples : deux plantes très connues et cultivées pour leur richesse naturelle en fibres, le lin et le chanvre, et une plante en devenir en raison de ses avantages environnementaux, tant pour sa culture que pour son potentiel énergétique, le miscanthus.

I.I.3.a.i. Les fibres de lin (Reis, 2006 ; Meirheaeghe, 2011)

Le lin est une plante connue depuis plusieurs millénaires. L'utilisation de ses fibres pour la fabrication de toile remonte à 7500 ans avant notre ère. Le lin appartient à la famille des linacées. C'est une plante annuelle herbacée dont la tige mesure en moyenne 1 m de hauteur et de 1 à 3 mm de diamètre, en faisant une source de fibre importante. Cependant, l'espèce cultivée, *Linum usitatissimum* L., avait aussi été choisie pour la richesse en huile de ses graines. Sa culture est septentrionale et on la retrouve principalement dans des régions où les précipitations sont abondantes (Chine, Russie, Ukraine, Belgique, Pays-Bas…). On parlera de lin fibre lorsque la variété considérée est cultivée pour l'extraction de sa fibre libérienne pour des applications techniques et de lin oléagineux lorsqu'on souhaite en extraire l'huile contenue dans ses graines. Pour les deux types d'applications, le lin est généralement planté au printemps mais il existe des variétés d'hiver plantées en automne. En France, la culture du lin fibre se fait majoritairement dans le Nord et le Nord-Ouest. La culture du lin

oléagineux est plus étendue et se retrouve principalement au Centre ainsi qu'au Centre-Ouest de la France (Bretagne, Pays de la Loire, Poitou-Charentes).

Le lin est une plante dicotylédone. Sur la Figure I-10, la répartition des tissus fibreux peut être observée. Sont distinguées quatre couronnes différentes : l'écorce, le liber, le bois et, plus au centre, la moelle. Les faisceaux de fibres libériennes sont quasiment dépourvus de lignines. Au contraire, les lignines sont fortement présentes dans le xylème secondaire du bois. Ainsi, la composition des fibres libériennes est majoritairement cellulosique (environ 70 $\%_{MS}$) et hémicellulosiques (environ 20 $\%_{MS}$), la fraction restante étant répartie entre les lignines, les pectines, les cires et les cendres (Mohanty, 2000 ; Bismarck, 2002). Ces fibres sont longues et peuvent mesurer de 1 à 7 cm de longueur pour 20 à 30 µm de diamètre. L'ensemble du reste de la tige (paille ou anas) est composé d'environ 54 $\%_{MS}$ de cellulose, 24 $\%_{MS}$ de lignines et 13 $\%_{MS}$ d'hémicelluloses (Sain, 2002).

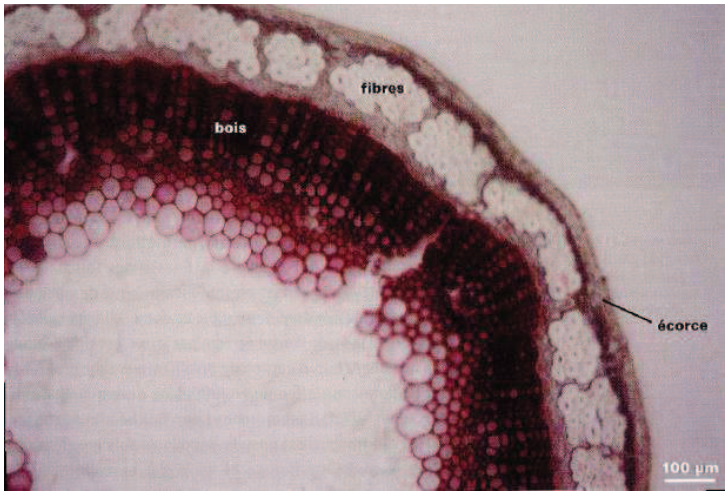


Figure I-10 – Coupe transversale d'une tige de lin : microscopie photonique, coloration des lignines (Reis, 2006)

La récolte du lin fibre débute vers mi-juillet et se déroule en 4 à 5 étapes :

- Tout d'abord, les tiges sont arrachées et sont remises au sol en alignement parallèle. L'**arrachage** s'effectue lorsque la partie inférieure de la tige est défoliée et que les capsules ont une couleur jaune-brun.
- Les tiges sont alors dégradées sous l'action enzymatique des microorganismes présents dans le sol. Appelée « **rouissage** », cette étape cible principalement l'attaque des pectines afin de faciliter la phase d'extraction des fibres techniques. Elle peut durer de 2 semaines à 3 mois. La durée du rouissage est critique car un rouissage trop prolongé entraînerait la dégradation de la cellulose des fibres.
- Régulièrement, les pailles sont retournées mécaniquement afin d'avoir un rouissage homogène.

- Les graines sont récoltées pour la production de semences au cours du rouissage ; c'est l'**écapsulage**.
- Une fois le rouissage terminé, la paille est pressée en balles rondes ou rectangulaires puis stockée hors champ à une humidité inférieure à 15%.

Après récolte, la paille de lin fibre subit différents traitements mécaniques afin d'extraire les fibres libériennes. La 1ère étape de transformation est le teillage, consistant à broyer énergiquement les tiges rouies pour en extraire les faisceaux de fibres brutes. On récolte alors des fibres de différentes tailles. Les fibres longues, ou filasse, peuvent subir une étape de peignage puis être filées pour une utilisation comme fibre textile. Les fibres courtes, ou étoupes peuvent aussi être filées après une première étape de cardage. Elles sont utilisées pour l'habillement, souvent en mélange avec d'autres fibres (laine, coton…), pour la fabrication de ficelles ou de papier. Elles peuvent être utilisées comme fibre de renfort dans les composites. Enfin, les anas sont également récoltés. Il s'agit de pailles qui seront le plus souvent transformées en panneaux de particules. Les poussières, obtenues après l'égrenage, sont aussi utilisées comme charges dans les matériaux ou comme fertilisants. Au final, on obtient 15-25 % de filasse, 10-15 % d'étoupes, 45-50 % d'anas et 10 % de poussières.

Le lin oléagineux est lui récolté sec et ne subit pas d'étape de rouissage. Historiquement, la paille de lin oléagineux n'était pas valorisée ou utilisée entière pour le paillage horticole. Cependant, la paille de lin oléagineux peut être défibrée et donner des fractions composées de 25 % d'étoupes et de 65 % d'anas.

I.I.3.a.ii. Les fibres de chanvre (Reis, 2006 ; Meirhaeghe, 2011)

Comme le lin, le chanvre fait partie des plantes à fibres les plus anciennement connues et les premiers témoignages de son utilisation datent de 4700 ans avant notre ère. Le chanvre appartient à la famille des cannabacées. On distingue deux variétés de l'espèce cultivée (*Cannabis sativa* L.) : le *Cannabis sativa* L. var. *vulgaris* (ou chanvre à fibres), cultivé dans les régions tempérées, et le *Cannabis sativa* L. var. *indica* (ou chanvre à drogue), cultivé dans les régions subtropicales pour sa résine. Les souches de chanvre à fibre, cultivées pour des applications industrielles, contiennent moins de 0,2 % de 9-tetrahydrocannabinol ou THC, ce qui est insuffisant pour avoir une activité psychotrope des sommités fleuries de la plante. C'est une plante annuelle et herbacée avec une croissance rapide. La tige peut atteindre 2 à 4 m de hauteur, et même parfois plus. La culture du chanvre à fibres se fait en Europe de l'Ouest et de l'Est ainsi qu'en Asie. En France, cette culture est située au nord du pays, dans une bande allant de la Bretagne à la Franche-Comté, principalement dans les régions de Troyes et du Mans, mais aussi en Aquitaine et en Midi-Pyrénées.

Le chanvre est semé au printemps, pour une récolte commençant en septembre. C'est une culture qui peut pousser dans toutes les conditions sauf les terres trop humides. C'est une plante étouffante avec une couverture efficace du sol. Résistante aux parasites, elle ne nécessite pas non plus de désherbage chimique. Du fait que sa culture enrichit le sol et est respectueuse de l'environnement, le chanvre est considéré comme une excellente tête de rotation, cultivé en alternance avec les céréales.

Les faisceaux de fibres de chanvre forment une couronne à la périphérie de la tige, entre l'écorce et les tissus conducteurs (Figure I-11). Les faisceaux comportent de 10 à 30 fibres. Contrairement au lin fibre (Figure I-10), la présence de lignines est plus importante dans le liber, notamment dans la lamelle moyenne qui relie les fibres unitaires. Les compositions des fibres libériennes du lin et du chanvre sont comparées plus en détail dans la partie § I.I.4.a. Après la récolte, le chanvre subit une étape de battage. Le rouissage n'est pas systématique pour la culture du chanvre à fibre. Un rouissage accéléré de nature chimique ou enzymatique peut être effectué en atelier. Cependant, en raison de la teneur en lignines plus importante du chanvre par rapport au lin, ce rouissage est plus difficile et hétérogène. On peut pratiquer un défibrage à sec sans rouissage. Différentes étapes successives (broyage, criblage, épuration, affinage, cardage) permettent de séparer les fibres de chanvre du reste de la tige. On extrait 29-32 % de fibres de chanvre, principalement utilisées dans l'industrie textile (cordages, tissus) mais aussi en papeterie et comme isolants thermiques dans le bâtiment, et 10-15 % de poudres (ou poussières), utilisées dans le domaine de l'énergie et pour la fertilisation. Les 55 % restant constituent la chènevotte. De forme granulaire, la chènevotte est principalement constituée de la moelle de la tige. Celle-ci est le plus souvent utilisée dans les litières en raison de ses bonnes propriétés absorbantes. Elle trouve également des applications dans le bâtiment (bétons allégés et autres briques de « chanvre ») et le paillage horticole.

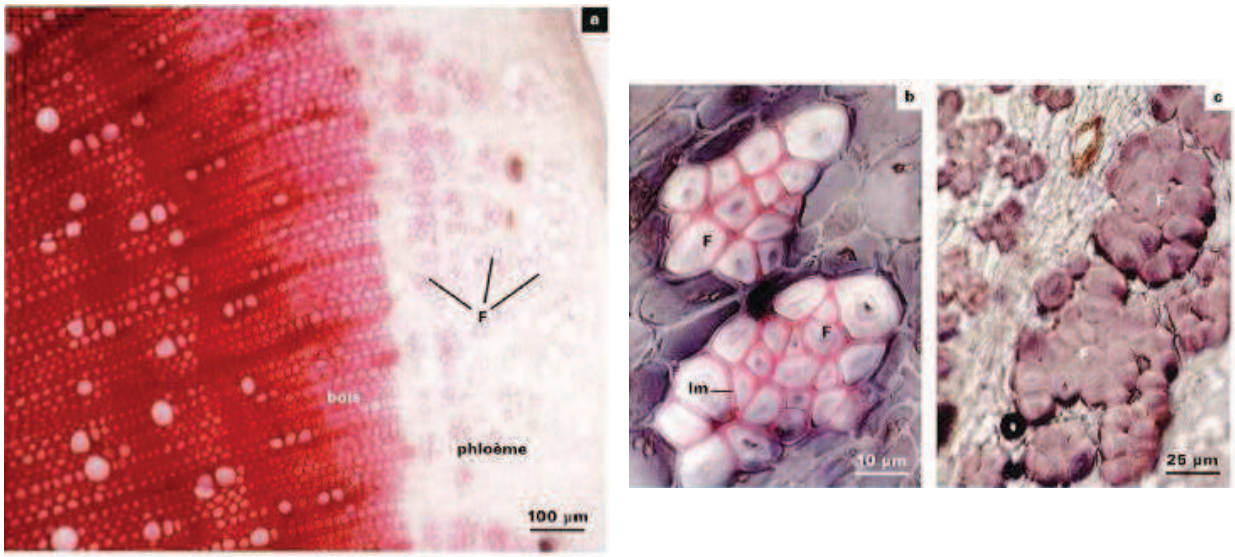


Figure I-11 – Coupes transversales de tiges de chanvre en microscopie photonique, avec coloration des lignines (a, b) ou avec coloration de la cellulose (c). F : fibres libériennes, lm : lamelle moyenne (Reis, 2006)

I.I.3.a.iii. Les fibres de miscanthus (DEFRA, 2001; Meirhaeghe, 2011)

Le miscanthus est une graminée vivace originaire d'Asie. Il appartient à la famille des poacées et l'espèce la plus cultivée est le *Miscanthus Giganteus*. Cette plante rhizomateuse et pérenne possède un métabolisme particulier lui permettant de capter efficacement le dioxyde de carbone et de le transformer en matière organique. Son mécanisme photosynthétique est dit « en C4 », en référence au nombre de carbone entrant dans les composés formés pendant la photosynthèse, et est plus efficace que les plantes « en C3 » (blé, pomme de terre…). Il en résulte une productivité importante de la culture du miscanthus. Celle-ci est peu contraignante car la plante a peu de besoins. De plus, elle s'adapte à tous types de sol même si des sols lourds, profonds, bien pourvus en eau et riches en humus sont à privilégier. Sa demande en fertilisant azoté est faible par comparaison au chanvre et au lin. Elle ne nécessite qu'une phase d'implantation, pour une production de plus de 10 ans. Les rhizomes sont plantés en mars-avril, c'est-à-dire une fois les fortes gelées terminées, car les rhizomes jeunes sont sensibles aux températures inférieures à -3,5 °C. Il faudra toutefois faire attention à la croissance d'adventices qui peuvent concurrencer son implantation les premières années.

Le début de la culture du miscanthus en Europe est récent et date des années 1930. Dans les années 1980, les premiers essais sur le potentiel de cette culture ont eu lieu au Danemark, en Allemagne, en Irlande et en Grande-Bretagne. Au début des années 1990, les essais ont été étendus au sud de l'Europe (Italie, Espagne, Grèce). En France, la culture du miscanthus représente environ 2000 hectares (contre 75000 ha pour le lin fibre et 8000 ha pour le chanvre) et se localise essentiellement dans les régions centrale, bourguignonne, bretonne, normande, picarde et francilienne.

Contrairement aux deux cultures précédentes, le miscanthus est de type monocotylédone. L'organisation des tissus de sa tige est donc bien différente du chanvre et du lin (Figure I-12). Les faisceaux de fibres sont de deux types, les fibres de la gaine de sclérenchyme et les faisceaux vasculaires plus ligneux. Les fibres sont plus courtes en longueur, inférieure au millimètre (Ververis, 2004). La composition chimique des tiges complètes de miscanthus a été comparée à celle du chanvre (Godin, 2010), montrant une teneur en hémicelluloses beaucoup plus élevée (26 $\%_{MS}$ au lieu de 6 $\%_{MS}$) et une teneur en cendres beaucoup plus faible (4 $\%_{MS}$ au lieu de 9 $\%_{MS}$), pour des teneurs en cellulose et en hémicelluloses équivalentes. Cependant, en comparaison aux fibres libériennes de chanvre, les pailles de miscanthus sont plus pauvres en cellulose (45-55 $\%_{MS}$ au lieu de 70-75 $\%_{MS}$) et plus riches en lignines (7-13 $\%_{MS}$ au lieu de 4-6 $\%_{MS}$) (Mohanty, 2000 ; Bismarck, 2002). La différence sur les hémicelluloses se retrouve amincie (18-20 $\%_{MS}$ dans les fibres libériennes de chanvre).

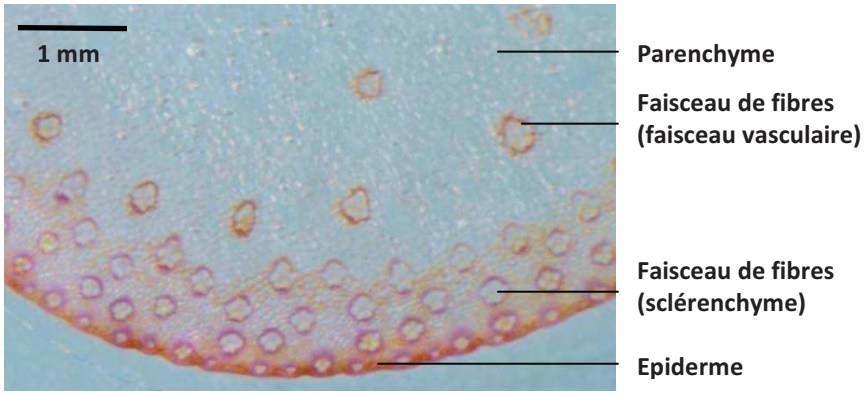


Figure I-12 – Coupe d'une tige de miscanthus (v. *sinensis*) avec coloration des lignines (Pude, 2005)

La paille de miscanthus peut être récoltée de deux façons : en vert ou en sec. La récolte en vert consiste à récolter le miscanthus à l'automne, avec un taux de matière sèche faible (40% environ) mais un fort rendement (25 à 35 tonnes de matière sèche par hectare). Quant à la récolte en sec, elle est pratiquée en hiver. Le miscanthus collecté présente alors un taux de matière sèche plus élevé (80 % environ) mais le rendement est moindre (seulement 10 à 15 tonnes de matière sèche par hectare). Toutefois, ce dernier mode est privilégié car il minimise les exportations d'éléments minéraux.

La paille de miscanthus peut être transformée par voie mécanique, chimique ou thermomécanique. La voie mécanique consiste principalement en un broyage de celle-ci en chips de l'ordre du centimètre, en particules de l'ordre du millimètre et en farine plus fine. Par la voie chimique, de la pulpe à usage papetier peut être obtenue. Enfin, la technique de l'explosion vapeur permet d'obtenir des fractions fibreuses par séparation en présence de vapeur d'eau, qui peuvent servir à la confection de panneaux fibreux sans liant (Velásquez, 2003). En raison de sa forte production de biomasse, le miscanthus est une culture en devenir avec un fort potentiel de développement, notamment pour des applications dans le domaine de l'énergie par combustion (Lewandowski, 2000) ou au travers de la production de biocarburants (bioéthanol) dits de second génération (Van Hulle, 2010). Le miscanthus intéresse aussi de plus en plus le domaine des plastiques. Son utilisation dans les biocomposites a pour l'instant été moins étudiées que le lin ou le chanvre, mais des travaux ont déjà été menés (Lundquist, 2003 ; Johnson, 2005 ; Bourmaud, 2008). Ces différents domaines d'applications sont en phase de développement industriel et les applications réelles du miscanthus sont encore faibles. Les cultures de miscanthus servent toutefois de base au BioMiscanthus® qui est un bioplastique commercialisé depuis 2009.

I.I.3.b. Les fibres issues du fruit ou de la graine de la plante

Parmi les fibres issues du fruit et de la graine les plus utilisées dans l'industrie textile, on retrouve le coton. Pour les fruits angiospermes, les fibres sont situées dans l'enveloppe de celui-ci (Figure I-13). Les fibres de coton sont en effet les poils épidermiques contenus dans la région interne

du fruit du cotonnier. Mis à part le coton et le kapok qui sont cultivés pour les fibres de leurs fruits, les fibres végétales contenues dans le fruit ou la graine ont peu d'usage technique. Elles sont souvent des coproduits ou des déchets de la filière principale de culture de la plante et sont donc peu raffinées.

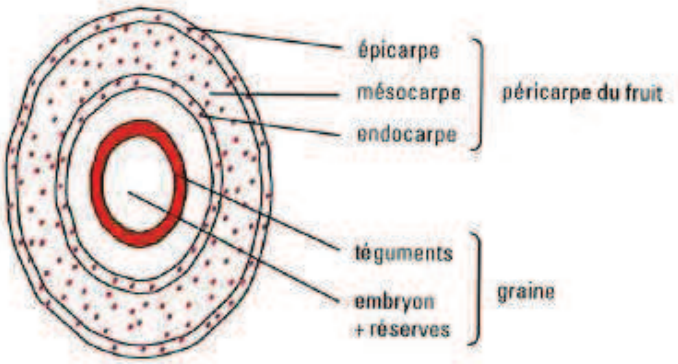


Figure I-13 – Coupe d'un fruit angiosperme et localisation des tissus fibreux en rouge (Reis, 2006)

Les fibres issues du grain ou du fruit trouvent souvent des applications dans l'alimentaire pour leur effet sur l'appareil digestif. On parlera alors de fibres alimentaires. Un autre exemple est celui des fibres issues de rafles. La rafle est le nom donné à l'axe commun à plusieurs fruits (rafle de la grappe de raisin) ou grains (rafle de l'épi de maïs). Le cas de deux fibres à destination alimentaire (son de blé et coque de fève de caco) et celui de la rafle de maïs, récupérée une fois que l'épi est dépourvu de ses grains, vont être traités en exemple.

I.I.3.b.i. Le son de blé (Feillet, 2000)

Le blé est une plante herbacée annuelle de la famille des graminées (genre *Triticum*). C'est une des trois cultures céréalières majeures dans le monde avec le riz et le maïs. La Chine est le plus gros producteur de blé au monde avec une production annuelle de 115 Mt (millions de tonnes) pour une production mondiale de 683 Mt. La France est le sixième pays producteur de blé avec une production annuelle de 38 Mt en 2009.

Il existe un très grand nombre de variétés de blé différentes (plus de 200 en France). Ces variétés peuvent être classées en trois grandes catégories :

- **Les blés tendres :** Majoritairement cultivés sous les latitudes tempérées dans les deux hémisphères, ils représentent 45 % de la production « toutes céréales » européenne et la plus grande partie de la production française. Les grains des blés tendres sont arrondis, avec des enveloppes épaisses et sans transparence. Ils se prêtent bien à la mouture (procédé de transformation des grains en farine et en son), permettant d'obtenir des farines de bonne qualité, notamment pour la panification, avec des teneurs en gluten de 8 à 10 %. Ces farines sont aussi utilisées en pâtisserie et en biscuiterie.

- **Les blés durs :** Ces blés sont cultivés dans les régions arides et semi-arides du globe. Leur production représentait 34 millions de tonnes en 2003. De part les exigences climatiques, ils ne représentent que 4 % de la production céréalière européenne. En France notamment, seulement quelques variétés sont récoltées en Provence. Les grains des blés durs sont allongés voire même pointus, et possèdent une enveloppe mince et légèrement translucide. De ces blés, il est obtenu moins de son et une farine plus riche en gluten (12 à 14 %), qui a plus vocation à servir à l'élaboration de graines de couscous et de pâtes alimentaires qu'à la panification.
- **Les blés mitadins :** Ces blés ont des caractéristiques situées entre les blés tendres et les blés durs. Ils sont cultivés dans le Midi de la France et dans les pays chauds (ceux de l'Afrique du Nord en particulier). Les grains des blés mitadins sont davantage plats que ceux des blés tendres mais moins longs que ceux des blés durs. Ils contiennent un gluten de très bonne qualité, justifiant leur utilisation comme blés de force (blés contenant une forte proportion de protéines), mélangés à des blés tendres, ce qui donne des farines de très bonne qualité pour la panification.

Le blé est généralement cultivé sur des sols profonds, riches en limons et en terres argileuses, de structure fine et stable, et qui maintiennent une bonne humidité même si les besoins en eau du blé ne sont pas excessifs. Un assolement, c'est-à-dire un système de rotation des cultures, est nécessaire. À titre d'exemples, la culture des pommes de terre ou celle des betteraves, qui enrichissent le sol en azote, seront notamment préconisées l'année précédant la culture du blé. Le blé est en général semé à l'automne. On parle alors de « blés d'hiver », résistant aux températures négatives. Il existe aussi des « blés de printemps », semés à cette saison et dont le cycle de développement est plus court. Dans les deux cas, la récolte se fait en fin d'été. Les grains sont moissonnés murs et secs pour permettre leur stockage.

Un grain de blé mesure environ 6 mm de long et 3 mm de large. Sa couleur varie de l'or pâle à l'ocre roux selon la variété cultivée. Sa forme peut varier selon la qualité de la terre, sa nutrition et l'apport en eau qu'a subi la plante pendant la culture. Une fine brosse de poils est attachée à son extrémité la plus arrondie (Figure I-14).

Le grain de blé comprend trois parties principales :

- l'enveloppe (14 à 16 % du poids du grain),
- l'amande farineuse (81 à 88 % du poids du grain),
- le germe (2,5 à 3 % du poids du grain).

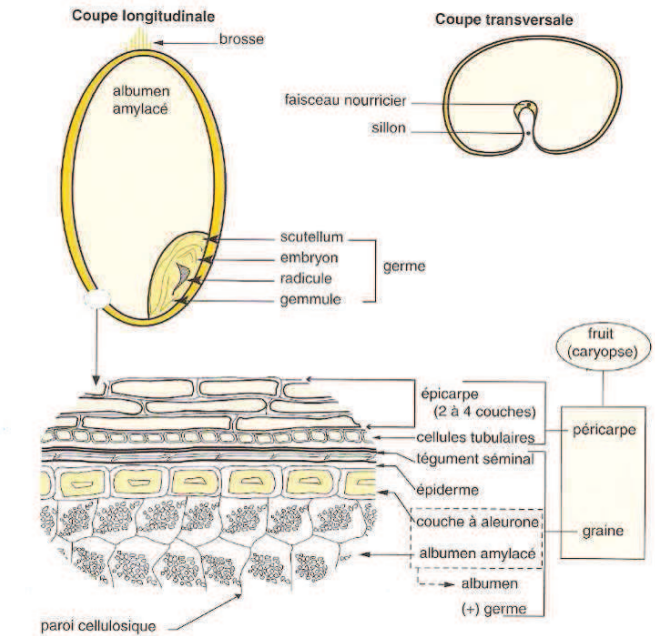


Figure I-14 – Coupe d'un grain de blé (Feillet, 2000)

L'enveloppe est formée de membranes très fines (assise protéique, bande hyaline, tégument séminal, endocarpe, mésocarpe, péricarpe, épicarpe). Le péricarpe, dur et résistant, protège la graine. L'assise protéique permet de faire adhérer très fortement les membranes de l'enveloppe sur l'amande. Le péricarpe et le tégument séminal sont essentiellement composés de cellulose et de matières minérales. L'assise protéique est riche en lipides, protéines, matières minérales et vitamines. Les enveloppes sont éliminées pendant la mouture et deviennent les sons. L'amande farineuse (ou albumen) est la partie du grain qui donne la farine.

Préalablement à la mouture, le blé est nettoyé par passage dans un épierreur et entre des brosses. Puis, il est conditionné pour être réhydraté de manière ménagée afin d'assouplir les enveloppes du grain. La mouture consiste en différentes étapes d'écrasement du grain :

- Le broyage au cours duquel les grains sont ouverts en effectuant plusieurs passages entre des cylindres cannelés tournant en sens inverse à des vitesses différentes. Les enveloppes assouplies se détachent alors des grains en formant des morceaux de sons tandis que l'amande se brise en particules grossières (semoules), vêtues ou non d'enveloppes, et en farine.
- Le claquage, qui consiste en plusieurs passages des semoules vêtues entre des cylindres lisses, sépare la farine des germes et des remoulages.
- Le convertissage des morceaux d'amandes ou semoules purifiées, qui est un nouveau broyage de celles-ci entre des cylindres lisses cette fois.

- Le tamisage, effectué après chacune des étapes précédentes, permet de séparer les fractions obtenues.

La farine de blé regroupe les farines de broyage, de convertissage et de claquage.

Le son de blé est hétérogène en taille, avec des morceaux plus ou moins gros d'enveloppes. Sa composition est principalement faite de parois cellulaires. Toutefois, des fragments de la partie la plus externe de l'albumen amylacé sont présents et des grains d'amidon restent accrochés aux différentes parties du son (l'amidon représente entre 10-20 % du son). Le son est constitué à plus de 50 % de polysaccharides pariétaux (moins de 20 % de cellulose et plus de 35 % d'hémicelluloses), le reste de la composition étant des lignines (5 % de la matière sèche), des protéines (16 % de la matière sèche) et des lipides (2 % de la matière sèche).

Sa teneur en hémicelluloses confère au son de blé ses propriétés de fibres alimentaires pour les animaux et l'homme. Il est peu fermenté dans le côlon et a une bonne capacité à retenir l'eau. Il contribue à réguler le transit intestinal. Le son est aussi connu pour avoir la capacité d'absorber le cholestérol de l'intestin avant son assimilation par l'organisme (Iris Santé-Nature). Du son, on peut extraire des cinnamates qui entrent dans la composition des écrans solaires et de l'acide phytique qui est utilisé comme agent d'imagerie en scintigraphie d'organes, comme agent de contraste en radiographie X, comme antidote pour l'empoisonnement au plomb et comme agent anti-corrosion dans les peintures et les graisses lubrifiantes. Des recherches sont en cours pour d'autres applications du son de blé, sa production étant importante mais sa valorisation encore faible. L'extraction de ses hémicelluloses par extrusion bi-vis et leur transformation en agro-matériaux a notamment été étudiée (Raynal 1996 ; Maréchal, 2001 ; Zeïtoun, 2011 ; Jacquemin, 2012).

I.I.3.b.ii. La coque de fève de cacao (Hardy, 1960 ; Wood, 2008)



Photo I-1 – Fèves de cacao et coques de fèves de cacao (de gauche à droite)

Le cacaoyer ou *Theobroma cacao* L. est un arbre de la famille des Sterculiacées qui pousse dans les régions forestières tropicales humides. C'est des graines (ou fèves) de son fruit (Photo I-1), également désigné sous le terme de cabosse, qu'est extrait le cacao, utilisé dans la confection du

chocolat. La production mondiale de fèves de cacao représentait plus de 4 millions de tonnes en 2009. Répartie sur une quinzaine de pays, celle-ci se fait majoritairement en Afrique et en Indonésie. Bien qu'importante encore aujourd'hui, la production de fèves de cacao dans les pays d'Amérique latine (Brésil, Equateur) est petit à petit délaissée. La France est parmi les plus gros importateurs de fèves de cacao derrière les Etats-Unis, les Pays-Bas et l'Allemagne. Les quantités importées tiennent compte des transactions d'achat et de revente des matières premières, ce qui explique que le total soit plus élevé que la quantité produite (Tableau I-1). La France est également le 4ème pays au monde en terme de quantités disponibles de denrées alimentaires dérivant des fèves de cacao.

Production de fève de cacao		Importation de fève de cacao		Disponibilité alimentaire	
Pays	**Quantité de fèves**	**Pays**	**Quantité de fèves**	**Pays**	**Quantité de nourriture**
Côte d'Ivoire	1 220 kt	Etats-Unis	1 100 kt	Etats-Unis	860 kt
Indonésie	810 kt	Pays-Bas	950 kt	Indonésie	330 kt
Ghana	660 kt	Allemagne	690 kt	Royaume-Uni	220 kt
Nigéria	370 kt	**France**	**510 kt**	**France**	**215 kt**
Cameroun	240 kt	Royaume-Uni	330 kt	Russie	210 kt
Brésil	220 kt	Malaisie	330 kt	Brésil	200 kt
Equateur	120 kt	Belgique	320 kt	Japon	170 kt
Togo	105 kt	Espagne	280 kt	Allemagne	160 kt
Autres pays	355 kt	Autres pays	2 890 kt	Autres pays	1 835 kt
Total	4 100 kt	Total	7 400 kt	Total	4 200 kt

Tableau I-1 – Principaux producteurs et importateurs de fèves de cacao et principaux détenteurs de denrées alimentaires dérivant des fèves en 2009 (Données FAOSTAT)

Le cacaoyer mesure entre 3 et 8 m de hauteur et n'aime pas le soleil. Sa production de fruit ne débute qu'à partir de sa 4ème à 5ème année. La récolte des fruits s'effectue deux fois dans l'année. La cabosse a une forme ovale ou oblongue et pèse environ 500 g. Elle contient de 20 à 60 fèves. La forme, la couleur et le nombre de fèves varie selon la variété (Criollo, Forastero, Trinitario). Il est en de même pour la forme et la dureté des fèves.

Dans la cabosse, les fèves de cacao sont couvertes du mucilage, une pulpe acide (pH de 3,14) principalement composée d'eau, de sucres (glucose, saccharose) et de pectines (Anvoh, 2009). Dans le type Criollo, les fèves sont larges, ovales et de couleur violette ou blanche. Elles mesurent 3-4 cm de long. Dans le type Trinitario, elles sont petites, plates, de couleur pourpre et mesurent 2-3 cm de long.

A l'image de la composition du grain de blé, la fève est constituée de trois parties :

- l'enveloppe fibreuse, fine et tannée.
- deux cotylédons tordus, représentant le gros de sa masse et contenant le beurre, des tannins, des substances alkaloïdes et différentes substances dont l'altération donne le goût et l'arôme du chocolat.
- le germe.

Après récolte, les fèves sont nettoyées et séchées afin de rendre la coque plus friable. Les fèves sont ensuite concassées pour séparer la coque et le germe qui sont aspirés à chaque étape de tamisage. Les coques sont principalement constituées de fibres brutes (~ 40%), de protéines (principalement des albumines) (~ 15%), de matières minérales (~ 10%), de pectines (~ 9%), et de graisses (~ 2-3%) (Serra Bonvehí, 1998 ; Mollea, 2007). Elles présentent une structure cellulosique très ferme qui, à la différence du son de blé, ne devient pas molle et gluante en présence d'eau. De fait, elles peuvent être utilisées comme fibres alimentaires, notamment pour la fabrication d'aliments préparés par extrusion (Kleinert, 1985). Les coques de fèves de cacao servent aussi d'engrais grâce à leur forte teneur en azote (protéines).

I.I.3.b.iii. La rafle de maïs (Qiabi, 1994 ; Peyrat, 2000)

Le maïs (*Zea mays* L.) est une plante annuelle de grande taille de la famille des graminées. C'est la culture céréalière la plus produite au monde et celle ayant le rendement moyen en grain le plus élevé (96 q/ha pour le maïs grain contre 64 q/ha pour le blé tendre, 56 q/ha pour l'orge et 44 q/ha pour le blé dur) (chiffres pour la France en 2007, source Agreste). Comme le miscanthus, le maïs possède un mécanisme photosynthétique « en C4 » qui s'accompagne par une production importante d'oxygène. Ainsi, un hectare de maïs produit deux fois plus d'oxygène en un an qu'un hectare de blé et quatre fois plus qu'un hectare de forêt (Morot-Gaudry, 1982). La culture du maïs nécessite des climats plus chauds et plus humides que les autres céréales. On distingue quatre grands types de culture du maïs :

- Le **maïs grain** est la culture principale. Il est destiné à l'alimentation animale et aux industries de transformation (amidonnerie, semoulerie). Dans le monde, la production du maïs grain représentait 840 Mt en 2010, essentiellement répartie entre les Etats-Unis (320 Mt), la Chine (180 Mt) et les pays d'Amérique du Sud (55 Mt au Brésil, 23 Mt au Mexique et 22 Mt en Argentine). La France est le 8ème producteur mondial et le 1er producteur européen de maïs avec 14 Mt (Source FAOSTAT). En 2011/2012, le maïs grain représentait 1,5 Mha de terre cultivée, principalement dans le Grand Sud-Ouest : 20 % des terres cultivées en Aquitaine, 11 % en Poitou-Charentes et 10 % en Midi-Pyrénées (Source AGRESTE).

- Le **maïs fourrage**, destiné à l'alimentation du bétail, représentait en 2011/2012 1,4 Mha de surface cultivée en France, soit presque autant que le maïs grain, répartie principalement en Bretagne (24 %), en Pays de La Loire (19 %) et en Basse-Normandie (13 %) (Source Agreste).
- Le **maïs semence** représente pour sa part 54 000 ha de terres cultivées, localisées principalement en Aquitaine (Source FNPSMS).
- Le **maïs doux** est une sous-espèce du maïs grain avec un gène ralentissant la transformation du sucre en amidon, destinée à l'alimentation humaine comme légume. Il représente la plus faible surface cultivée en France avec 24 000 ha situés à 85% en Aquitaine (Source AGPM).

Le maïs est semé entre avril et mai. Les grains se forment de la fin de l'été à début octobre. La période de récolte dépend de l'utilisation. En effet, le maïs doux est récolté après 3 mois de culture alors que la récolte du maïs grain commence en octobre, c'est-à-dire quand le grain est mature, et peut s'étendre jusqu'à novembre.

La partie aérienne de la plante est constituée par une tige surmontée du panicule (fleur mâle), des feuilles et un ou plusieurs épis (fleur femelle). L'épi est formé de la rafle, qui porte les grains, et de spathes qui l'enveloppent. La rafle de maïs est de nature essentiellement fibreuse et possède une organisation en 3 couches (Figure I-15), qui sont regroupées en 2 catégories, séparées par broyage et tamisage :

- La couche périphérique et la moelle, située au cœur de la rafle, forment la partie légère et tendre de la rafle que l'on appelle le « feeds ».
- La couche située entre ces deux couches est une ceinture ligneuse qui forme la partie dure de la rafle. Elle représente 60 % de se masse et est appelée « grits ».

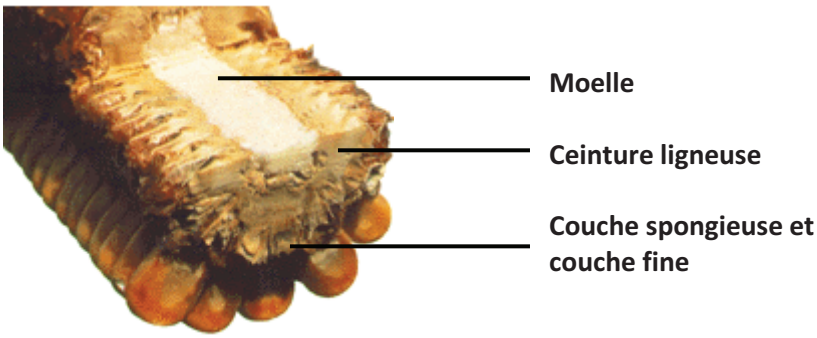


Figure I-15 – Organisation d'une rafle de maïs

Globalement, la rafle est constituée à environ 40-45 % en poids de cellulose, 35-40 % d'hémicelluloses et 6-7 % de lignines. C'est un co-produit important des filières de récolte en grain, après battage et égrenage. Il peut être utilisé comme combustible en tant qu'allume-feu (Rettemoy). La société Eurocob (France) collecte des rafles issues des cultures de maïs semence et sépare par broyage

le « feeds » du « grits ». Le feeds peut être utilisé comme absorbant industriel ou pour les litières. Les grits, sous différentes granulométries, peuvent être utilisés comme abrasifs industriels.

I.I.3.c. Les fibres issues des feuilles

Les feuilles constituent la dernière source de fibres végétales des plantes. Les fibres y sont alignées de manière parallèle dans les feuilles non charnues, ou dispersées et de forme hétérogène dans les feuilles charnues (Figure I-16). Elles sont aussi présentes dans la gaine foliaire de la feuille, partie de celle-ci embrassant la tige.

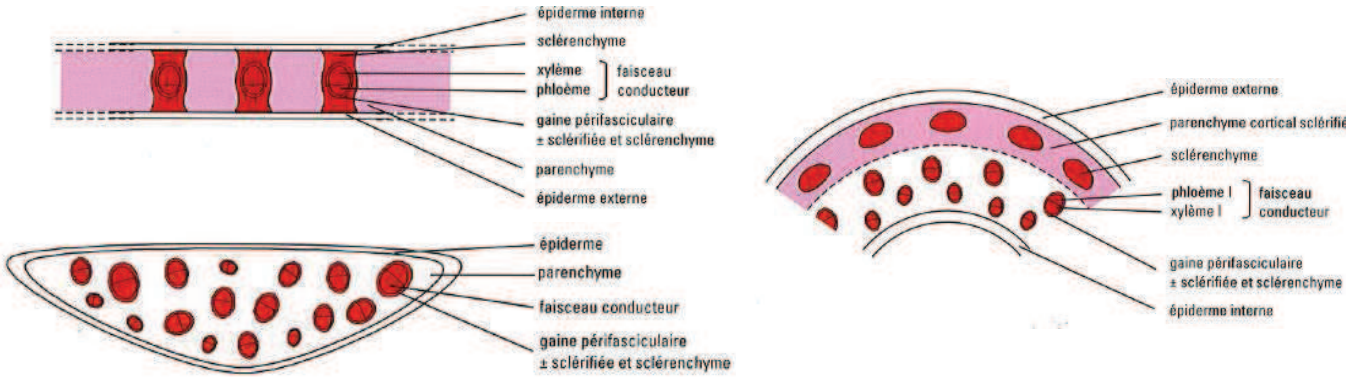


Figure I-16 – Coupe d'une feuille non charnue (en haut à gauche), d'une feuille charnue (en bas à gauche) et d'une gaine foliaire (à droite) et localisation des tissus fibreux (en rouge) (Reis, 2006)

La famille des agaves (sisal, yucca…) peut être citée en exemple. Il s'agit de plantes grasses possédant des feuilles charnues. Le sisal est cultivé dans les régions tropicales ou subtropicales arides (Mexique, Brésil, Kenya, Tanzanie, Madagascar) pour ses fibres. Les faisceaux de fibres sont extraits des feuilles séchées par écrasement et grattage. La fibre de sisal est notamment utilisée pour la fabrication de cordages, de ficelles ou de revêtements de sols (tapis, natte).

Un autre exemple est celui de l'abaca, une variété de bananier cultivée depuis longtemps aux Philippines pour ses fibres textiles. L'abaca ne possède pas de tige véritable mais un pseudo-tronc, formé par l'enroulement des gaines foliaires, qui peut mesurer de 7 à 8 m de hauteur. Les fibres sont extraites manuellement de ces gaines foliaires par raclage et lacération au couteau. Les fibres obtenues forment de grandes lanières pouvant mesurer jusqu'à 4,5 m de longueur. Elles sont utilisées en corderie ou pour la confection de filets, de chapeaux, de chaussures ou de papiers de grande résistance.

I.I.4. Les propriétés des fibres végétales

I.I.4.a. Les propriétés mécaniques : influence de l'origine de la fibre

Comme décrit précédemment, la structure de la fibre végétale peut être assimilée à un empilement de plis composites renforcés de microfibrilles de cellulose. Cette structure va influencer sa rigidité et sa résistance aux sollicitations mécaniques.

Lorsqu'une fibre végétale est sollicitée en traction, son comportement n'est pas parfaitement élastique linéaire comme peut l'être le comportement d'une fibre de verre (Figure I-17) (Baley, 2002 ; Charlet, 2009a). Cette différence observable sur la première partie de la sollicitation est due à deux facteurs :

- Les microfibrilles de cellulose peuvent se réorienter dans le sens de la sollicitation (Baley, 2002 ; Charlet, 2009a).
- Ces microfibrilles peuvent glisser les unes par rapport aux autres.

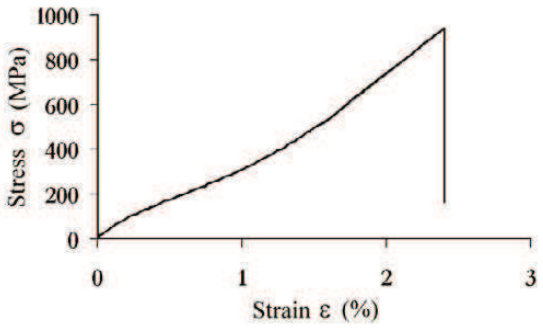


Figure I-17 – Exemple de courbe contrainte (stress) / élongation (strain) d'une fibre de lin (Charlet, 2009a)

La composition chimique et l'organisation des microfibrilles sont des facteurs reconnus pour leur influence sur la résistance des fibres végétales. Le Tableau I-2 et le Tableau I-3 rassemblent les compositions chimiques, les dimensions et les propriétés mécaniques qui ont été observées pour différentes fibres végétales. Ils révèlent une dépendance forte de leurs propriétés mécaniques avec leurs origines. Il est cependant difficile de mettre en corrélation l'ensemble des résultats, provenant d'études différentes sur des fractions fibreuses de natures différentes (fibres unitaires ou faisceaux de fibre, fibres libériennes, enveloppes du grain). Pour la plupart des fibres, sont considérées les fibres unitaires ou les faisceaux de fibres. Pour les fibres issues du fruit ou du grain, la séparation des fibres est difficile et l'ensemble de l'enveloppe est considéré. Il y a d'ailleurs peu d'informations sur les propriétés mécaniques de telles matières premières. C'est aussi le cas pour les propriétés mécaniques des ensembles de faisceaux ou des anas (partie non libérienne de la tige). Il y a pourtant des différences de structure et de composition importantes, déjà évoquées précédemment (§ I.I.3.a.i et § I.I.3.a.ii).

Type de fibre	Cellulose	Lignines	Hémicelluloses	Pectines	Cires / Lipides	Cendres	Taux d'humidité	Références
	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MT)	
Lin	61,1 – 73,8	2,0 – 2,9	13,7-20,0	1,8 - 2,3	1,5 - 1,7	1	7,9 - 10,0	Mohanty, 2000 ; Baley, 2002 ; Bismarck, 2002 ; Baley, 2013
Chanvre	70,2 - 78	3,7 – 5,7	18,6 – 20,6	0,9	0,8	2,1	6,2	Mohanty, 2000 ; Bismarck, 2002 ; Baley, 2013
Miscanthus	43,1 - 55,2	7,6 – 13,0	24,8 - 33,4	0,2 - 0,3	-	2 - 3	4 - 12	Ververis , 2004 ; Van Hulle 2010 ; Hodgson, 2011 ; Domon, 2013
Bambou	26 - 43	21 - 31	30		-		8,9	Faruk, 2012
Sisal	66 - 82	5 - 12	8,0 – 14,0	10,0	2,0		11,0	Mukherjee, 1984 ; Mohanty, 2000 ; Baley, 2013
Abaca	56 - 63	7 - 9	20 - 25	1	1,5 - 3		15	Faruk, 2012
Coton	82,7	-	5,7	-	0,6	-	8 - 25	Mohanty, 2000 ; Wambua, 2003
Maïs (rafle)	35,7 – 47,1	5,4 – 7,4	37,0 – 42,8	-	-	1,2 -2,4	6,0 – 14,7	Qiabi, 1994 ; Bhatti, 1995 ; Données Eurocob
Blé (son)*	9 - 20	3 - 10	19 - 40	-	2	4 - 8	-	Raynal, 1996 ; Bergmans, 1996 ; Bataillon, 1998 ; Reis, 2006
Cacao (coque)**	18,3 - 22,8	10,7 - 15,8	7,6 - 29,1	9 - 13	2 - 3	10 - 13	3,6 - 7,8	Serra Bonvehí, 1998 ; Mollea, 2007

* Le son de blé contient également des protéines et de l'amidon en quantités non négligeables.

** La coque de cacao contient également des protéines, des sucres et de l'amidon en quantités non négligeables.

Tableau I-2 – Composition chimique de diverses fibres végétales (fibre unitaires ou faisceaux en marron, ensemble de tissus fibreux en rouge)

Type de fibre	Angle microfibrillaire	Longueurs des fibres	Diamètre des fibres	Rapport L/D de la fibre unicellulaire	Densité	Contrainte à la rupture en traction	Module d'Young	Allongement à la rupture	Références
	(°)	(mm)	(µm)	(Ø)	(g/cm^3)	(MPa)	(GPa)	(%)	
Lin	10,0	4 - 77	5 - 600	1687	1,54	345 - 2000	27,6 - 103	1 - 5	Bledski, 1999 ; Mohanty, 2000 ; Baley, 2002 ; Baley, 2013
Chanvre	6,2	5- 55	7,5 – 500	960	1,07	270 -900	23,5 - 90	1 – 3,5	Bledski, 1999 ; Mohanty, 2000 ; Bourmaud, 2009a
Miscanthus	-	0,97	14,2	-	1,4	422 - 913	27,1 – 59,5	-	Lundquist, 2003 ; Lundquist, 2004 ; Ververis, 2004
Bambou	-	1,5 - 4	25 - 400	-	0,6 – 1,1	140 - 230	11 - 17	1,4 – 1,7	Rao, 2007 ; Tokoro, 2008 ; Faruk, 2012
Sisal	20 - 25	900	10 - 200	100	1,45	468 - 640	9,4 – 25,0	2,3 - 7	Mukherjee, 1984; Bledski, 1999 ; Mohanty, 2000 ; Bourmaud, 2009a ;
Abaca	-	-	-	-	1,5	400 - 980	6,2 - 20	1,1 - 10	Faruk, 2012
Coton	15,0 – 55,0**	10 - 60	10-45	-	1,5 - 1,6	287 - 800	5,5 – 12,6	7,0 – 8,0	Bledski, 1999 ; Mohanty, 2000 ; Reis, 2006
Maïs (rafle)	-	-	-		0,8 – 1,2	-	-	-	Bhatti, 1995 ; Données Eurocob
Blé (son)	-	-	-		1,1	1,6 – 3,2 (N.mm^{-1}) *	14,8 – 76,8 (N.mm^{-1}) *	8,7 – 19,6	Bhatti, 1995 ; Greffeuille, 2006
Verre E	-	-	-		2,5 - 2,55	2000 - 3500	70 - 73	2,5 - 10	Mohanty, 2000 ; Wambua, 2003
Aramide	-	-	-		1,4	3000 - 3150	63 - 67	3,3 – 3,7	Mohanty, 2000
Carbone	-	-	-		1,7	4000	230 - 240	1,4 – 1,8	Mohanty, 2000

* Les sollicitations en traction ont été réalisées en DMA sur des morceaux d'enveloppes de 8 mm de long et 2 mm de large.
** De la couche la plus intérieure à la couche extérieure de la fibre.

Tableau I-3 – Propriétés structurelles, dimensionnelles et mécaniques de différentes fibres végétales (fibres unitaires ou faisceaux en marron, ensemble de tissus fibreux en rouge) et synthétiques (en noir)

Parmi les études de la littérature, il a été postulé les conclusions suivantes quand à l'influence de la composition et de la morphologie des fibres sur ses propriétés mécanique :

- La phase cristalline cellulosique a une grande importance. En effet, la cellulose cristalline est 30 fois plus rigide que les autres composés pariétaux (Baley, 2002). Plus son taux est élevé dans la fibre, meilleures sont les propriétés mécaniques (Mohanty, 2000 ; Baley, 2002 ; Salmén, 2009). Comme il a été vu précédemment, le type de structure cristalline, le degré de cristallinité ou le degré de polymérisation influence les propriétés des microfibrilles de cellulose. Leur orientation dans les fibres a aussi un rôle. Ainsi, plus l'angle microfibrillaire est faible, plus grande est la rigidité de la fibre (Bledski, 1999 ; Mohanty, 2000 ; Salmén, 2009). Pour des fibres de lin, il a été constaté une réorientation de ces microfibrilles dans le sens de la sollicitation, ce qui augmente considérablement les estimations de modules d'Young de ces fibres (Baley, 2002). Les différences de rigidité entre le chanvre et le sisal peuvent aussi partiellement être attribuées à leur grande différence d'angle microfibrillaire (Bourmaud, 2009a). La courbe contrainte-déformation des fibres de sisal est plus linéaire que celles du chanvre ou du lin (Figure I-17). Les microfibrilles ont donc plus de difficultés à se réorienter quand l'angle est élevé.

- Les lignines influencent aussi la structure de la fibre. Leur orientation dans les parois ainsi que leur comportement viscoélastique, plus prononcé que pour les polysaccharides, influencent principalement les propriétés transverses de la fibre (Åkerholm, 2003).

- L'eau absorbée dans la fibre et répartie dans les phases amorphes hydrophiles de celle-ci (hémicelluloses et pectines) agit sur le comportement mécanique de la fibre. Des différences de relaxation de contrainte sont observées selon les cycles d'humidité auxquels est soumise la fibre (Salmén, 2009). C'est principalement l'allongement à la rupture qui est affecté par l'humidité (Hearle, 1963). Cela peut être la traduction d'un effet plastifiant de l'eau sur certains composés pariétaux de la fibre.

- Des travaux ont mis en relief une dépendance entre le module d'Young de la fibre et son diamètre (Baley, 2002 ; Bourmaud, 2009a). En effet, plus le diamètre est grand, plus la rigidité est faible. Cela peut cependant être lié à une mauvaise considération du lumen de la fibre unitaire dans le calcul du diamètre, ce dernier étant difficile à déterminer. Le diamètre varie aussi le long d'une même fibre. L'absorption d'eau peut également faire gonfler la fibre et ainsi modifier ses caractéristiques dimensionnelles (Salmén, 2009).

Si ces caractéristiques varient d'une plante à l'autre, ce peut être également le cas au sein d'une même espèce de plante, en fonction du génotype de la variété (Hodgson, 2011). Au sein d'une même variété, il y a aussi des différences, principalement dues à :

- la zone de prélèvement de la fibre,
- les conditions de croissance de la plante,
- la maturité de la plante.

Le lieu de culture et les saisons de récolte influencent les teneurs relatives en composés pariétaux. Ainsi, des différences de teneurs en composés pariétaux et en matières minérales ont été observées sur des cultures de miscanthus faites au Danemark, en Suède et au Royaume-Uni d'une part, et entre des récoltes faîtes à l'automne et au printemps d'autre part (Lewandowski, 2000 ; Hodgson, 2011). En fonction de leur position dans la tige (haut, milieu ou base de la tige), les fibres de lin ont également des compositions chimiques, des diamètres et des propriétés mécaniques différentes (Charlet, 2007 ; Charlet 2009b).

La méthode d'extraction de la fibre va aussi modifier ses propriétés. Le traitement mécanique peut créer des défauts au niveau de la fibre, par flambage de l'édifice fibrillaire (Figure I-19). Ceux-ci seront alors des points de rupture préférentiels au moment de la sollicitation mécanique (Bos, 2002 ; Baley, 2002).

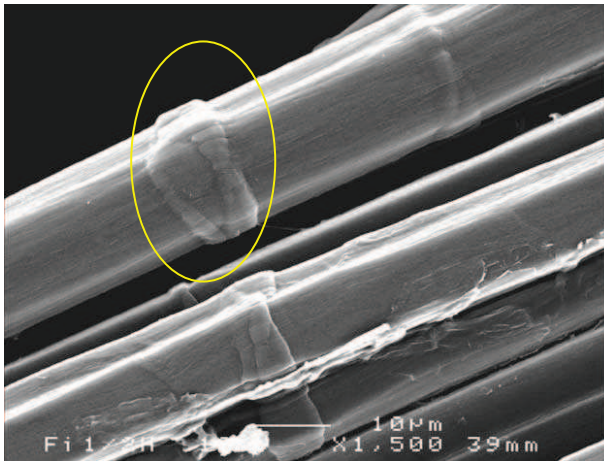


Figure I-18 – Exemple de défauts sur une fibre de lin (Baley, 2002)

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles sont généralement en-dessous de celles des fibres synthétiques : verre E, carbone ou aramide (Tableau I-3). Toutefois, si les propriétés mécaniques des fibres sont ramenées à leur densité et dans la mesure où les fibres végétales présentent une densité presque deux fois plus faible que celles de verre, elles ont en réalité des propriétés mécaniques spécifiques équivalentes voire même meilleures que les fibres de verre. Ce n'est pas le cas si elles sont comparées aux fibres de carbone ou d'aramide. Mais, dans ce cas, les fibres naturelles seront largement compétitives du point de vue du coût de la matière première.

La dureté des fibres est un autre paramètre mécanique important dans les procédés industriels. En effet, elle peut conduire à des phénomènes d'usure des machines par abrasion. Elle est nettement plus faible pour les fibres végétales que pour celles de verre. Les études de dureté par nanoindentation donnent des valeurs comprises entre 0,25 et 0,53 GPa pour les fibres végétales (Bourmaud, 2008 ; Bourmaud, 2010a) contre plus de 7 GPa pour les fibres de verre (Li, 1996).

I.I.4.b. Autres propriétés notables des fibres végétales

Parmi les autres propriétés des fibres végétales, peuvent être citées :

- Leur **hydrophilie**.

La présence de nombreux groupements hydroxyles dans les polysaccharides pariétaux favorise l'absorption d'eau. La composition des fibres, la morphologie de leur surface ainsi que le mode d'extraction des fibres influencent leur hydrophilicité (Bismarck, 2002). Ainsi, des fibres rouies puis séparées par explosion à la vapeur absorbent moins d'eau que des fibres brutes ou simplement rouies, ce qui peut être dû à une élimination des pectines (Mooney, 2001) ou à une présence plus importante de cires (cutines) à la surface (Morrison III, 2000).

- Leur **conductivité thermique**.

Des résultats ont établi un lien entre la porosité des fibres et leur capacité d'isolation (Kymäläinen, 2008). Les mats de fibres végétales ont des conductivités thermiques comparables à celles de laines de roche ou de verre, à densité de mat égale. Cette propriété est utilisée dans le bâtiment pour la confection de panneaux isolants à partir de fibres végétales

- Leur **stabilité thermique**.

La tendance des fibres végétales à se dégrader thermiquement est fortement impactée par leurs compositions chimiques. La dégradation, premièrement des hémicelluloses puis de la cellulose, peut commencer dès 180-200 °C. Ce facteur est important à prendre en compte pour la mise au point du procédé d'utilisation des fibres végétales. En effet, dans le cas des fibres de jute et de lin par exemple, une exposition à des températures supérieures à 170 °C entraînera une forte perte en ténacité des fibres et une baisse du degré de polymérisation de la cellulose (Gassan, 2001). Ces effets sont d'autant plus important que le temps d'exposition est long : pour une exposition de 120 minutes à 210 °C, la perte de ténacité est de près de 70 %.

- Leur **biodégradabilité**.

La biodégradation des fibres végétales, en présence d'eau et d'enzymes spécifiques se traduit par une hydrolyse des polysaccharides. Cette caractéristique qui est un avantage certain pour la fin de vie des matériaux les contenant, est aussi un inconvénient pour leur durabilité en usage : la fibre perdra ses propriétés, notamment mécaniques (Rowell, 1988).

- Leur sensibilité à la **dégradation photochimique par rayons ultraviolets**.

Ce sont les lignines, composés les plus stables thermiquement et biologiquement, qui sont les constituants les plus sensibles à cette dégradation, causant des variations de couleur. Une fois les lignines dégradées en surface, les fibres enrichies en carbohydrates et peu liées entre elles s'érodent facilement, exposant les lignines situées plus au centre de la fibre à de nouvelles dégradations photochimiques (Rowell, 1992).

I.I.5. Conclusion sur les fibres végétales

Il a donc été vu dans cette partie que la dénomination de fibres végétales regroupe un nombre important de cas : de la fibre libérienne unitaire aux ensembles de tissus d'enveloppe de grain. La morphologie, la composition et les propriétés des fibres techniques et de leurs faisceaux ont été largement étudiées et comparées aux fibres synthétiques. Ces fibres peuvent rivaliser avec les fibres de verre d'un point de vue des propriétés spécifiques, ou avec les fibres de carbone d'un point de vue du coût. L'utilisation de ces fibres d'origine renouvelable peut être écologiquement avantageuse dans différentes applications composites selon plusieurs critères (production des fibres, transport, fin de vie des matériaux), même si l'usage de pesticides lors de la culture des plantes a lui un impact négatif (Xu, 2008 ; Le Duigou, 2010a). Si les fibres techniques de lin et de chanvre, plantes dicotylédones, sont avantageuses d'un point de vue mécanique (taux de cellulose élevés et angle microfibrillaire faible), elles sont couteuses par rapport à d'autres matières végétales. Nous proposons dans ce projet de travailler sur une plante en devenir, le miscanthus, plante monocotylédone, dont les propriétés mécaniques sont comparables au lin et au chanvre. Les tissus fibreux issus des grains, des coques ou des rafles sont des coproduits, agricoles ou agro-alimentaires, peu valorisés et largement disponibles, que nous nous proposons aussi d'étudier dans des applications composites. Dans la partie suivante, la problématique du composite et celle des différents facteurs contrôlant ses propriétés seront évoquées.

I.II. Les composites chargés de fibres végétales

I.II.1. Généralités sur les composites et les biocomposites

Un matériau composite est un matériau constitué d'au moins deux phases distinctes. L'association des ces phases conduit à des matériaux aux propriétés notablement différentes de celles de ses constituants pris séparément. Il s'agit en général d'une phase de renfort constituée d'un matériau rigide, enrobé et dispersé dans une matrice, aux propriétés plus faibles. La nature de la matrice peut être diverse : polymère, ciment, métaux. La phase de renfort est généralement de nature fibreuse (fibre de verre, fibre de carbone) même si le terme de composite englobe également l'utilisation de charges ou de particules d'origine minérale telles que le talc ou les argiles (Figure I-19).

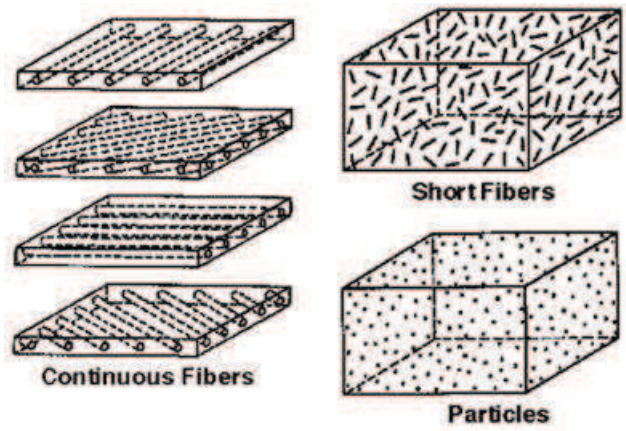


Figure I-19 – Représentation schématique de matériaux composites

Par convention, les biocomposites sont des matériaux composites dans lesquels le renfort est assuré par des fibres d'origine naturelle (fibres végétales, fibres animales, fibres issues de papier recyclé, coproduits agricoles…) et une matrice polymère qui est elle aussi issue de ressources renouvelables. Ce dernier cas est considéré comme un cas idéal car, en pratique, l'utilisation de matrices polymères thermoplastiques ou thermodurcissables issues de ressources fossiles est plus répandue en raison de leur plus grande disponibilité commerciale et de leur plus large gamme de propriétés. Ainsi, le terme « biocomposites » est parfois étendu aux composites chargés de fibres naturelles et dont la matrice est issue de ressource fossile (Faruk, 2012). On parlera alors de biocomposites « vrais » pour les composites chargés de fibres naturelles issues à 100 % de ressources renouvelables et biodégradables.

I.II.1.a. Points de théorie sur les propriétés mécaniques d'un composite

L'ajout de charge dans une matrice plastique va modifier les propriétés mécaniques du matériau. Un matériau composite est par définition hétérogène, à l'échelle de ses constituants. En effet, les propriétés sont différentes en divers points du matériau. La relation contrainte-déformation

d'un élément de matrice est naturellement différente de celle à l'intérieur d'une fibre. A l'échelle macroscopique, on utilise les contraintes et les déformations moyennes, en considérant le matériau comme homogène.

Un composite est habituellement anisotrope, ses propriétés étant donc différentes en fonction de la direction considérée. Ainsi, dans les modélisations, il sera considéré deux modules d'élasticité : le module longitudinal et le module transverse. Un composite sera isotrope s'il est chargé de particules sphériques uniformément réparties. La dispersion des charges influencera donc l'anisotropie du matériau.

La Figure I-19 montre les différentes structures de composites. Celle-ci influencera de façon importante les propriétés mécaniques du matériau.

Si l'on considère les composites à fibres continues unidirectionnelles, c'est-à-dire ceux pour lesquels les fibres ont une longueur supposée infinie et sont alignées dans le même plan, on aura un matériau fortement anisotrope. Lors d'un effort soumis dans la direction de la fibre, ce sont les propriétés de la fibre qui gouvernent celle du matériau. On aura donc des modules et des résistances élevées. Dans le sens transverse, les propriétés seront proches de celles de la matrice. L'estimation du module longitudinal E_L pourra se faire selon **une loi des mélanges** (Bourban, 2004) :

$$E_L = \phi_f E_f + \phi_m E_m \qquad \textbf{Équation I-1}$$

où E_f est le module d'élasticité de la fibre, E_m celui de la matrice, et ϕ_f et ϕ_m les fractions volumiques de la fibre et de la matrice, respectivement.

Pour le module transverse E_T, la loi des mélanges sera une approximation de faible précision. L'équation d'Halpin-Tsai donnée ci-après donne une meilleure estimation du module transverse (Halpin, 1976):

$$E_T = \frac{E_m\left(1+\xi\eta\phi_f\right)}{1-\eta\phi_f}, \text{ avec } \eta = \frac{E_f - E_m}{E_f + \xi E_m} \qquad \textbf{Équation I-2}$$

où ξ est un paramètre déterminé empiriquement et définissant l'efficacité du renforcement. Le plus souvent, la grandeur ξ est prise égale à 2 pour le calcul estimé du module transverse E_T.

Dans le cas de fibres courtes discontinues et orientées unidirectionnellement, il faudra tenir compte des champs de déformation et de contrainte aux extrémités des fibres. Si la loi d'Halpin-Tsai (Equation I-2) s'applique toujours dans ce cas pour le module transverse, ce n'est plus le cas pour l'Equation I-1 estimant le module longitudinal sur la base de la loi de mélange. Le modèle d'Halpin-Tsai peut alors s'appliquer à ce module :

$$E_L = \frac{E_m\left(1+\xi\eta\phi_f\right)}{1-\eta\phi_f} \qquad \textbf{Équation I-3}$$

où le facteur de performance ξ est dépendant de la longueur (l) et du diamètre (d) de la fibre selon la relation :

$$\xi = 2\frac{l}{d}$$ **Équation I-4**

Le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre est appelé **facteur de forme**.

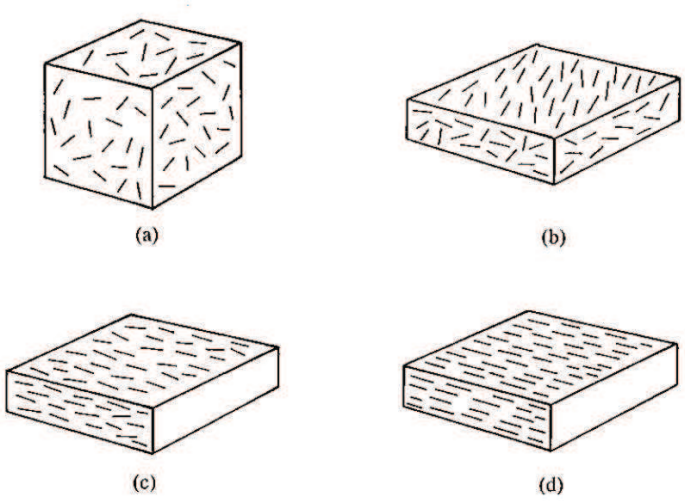


Figure I-20 – Différents types de composites à fibres courtes : (a) orientation 3D, (b) orientation 2D aléatoire dans le plan, (c) orientation 2D de faible alignement, (d) orientation 1D (Bourban, 2004)

Ces modèles sont appliqués à des cas d'alignements de fibres unidirectionnels. Il y a cependant différents modes possibles d'orientation des fibres courtes dans les composites (Figure I-20). Une orientation tridimensionnelle est le cas le plus commun (Figure I-21a). L'estimation des propriétés mécaniques devient alors plus compliquée. On considère une fonction de distribution d'orientation f(θ), où θ est l'angle d'orientation, pouvant être définie dans le cas bidirectionnel par :

$$f(\theta) = (\frac{1}{\pi})\frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2-2\lambda\cos(2\theta)},$$ **Équation I-5**

où λ est le paramètre d'orientation.

λ est nul pour une orientation aléatoire et varie entre 0 et 1 pour des alignements de fibres plus orientés. Le composite est alors assimilé à un empilement de strates composites unidirectionnelles selon la direction d'angle θ. Ces strates sont arrangées suivant la distribution de l'orientation des fibres. Dans le cas de fibres courtes aléatoirement orientées, l'équation de Tsai-Pagano apporte une approximation du module du composite (E_C) qui s'exprime alors en fonction des modules longitudinal (E_L) et transversal (E_T) calculés à partir des équations d'Halpin-Tsai :

$$E_c = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T$$ **Équation I-6**

Un autre paramètre entrera en jeu dans la résistance mécanique du matériau : l'interface fibre/matrice. Les forces reliant la matrice à la fibre doivent permettre de transférer la contrainte de la matrice, plus faible, à la fibre, plus résistante, pour observer un renforcement. L'interface et l'adhésion de la matrice à la fibre seront traitées plus en détail au § I.II.3. Au niveau des propriétés mécaniques, une adhésion faible se traduira par une résistance mécanique plus faible que celle de la matrice car c'est la résistance de l'interface qui sera observée. L'équation de Nicolais and Narkis (Equation I-6) prédit cette perte de contrainte dans le cas d'une adhésion faible entre la matrice et la charge d'un composite chargé de particules (Nicolais, 1971).

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - K\phi^{2/3}) \qquad \textbf{Équation I-7}$$

où σ_c est la contrainte maximale du composite, σ_m celle de la matrice, K un paramètre lié à l'affinité de la fibre pour la matrice et ϕ la fraction volumique de charge. Pour une affinité nulle entre la charge et la matrice, K est pris égal à 1,21.

Les propriétés mécaniques d'un composite dépendront donc des points suivants :

- La nature de la fibre ou de la charge (structure chimique et forme).
- La nature de la matrice.
- La qualité de l'interface fibre-matrice.
- La dispersion des fibres ou des charges.
- L'orientation des fibres à l'intérieur du matériau composite.

Le choix des matières premières et des additifs ainsi que le choix du procédé utilisé pour le mélange fibre-matrice mais aussi pour la mise en forme du composite seront primordiaux pour contrôler ces différents points et donc les propriétés du matériau ainsi obtenu.

I.II.1.b. Des exemples de biocomposites biodégradables

Depuis plus d'une dizaine d'années, les recherches sur les composites chargés de fibres végétales se sont faites plus nombreuses, notamment celles sur les biocomposites « vrais » entièrement biosourcés et biodégradables. De nombreuses fibres végétales ont été incorporées dans différents polymères biosourcés : le poly(acide lactique) (PLA), le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), l'amidon et la farine thermoplastifiée (TPS et TPF respectivement), les protéines de blé ou de soja thermoplastifiées... Quelques exemples de travaux réalisés sont présentés dans le Tableau I-4.

Matrice	Fibre	Procédé de mélange	Remarques	Références
PLA	Lin	Extrusion bi-vis	L'ajout de fibres de lin n'améliore pas la résistance en traction. Le module augmente avec les fibres mais diminue de nouveau à 40% d'incorporation. Le module de conservation en DMA est beaucoup plus élevé avec le composite, notamment après la transition vitreuse.	Oksman, 2003
	Paille de blé Fourrage de maïs Tige de soja	Extrusion bi-vis (mini-extrudeur)	L'ajout de ces charges diminue la résistance du matériau, en traction comme en flexion. La résistance aux chocs est diminuée et la valeur de HDT n'est pas modifiée.	Nyambo, 2010
	Bambou	Extrusion bi-vis	L'ajout de courts faisceaux de fibres (86 µm après procédé) diminue la résistance aux chocs du PLA et augmente sa cristallinité. L'utilisation de fibres plus longues (148 µm après procédé) l'améliore légèrement. Une nette amélioration de la résistance est obtenue avec des fibres longues (3 mm) mise en forme par pressage à chaud afin d'éviter une perte en longueur des fibres.	Tokoro, 2008
	Balle d'avoine Coque de cacao Marc de pomme	Mélange à chaud (190 °C et 60 rpm) sous azote	L'ajout de ces charges dans le PLA augmente le module d'Young mais diminue la résistance en traction. Seuls des taux de 5 à 10 % de coque de cacao renforcent le PLA. C'est aussi avec cette charge que la résistance aux chocs diminue le moins.	Lezak, 2008
	Fibres de papier recyclé	Extrusion bi-vis (mini-extrudeur)	L'ajout de fibres de papier recyclé diminue la résistance en traction et aux chocs du matériau mais augmente la valeur de HDT (de 64,5 à 73,1 °C)	Huda, 2005
	Chanvre	Extrusion mono-vis	L'ajout des fibres de chanvre dans le PLA augmente la résistance en traction du composite sans traitement effectué.	Bourmaud, 2009b
TPS ou TPF	Cellulose	Suspension et casting de films	L'ajout de fibres fait augmenter le module des films, en traction comme en flexion. Pour de faibles taux de fibres (3-5 %), l'allongement à la rupture augmente. L'absorption d'eau diminue avec l'ajout de fibres.	Dufresne, 2000 ; Mondragón, 2008
	Son de blé	Suspension et casting de films	L'ajout de son de blé renforce les propriétés mécaniques des films tout en maintenant une déformation à la rupture élevée. L'ajout de son de blé augmente les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films de TPS.	Famá, 2009
	Coton Lin Chanvre	Mélangeur puis extrusion mono-vis	L'ajout des fibres améliore le module et la contrainte en rupture des matériaux. En contrepartie, une perte d'allongement à la rupture est constatée. L'expansion thermique du matériau diminue en présence de fibres.	Terrié, 2010a
PHBV	Bambou Cellulose recyclée	Extrusion bi-vis (mini-extrudeur)	L'ajout des fibres dans le PHBV augmente de manière conséquente sa rigidité. La résistance en traction diminue. Pour la cellulose, cette résistance réaugmente avec le taux de fibre sans atteindre celle de la matrice. L'HDT est améliorée de 7 % avec le bambou et de 25 % avec la cellulose.	Bhardwaj, 2006 ; Singh, 2008
Gluten de blé plastifié	Chanvre	Mélange sec avant moulage par compression	L'ajout de fibre permet de renforcer et de rigidifier la matrice protéique qui perd de sa souplesse. Les propriétés du matériau dépendent fortement de la température de mise en forme en raison de la réticulation des protéines et d'un effet déplastifiant. Cette dépendance s'atténue avec le taux de fibres car l'adhésion fibre-matrice est favorisée à basse température.	Kunanopparat, 2008
Mater-Bi®	Miscanthus	Mélange sec avant moulage par injection	Plusieurs paramètres de formulation (taux de fibres) et d'injection (température, vitesse de vis) ont été testés et leur influence sur la résistance aux chocs du matériau a été étudiée. L'utilisation d'une température de 190 °C au lieu de 175 °C permet d'améliorer le plus cette résistance.	Johnson, 2005

Tableau I-4 – Exemples d'études sur les biocomposites et leurs observations

Ces études confirment que le type de fibre incorporée a une influence sur les propriétés du composite (Lezak, 2008 ; Nyambo, 2010). Du point de vue de la matrice, une étude récente a également permis d'incorporer par extrusion bi-vis de la farine de bois dans diverses matrices biodégradables à des taux de 30 et 50 % (Sykacek, 2010). Différents comportements ont été observés selon la matrice utilisée : PLA, Ecoflex® (PBAT), Bio-Flex® (PLA/copolyester), copolymère d'acétate et de proprionate de cellulose (APC), Bioplast® (PLA/amidon), Ecovio® (PLA/PBAT), Biograde® (base de cellulose).

- Pour toutes les matrices, les fibres augmentent la rigidité. Pour le PLA et le Biograde®, le module d'Young augmente d'environ 3500 MPa à 6000 et 8000 MPa avec respectivement 30 et 50 % de fibres. Pour le Bioplast, il augmente d'envrion 2000 MPa à 5000 et 6000 MPa. Cependant, les fibres de bois ne renforcent que certaines matrices : le APC (augmentation de la résistance en traction de 45 à 50-54 MPa) et celles contenant des copolyesters comme le PBAT. Dans le PLA, le Bioplast® ou le Biograde® qui ont initialement des résistances plus élevées, l'ajout de fibres a un effet négatif sur la résistance en traction du matériau. Les résistances en traction du PLA et du Biograde® diminuent d'environ 95 MPa à environ 85 MPa avec 50 % de fibres. Cela peut être lié à des différences d'affinité entre les fibres et la matrice au niveau de l'interface. A partir des exemples présentés précédemment, il peut être observé que l'affinité entre les polyesters aliphatiques biodégradables et les fibres végétales est faible. Au contraire, la structure de l'amidon étant proche de celle des polysaccharides pariétaux, les fibres renforcent efficacement les dérivés amylacés thermoplastifiés. Globalement, la présence de fibre diminue la résistance aux chocs des matériaux. Par exemple, l'ajout de paille de blé, de tiges de soja ou de fourrage de maïs diminue l'énergie à rupture du PLA d'environ 29 à 24 J/m². Quelques exemples montrent cependant une amélioration de cette propriété. En effet, la résistance au choc du PLA a été améliorée avec des fibres de bambou de 3 mm de long (Tokoro, 2010) ou celle du Mater-Bi® avec des fibres de miscanthus (Johnson, 2005).

- Les fibres augmentent l'hydrophilie de nombreuses matières (Lee, 2009, Sykacek, 2010). Dans certains cas comme celui de l'amidon, on peut observer une réduction de cette sensibilité à l'eau (Dufresne, 2000 ; Mondragón, 2008). En effet, lorsque les isothermes de sorption de l'amidon et la cellulose sont comparés, la cellulose absorbe moins d'eau que l'amidon notamment à des humidités relatives supérieures à 40 % (Ayadi, 2011). Les propriétés mécaniques des composites TPS/cellulose restent toutefois fortement dépendantes de l'humidité relative.

- L'effet des fibres sur la résistance thermique est double. Si l'on considère la température de fléchissement sous charge (HDT pour Heat deflection temperature) représentant la capacité du matériau à garder ses propriétés lorsqu'il est chauffé, les travaux présentés dans le Tableau I-4

montrent que l'ajout de fibres peut être bénéfique sur les valeurs de HDT. En effet, la température à laquelle le matériau ne résiste plus à la force à laquelle il est soumis peut être augmentée en présence de fibres (Huda, 2005 ; Bhardwaj, 2006 ; Singh, 2008). Cependant, cette augmentation n'est pas observée pour tous les types de fibres, puisque l'ajout de paille de blé, de tiges de soja ou de fourrage de maïs ne modifie pas la valeur de HDT du PLA (Nyambo, 2010). L'ajout de différentes fibres (coton, lin, chanvre) a limité le retrait thermique de profilés produits à partir de farine plastifiée (Terrié, 2010a). La présence de fibres a toutefois un effet négatif sur la résistance du matériau à la dégradation thermique lorsque la résistance des fibres est plus faible que celle de la matrice. En effet, la dégradation du composite démarrera à une température se situant entre le début de dégradation des constituants pris séparément (Huda, 2005 ; Lee, 2009).

La transformation en extrudeur bi-vis de matières végétales tels que le maïs plante entière (Peyrat, 2000 ; Rigal, 2001), le tourteau industriel de tournesol (Rouilly, 2002 ; Geneau, 2006 ; Rouilly, 2006a ; Geneau-Sbartaï, 2008), le tournesol plante entière (Evon, 2008 ; Evon 2010a ; Evon, 2012) et la pulpe de betterave (Rouilly, 2002 ; Rouilly, 2006b, Rouilly, 2006c, Rouilly, 2009) ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle. Ces matières contiennent de l'amidon, des protéines ou des pectines pouvant être thermoplastifiées, et qui joueront ainsi le rôle de matrice thermoplastique à l'intérieur du matériau composite. Contrairement aux exemples précédemment cités, les fibres présentes dans le composite ne sont pas incorporées à la matrice mais déjà présentes dans la matière première à traiter avant même sa transformation. En effet, ces matières contiennent initialement des taux de fibres allant de 38-46 % de matière sèche pour le maïs plante entière, le tourteau de tournesol et le tournesol plante entière à 53 % pour la pulpe de betterave. À l'issue du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis, il est possible d'obtenir des matériaux moulés par injection, par thermopressage ou par thermomoulage à partir de ces matières premières agricoles ou de ces coproduits de filières agro-alimentaires. Le procédé d'extrusion bi-vis permet aussi de fractionner la matière en amont de la mise en forme. Ainsi, les lipides du tournesol plante entière peuvent être extraits à l'eau lors de cette étape (Evon, 2010 ; Evon, 2012). Toutefois, l'inconvénient majeur de ces techniques est que l'on ne contrôle pas le taux de fibres présent dans le matériau, ce qui limite la gamme des propriétés accessibles à l'issue du moulage. Une quantité trop importante de fibres peut également gêner l'écoulement du mélange (§ I.II.4.a) et se traduire par des difficultés à l'injection (remplissage de moule, seuil d'injection). Et il est nécessaire de contrôler la quantité de fibres ajoutée afin de conserver une bonne injectabilité des mélanges.

Commercialement, certains biocomposites dits « vrais » sont déjà disponibles sur le marché. Les mélanges PLA/fibres sont les mélanges les plus courants vendus par les compoundeurs (Tableau I-5). Si certaines entreprises comme Tecnaro Gmbh (Allemagne) se spécialisent dans la production de composites 100 % biosourcés (mais pas forcément biodégradables), la plupart des fournisseurs

proposent des composites chargés de fibres végétales à partir de polymères issus de ressources fossiles. En effet, ce sont aujourd'hui ces produits qui sont les plus demandés, notamment pour le marché de l'automobile et pour celui des composites bois plastiques (WPC pour *Wood Plastic Composites*), actuellement en plein développement. Les composites chargés de fibres végétales représentaient en 2010 une production d'environ 315 000 tonnes en Europe pour un marché global des composites de 2,4 millions de tonnes. Le marché de l'automobile est un marché de choix permettant de substituer les plastiques et autres composites, classiquement utilisés dans le domaine, par des composites chargés de fibres naturelles. Le marché des WPCs est quant à lui un nouveau marché propre aux composites chargés de fibres naturelles et qui s'est considérablement développé ces dernières années sur deux segments principaux : le decking (planchers de terrasses, profilés extérieurs...) et le siding (éléments de bardage, bordures de piscines...). Ces dernières applications nécessitent une durabilité du matériau et une bonne résistance à l'eau difficilement atteignables avec des biocomposites entièrement biosourcés et biodégradables. Le développement de polyoléfines synthétisées à partir de monomères biosourcés, le BioPE tout particulièrement, offre cependant à ce marché la possibilité de tendre vers des matériaux issus à 100 % de ressources renouvelables, à l'image des mélanges polyoléfines biosourcées/fibres distribués par Tecnaro Gmbh. Les biocomposites biodégradables sont aussi une voie de développement prometteuse dans le domaine des bioplastiques (emballages, biens de consommation…) pour des objets à usage unique et ne pouvant être recyclés.

Entreprise	Effectif	Pays	Produits	Chiffre d'affaire
AFT Plasturgie	15	France	PP/Chanvre, PE-PVC/Bois	2 M€
AD Majoris	30	France	PP/FV-Bois	13 M€ *
FuturaMat	10	France	Polyester/FV-Bois Polyoléfines/FV-Bois	0,5 M€
Vanoplast	-	France	PP-PE-PVC/Bois	13 M€ *
European Green Compound	-	France	Matrices diverses/Olive-Bois	-
Jackdaw	40	France-UK	PP/Bois	11 M€ *
Tecnaro	10	Allemagne	Lignine/FV, Biopol./FV PLA/FV Polyoléfines biosourcées/FV	-
Fibergran	-	Allemagne	PP-FV	-
FKuR		Allemagne	PP/Bois PLA/Bois	-
Beologic	<20	Belgique	Matrices diverses/FV-Bois	-

* Chiffre d'affaire global de l'entreprise dont les biocomposites n'est pas l'activité principale

Tableau I-5 – Exemples de fournisseurs européens de compounds chargés de fibres végétales

I.II.2. Les matrices biosourcées et biodégradables

La matrice utilisée pour la production de biocomposites est un point clé puisqu'elle va définir les propriétés de base du matériau. Sa processabilité (viscosité, température de mise en œuvre), ses propriétés mécaniques et thermiques, sa sensibilité aux agents extérieurs (micro-organismes, humidité…) sont autant de facteurs qui influenceront la mise en œuvre et les propriétés du biocomposite obtenu.

Dans le marché des plastiques, la volonté de tendre vers des matériaux issus à 100 % de ressources renouvelables a vu se développer les travaux de recherche et la commercialisation de bioplastiques issus du végétal tels que les polyesters biosourcés (PLA, PHAs), les amidons thermoplastifiés (TPS) ou les polyoléfines synthétisées à partir de monomères biosourcés (BioPE…), aujourd'hui en émergence. Le choix de la production de composites biodégradables impose que la matrice ait cette même propriété et laisse la possibilité d'utiliser différentes matrices biosourcées ou certaines issues de la pétrochimie (PCL, PBS…). Le choix d'une matrice à la fois biosourcée et biodégradable nous limite actuellement aux polyesters biodégradables issues de ressources renouvelables et aux amidons thermoplastiques ainsi que leurs mélanges (Figure I-21).

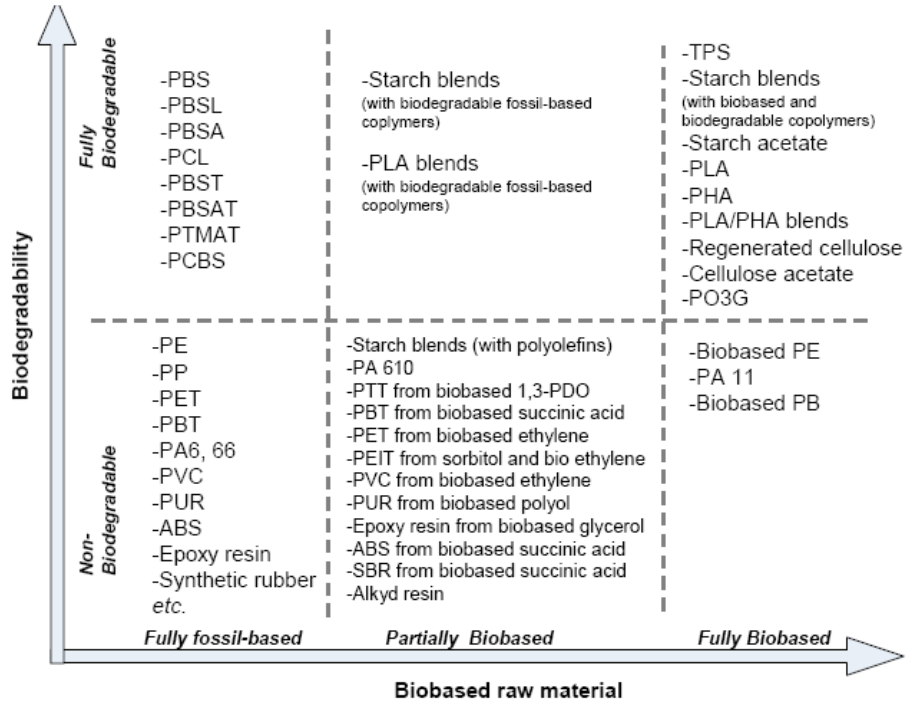
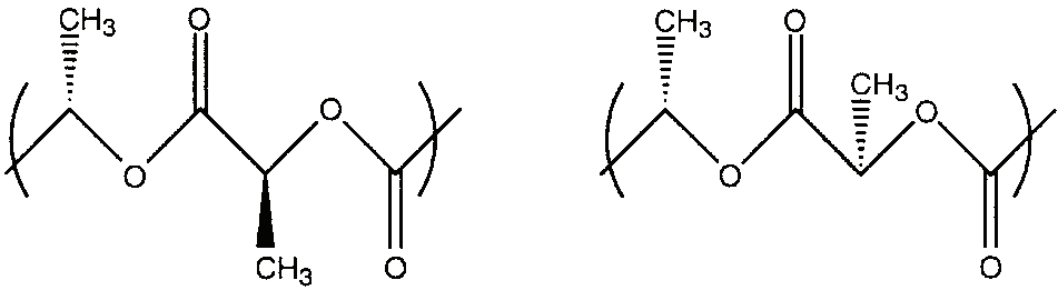


Figure I-21 – Classement des polymères et de leurs mélanges en fonction de leurs caractères biosourcés et biodégradables (Shen, 2009)

I.II.2.a. Le Poly(acide lactique) (PLA)

Le poly(acide lactique) (PLA pour *Poly(lactic acid)*) est un polyester aliphatique linéaire biodégradable et issu de ressources renouvelables, obtenu par polymérisation de l'acide lactique. Le carbone de l'acide lactique portant le groupement hydroxyle étant asymétrique, l'acide lactique se présente sous la forme de deux énantiomères (L ou D). Le PLA peut donc avoir deux structures chimiques différentes selon que l'enchaînement des monomères est isotactique (L-PLA) ou syndiotactique (D,L-PLA) (Figure I-22). Le L-PLA obtenu par la polymérisation d'un seul isomère possède la capacité de cristalliser tandis que le D,L-PLA obtenu à partir d'un mélange des deux isomères est amorphe.



D,L-PLA : enchaînement syndiotactique *L-PLA : enchaînement isotactique*

Figure I-22 – Formules semi-développées du PLA selon l'enchaînement des isomères

Il existe deux voies de fabrication de ce polymère (Lunt, 1998). L'acide lactique est obtenu par l'hydrolyse de l'amidon (maïs, blé…), du saccharose (betterave sucrière, canne à sucre) et de mélasses de sucres en glucose qui se transforme par fermentation en acide lactique (Cargill Dow LLC (USA)). Cet acide lactique peut être polymérisé par deux voies bien distinctes (Figure I-23) :

- La condensation directe de l'acide lactique qui conduit en général à des PLA de faible poids moléculaire, qui sont couplés chimiquement par la suite pour obtenir des poids moléculaires plus élevés. Un procédé de condensation directe de l'acide lactique en PLA de fortes masses (>300000 g/mol) a cependant été breveté par Mitsui Chemicals (Ohta, 1994). Cette technique, utilisant d'un solvant azéotropique anhydride en grande quantité, est réalisée sous vide et à haute température ce qui permet une élimination continue de l'eau résultant de la condensation. La présence de résidus de catalyseurs est un autre défaut de cette technique (Garlotta, 2001)
- La seconde technique a été développée par la société Cargill et présente l'avantage de ne pas utiliser de solvant. Des prépolymères de faibles masses, formés à partir de l'acide lactique, sont dans un premier temps dépolymérisés en lactides, dimères cycliques de l'acide lactique. S'ensuit dans un second temps la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des lactides purifiées, en présence d'un catalyseur métallique (Garlotta, 2001). Cette technique produit des polymères avec des poids moléculaires contrôlés.

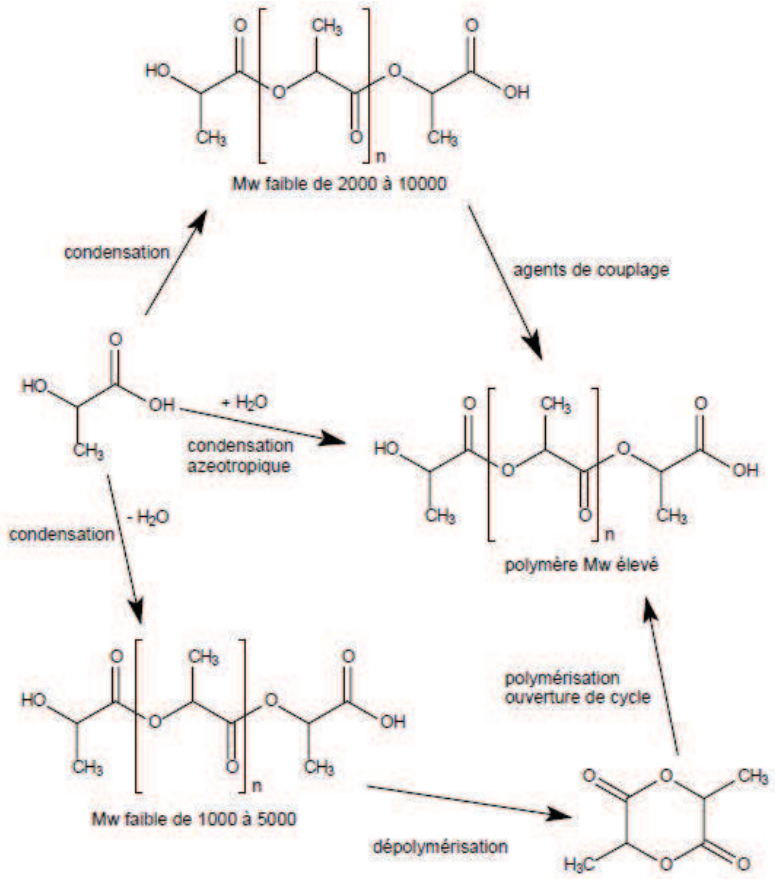


Figure I-23 – Voies de synthèse du poly(acide lactique) (Lunt, 1998)

Le PLA possède un comportement thermoplastique similaire à celui des polymères traditionnels, lui permettant d'être mis en forme par les mêmes techniques que ces polymères. Il présente de bonnes propriétés mécaniques (le PLA est assez rigide), comparables à celles du polystyrène (PS) ou du polypropylène (PP) (module d'Young de 3,5 GPa, contrainte maximale de 50 MPa) et se déforme très peu (allongement à la rupture de 4 %). Ce comportement fragile ainsi que sa faible résistance à l'impact peuvent être limitants. Pour élargir ses propriétés, l'utilisation d'adjuvants tels que les plastifiants peut être envisagée.

Un plastifiant est une molécule en général de faible masse moléculaire qui va venir s'intercaler entre les chaînes polymères, réduire les liaisons inter et intra-moléculaires, et ainsi augmenter le volume libre entre ces chaînes (Figure I-24). Leur ajout fait diminuer la viscosité en favorisant le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres. Dans le même temps, la cristallinité du matériau baisse et sa souplesse augmente. Cependant, dans le cas du PLA qui cristallise difficilement, l'ajout de plastifiant augmente la mobilité des chaînes polymères et facilite leur réarrangement en cristallites ; il en résulte en un taux de cristallinité du matériau plus élevé (Martin, 2001). Les principaux plastifiants du PLA sont les oligomères d'acide lactique, le polyoxyde d'éthylène, le polyéthylène glycol (PEG), la triacétine (triacétate de glycérol), les esters de citrate ou les esters d'acide gras (Labrecque, 1997 ; Jacobsen, 1999 ; Martin, 2001 ; Baiardo, 2003 ; Wong, 2003 ; Pilin,

2006 ; Li, 2007). Par exemple l'introduction de 20 % de plastifiant permet d'augmenter l'allongement à la rupture de quelques pourcents pour le PLA pur à plus de 300 % pour le PLA plastifié (Labrecque, 1997).

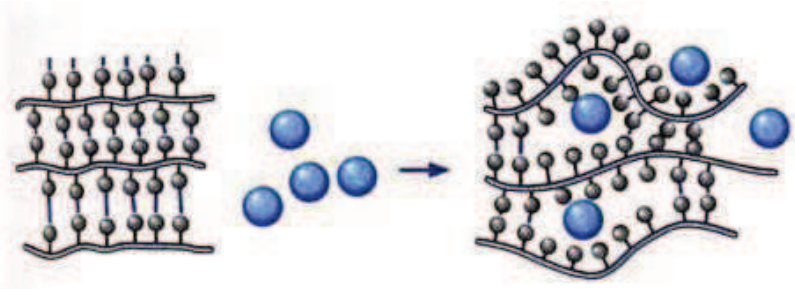


Figure I-24 – Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

Le PLA possède une température de transition vitreuse voisine de 55 °C et une température de fusion située dans une gamme comprise entre 155 et 175 °C. Il est instable thermiquement et peut rapidement voir son poids moléculaire diminuer de façon significative après avoir dépassé sa température de fusion. Cette dégradation a déjà été observée en extrusion à une température de 210 °C (Taubner, 2001). Elle est d'autant plus importante que le temps de séjour dans l'extrudeur est long, surtout aux plus hautes températures (240 °C), et dépend également de la teneur en eau du polymère. En effet, la combinaison de l'eau et de la température conduit à une hydrolyse des liaisons esters du PLA, sous catalyse acide ou basique, conduisant à une réduction de taille des chaînes.

Le PLA, lorsqu'il est amorphe ou peu cristallin, possède une température de déflection sous charge (HDT) faible (55 °C), en raison de la transition vitreuse s'effectuant à cette température. Cette valeur est bien en dessous de celle des polymères usuels (70 °C pour le PP, 85 °C pour le PS). Ceci peut entraîner de la déformation en température, limitante pour les applications du PLA (Jamshidian, 2010).

Le PLA présente un niveau de perméabilité moyen à l'eau et à l'oxygène, comparable à celui du polystyrène. Contrairement à d'autres plastiques issus du pétrole qui sont supposés se dégrader en 500 à 1000 ans, le PLA se dégrade en dioxyde de carbone, en eau et en méthane sur une période de quelques mois à 2 ans (Sinclair, 1996). Il est biodégradé par hydrolyse chimique de ses liaisons esters. Dans un deuxième temps, les monomères et oligomères sont bioassimilés.

Le PLA est le polyester biosourcé et biodégradable le plus disponible sur le marché, le plus prometteur (bon compromis disponibilité/propriétés mécaniques) et le plus intéressant financièrement car sa production a connu des avancées technologiques importantes (production de lactide à partir d'acide lactique, développement de catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle…). Le PLA est donc le polyester biodégradable le moins cher du marché (2-5 €/kg). Cargill-Dow produit différents grades de PLA sous le nom de NatureWorks®. Généralement, les grades commerciaux de PLA sont des copolymères de P-L-LA et de P-D,L-LA produits à partir de L-lactides et de D,L-lactides. Plusieurs entreprises ont mis au point des PLA par différents procédés. C'est pourquoi de

nombreuses « marques » de PLA sont proposées sur le marché : PLAneo®, Futerro® PLA... Cependant, tous ces produits ne sont pas disponibles à de gros tonnages. Le principal producteur reste Cargill-Dow avec une capacité de production de 140 000 t/an. En 2009, une nouvelle unité de production de NatureWorks® a été envisagée et sa future implantation en Thailande a été annoncée en 2011, pour une usine opérationnelle fin 2015. Le prix du PLA reste cependant plus élevé que celui des polymères à base de pétrole (1,4 €/kg pour le PEhd, 1,5 €/kg pour le PP, 1,7 €/kg pour le PS cristal, 1,2 €/kg pour le PVC, prix fluctuants selon le cours du pétrole et la demande ; Ucaplast, 2011). Son caractère de biocompatibilité lui permet d'être utilisé dans des applications médicales (sutures, implants orthopédiques, délivrance de médicaments…) depuis plusieurs dizaines d'années. Sa biodégradabilité est maintenant mise à profit dans des applications textiles, d'ustensiles de cuisine et principalement d'emballage alimentaire. Le contact alimentaire ne pose pas de problèmes car les possibles monomères résiduels sont non toxiques. En effet, l'acide lactique est un composé naturellement présent dans l'organisme humain.

I.II.2.b. L'Amidon Thermoplastique (TPS)

Dans la nature, l'amidon sert de réserve énergétique pour les végétaux. Il est principalement stocké dans les tubercules (fécules) et les graines. On le retrouve en grandes proportions sous forme de farines et de fécules. Il est également la plus importante source de glucides de l'alimentation humaine. Les principales sources d'amidon sont le maïs, le blé, la pomme de terre, le manioc, le pois, le riz… Son extraction est plus ou moins simple selon son origine botanique. Ainsi, pour les plantes céréalières, le processus est plus complexe en raison de la présence de protéines dans les granules (gluten de blé, zéine de maïs).

I.II.2.b.i. Transformations de l'amidon natif

L'amidon a été étudié dans de nombreux travaux, notamment sa structure et sa composition. Un grand nombre d'informations issues de travaux menés sur les granules d'amidon ont ainsi été synthétisées dans deux revues (Donald, 2001 ; Tester, 2004). Comme le granule d'amidon possède une structure complexe, le processus de transition ordre-désordre est lui aussi complexe. Plusieurs publications font état des connaissances sur les mécanismes proposés pour interpréter les transformations de l'amidon (Olkku, 1978 ; Liu., 2009 ; Stepto, 2009). Récemment, une étude bibliographique détaillée sur ce sujet a été réalisée (Chabrat, 2012a). Nous reprenons dans cette partie les points principaux concernant la structure de l'amidon natif et sa transformation.

L'amidon est un mélange de deux homopolymères d'unités α-D-glucose, liées par des liaisons glucosidiques α-1,4 : **l'amylose** (macromolécule linéaire ou très faiblement ramifiée) et **l'amylopectine** (macromolécule ramifiée d'unités glucose par des liaisons en α-1,6) (Figure I-25). Une troisième structure appelée « matériel intermédiaire » est parfois observée. Celle-ci est composée de chaînes de structure intermédiaire entre l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est un polysaccharide avec des masses molaires de 10^5-10^6 g/mol et un degré de polymérisation allant de 500 à 6000 unités, qui se présente sous forme d'hélices simples ou doubles (constituées de 6 glucoses par tour). L'amylopectine, organisée en double hélice, possède des masses molaires de 10^7-10^8 g/mol et un degré de polymérisation d'une dizaine de milliers d'unités. En plus de ces molécules, l'amidon est composé d'une très petite quantité de lipides, de protéines et de minéraux. Les proportions entre amylose et amylopectine varient selon l'origine botanique et l'espèce (Avérous, 2004a). L'amidon de blé est composé à 26-27 $\%_{MS}$ d'amylose, 72-73 $\%_{MS}$ d'amylopectine et 5-7 % de chaînes intermédiaires.

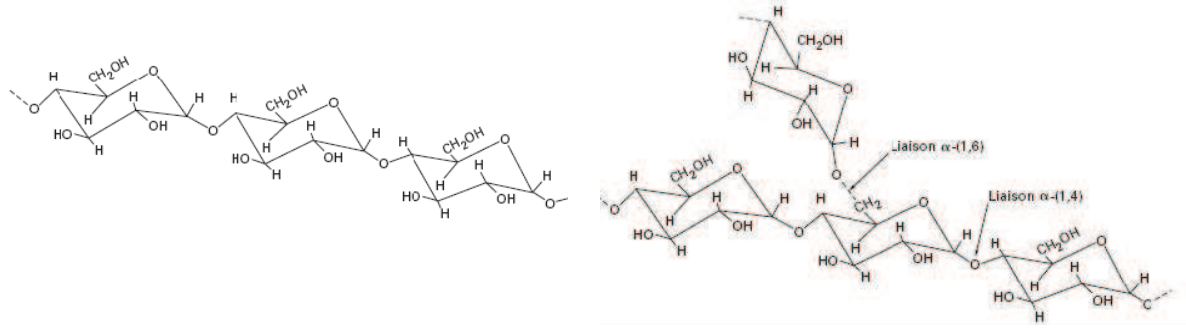


Figure I-25– Structure chimique de l'amylose (gauche) et de l'amylopectine (droite)

L'amidon natif se présente dans les cellules des plantes sous forme de granules partiellement cristallins (20-45 %) et structurés. Leur taille et leur forme varient beaucoup selon l'origine de l'amidon, en raison de différences d'organisation d'une plante à l'autre, et la présence de liaisons hydrogènes établies entre les chaînes. La forme de ces granules peut être sphérique, ellipsoïdale, polygonale, sous forme de plaquettes ou de tubes. La répartition de l'amylose et de l'amylopectine dans le granule donnerait un arrangement, dit « en peau d'oignon » avec une alternance de lamelles amorphes (amylose avec des points de branchement de l'amylopectine) et de lamelles cristallines (régions organisées de l'amylopectine), avec une distance de répétition des lamelles de 9 nm (Jenkins, 1995). La structure de l'amylopectine contrôle donc la structure cristalline du granule d'amidon, observable sous lumière polarisée et faisant apparaître une biréfringence et une croix de Malte liée à l'observation de sphérolites (Parker, 2001). Il existe différentes formes de cristallines de l'amidon : un arrangement de doubles hélices selon une maille monoclinique (forme A), un arrangement de doubles hélices plus hydratées selon une maille hexagonale (forme B) et un mélange des deux précédentes (forme C). Après transformation de l'amidon, de nouveaux arrangements peuvent être observés comme les empilements cristallins de type V (VH, VA ou EH).

Dans l'amidon de blé, il existe deux types de granules : les granules de type A, lenticulaires (80 à 90 % du poids total des granules mais seulement 15 à 20 % de leur nombre), et les granules de type B, sphériques. La structure cristalline présente dans la farine de blé a été démontrée comme étant similaire à celle de l'amidon natif (Saiah, 2007).

A l'état natif, il n'est pas possible de mettre en forme l'amidon par les techniques traditionnelles nécessitant un écoulement. Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires sont tellement nombreuses que le phénomène de fusion apparaît à des températures plus élevées que la dégradation thermique. Il est donc nécessaire de transformer cet amidon afin de permettre son écoulement en détruisant (et en faisant fondre) sa structure granulaire semi-cristalline native. Il existe deux types de transformations impliquant de multiples processus chimiques et physiques (diffusion de l'eau, expansion du granule, gélatinisation, décomposition, fusion et cristallisation) : la gélatinisation et la plastification. Ces deux transformations sont précédées d'une phase d'hydratation du granule d'amidon : la sorption. Après transformation, les macromolécules se réorganisent.

- **La sorption :** L'amidon est fortement hydrophile et son comportement dépend très fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'adsorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit un pontage par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire.

- La **gélatinisation** : En milieu fortement hydraté (> 66 % d'eau), lorsque les suspensions d'amidon sont chauffées, l'absorption d'eau croît avec la température. Le gonflement des granules fait disparaître leur structure granulaire, se traduisant par la disparition de la croix de Malte en lumière polarisée. Cette transformation est appelée « gélatinisation » et est initiée à une température comprise entre 50 et 70 °C. La température de gélatinisation du grain d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux (Freeman, 1968). Ce phénomène commence au centre du granule et se propage jusqu'à la périphérie. Si la température augmente au dessus de la gamme de gélatinisation, les liaisons hydrogène entre les chaînes de polysaccharides continuent à être coupées. L'amylose et l'amylopectine sont solubilisées pour former une solution colloïdale : l'empois d'amidon.

- La **plastification** : En milieu plus faiblement hydraté (< 66 %), le comportement thermique de l'amidon est différent. La gélatinisation est incomplète et cette transformation partielle de l'amidon se traduit par l'apparition en Analyse Enthalpique Différentielle (AED) d'une autre transformation endothermique à plus haute température (Donovan, 1979). Cette transition

correspond à la fusion des zones cristallines qui ont persistées après la gélatinisation, attribuées à l'organisation structurale de l'amylopectine. Cette fusion s'effectue à des températures d'autant plus hautes que la teneur en eau est faible. Une autre étude (Willenbücher, 1993) a mis en évidence la présence de quatre transitions endothermiques dans le cas d'un amidon de pomme de terre faiblement hydraté (18 % d'eau). Entre 60 et 70 °C, on retrouve le pic de gélatinisation, puis deux pics de fusion des zones cristallines à 110 °C et 150 °C (60 % de perte de cristallinité après la première transition puis disparition totale des zones cristallines après la deuxième). Enfin, la fusion complète de l'amidon a lieu à haute température (entre 165 et 220 °C). Cette transformation qui se produit par voie thermique uniquement s'accompagne d'une diminution progressive du degré de polymérisation entre 80 et 200 °C, se traduisant par une perte de cristallinité et une inaptitude à recristalliser si l'amidon est chauffé au-delà de sa température de fonte totale.

Pour limiter cette dégradation, plusieurs auteurs ont couplé le traitement thermique à un traitement mécanique, permettant de transformer l'amidon faiblement hydraté à des températures plus basses. Le passage de l'amidon faiblement hydraté entre deux meules vibrantes ou dans un extrudeur mono-vis conduit à la perte de la structure granulaire, l'augmentation de la solubilité, la perte de la structure cristalline et la dépolymérisation de l'amidon, en fonction du taux d'hydratation et de la température (Fritz, 1994). Le comportement de l'amidon faiblement hydraté (30 % d'eau) sous cisaillement et/ou sous température a également été étudié (Barron, 2001) et un modèle proposant que le cisaillement imposé à l'amidon conduit à la fragmentation des granules tandis que l'apport thermique augmente la mobilité moléculaire a été établi (Figure I-26). Les deux mécanismes combinés se complètent et conduisent en l'obtention d'un milieu fondu qui peut s'écouler à travers une filière. La diffusion de l'eau vers les zones amorphes et cristallines est facilitée par la fragmentation, permettant le développement des processus de gélatinisation et de fusion des zones cristallines sous élévation de température.

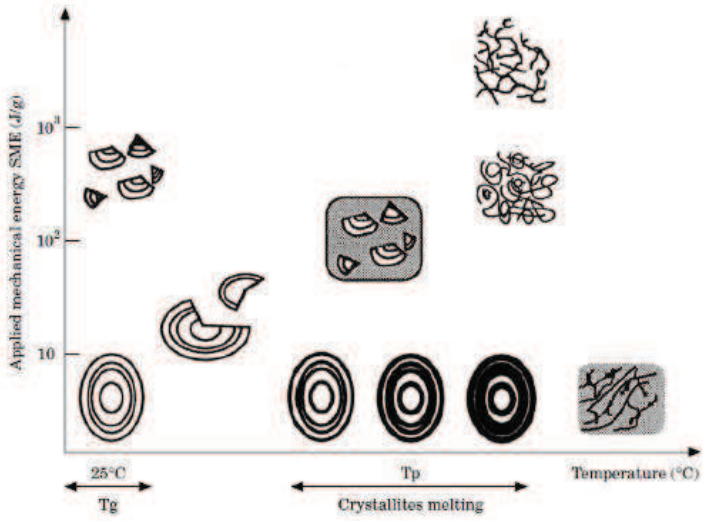


Figure I-26 – Représentation schématique de la déstructuration de l'amidon sous cisaillement et température (Barron, 2001)

- La **rétrogradation** : Au cours du refroidissement de l'amidon après gélatinisation et/ou plastification, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation. L'amylose recristallise rapidement sous forme d'hélices uniques (cristaux de type V) tandis que l'amylopectine reprend une forme cristalline, notamment de type B, de manière plus lente. Cette réorganisation fait réapparaître le pic de gélatinisation à 60 °C à la première montée de température lors de l'analyse en AED d'un échantillon déjà gélatinisé par traitement thermique et stocké une semaine à température ambiante en capsule hermétique (Peyrat, 2000). Dans le cas d'un amidon dégradé obtenu par un traitement thermique en conditions de faible hydratation, la rétrogradation ne conduit qu'à des réarrangements de type A. La teneur en eau, la température et le temps sont donc des facteurs importants qui contrôlent ce phénomène.

I.II.2.b.ii. L'amidon et la farine thermoplastique

Le terme d'amidon thermoplastique, utilisé dans le cas d'un amidon ayant subi un traitement thermomécanique, n'est pas lié à son seul mode de transformation ni à sa seule déstructuration, mais plutôt à son aptitude acquise à la transformation thermoplastique. On peut aussi parler d'amidon thermoplastifié. L'eau utilisée précédemment joue un double rôle d'agent déstructurant et de plastifiant de l'amidon. C'est d'ailleurs le meilleur plastifiant connu de l'amidon grâce à cette double fonction. Mais, l'eau présente un inconvénient majeur : sa volatilité. Avec le temps, l'eau migre et s'évapore du matériau, favorisant le phénomène de rétrogradation de l'amidon et modifiant ses propriétés. En effet, l'amidon thermoplastifié par l'eau est visco-élastique, et ses composantes visqueuses et élastiques dépendent beaucoup du pourcentage d'eau. Le comportement du matériau évolue donc en fonction de l'humidité de l'atmosphère dans lequel il est placé. Il pourra passer d'un comportement vitreux, dur, résistant mais cassant lorsqu'il est peu plastifié par l'eau à un état caoutchoutique après absorption d'eau. De nombreuses autres molécules de faible masse moléculaire ont également été testées, soit comme plastifiant, soit comme agent déstructurant (Tableau I-6).

L'association de plastifiants peut permettre une meilleure plastification et d'atteindre de nouvelles propriétés. L'association glycérol/eau ou glycérol/formamide va dans le sens d'une meilleure plastification (Wang, 2008). La substitution de 5% de glycérol par du sorbitol, de l'eau ou de la triacétine améliore la rigidité, la résistance et l'allongement à la rupture d'une farine de blé thermoplastifiée par rapport à l'usage du glycérol seul (Chabrat, 2012a). Dans ce dernier cas où une farine est transformée plutôt qu'un amidon raffiné, on parlera de farine thermoplastique (TPF pour *Thermoplastic Flour*).

.

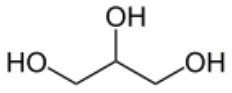
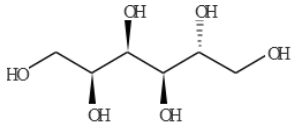
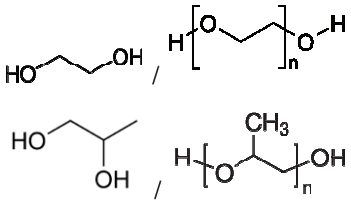
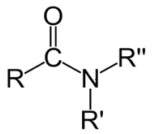
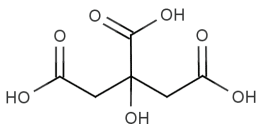
Plastifiant	Structure chimique	Commentaires	Références
Glycérol		Le glycérol est le deuxième plastifiant de l'amidon le plus utilisé derrière l'eau. Bien qu'efficace comme plastifiant, il est cependant très difficile de plastifier l'amidon uniquement avec du glycérol. Un effet antiplastifiant peut aussi être constaté à des taux inférieurs à 12 %. De plus fort poids moléculaire que l'eau, son évaporation s'effectue dans une moindre proportion. Toutefois, le phénomène de rétrogradation est toujours observé pendant le stockage. La gamme des propriétés de l'amidon plastifié au glycérol peut être large en fonction du taux de plastifiant incorporé. La présence de glycérol renforce l'hydrophilie de l'amidon plastifié. Ses propriétés sont donc dépendantes de l'humidité relative de l'environnement de stockage ou d'utilisation.	Lourdin, 1997a ; Lourdin, 1997b ; Yu, 1998 ; Peyrat, 2000 ; Wang, 2008 ; Ayadi, 2011 ; Chabrat, 2012a
Sorbitol		Le sorbitol est un autre polyol utilisé comme plastifiant. Son évaporation est plus faible que celle du glycérol jusqu'à des températures de 200 °C mais il a l'inconvénient de migrer et de recristalliser au cours du temps. Comme pour le glycérol, il existe un effet antiplastifiant du sorbitol à des teneurs trop faibles (< 27 %).	Gaudin, 1999 ; Li, 2011
Ethylène glycol / Polyéthylène glycol / Propylène glycol / Polypropylène glycol		De nombreux autres polyols ont aussi été testés et comparés au glycérol et au sorbitol. Ce fut notamment le cas de l'éthylène glycol, du propylène glycol, du polyéthylène glycol et du polypropylène glycol, ce qui a permis d'élargir la gamme des propriétés de l'amidon thermoplastique.	Da Róz, 2006
Amides		Les amides semblent présenter de meilleures interactions que les polyols avec les groupements hydroxyles de l'amidon, limitant la rétrogradation de celui-ci. Cependant, les amides testés dans cette étude posent différents problèmes : toxicité du formamide, dégradation thermique de l'urée à haute température (> 135 °C) libérant de l'acide cyanurique et de l'ammoniaque… Les acides aminés peuvent aussi être utilisés pour la plastification de l'amidon. La proline, qui présente des propriétés proches de celles de l'urée, est le plus efficace des acides aminés testés et ne souffre pas des problèmes de décomposition de l'urée.	Stein, 1997 ; Ma, 2004
Acide citrique		L'association de l'acide citrique, qui est un acide organique tricarboxylique, avec le glycérol permet d'améliorer la plastification et les propriétés rhéologiques de l'amidon. Il accélère la fragmentation et la dissolution des granules, diminuant la viscosité de l'ensemble. La diminution de la viscosité peut être expliquée par une hydrolyse acide de l'amidon. En effet, l'acide citrique a une action dépolymérisante sur l'amidon, donnant des chaînes plus courtes. L'acide citrique a aussi la possibilité de former des liaisons esters avec les groupements hydroxyles de l'amidon. Cependant, en présence de glycérol, il réagit préférentiellement avec les groupes hydroxyles de ce dernier. La rétrogradation de l'amidon est également limitée par l'utilisation de l'acide citrique.	Ke, 2003 ; Yu, 2005 ; Shi, 2007 ; Wang, 2009 ; Da Róz, 2011; Chabrat, 2012b

Tableau I-6 – Principaux plastifiants de l'amidon

Plusieurs études ont mis en avant le fait que la plastification d'une farine de blé différait peu de celle d'un amidon de blé. Si la gélatinisation est plus complexe avec la farine en raison de la présence de protéines qui peuvent former des complexes avec l'amidon (Olkku, 1978), les propriétés du matériau sont similaires à condition que les protéines présentes ne dépassent pas 10 % du poids du mélange (Leblanc, 2008 ; Terrié, 2010b). Les protéines facilitent l'écoulement d'une TPF par rapport à un TPS mais leur dégradation par dépolymérisation sous l'effet du traitement thermomécanique cause un brunissement des matériaux (Chabrat, 2012a). La farine contient aussi une quantité non négligeable de lipides (environ 1,2-1,4 %) qui peuvent agir comme lubrifiant, facilitant ainsi l'écoulement du mélange fondu et limitant la dégradation de l'amidon (Colonna, 1983 ; Chabrat, 2012a).

En conclusion, l'amidon est une ressource renouvelable, peu chère, totalement biodégradable et biocompatible. Cependant, il nécessite une étape de transformation avant de pouvoir être utilisé comme plastique et être mis en forme par écoulement (extrusion, injection…). L'amidon thermoplastique souffre de plusieurs inconvénients tels que des propriétés mécaniques très limitées en comparaison à celles des plastiques usuels, une sensibilité à l'eau très importante et une variation de ces propriétés avec différents facteurs (rétrogradation, humidité relative, migration des plastifiants…). Ceci limite ses applications industrielles en tant que plastique unique. Les développements industriels se sont donc orientés initialement autour de l'utilisation de l'amidon natif en charge (Griffin 1994) et plus récemment autour de l'amidon thermoplastique (Chabrat, 2012a), tous deux mélangés à d'autres polymères

I.II.2.c. Les autres polymères biosourcés et biodégradables

- Les **polyhydroxyalcanoates** (PHAs) sont une classe de polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables (Figure I-27). Ils sont classés selon le substituant présent sur le carbone 3-β de l'unité répétitive du polymère. Les plus connus sont le PHB (poly(hydroxybutyrate)), le PHV (poly(hydroxyvalérate)) et le PHBV (poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)). Ils sont produits par biosynthèse végétale ou par fermentation bactérienne de ressources naturelles comme les sucres et les lipides. Ils sont synthétisés par certains micro-organismes comme réserve de carbone. Le PHB, par exemple, est produit et accumulé par les micro-organismes lors de la fermentation des sucres. Il est ensuite extrait des bactéries et séché sous forme de poudre. Selon leur nutrition, les bactéries peuvent également produire d'autres polyhydroxyalcanoates comme le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).

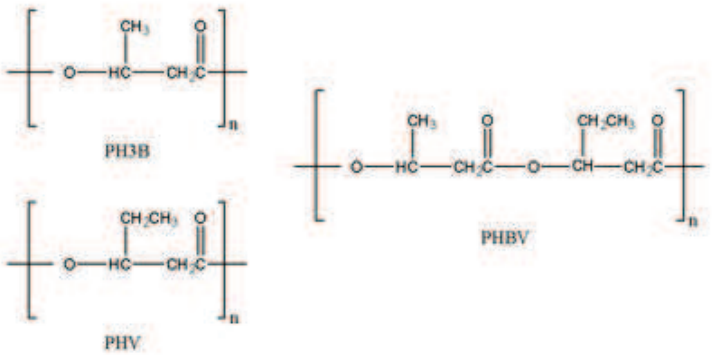


Figure I-27 – Formules du PHB, du PHV et de leur copolymère PHBV

- A l'image de l'amidon, les **protéines** sont des polymères naturels. Après extraction, certaines d'entre elles peuvent être thermoplastifiées afin de permettre leur écoulement et leur mise en forme. Des protéines d'origines diverses ont déjà été transformées en présence de plastifiants afin de réduire les interactions fortes les liant entre elles, permettant l'obtention de films ou d'objets moulés. Parmi elles, on trouve des protéines végétales telles que le gluten de blé (Sun, 2007), les protéines de soja (Mo, 2002) ou celles de tournesol (Rouilly, 2001 ; Orliac, 2002 ; Orliac, 2003 ; Rouilly, 2003), ainsi que des protéines d'origine animale telles que la caséine extraite du lait (Vaz, 2003) ou la gélatine issue du collagène des tissus animaux (Martucci, 2009). Etant composées à partir de 20 acides aminés primaires, leurs structures sont très variées, s'expliquant par les nombreuses possibilités d'enchaînement des acides aminés entre eux. Contrairement à l'amidon, leur déstructuration n'engendre pas une phase amorphe fluide en raison d'interactions entre les chaînes protéiques qui subsistent.

I.II.2.d. Les mélanges de polymères

Les propriétés parfois limitées des biopolymères précédemment mentionnés (fragilité du PLA, sensibilité à l'eau et faible tenue mécanique du TPS) ont motivé le développement de mélanges de ces deux polymères entre eux. Ces mélanges permettent de développer des propriétés nouvelles, combinant celles des différents polymères du mélange. C'est une méthode qui est apparue comme plus avantageuse économiquement que le développement de nouveaux polymères résultant de l'utilisation de nouveaux monomères et/ou de nouvelles voies de polymérisation.

I.II.2.d.i. Théorie sur les mélanges de polymères

Dans la majeure partie des cas, les polymères ne sont pas miscibles entre eux. Pour avoir une miscibilité de façon tout à fait homogène, l'énergie libre du mélange doit être négative (condition nécessaire mais non suffisante). L'énergie libre de Gibbs ΔG_{mix} montre la dépendance de cette énergie

avec l'enthalpie du mélange ΔH_{mix}, la température T et l'entropie du mélange ΔS_{mix} par la relation suivante (Parulekar 2007) :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \times \Delta S_{mix} \qquad \textbf{Équation I-8}$$

Pour que ΔG_{mix} soit négatif, il faut donc que ΔH_{mix} soit lui-même négatif ou bien que ΔS_{mix} soit très grand. Pour satisfaire ce deuxième cas de figure, il faudrait générer du désordre pour gagner en entropie. Cependant, dans le cas des polymères fondus, mélanger des macromolécules déjà désordonnées n'entraîne pas de forte augmentation du désordre et le gain d'entropie reste donc faible. C'est donc une valeur négative de ΔH_{mix} qui est requise. Cela nécessite l'existence d'interactions particulières entre les constituants du mélange, assurant l'exothermicité du mélange. Hormis le cas des polymères réticulables entre lesquels s'établissent des liaisons fortes, les interactions entre les polymères sont faibles (hydrogène, Van der Waals). C'est pourquoi les polymères sont en général non miscibles.

La théorie de Flory Huggins relie l'énergie libre du mélange aux fractions volumiques relatives des deux constituants du mélange, notées ici Φ_1 et Φ_2 (Kausch, 2001) :

$$\Delta Gmix = RT\left(\frac{\phi_1}{x_1}\ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2}\ln\phi_2 + \chi\phi_1\phi_2\right) \qquad \textbf{Équation I-9}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, x_1 et x_2 le nombre de segments de volume identique des constituants du mélange (degré de polymérisation pour les polymères).

L'équation fait apparaître le paramètre de Flory-Huggins, noté χ. Ce paramètre est lié aux interactions entre les polymères du mélange et sera représentatif de la susceptibilité du mélange à être homogène. Si les interactions entre polymères du mélange sont répulsives, le paramètre de Flory-Huggins sera positif tout comme l'énergie libre du mélange, attestant la non-miscibilité des polymères. Il dépend fortement de la température, le comportement de miscibilité étant un phénomène thermodynamique. Il est donc possible que deux polymères miscibles à basse température perdent ce caractère lorsque la température augmente, et vice-versa. Ces changements sont principalement dus à des forces dispersives ou à des effets de volumes. On considérera le mélange homogène si χ est inférieur à une valeur critique, notée χ_c.

En termes de miscibilité, on distinguera trois types de mélanges (Koning, 1998) :

- Les mélanges complètement favorables pour lesquels $\Delta H_{mix} < 0$, et ce grâce à des interactions spécifiques. Un exemple de ce type de mélange est le mélange poly(caprolactone)/poly(chlorure de vinyle) (PCL/PVC) à l'intérieur duquel les interactions spécifiques sont des ponts hydrogène.
- Les mélanges partiellement favorables pour lesquels une partie de l'un des polymères est répartie dans la phase de l'autre. L'ensemble est constitué de deux phases avec leurs propres températures de transition vitreuse. Chaque valeur de température de transition vitreuse est alors déplacée de celle du polymère pur vers celle de l'autre polymère.

- Les mélanges totalement défavorables, représentant la majorité des cas, avec un ensemble de deux phases pour lesquelles l'adhésion interfaciale est faible. Ce type de mélange ne devient intéressant qu'une fois compatibilisé. Les propriétés physiques de ce système, dit multiphasé, dépendent de la répartition des phases.

Dans ce dernier cas, la morphologie du mélange sera déterminante pour estimer sa stabilité et donc prédire ses propriétés. Le type de morphologie sera fortement lié à la nature de l'interface, l'énergie interfaciale dépendant alors des interactions entre les constituants du mélange. Plus précisément, elle dépend de la nature des composants du mélange, de leurs proportions, de leurs viscosités et du rapport de ces deux viscosités.

En effet, pour un mélange défavorable (polymère A et B), deux types de morphologies extrêmes sont observées (Figure I-28). Quand l'un des polymères est largement majoritaire (A ou B), il forme une phase continue dans laquelle la phase minoritaire (respectivement B ou A) est dispersée. La phase dispersée peut prendre la forme modèle de sphères, d'ellipses ou de plaques minces (Utracki, 2002). La forme, la taille et la distribution spatiale des phases résultent des effets et interactions imbriqués de la viscosité des phases, des propriétés interfaciales, de la composition du mélange et des conditions de mise en œuvre. Plus la quantité de la phase initialement minoritaire (B par exemple) augmente, plus son volume augmente jusqu'à ce que les phases dispersées de B se rejoignent en une phase continue (percolation). On obtient alors une morphologie dite co-continue (morphologie centrale sur la Figure I-28). Cette morphologie est recherchée afin d'atteindre les meilleures propriétés.

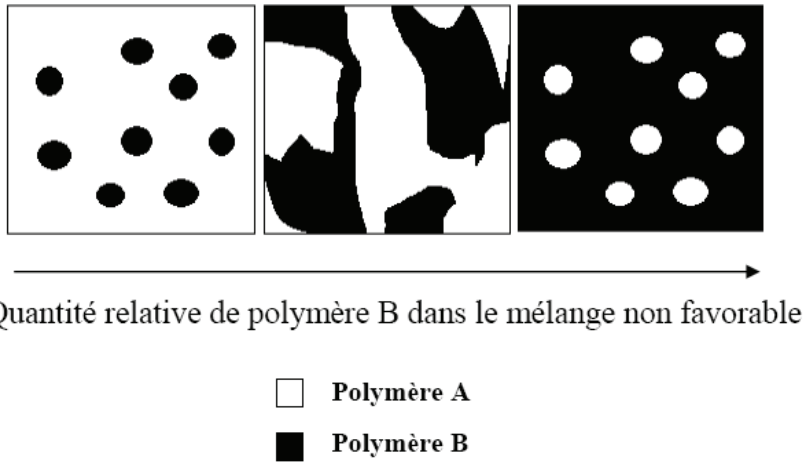


Figure I-28 – Evolution de la morphologie en fonction de la composition pour des polymères non miscibles

La morphologie d'un mélange est directement observable, et ce à différentes échelles, à l'aide de microscopes électroniques à transmission (MET) ou à balayage (MEB), à condition qu'un des polymères soit coloré, dissous ou attaqué.

Les propriétés finales des mélanges non miscibles sont tout de même difficiles à prévoir, contrairement aux mélanges parfaitement favorables dont les propriétés correspondent à la moyenne

arithmétique des propriétés de chacun des deux constituants (loi des mélanges). Pour les mélanges défavorables, des effets de synergie (positive ou négative) peuvent amplifier les propriétés au-delà de la moyenne des valeurs de chacun des polymères. Ces effets sont en général observés expérimentalement.

I.II.2.d.ii. Les mélanges amidons/polyesters

Le domaine des biopolymères ne fait pas exception en ce qui concerne l'utilisation de mélanges de polymères. Le mélange des biopolymères entre eux ou avec des polyoléfines, des polyuréthanes thermoplastiques ou de l'éthylène-acétate de vinyle par exemple a déjà été étudié (Shen, 2009). En particulier, le mélange de l'amidon avec d'autres polymères est étudié depuis plusieurs décennies même si les premières recherches l'utilisaient plutôt comme charge dans un objectif de réduction des coûts (Griffin, 1994). Les mélanges comprenant une phase amylacée thermoplastique et une phase polyester biodégradable et biosourcée ont fait l'objet d'un travail de thèse au Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (UMR INRA, INP-ENSIACET), en collaboration avec la société Vegeplast (Chabrat, 2012a). Quelques exemples récents et publiés de mélanges d'amidon thermoplastique et de polyesters biodégradables sont référencés dans le Tableau I-7.

Mélange (Procédé)	Observations	Références
TPS/PCL	Diminution du retrait, augmentation de la résistance mécanique, baisse de l'hydrophilie du mélange	Avérous, 2000
TPS/PHB	Amélioration importante de la résistance en traction pour quelques pourcents de PHB (7 %).	Lai, 2006
TPS/PHA/PBAT (films par casting)	Matériau flexible avec une haute teneur en matière biosourcée.	Parukelar, 2007
Amidon natif/PLA (extrusion bi-vis)	Dans ce cas, l'amidon est utilisé comme charge sous sa forme granulaire. Pas d'influence sur le comportement thermique du PLA, baisse de la résistance en traction, de l'allongement en rupture et augmentation du module et de la sensibilité à l'eau.	Ke, 2000
Amidon gélatinisé/PLA (mélangeur)	Meilleur mélange qu'avec un amidon natif (moins de vide) mais mise en évidence d'un niveau de compatibilité faible entre les phases au niveau des propriétés mécaniques et de l'observation de deux T_g distinctes. Dispersion non uniforme de la phase de PLA.	Park, 2000 ; Martin, 2001

Tableau I-7 – Exemples de mélanges amidon/polyester

De nombreux mélanges avec de l'amidon ont fait l'objet de dépôts de brevets (Avérous, 2004a). Certains mélanges à base d'amidon sont même déjà commercialisés. Deux exemples bien connus sont le Mater-Bi® de Novamont (Italie) et le Bioplast® de Biosphere/Biotec (Allemagne).

Les mélanges amidon/polyester biodégradable sont pour la plupart thermodynamiquement immiscibles. En raison du caractère hydrophile de l'amidon et du caractère plus hydrophobe des

polyesters, les interactions entre les constituants du mélange sont faibles. Il se produit donc une séparation de phases et les propriétés mécaniques s'en trouvent affaiblies. Afin d'améliorer la tenue mécanique de tels mélanges, il est donc nécessaire de compatibiliser ces deux phases. Pour cela, dans de nombreux exemples, cette compatibilisation est réalisée par une ou plusieurs des trois voies suivantes (Tableau I-8) :

- En modifiant l'état et/ou la structure de la phase amylacée,
- En modifiant l'état et/ou la structure de la phase polyester,
- En agissant à l'interface entre les deux phases par l'ajout d'un composé bifonctionnel.

Mélange	Voie de compatibilisation	Observations	Références
Par modification de la phase amylacée			
TPS/PLA, TPF/PLA	Utilisation de l'acide citrique comme plastifiant	L'acide citrique facilite la plastification de l'amidon en jouant une action dépolymérisante de celui-ci et du PLA. Il en résulte une meilleure répartition de la phase PLA dispersée et une meilleure compatibilité à l'interface.	Wang, 2007 ; Chabrat, 2012b
Acétate d'amidon/PHAs	Estérification de l'amidon	Pas de différence sur la miscibilité de ces mélanges.	Koenig, 1995 ; Zhang, 1997
Amidon greffé/PHBV	Greffage de poly(méthacrylate de glycidyle)	Plusieurs améliorations constatées et comparées aux mélanges avec un amidon non greffé : résistance à la traction et à la flexion, adhésion.	Willett, 1998
Par modification de la phase polyester			
TPS/PLA	Greffage du PLA avec l'anhydride maléïque	Mélanges avec le PLA greffé plus homogènes, phases dispersées de TPS plus petites et élongation à la rupture des mélanges avec PLA greffé supérieure à celle du mélange sans greffage.	Huneault, 2007
Par ajout d'un agent compatibilisant			
Amidon natif/PLA	Ajout d'un diisocyanate	Trois diisocyanates différents ont été testés. L'ajout de ces composés améliore la résistance en traction du mélange. Le 1,6-hexaméthylene diisocyanate se montre le plus efficace. L'ajout d'un plastifiant après les autres constituants améliore l'allongement à rupture.	Jun, 2000
Amidon/PLA	Ajout d'un copolymère PLA-g-amidon	L'ajout de 2-5 % de copolymère greffé, devant jouer le rôle d'agent de liaison entre les phases, améliore les propriétés du mélange et sa compatibilité.	Chen, 2006
TPS/PCL	Ajout de polyéthylène glycol	La masse molaire du PEG influence l'interaction avec les phases. Pour M_n = 3400 g/mol, il compatibilise le mélange. Pour les faibles masses, il réagit préférentiellement avec l'amidon (nombreux groupes hydroxyles). Pour des masses plus élevées, il ne réagit qu'avec la PCL car il n'est plus miscible avec l'amidon.	Kim, 2000

Tableau I-8 – Voies de compatibilisation des mélanges amidon/polyester

La modification de la structure d'une des deux phases peut se faire par fonctionnalisation de ses groupements chimiques afin de favoriser leurs interactions avec les groupements fonctionnels de l'autre phase.

Des travaux mettent en avant que la qualité d'un mélange d'une farine céréalière et d'un polymère en extrudeur est influencée par deux facteurs (Massacrier, 2006) :

- La similitude thermique en phase solide.
  Le mélange sera d'autant plus homogène que le transfert thermique en phase solide sera équivalent pour les deux matériaux, permettant une fusion simultanée lors de l'extrusion.
- La similitude rhéologique.
  Les deux produits ne peuvent se mélanger correctement que si leurs viscosités sont similaires ou proches à une température donnée.

Ces points peuvent être atteints en ajustant l'état des deux polymères (nature, quantité de plastifiant dans les deux phases…). Le choix du ou des plastifiants utilisés, leurs quantités mais aussi le traitement thermo-mécanique appliqué modifient grandement la structure de l'amidon (amidon granulaire, gélatinisé ou thermoplastifié) (§ I-III-2b). Cet état a une influence sur la compatibilité avec un autre polymère.

I.II.3. L'interface fibre/matrice

L'interface entre la fibre et la matrice dans les composites est une région stratégique, de l'ordre de quelques nanomètres à quelques micromètres, qui va assurer le transfert de contrainte de la matrice à la fibre lors des sollicitations mécaniques du matériau (traction, compression…). Pour assurer ce transfert, une bonne adhésion de la matrice à la fibre est nécessaire.

I.II.3.a. Principes de l'adhésion

L'adhésion est définie comme étant la condition selon laquelle deux surfaces sont maintenues ensemble par des forces agissant à l'interface. Ces dernières peuvent être dues à l'établissement de liens chimiques au travers de l'interface ou à une adhésion mécanique.

La théorie mécanique de l'adhésion propose que la tenue à l'interface consiste en un ancrage mécanique de l'adhésif (la matrice), après solidification, dans la surface rugueuse du substrat (la fibre). Les pores et les aspérités représentent un terrain où l'adhésif peut s'accrocher par de simples effets géométriques (Figure I-29-A). Cependant, si l'adhésif ne mouille pas correctement le substrat, l'ancrage est pauvre et de l'air piégé dans les creux empêche le bon contact substrat/adhésif (Figure I-29-B). Ces zones non mouillées peuvent constituer des régions d'amorce de fracture.

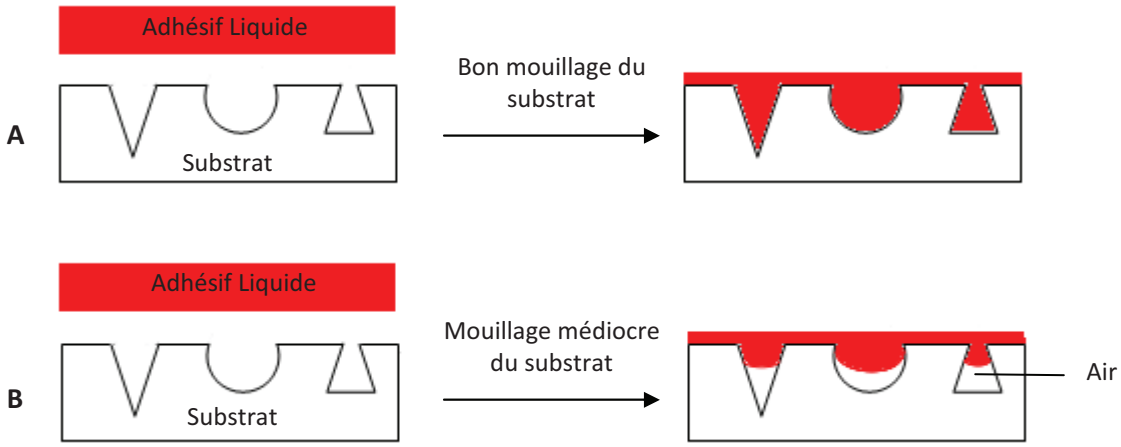


Figure I-29 – Représentation schématique de l'ancrage mécanique

Bien que l'adhésion mécanique puisse expliquer certains phénomènes d'accrochage, elle ne peut expliquer à elle seule le phénomène d'adhésion. Plusieurs théories d'adhésion, dite spécifique, existent. Elles sont liées principalement aux interactions intermoléculaires à l'interface :

- **La théorie électronique** est basée principalement sur les interactions entre les charges électriques opposées à la surface de composés conducteurs. Le système fonctionne comme un condensateur et des forces attractives s'établissent entre l'adhésif et le substrat.
- **La théorie de la diffusion** est basée sur la faculté de diffusion des deux polymères dans la phase de l'autre et sur la création d'une zone d'interdiffusion mutuelle responsable de l'adhésion.
- **La théorie de la couche de faible cohésion** est basée sur la présence à l'interface d'une interphase constituée de couches possédant une certaine force de cohésion. Cette théorie, non explicative du phénomène d'adhésion entre deux composés, émet l'hypothèse que c'est la couche ayant la force de cohésion la plus faible qui sera à l'origine de la rupture.
- **La théorie de la liaison chimique** est basée sur l'établissement d'interactions chimiques fortes, de nature covalente, entre les groupements chimiques des deux phases.
- **La théorie thermodynamique de l'adhésion** est basée sur un mouillage correct du substrat afin de permettre un contact intime entre les deux composés permettant l'établissement de diverses interactions entre eux (Van der Waals, acide-base, hydrogène…).
- **Le modèle rhéologique** complète la théorie thermodynamique. Il postule que l'énergie nécessaire à la rupture d'un assemblage est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour séparer réversiblement 1 cm^2 d'interface (rupture des liaisons interfaciales). Cette énergie dépend aussi de la vitesse de séparation, de la température et de la dissipation d'énergie résultant de la déformation de la matrice pendant le processus de séparation.

La théorie de l'ancrage mécanique et la théorie thermodynamique mettent en avant l'importance du mouillage du substrat par l'adhésif. La théorie du mouillage est basée sur les différences d'énergie (ou tension superficielle) entre l'adhésif liquide, le substrat solide et l'air environnant. La Figure I-30 représente une goutte de liquide sur un substrat solide à l'état d'équilibre.

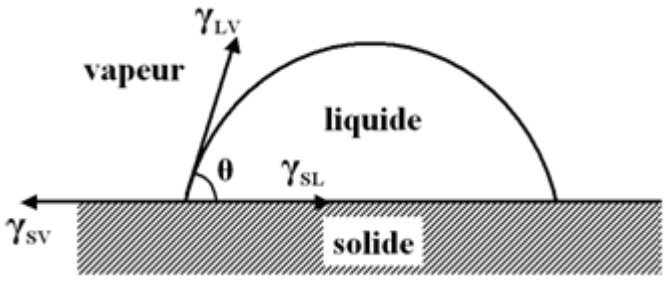


Figure I-30 – Goutte d'un liquide à l'équilibre

Dans cet état d'équilibre, l'équation suivante a pu être établie :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta, \qquad \textbf{Équation I-10}$$

où γ_{LV} est l'énergie superficielle du liquide, γ_{SV} l'énergie de surface du solide, γ_{SL} l'énergie interfaciale entre les deux et θ l'angle de goutte. Le liquide est parfaitement étalé lorsque θ est nul, correspondant à une valeur critique de l'énergie superficielle du solide γ_C.

On aura alors deux cas selon l'énergie superficielle du liquide :

- Si $\gamma_{LV} < \gamma_C$, alors $\theta = 0$ et le mouillage est bon.
- Si $\gamma_{LV} > \gamma_C$, alors $\theta > 0$ et le mouillage est mauvais.

I.II.3.b. Caractérisation de l'interface

Il a été vu précédemment que l'interface jouait un rôle sur les propriétés mécaniques. Lors d'essais de traction sur les matériaux composites, une diminution de la résistance mécanique du matériau chargé par rapport à la matrice pure sera un premier indice de forces à l'interface trop faibles pour permettre un bon transfert de la contrainte de la matrice à la fibre. Dans le domaine d'application de l'équation de Nicolais et Narkis citée précédemment (Equation I-7), plus la courbe reliant la contrainte maximale du composite à la fraction volumique de charge s'éloigne de la courbe théorique, pour laquelle aucune interaction n'existe entre la matrice et la charge, plus il y a d'interactions entre ces deux composés. La comparaison de la résistance mécanique des matériaux est donc une bonne indication de l'affinité de la fibre avec la matrice. Cependant, ces observations ne sont pas liées uniquement à l'interface fibre/matrice. D'autres paramètres liés à la structure du matériau interviennent aussi sur la résistance mécanique (orientation des fibres, dispersion…).

Nom de la technique	Description	Références
Techniques micromécaniques		
Test de déchaussement d'une fibre (Pull out)	Une extrémité d'une fibre est enrobée dans un large excès de matrice. La fibre est déchaussée pendant que la matrice est maintenue.	Nairn, 2001
Test de déchaussement d'une micro-goutte	Une goutte de matrice de forme contrôlée est formée sur une fibre et refroidie. La fibre est soumise à un essai de traction tandis que la goutte est bloquée par deux couteaux. La force et le déplacement sont observés. Le déchaussement se traduit par une chute brutale de la force. S'ensuivent des forces de friction de la goutte sur la fibre.	Le Duigou, 2010b
Test de fragmentation	Une fibre est totalement encapsulée dans la matrice, l'ensemble étant soumis à une tension. La valeur de la force atteinte lors de la première rupture est mesurée afin de rendre compte du niveau de l'adhésion fibre-matrice.	Torres, 2005
Analyse par micro-indentation	Une force de compression est appliquée avec un indent sur une fibre sélectionnée sur une coupe du composite jusqu'au décollement de celle-ci.	Desaeger, 1993
Analyse par nano-indentation	Les propriétés mécaniques du matériau sont déterminées à l'échelle nanoscopique par la pénétration d'un indent. Le déplacement de l'indent le long du matériau sur quelques micromètres permet de caractériser la longueur de l'interphase ainsi que ses propriétés.	Lee, 2007
Techniques microscopiques		
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Les surfaces de rupture d'essai mécanique sont largement observées afin de mettre en évidence le déchaussement ou non des fibres lors de cette rupture. La présence de fibre rompue et/ou de matrice enrobant la fibre sont des preuves visuelles d'interactions entre la fibre et la matrice.	Demir, 2006 ; Nyambo, 2010
Microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic force microscope*)	Cette technique permet d'observer la topographie de surface des fibres. L'AFM peut être utilisée pour mesurer les forces d'adhésion avec une goutte d'un des composés placé à la pointe du microscope et sa mise en contact avec le second constituant.	Demir, 2006 ; Balnois, 2007 ; Raj, 2009
Autres techniques		
Chromatographie en phase gazeuse inversée	Cette technique permet de déterminer les propriétés de surface des fibres et de la matrice. Les fibres ou le polymère sont compactés en colonne. Différentes phases gazeuses sont injectées. Leur volume de rétention est relié aux paramètres d'interactions entre la colonne et la phase gazeuse et permet de remonter aux propriétés de surface et thermodynamique du constituant étudié.	Liu 1998 ; Pogue, 1998
Tensiomètre / Mesure de potentiel ζ	Le mouillage des fibres par différents solvants est étudié en mettant la fibre en contact avec le liquide et en mesurant le gain en masse de la fibre par montée capillaire du liquide en fonction du temps. Ceci permet d'atteindre l'angle de contact et d'estimer les propriétés de surface. Les mesures de potentiel ζ permettent de décrire le caractère acide ou basique des composés.	Aranberri-Askargota, 2003

Tableau I-9 – Techniques de caractérisation de l'interface fibre-matrice

Dans le domaine des composites, pour analyser plus précisément la qualité de l'adhésion de la matrice à la fibre, plusieurs techniques ont été utilisées et sont résumées dans le Tableau I-9. Les techniques de caractérisation micromécanique telles que le test de fragmentation ou celui de déchaussement ont l'avantage de s'affranchir de la structure d'un composite moulé afin d'isoler

l'étude de l'interface. Cependant, elles dépendent fortement de la préparation de l'échantillon. Le test de la microgoutte nécessite la formation d'une goutte la plus symétrique possible (Le Duigou, 2010b). Le socle de matrice du test de déchaussement doit avoir une aire bien définie sans bavures.

Des techniques spectroscopiques peuvent également être utilisées pour mettre en évidence la formation de liaisons spécifiques à l'interface (FTIR, RMN, Rayons X) (Liu, 1998).

I.II.3.c. Voies de compatibilisation

Afin d'augmenter l'adhésion entre la fibre et la matrice, plusieurs voies peuvent être envisagées :

- En agissant au niveau de la fibre par modification chimique ou physique,
- En agissant au niveau de la matrice par modification chimique ou changement d'état,
- Par l'ajout d'un composé bifonctionnel agissant à l'interface.

Suivant les théories de l'adhésion mentionnées précédemment, plusieurs démarches ont été suivies afin de modifier la fibre en surface et d'augmenter l'adhésion de la matrice. Ces traitements visent à nettoyer la surface de la fibre, à modifier la topographie de surface de la fibre et/ou à modifier la fonctionnalité chimique à sa surface. Ces différents traitements permettent de jouer sur l'ancrage mécanique, sur la modification de l'énergie de surface ou sur les interactions intermoléculaires avec la matrice. Ils sont classés selon le fait qu'ils fassent intervenir une technique physique ou chimique. Ils sont nombreux et ont fait l'objet de plusieurs revues (George, 2001 ; Belgacem, 2005 ; Kalia, 2009).

I.II.3.c.i. Modification de la fibre végétale par voie physique

Des méthodes physiques ou physico-chimiques de modification de surface ont été développées. Un traitement thermique peut être effectué par séchage de la fibre afin d'éviter la formation de vapeur à la surface de la fibre lors du mélange avec la matrice, qui entravera le mouillage et l'adhésion. Les traitements thermiques à plus haute température permettront la dégradation partielle des polysaccharides pariétaux, en priorité les pectines et les hémicelluloses. Liu (1998) a montré l'augmentation de la quantité d'extractibles après un traitement thermique à 140°C de fibres de bois. Le traitement thermique peut aussi s'effectuer sur le composite injecté ; il s'agit du recuit. Ce traitement permet de forcer la cristallisation du polymère lorsque celle-ci ne peut se faire que partiellement lors du refroidissement de la pièce injectée. Il a été observé lors d'un recuit de trois jours à 80 °C de composites PLA/cellulose et PLA/fibre de bois que la surface des fibres pouvait agir en zone de nucléation et promouvoir la cristallinité du PLA à l'interface fibre/matrice (Mathew, 2006).

Cet effet nucléant dépend du type de fibre incorporée mais surtout de la topographie de surface de la fibre. Le recuit permet d'améliorer considérablement la résistance thermique du composite (Tokoro, 2008) mais reste un procédé coûteux. Il faut donc que la valeur ajoutée sur la pièce en terme de propriétés justifie ce coût.

Les traitements par décharge électrique tels que le traitement corona, le traitement plasma à froid ou la pulvérisation cathodique permettent la purification des fibres cellulosiques, l'oxydation et l'activation des sites à leur surface :

- Le traitement Corona est l'un des procédés les plus utilisés dans le traitement de surface. L'application d'un champ électrique très puissant, à haute tension et haute fréquence, va venir ioniser les particules en surface de la fibre et créer des radicaux libres. De nouvelles fonctions chimiques pourront alors se former. Il en résulte une modification de l'énergie de surface de la fibre (Belgacem, 1994).
- Le traitement plasma à froid peut avoir pour effet la modification de la structure de la fibre, le greffage de liaisons chimiques favorisant la mouillabilité et l'attraction interfaciale voire la création de nouvelles liaisons chimiques par rupture des chaînes moléculaires (George, 2001). Il existe plusieurs choix de plasmas selon le type de gaz utilisé (plasmas oxygénés, plasmas azotées, plasmas fluorés…).
- La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt en couche mince qui va principalement permettre de modifier la rugosité de surface de la fibre (George, 2001).
- Le traitement laser consiste à bombarder la surface du matériau avec un faisceau cohérent de laser produit soit avec un gaz ou un mélange gazeux (KrF, XeCl, CO_2 + N_2 + He), soit avec un solide (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme). Ainsi, des liaisons sont rompues et des radicaux libres et des ions sont créés à la surface du matériau. Il en résulte une fonctionnalisation de cette dernière. C'est le traitement le plus précis, permettant une zone bien spécifique du support, mais c'est aussi le plus coûteux.

Parmi les autres traitements physico-chimiques, l'irradiation par rayonnements ultra-violets peut également être citée. Peu utilisée, il s'agit d'une technique permettant d'oxyder la surface de la fibre, à froid et sous vide, de manière aussi efficace que l'utilisation de composés chimiques oxydants tels que les acides chromiques ou nitriques (Kato, 1999).

I.II.3.c.ii. Modification de la fibre végétale par voie chimique

Les voies préférentielles de modification des fibres naturelles sont les voies chimiques. Une première étape de traitement de la fibre peut être d'extraire au solvant certains composés de faibles poids moléculaires ou des co-constituants qui pourraient entraver l'adhésion. À titre d'exemple, les

composés lipidiques peuvent migrer à la surface et ainsi gêner l'adhésion de la matrice (Bledski, 2005). Il a également été montré que les extractibles à l'eau gênent l'adhésion des fibres de bois avec une matrice polypropylene (Ashori, 2010). De même, le nettoyage de l'α-cellulose à l'eau, à l'acétone ou à l'éther modifie l'énergie de surface des fibres analysées par IGC (Liu, 1998). Ces extractibles peuvent être retirés par autohydrolyse des fibres végétales et les liqueurs obtenues peuvent être valorisées : extraction d'antioxydants après purification, production d'acide lactique ou de bioéthanol après différents traitements et fermentation (Vila, 2008). Cependant, il a été montré sur des fibres de lin que les extractions à l'eau bouillante peuvent modifier de manière significative la structure de la fibre, ce qui pouvait avoir un effet négatif sur ses propriétés (Bourmaud, 2010b). Il est ainsi préférable d'effectuer un traitement à température ambiante pendant une longue durée (72 h), qui permet une meilleure préservation des propriétés de la fibre.

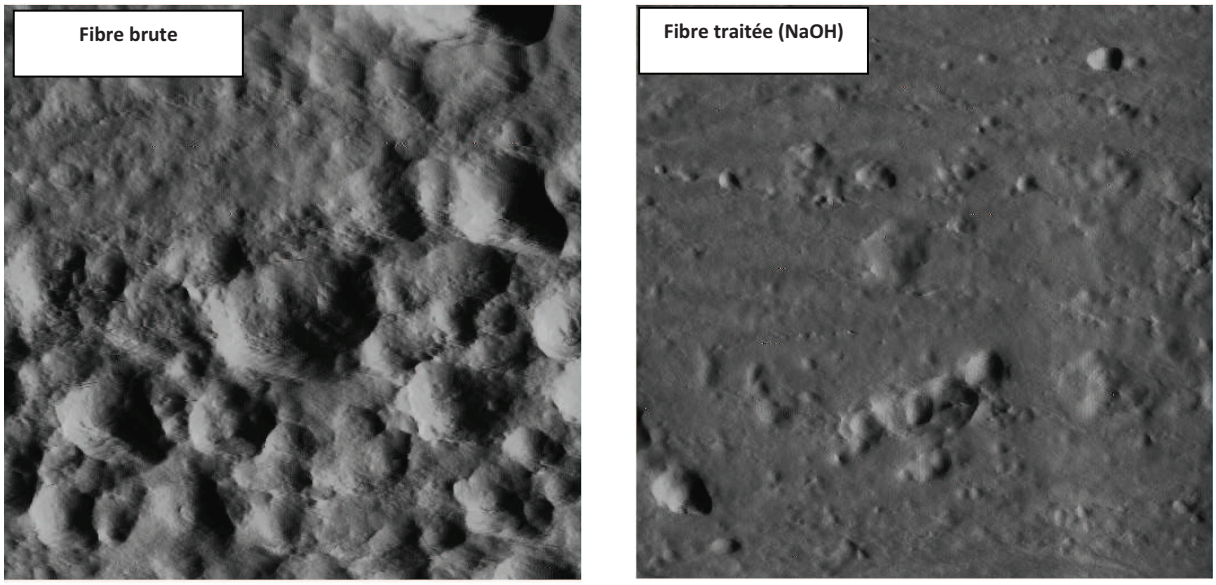


Figure I-31 –Images AFM d'une fibre de lin brute et traitée à la soude (Balnois, 2007)

La grande majorité des traitements chimiques effectués sur les fibres font intervenir la réactivité chimique des groupements hydroxyles qui seront ainsi modifiés en des fonctions chimiques plus affines de celles de la matrice.

Le traitement le plus couramment utilisé est le traitement à la soude. La concentration de la soude utilisée et le temps de traitement vont conduire à différentes modifications de la fibre. Dans un premier temps, la soude va venir nettoyer la surface de la fibre et ainsi éliminer divers composés chimiques tels que des résidus pectiques ou les lipides présents à la surface (Figure I-31). En attaquant la pectine, la soude va aussi permettre de séparer les faisceaux de fibres. Ce traitement à la soude est particulièrement utilisé dans le cas des fibres de sisal qui sont riches en lipides (Mishra, 2003). Après ce traitement, la surface de la fibre est lissée et les esters gras saponifiés ont été enlevés. Si le traitement est prolongé, la soude solubilise les lignines et les hémicelluloses, détruisant le complexe lignine-hémicellulose et modifiant de nouveau la surface de la fibre qui est alors creusée et plus

rugueuse. La Figure I-32 montre cet effet du traitement à la soude pour le cas d'une fibre de cellulose (Braun, 2006). Le traitement peut aussi modifier grandement les propriétés mécaniques intrinsèques des fibres (Gassan, 1999). Ceci peut avoir un intérêt pour favoriser l'ancrage mécanique. Le traitement caustique active la fonctionnalité nucléophile ou basique du groupement hydroxyle selon la réaction chimique suivante :

$$\text{Fibre-OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Fibre-O}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$$

En modifiant le caractère acido-basique de la surface de la fibre, son énergie de surface est aussi modifiée, ce qui influence le mouillage. Le traitement à la soude augmente donc le nombre de sites réactifs potentiels. D'ailleurs, ce traitement peut être utilisé comme première étape de traitements chimiques.

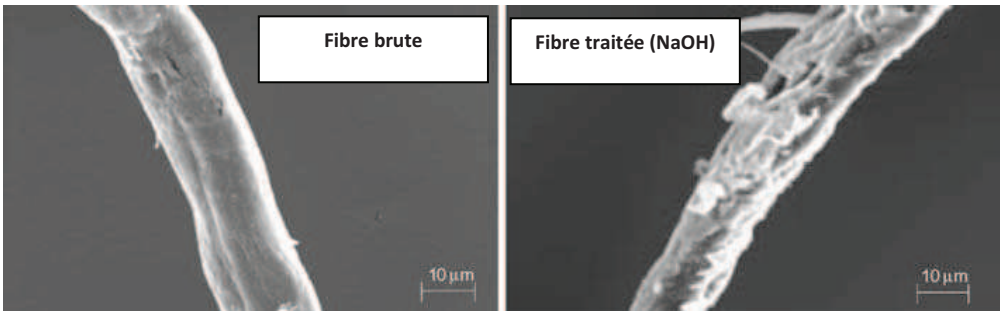


Figure I-32 – Images MEB d'une fibre cellulosique non traitée et traitée à la soude (Braun, 2006)

L'éthérification est une autre alternative à la modification par voie chimique des fibres végétales. Elle est pratiquée sur les groupements hydroxyles de la fibre et s'effectue d'ailleurs en milieu alcalin. Les intermédiaires chargés formés après le traitement à la soude réagissent plus rapidement par substitution nucléophile de type SN_2 avec des réactifs tels que les époxydes, les halogénures d'alkyle, le chlorure de benzyle, l'acrylonitrile ou le formaldéhyde (Kalia, 2009). Pour les halogénures d'alkyles, on obtient le schéma réactionnel suivant :

$$\text{Fibre-O}^- \text{Na}^+ + \text{R-Cl} \rightleftharpoons \text{Fibre-O-R} + \text{NaCl}$$

Pour sa part, l'**estérification** des fibres naturelles s'effectue elle plutôt en milieu acide. La réaction la plus courante d'estérification est l'acétylation utilisant comme réactif l'anhydride acétique (Shibata, 2003) selon le bilan réactionnel suivant :

$$\text{Fibre-(OH)}_3 + 3\ (\text{CH}_3\text{CO})_2 \rightleftharpoons \text{Fibre-(OCOCH}_3)_3 + 3\ \text{CH}_3\text{COOH}$$

L'acétylation de la cellulose est une réaction très courante permettant sa plastification. Dans le cas des fibres ligno-cellulosiques, la réaction s'effectue préférentiellement sur les groupements hydroxyles des lignines et des hémicelluloses, plus disponibles (Kalia, 2009). Plusieurs autres voies d'estérification ont été tentées comme à partir d'acide acétique en présence d'acide sulfurique concentré (Mishra, 2003), avec de l'oxide oxalique et de l'alcool cétyl dans de l'hexane (Gardea, 2008) ou à partir d'acides gras chlorés dans un milieu réactionnel avec ou sans solvant (Thiebaud, 1995, Freire, 2006).

Enfin, le **greffage par copolymérisation** est une autre voie qui a également été utilisée pour la modification chimique des fibres végétales. La synthèse de chaînes de PLA à la surface de microfibrilles de cellulose a d'ailleurs été récemment étudiée (Braun, 2006).

Nature du composite : Matrice/Fibre	Traitement de la fibre	Observations	Références
PBS, PLA-PEC, PLA / Abaca	Traitement à la soude Ethérification (cyanoalkylation) Estérification (anhydride acétique et butyrique)	Dans le PBS, l'acétylation et la cyanoalkylation améliorent le plus les propriétés mécaniques en flexion alors que dans le mélange PLA-PEC, ce sont les traitements d'estérification qui sont les plus efficaces. Dans le PLA, les traitements minimisent la perte en contrainte due à l'ajout de fibres sans atteindre les performances de la matrice seule.	Shibata, 2003
PLA / Kénaf	Traitement à la soude	Le traitement à la soude apporte un renforcement plus efficace que les fibres non traitées en traction et en DMA, mais surtout en résistance aux chocs.	Huda, 2008
TPS / Microfibrilles de cellulose	Deux traitements à la soude suivis d'un traitement au chlorite de sodium	L'effet du traitement n'est pas comparé. L'ajout de fibres traitées diminue la sensibilité à l'eau, augmentée par l'utilisation de glycérol comme plastifiant.	Dufresne, 2000
PCL-Amidon / Bagasse	Traitement à la soude	Le traitement à la soude améliore les propriétés mécaniques (traction, flexion et résistance aux chocs) du composite. L'utilisation d'une solution de soude faiblement concentrée (1 %) est plus efficace que pour des concentrations de 3-5 %	Cao, 2006
PLA / Microfibrilles de cellulose	Polymérisation du PLA sur la fibre après traitement alcalin	La technique apporte une amélioration du module de conservation avec les ratios 65/35 et 30/70 PLA préformé/lactide et avec 25%wt de fibres. Des quantités importantes de fibres peuvent fournir trop de sites d'initiation de polymérisation, réduisant ainsi le degré de polymérisation et les performances du composite.	Braun, 2006
PLA / Lin	Greffage de polyéthylène glycol Acetylation	Dans un PLA plastifié à 15 % à l'acetyltributyl citrate, les fibres greffées de PEG améliore la contrainte en traction de manière plus importante que les fibres acétylées.	Zini, 2004

Tableau I-10 –Exemples de traitements effectués sur la fibre végétale pour améliorer l'interface de biocomposites

De nombreux autres traitements ont été envisagés pour modifier les fibres végétales : le traitement au peroxyde, le traitement au permanganate, l'acylation (Sreekala, 2000)… Quelques

exemples de traitements testés pour améliorer l'adhésion fibre/matrice dans les biocomposites à matrice amylacée ou de type polyester biodégradable sont rassemblés dans le Tableau I-10.

Des traitements d'origine biologique faisant intervenir l'attaque d'enzymes peuvent être utilisés. Comme pour le rouissage, l'enzyme va venir attaquer certains constituants de la fibre, pouvant faciliter la séparation des fibres du faisceau ou modifier la topographie de surface. Comme pour la soude, ces traitements ne modifient pas les propriétés de la fibre s'ils sont limités à une attaque en surface de celle-ci (Raj, 2011).

I.II.3.c.iii. Modification de la matrice

Une autre alternative à l'amélioration de l'affinité de la matrice avec la fibre est de modifier le polymère chimiquement afin de lui greffer des fonctions plus à même d'interagir avec celles de la fibre. L'anhydride maléique est très utilisé dans l'industrie des plastiques pour la modification chimique des polyoléfines, permettant d'améliorer leur mélange avec d'autres polymères ou avec des fibres (fibres de verre, fibres naturelles). Ce composé est peu toxique et son greffage sur le PLA a fait l'objet de nombreux travaux. Ce greffage peut s'effectuer en solution ou en phase fondue dans un extrudeur (Huneault, 2007). L'anhydride maléique est greffé à la chaîne polyester par une réaction en masse, un peroxyde organique (peroxyde de benzoyle, peroxyde de dicumyl) étant utilisé comme amorceur. Un exemple de mécanisme réactionnel utilisant le Lupersol L101 comme amorceur est présenté en Figure I-33.

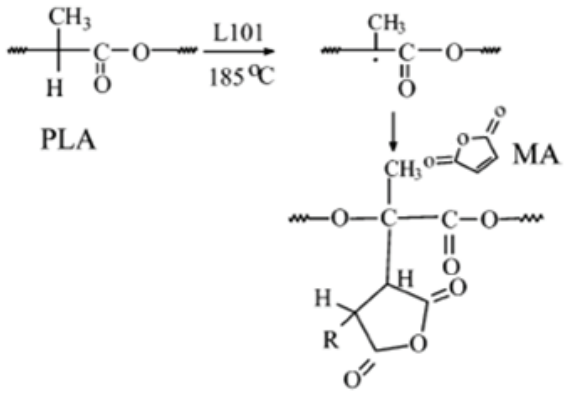


Figure I-33 – Mécanisme de réaction supposé entre le PLA et l'anhydride maléique (d'après Zhang, 2004)

L'établissement de fonctions esters entre les groupements hydroxyles de la fibre et les groupements anhydride carboxyliques du PLA greffé a été prouvé (Wu, 2009). Ces mélanges compatibilisés PLA/fibre de coco présentent des températures de transitions vitreuses plus élevées que les mélanges non compatibilisés (61,5 à 65,1 °C au lieu de 58,6 à 61,1 °C en fonction du taux de fibres allant de 5 à 20 %) et leur absorption d'eau est plus faible, sans que le traitement n'affecte la

biodégradabilité du composite. Le poids moléculaire du PLA greffé doit être équivalent ou supérieur à celui du PLA utilisé comme matrice pour éviter que l'ajout de PLA maléaté ait un effet négatif sur la résistance en traction (Plackett, 2004). Dans une autre étude, 2 et 5 % de PLA maléaté ont été ajoutés à un mélange PLA/miscanthus (Bourmaud, 2008). L'ajout du PLA maléaté dans le PLA seul abaisse ici aussi la résistance en traction de la matrice (de 60 à 48 MPa) et augmente légèrement son allongement à la rupture (de 4,1 à 5,3 %). La résistance en traction du composite n'augmente, en présence de PLA traité, que pour un taux de fibres de 40 % et un taux d'additif de 5 %. Cette augmentation est légère et, globalement, l'ajout de PLA maléaté diminue la résistance des composites PLA/miscanthus. Au contraire, les mélanges PP/miscanthus, également testés dans cette étude, sont renforcés par l'ajout de PP maléaté (la résistance en traction des composites passe de 21 à 29 MPa). L'ajout de PP maléaté dans un mélange PLA/bois a par contre un effet négatif sur les propriétés mécaniques du composite (Huda, 2006). En effet, sa résistance en flexion chute à 75 MPa alors que celle du composite se situe autour de 117 MPa. Il a également été suggéré que l'amélioration des propriétés mécaniques apportée par le traitement du PLA à l'anhydride maléique dans les composites PLA/lin ne justifiait pas le surcoût du procédé (Lanzilotta, 2002).

Le traitement du PLA à la dopamine (4-(2-aminoethyl)benzene-1,2-diol) par immersion dans une solution aqueuse tamponnée a aussi été étudié (Bourmaud, 2009b). Il résulte de ce traitement le dépôt d'un film de poly(dopamine) sur les granulés. Ce dépôt modifie de manière significative les énergies de surface du PLA. Le mélange en extrusion du PLA ainsi traité avec des fibres de chanvre donne des composites dont les propriétés mécaniques sont légèrement améliorées. La résistance en traction du composite chargé à 20 % de fibres de chanvre augmente de 46,8 à 50,0 MPa, et son module d'Young de 5365 à 5637 MPa avec un PLA traité à la dopamine pendant 48h.

I.II.3.c.iv. Ajout d'un agent de couplage

L'ajout d'un additif dans le mélange fibre/matrice est également envisageable pour améliorer l'interface. Son rôle sera d'agir à l'interface fibre/matrice. Il s'agira soit de composés bifonctionnels capables de réagir avec les groupements fonctionnels des deux phases et ainsi entraîner la création de liaisons covalentes entre elles, soit de composés amphiphiles ayant une affinité avec chacune des phases.

Pour la première catégorie, deux grandes familles d'agents de couplage peuvent être cités : les diisocyanates et les silanes.

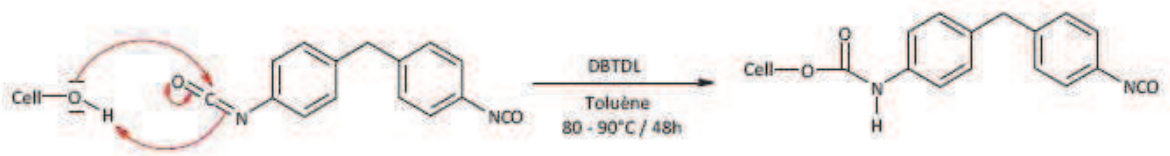


Figure I-34 – Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction du MDI sur la cellulose avec le dibutyl tin dilaurate comme catalyseur (Ly, 2008)

Les **diisocyanates** sont très réactifs, à la fois avec des groupements hydroxyles (Figure I-34) et avec des groupements carboxyles. Ils forment alors des liaisons uréthane. De nombreux travaux concernant l'utilisation de tels composés ont donc été menés pour la compatibilisation des composites. Des exemples d'étude de ces agents de couplage dans les biocomposites sont présentés dans le Tableau I-11. Ces composés sont cependant considérés comme toxiques et dangereux pour l'environnement, ce qui les rend notamment inutilisables pour des applications comme l'emballage de denrées alimentaires. Les fonctions isocyanates sont également très sensibles à l'humidité : elles se détruisent très rapidement et forment alors les amines correspondantes. Par la suite, l'amine formée attaque une autre fonction isocyanate pour donner les urées correspondantes (Ly, 2008).

Nature du composite : Matrice/Fibre	Additif utilisé	Observations	Références
PLA / Pulpe de betterave	Diphenyl methane diisocyanate (MDI)	Le MDI améliore la contrainte maximale et augmente légèrement l'élongation à la rupture du composite. La diminution de la résistance aux chocs due à la présence des fibres est minimisée.	Chen, 2008
TPS-PHB / Jute	Diphenyl methane diisocyanate (MDI)	Dans cette étude, l'effet de l'ajout de MDI n'est pas comparé. On observe une augmentation du module et de la contrainte maximale en traction avec la quantité de fibres. La diminution avec le temps des propriétés mécaniques est plus faible en présence de fibres.	Belhassen, 2009
PLA / Bambou PBS / Bambou	Diisocyate à base de L-Lysine (LDI)	L'ajout de LDI améliore les propriétés mécaniques et la résistance à l'eau. La présence de matrice collée à la fibre sur les faciès de rupture atteste d'une meilleure adhésion. La biodégradation du composite est totale mais retardée dans le temps avec le LDI.	Lee, 2006

Tableau I-11 – Exemples d'études sur l'usage des diisocyanates comme agents de couplage dans les biocomposites

Pour leur part, les **silanes** sont une famille de réactifs très utilisée pour l'ensimage des fibres de verre afin de fonctionnaliser la fibre et ainsi améliorer son interface avec la matrice polymère. Ils sont de plus en plus utilisés dans les modifications de fibres végétales à cette même fin. Les silanes sont composés de fonctions de type alkoxy, facilement hydrolysables. Une fois que ces fonctions sont hydrolysées, les silanols peuvent être facilement adsorbés à la surface de la fibre et former des liaisons

hydrogène. Cet additif peut être soit directement ajouté dans le mélange comme agent de couplage (Lee, 2009), soit imprégné sur la fibre (Kahn, 2001 ; Huda, 2007). Les silanols peuvent réagir avec les groupements hydroxyles des différents constituants de la fibre, reformant des liaisons alkoxy avec celle-ci (Figure I-35).

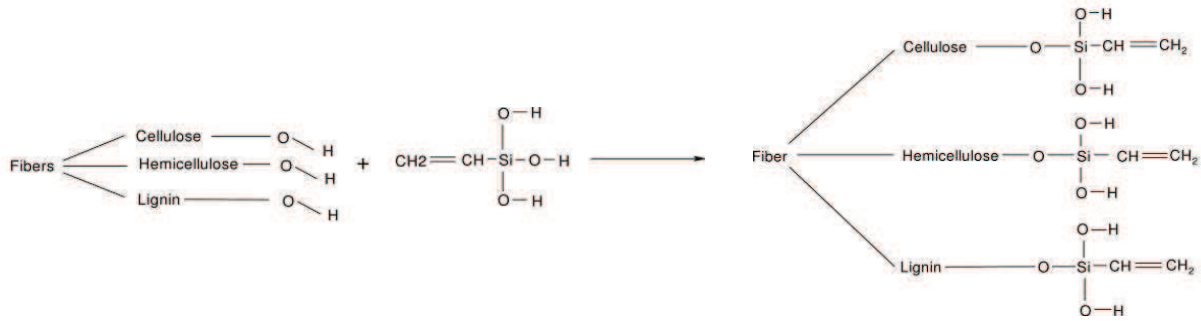


Figure I-35 – Mécanisme réactionnel proposé entre les fonctions hydroxyles de la fibre et les silanols (Kalia, 2009)

La quatrième fonction qui substitue le silanol est choisie pour pouvoir réagir ou interagir avec la matrice. Dans le cas du PLA, un silane avec une fonction amine ou époxy est généralement utilisé. Il peut se former des liaisons hydrogène entre les fonctions esters et les fonctions du silanol. D'autres travaux émettent l'hypothèse que la fonction amine peut réagir avec les groupements terminaux (hydroxyles, carboxyles) des chaînes de PLA (Yu, 2010). Plusieurs travaux sur le couplage des polyesters biodégradables chargés de fibres naturelles sont référencés dans le Tableau I-12 et montrent l'efficacité de ces agents de couplage. Cependant, la biodégradabilité des liaisons ainsi formées n'est pas confirmée. Il a d'ailleurs été montré que la biodégradation de composites Jute/Biopol® (PHBV) était diminuée par l'ajout des silanes (Kahn, 2001). Si les liaisons C-O-Si peuvent être facilement hydrolysables, elles entraineraient la formation d'aminosilanol ou d'aminosilanes, non biodégradables et écotoxiques (EPA, 2000). Les silanes sont nombreux et il faut donc faire attention à la toxicité des silanes choisis ainsi que des coproduits éventuels. En effet, l'hydrolyse des méthoxysilanes libère du méthanol, toxique et inflammable.

Certaines études traitent de l'usage d'acrylates comme agents de couplage. Le 2-Ethyl hexylacrylate (EHA) a été utilisé dans le couplage du Biopol® avec des fibres de jute (Kahn, 2001). Les propriétés mécaniques du composite (traction et résistance aux chocs) en sont largement améliorées. L'EHA permet, de plus, de conserver la biodégradabilité du composite. La polymérisation de ces acrylates dans les interstices de la fibre occupés par l'eau a été réalisée (Shanks, 2004). Une augmentation du module de conservation en AMD du composite a été observée.

Nature du composite : Matrice/Fibre	Additif utilisé	Observations	Références
Biopol / Jute	Vinyl trimethoxy silane et 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane	Les propriétés mécaniques (traction et résistance aux chocs) sont largement améliorées avec le traitement.	Kahn, 2001
PLA / Kénaf	3-Aminopropyltriethoxysilane	Le traitement au silane est plus efficace que le traitement à la soude sur les propriétés mécaniques, excepté pour la résistance aux chocs. Le cumul des deux traitements a donné les meilleures performances.	Huda, 2007
PLA / Farine de bois / Talc	Aminoethylaminopropyl trimethoxy silane	L'ajout d'un 1 % de silane améliore la résistance en traction du composite pour des taux de fibres de 20-30 %. Au contraire, l'ajout de 3 % diminue cette résistance. L'ajout de silane diminue la température de dégradation du composite, sa température de transition vitreuse et son taux de cristallinité.	Lee, 2008
PLA / Kénaf	3-Glycidoxypropyl trimethoxy silane (Agent de couplage)	Les propriétés mécaniques en flexion et thermomécaniques sont largement améliorées. La valeur de HDT est améliorée avec 10% de fibres traitées mais, avec des pourcentages plus élevés, il n'y a pas d'effet du traitement. Il aide à minimiser l'augmentation de la sensibilité à l'eau du composite due aux fibres.	Lee, 2009
PLA / Ramie	3-Aminopropyl triethoxy silane γ-glycidoxypropyl trimethoxy silane	Le traitement au silane améliore la résistance en traction du composite mais de manière moins efficace que le traitement alcalin.	Yu, 2010

Tableau I-12 – Exemples d'études sur l'usage des silanes comme agents de couplage dans les biocomposites

La toxicité ou l'écotoxicité des diisocyantes ou des silanes est un frein à leur utilisation dans les biocomposites. En effet, ils s'intègrent mal dans le double objectif de produire des mélanges biosourcés et biodégradables. D'autres travaux ont également été menés afin d'utiliser des additifs biocompatibles et/ou biosourcés dans le but d'améliorer les propriétés des biocomposites. Ils sont synthétisés dans le Tableau I-13. Les esters de cellulose, les esters de citrate, la triacétine ou le chitosane sont des composés dérivant de ressources renouvelables, biocompatibles et utilisés dans l'industrie alimentaire ou dans l'emballage alimentaire. Les composés choisis dans ces études possèdent une double affinité avec la matrice et les fibres. Il peut aussi s'agir de plastifiants de la matrice et qui sont alors également utilisés pour modifier la morphologie du mélange.

Nature du composite : Matrice/Fibre	Additif utilisé	Observations	Références
PLA / Farine de bois	Esters de cellulose	Un ester de cellulose avec un degré de substitution de 2,4 améliore le plus le module d'élasticité et diminue la sensibilité à l'eau plus efficacement. Les butanoates C4 et pentanoates C5 de cellulose se sont avérés les plus efficaces pour améliorer le module d'élasticité en flexion Les esters de cellulose avec de longues chaînes carbonées ont un effet plastifiant.	Takatani, 2001
PLA / Farine de bois	Chitosane	Aucune amélioration significative n'a été observée sur les propriétés mécaniques et thermiques. Le chitosane n'est pas un agent de couplage efficace.	Shah, 2008
PLA / Kénaf	Triacétine	L'ajout de 5 à 10 % de triacétine dans un composite chargé de 30 % de fibres améliore la résistance en traction en traction du composite. A partir de 15 % d'additif, l'effet plastifiant reprend le dessus. Des fibres incrustées dans la matrice sont observées à la surface de rupture.	Ibrahim, 2009
PLA / Lin	Triacétine	L'ajout de 10% de triacétine dans un composite chargé à 40% de fibres décale le pic de tan δ en DMA vers de plus hautes températures, pouvant attester de nouvelles interactions entre les composants du mélange.	Oksman, 2003
PLA / Lin	Triéthyl citrate (TEC) Tributyl citrate (TBC) Triacétine	Les plastifiants sont absorbés à la surface de la fibre. En présence de plastifiant absorbé, le module de conservation augmente, ce qui peut être un indicateur d'une nouvelle morphologie du mélange. La température de transition vitreuse, celle de cristallisation et le taux de cristallinité baissent. Le TEC a l'effet plastifiant le plus efficace.	Wong, 2003
PLA / Pulpe de bois tendre	Traitement au bentonite de sodium puis ajout de montmorillonite délaminée	Cette technique améliore la dispersion des fibres lorsqu'une amine tertiaire est utilisée comme agent déliant mais aucunement la compatibilisation	Thunwall, 2008

Tableau I-13 – Exemples d'études sur l'usage d'additifs biocompatibles dans les biocomposites

I.II.4. Le procédé de mise en œuvre

Le choix des outils pour effectuer le mélange des fibres à la matrice ainsi que la technique de mise en forme auront une grande importance sur les propriétés des matériaux. Selon la longueur désirée des fibres et la forme voulue d'objet fini, on choisira l'une ou l'autre des techniques. Pour les composites chargés de fibres longues (>10 mm), on pourra obtenir par estampillage des plaques à partir de mats de fibres ou obtenir des granulés à partir de rovings (bobine de fibres étirées et non filées) de fibres imprégnées. Pour le moulage par injection, les composites à fibres courtes (<10 mm) permettent une plus grande facilité de mise en œuvre en grande série. Plusieurs méthodes de compoundage de ces composites à fibres courtes existent (mélangeur, extrudeur…). Une combinaison

de l'action de la chaleur et de forces de cisaillement élevé est nécessaire pour le compoundage des thermoplastiques chargés en raison de leur viscosité élevée. Cette double contrainte (thermique & mécanique) est nécessaire à une dispersion homogène et à un bon niveau d'imprégnation de la fibre (Lucas, 2007). Par exemple, pour la production de compounds PP/Fibres de bois, l'utilisation d'un extrudeur bi-vis dont les températures du fourreau sont comprises entre 170 et 190 °C s'est avérée plus efficace que celles d'un calandrage à 180 °C et d'un mélangeur à haute vitesse dans lequel la température du mélange atteint 170 à 176 °C (Bledski, 2005). L'extrudeur bi-vis est d'ailleurs l'outil de compoundage le plus courant pour la production de composites à fibres courtes, s'expliquant par les forces de cisaillement importantes qu'il peut fournir. Si ces forces sont nécessaires à la dispersion des fibres, le traitement thermo-mécanique peut avoir des effets négatifs sur les fibres végétales (dégradation, réduction de leur taille par broyage). Le cycle extrusion/injection est toutefois le plus utilisé pour la confection d'objets moulés chargés de fibres courtes.

I.II.4.a. Rhéologie en phase fondue des polymères chargés

Le compoundage et la mise en forme des composites se réalisant principalement en phase fondue, le comportement rhéologique de ces mélanges polymères/fibres sera déterminant sur sa processabilité.

Les polymères thermoplastiques fondus possèdent tous un comportement rhéologique pseudoplastique (ou rhéofluidifiant). Contrairement au comportement d'un fluide newtonien pour lequel la contrainte de cisaillement croit proportionnellement au taux de cisaillement, et dont la viscosité reste donc constante quelque soit le cisaillement appliqué, la contrainte de cisaillement augmente dans ce cas moins vite que le taux de cisaillement. Et, si la viscosité est constante aux faibles cisaillements (plateau newtonien), elle diminue lorsque le taux de cisaillement devient plus élevé (Figure I-36).

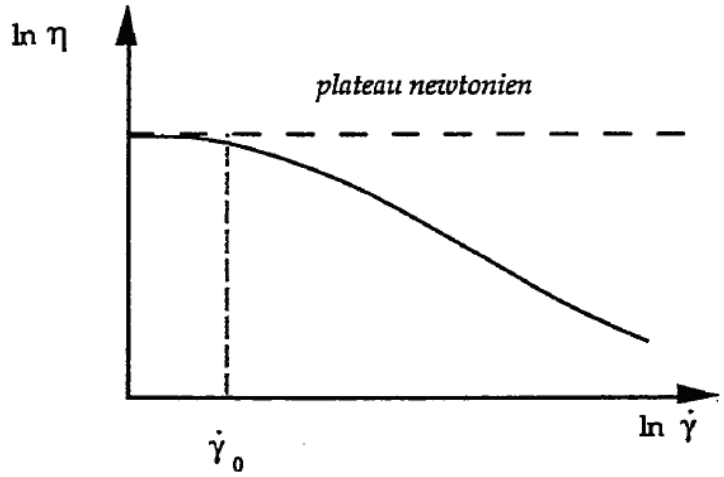


Figure I-36 – Courbe de viscosité type d'un polymère fondu montrant son comportement newtonien aux faibles taux de cisaillement ($< \dot{\gamma}_0$) et son comportement pseudoplastique aux taux de cisaillements plus élevés ($> \dot{\gamma}_0$)

Dans cette gamme de fort cisaillement, ce type d'écoulement peut le plus souvent être modélisé par la loi de puissance d'Ostwald-de Waele :

$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$, **Équation I-11**

où η est la viscosité, $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse (ou taux de cisaillement), K la consistance et n l'indice de fluidité (ou indice de pseudoplasticité) :

- K (Pa.s^n) est obtenue par extrapolation du modèle loi-puissance et donne une idée du niveau de viscosité de la matière considérée pour un taux de cisaillement infiniment faible, c'est-à-dire égal à 1 s^{-1}. Cette extrapolation n'est juste que si le plateau newtonien n'est pas atteint à cette valeur de cisaillement.
- n est une grandeur sans dimension comprise entre 0 et 1, et permet d'apprécier le niveau d'enchevêtrement des chaînes du polymère. Ainsi, plus n est faible, plus le polymère présente un grand nombre d'enchevêtrements, d'autant plus difficiles à défaire. Pour n = 0, le polymère se comporte comme un corps rigide plastique ; pour n = 1, il s'agit d'un fluide newtonien.

D'un point de vue microscopique, ce comportement pseudoplastique peut s'expliquer par l'organisation en pelote statistique des chaînes polymères. Ces pelotes sont reliées les unes aux autres par un réseau de points d'enchevêtrement des polymères. La viscosité équivalente du fluide est liée à la densité d'enchevêtrement. Plus ils seront nombreux, plus le fluide exercera une résistance au mouvement. Lorsqu'on augmente la vitesse de cisaillement, on diminue le temps de contact entre les pelotes et la densité d'enchevêtrement, ce qui se traduit par une diminution de viscosité.

La présence de particules ou de fibres dispersées dans les polymères fondus modifie son comportement rhéologique. Plusieurs études rhéologiques sur les polymères fondus chargés ont mis en évidence une augmentation de la viscosité en présence de charges et en fonction de leur concentration (Crowson, 1980b, George 1996, Kalaprasad, 2003, Guo, 2005). Toutes ces études ont aussi mis en avant que cette augmentation de viscosité est plus importante à faible taux de cisaillement qu'à taux de cisaillement plus élevé. Ce phénomène est lié à une plus grande difficulté des chaînes polymères à se mouvoir en présence de particules solides. L'équation de Mooney apporte une relation simplifiée entre la viscosité du composite η_c, celle de la matrice η_m et la fraction volumique de charge ϕ_f :

$$\ln\left(\frac{\eta_c}{\eta_m}\right) = K_e\left(\frac{\phi_f}{1-\frac{\phi_f}{\rho_{max}}}\right), \quad \textbf{Équation I-12}$$

où ρ_{max} est le facteur de compression maximum défini comme le ratio entre le vrai volume de la charge et le volume apparent de celle-ci, et K_e un paramètre géométrique dépendant du facteur de forme de la charge, de son degré d'agglomération, de son degré d'orientation et du taux de cisaillement.

Si l'on considère dans un premier temps les polymères fondus chargés de particules, l'augmentation de viscosité peut être liée aux interactions entre la charge et la matrice mais aussi entre les charges elles-mêmes (Utracki, 1982). Dans le premier cas, la présence d'une couche interfaciale entre les particules et la matrice va réduire la mobilité des chaînes polymères qui interagiront avec la surface de la charge. Cette dépendance de la viscosité aux forces d'interactions à l'interface fibre/matrice a été mise en évidence par plusieurs études (George, 1996 ; Kalaprasad, 2003). Dans le second cas, les charges sont généralement liées entre elles par différentes forces souvent plus fortes que celles qui les lient à la matrice. Une mauvaise dispersion de ces charges peut causer la présence d'espaces interstitiels entre les particules remplis de polymère immobilisé (Utracki, 1982). Le système se comporte alors comme si la concentration en charge était plus élevée. Les collisions ou les frictions entre ces particules perturbent l'écoulement du polymère fondu. Des concentrations très élevées de charges peuvent faire apparaître des phénomènes de limite de contrainte (Kamal, 1984). À faible cisaillement, le mélange ne raccroche pas le plateau newtonien mais la viscosité s'élève considérablement au point que le système ne s'écoule pas et paraisse solide.

Pour le cas des polymères fondus chargés de fibres courtes, l'orientation des fibres et leur facteur de forme auront une grande importance. En effet, à faible cisaillement, les fibres sont aléatoirement orientées (Crowson, 1980a). Puis, elles s'orientent dans le sens du flux lorsqu'on augmente le cisaillement (Figure I-37). À faible cisaillement, les phénomènes de friction ou de collision entre les fibres sont plus nombreux en raison de la désorientation des fibres. Les perturbations du flux sont plus nombreuses qu'à plus fort cisaillement où les fibres sont alignées dans le sens du flux de polymère fondu, ce qui explique les augmentations de viscosité plus élevées à faible cisaillement dans les polymères fondus chargés de fibres courtes (Crowson,1980b).

La taille des fibres a aussi une importance. Il a été montré que la viscosité était plus élevée avec des fibres longues qu'avec des fibres courtes (Crowson, 1980b ; George, 1996). Les fibres longues ont plus de mal à s'orienter dans le sens du flux sous l'effet du cisaillement. Les ruptures de fibres sous l'effet du cisaillement se traduisent par une redistribution des facteurs de forme qui peut entraîner des observations inattendues sur le comportement rhéologique des polymères fondus chargés (Alvarez, 2004).

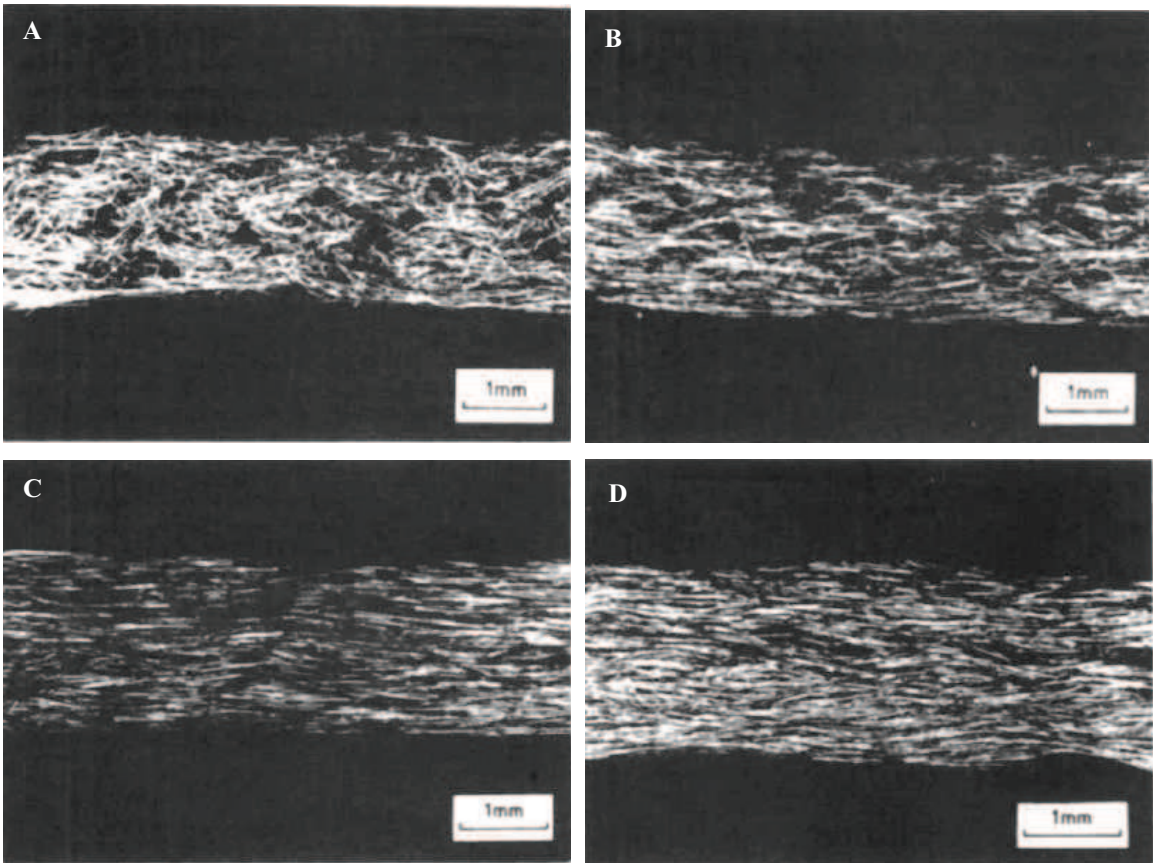


Figure I-37 – Microradiographies de contact d'extrudats (PP/Fibre de verre) traités en rhéomètrie capillaire à des taux de cisaillements de 1,5 s^{-1} (A) et 24 s^{-1} (B) pour une filière de 100 mm de long, et à des taux de cisaillements de 24 s^{-1} (C) et 1430 s^{-1} (D) pour une filière de 0,3 mm de long (Crowson, 1980a)

I.II.4.b. Le mélange en extrusion bi-vis

Deux principaux types d'extrudeurs peuvent être utilisés : les extrudeurs mono-vis et les extrudeurs bi-vis. Les extrudeurs mono-vis sont généralement constitués de 3 zones : une zone d'alimentation, une zone de fusion et une zone de pompage qui combine la compression radiale (diminution de la profondeur de filet) et la compression axiale (transport vers la restriction). Ces extrudeurs sont surtout utilisés pour la mise en forme de matériaux (joncs, profilés, films…). La technologie bi-vis ajoute au seul principe de compression exercée par l'extrudeur mono-vis celui du mélange sous cisaillement et de la compression/détente dans certains cas. Les deux vis s'interpénètrent plus ou moins et peuvent tourner dans le même sens (sens co-rotatif) ou en sens contraire (vis contra-rotatives). Plus les vis sont interpénétrées, meilleure est leur capacité de convoyage. À l'inverse, pour une plus faible interpénétration, les débits de fuite entre les vis et entre le couple vis/fourreau augmentent, réduisant la capacité de convoyage mais augmentant celle de mélange. Le fonctionnement des extrudeurs bi-vis est essentiellement volumétrique. Ils peuvent être sous-alimentés et ne pas travailler avec les vis pleines alors que c'est pratiquement indispensable avec les extrudeurs mono-vis (Kausch, 2001). Si les actions réalisables dans un extrudeur mono-vis sont réalisables dans un

extrudeur bi-vis, l'inverse n'est pas vrai. Les mono-vis ont pour seuls éléments de mélange le convergent et la filière, à condition tout de même que ceux-ci possèdent une géométrie adéquate, ce qui rend ces extrudeurs peu efficaces au mélange. Malgré une différence de coût, les extrudeurs bi-vis sont préférés aux mono-vis. L'énergie nécessaire à la fusion ou à la gélification du polymère provient moins de l'apport mécanique par frottement ou par cisaillement que dans les machines mono-vis. La contribution de la chaleur y est plus importante et mieux contrôlée, ce qui en fait un outil adapté à la mise en œuvre de polymères thermosensibles. Toutefois, il existe des équipements mono-vis à la géométrie particulière permettant la réalisation d'actions de mélange : les co-malaxeurs de type Buss (Suisse). Ils ont la particularité d'un fourreau muni d'ergots (ou doigts de malaxage) sur sa face interne et d'une vis dont le filet est interrompu de place en place pour laisser passer les ergots du fourreau, dans un double mouvement de rotation et de va-et-vient longitudinal. Ces mouvements coordonnés provoquent des écoulements complexes permettant un mélange et une homogénéisation efficaces de la matière, et ce sous faible cisaillement. Ce système est donc très adapté aux matériaux thermosensibles mais aussi aux compounds fortement chargés (Stade, 1977, Thunwall, 2008). Une étude a comparé l'influence des extrudeurs bi-vis et des co-malaxeurs Buss sur la longueur de fibres de verre (Shon, 1999). Si les fibres restent plus longues avec le co-malaxeur, la différence est faible en comparaison des différences pouvant intervenir en fonction de la configuration de vis ou de la zone d'incorporation de la fibre.

Un extrudeur bi-vis est composé des principaux éléments suivants :

- un fourreau modulaire chauffé et refroidi (enveloppe extérieure autour des vis) qui forme deux alésages cylindriques lisses et sécants en forme de huit,
- un moteur couplé à un réducteur,
- une trémie d'alimentation,
- un automate de pilotage,
- des arbres cannelés supportant les éléments de vis,
- éventuellement une filière, un granulateur (déporté ou en tête) et un banc de refroidissement lorsque la granulation est déportée.

L'assemblage des éléments de vis le long des deux arbres de l'extrudeur définit le profil de vis. Ces éléments ont des géométries diversifiées visant à effectuer du mélange, du cisaillement, du convoyage, la compression/détente de la matière ou une combinaison de ces différentes actions (Tableau I-14).

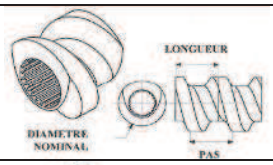
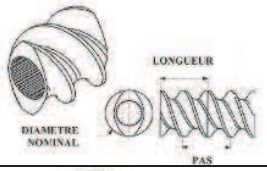
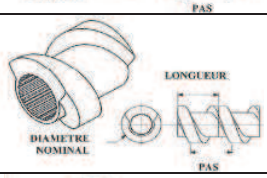
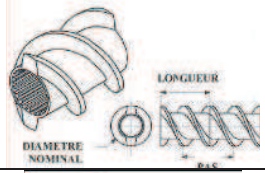
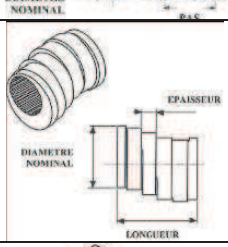
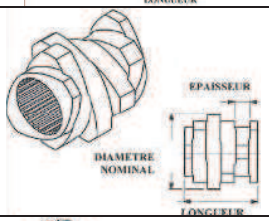
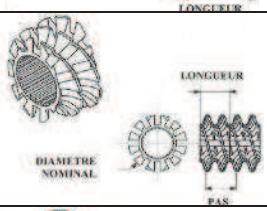
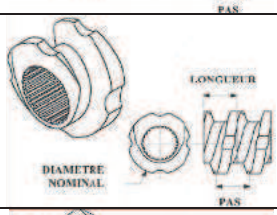
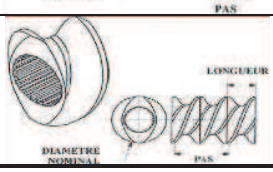
Description	Schéma	Mélange	Cisaillement	Convoyage	Remarques
Tronçon conjugué à un filet		+	++	+++	Transport et compression (plus cisaillant que le tronçon à deux filets)
Tronçon conjugué à deux filets		+	+	++	Alimentation et transport (vis autonettoyante)
Tronçon trapézoïdal à un filet		-	-	+	Alimentation et transport
Tronçon trapézoïdal à deux filets		+	+	+++	Alimentation (vis non autonettoyante)
Malaxeurs monolobes		++	+++	+	Malaxage, compression radiale, fort cisaillement (augmente le temps de séjour)
Malaxeurs bilobes		++++	++	Neutre dans le cas d'un angle de montage de 90° (montage en quinconce)	Mélange, convoyage ou compression axiale en fonction de l'angle de montage (augmente le temps de séjour)
Vis de mélange de type C2FF (dénomination Clextral)		+	-		Mélange grâce aux fentes axiales, mélange distributif même pour des phases de viscosités différentes
Tronçon à pas inverse et à un filet (vis ajourées)		+++	+++++	----	Très forte contre-pression (augmente le temps de séjour et forme un bouchon de matière)
Tronçon à pas inverse et à deux filets		+++	++++	---	Forte contre-pression (augmente le temps de séjour et forme un bouchon de matière)

Tableau I-14 – Eléments de vis les plus fréquemment utilisés dans les extrudeurs bi-vis et effets mécaniques associés (d'après documentation Clextral)

Les actions de mélange peuvent être divisées en deux types (Manas-Zloczower, 2009) : le mélange dispersif et le mélange distributif (Figure I-38). Un mélange dispersif dépend du cisaillement et des contraintes élongationnelles. Il réduit la taille des particules et sépare les particules liées entre elles par des forces cohésives importantes (aggrégats). Le mélange distributif permet une distribution homogène des particules dans le volume et dépend de la fréquence de réorientation des éléments de flux sous contrainte. Les géométries des éléments de vis permettent d'atteindre l'un ou l'autre des mélanges ou une combinaison des deux. La Figure I-39 représente le caractère dispersif ou distributif des malaxeurs bilobes selon la largeur du lobe et leur angle de montage.

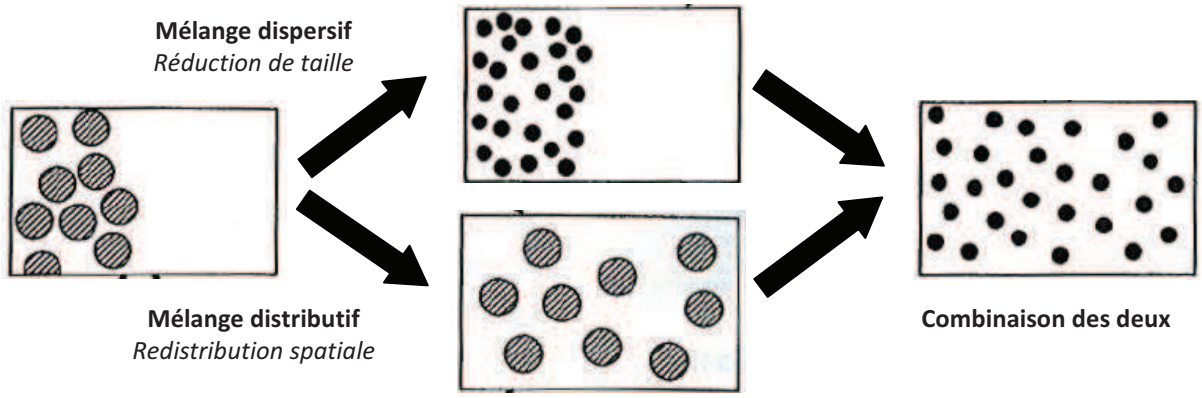


Figure I-38 – Représentation des mélanges dispersif et distributif de particules (Manas-Zloczower, 2009)

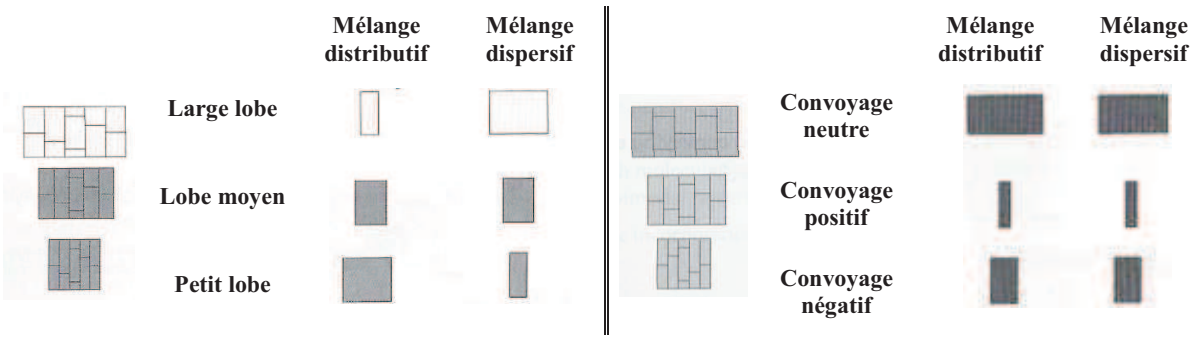


Figure I-39 – Effets dispersif et distributif des malaxeurs bilobes en fonction de la largeur des lobes (à gauche) et de leur angle de montage (à droite) (Manas-Zloczower, 2009)

Certains modules du fourreau peuvent être équipés de fonctions supplémentaires comme des points d'injection de liquides (plastifiants, additifs…), introduits par l'intermédiaire de pompes, des ouvertures pour une alimentation en solide (introduction gravitaire ou par des vis de gavage raccordées latéralement au fourreau de la machine), des ouvertures pour l'évacuation ou l'aspiration de vapeurs/gaz (puits de dégazage), des modules filtrants pour la séparation liquide/solide… L'extrudeur bi-vis est donc une machine fortement modulable et qui permet de réaliser de nombreuses actions. La Figure I-40 présente une configuration courante d'introduction de fibres courtes de verre dans un extrudeur bi-vis. Dans une première zone, le polymère est fondu. Puis, les fibres sont ajoutées dans une seconde partie de l'extrudeur pour être ensuite mélangées au polymère fondu. Une telle configuration limite le temps de séjour de la fibre dans l'extrudeur, ce qui évite le passage de la zone

de fonte du polymère qui est généralement fortement cisaillante. La longueur de la fibre est ainsi mieux préservée.

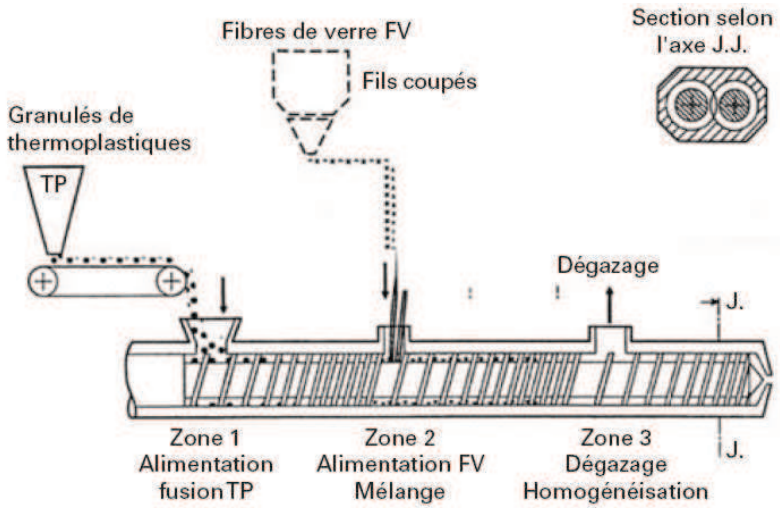


Figure I-40 – Schéma d'un extrudeur bi-vis alimenté de fibres courtes de verre qui sont ensuite mélangées à un polymère thermoplastique préalablement fondu (Lucas, 2007)

L'observation du comportement d'une fibre de lin sous cisaillement dans un système rhéo-optique a mis en évidence que la fibre subissait plusieurs flexions ou torsions avant de se rompre (Le Duc, 2011). Dans un extrudeur bi-vis, les fibres subissent le même phénomène et plusieurs études ont mis en avant la diminution de la longueur des fibres lors de l'étape de compoundage (Wollerdorfer, 1998 ; Tokoro, 2008 ; Beaugrand, 2013). Les fibres végétales liées entre elles par un réseau pectique ont également la possibilité de se séparer les unes des autres, leur diamètre pouvant en être réduit (Oksman, 2009 ; Le Moigne, 2011). Ces deux dernières études ont montré que la réduction des fibres en extrusion bi-vis dépendait de la nature de la fibre ainsi que de son mode d'extraction. Les fibres de lin extraites par rouissage et contenant moins de lignines sont mieux séparées au cours de l'extrusion que des fibres de sisal, de bananier ou de jute (Oksman, 2009). En effet, les fibres de lin sont séparées en fibres unitaires après extrusion alors que les fibres de sisal sont partiellement en faisceaux et en fibres unitaires. Au contraire, la paille de blé est réduite en faisceaux plus courts et en de nombreuses petites particules sous l'effet du cisaillement (Le Moigne, 2011). L'influence de plusieurs paramètres de l'extrusion tels que le profil de vis, la température, le débit entrant de matière solide ou la vitesse de vis a également été testée sur des mélanges PCL/chanvre (Beaugrand, 2013). La présence de deux zones de mélange successives plutôt qu'une seule diminue la longueur des fibres. La vitesse de vis, qui contrôle le cisaillement avec la géométrie, semble quant à elle jouer un rôle peu significatif. Le débit entrant utilisé joue sur le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur et il influence donc la réduction de taille des fibres. Plus le débit est élevé, moins la matière séjourne longtemps dans la machine. Il en résulte une moins grande perte en longueur des fibres. Les débits utilisés dans cette étude sont d'ailleurs très faibles (0,85 et 1,5 kg/h). Le couple température et humidité de la fibre a également une influence certaine sur la taille des fibres en sortie. Elles sont

mieux préservées lorsqu'elles sont mélangées à une température de 100 °C et introduites à une humidité de 22,5 % que lorsqu'elles sont mélangées à 140 °C et introduites à seulement 9,8 % d'humidité. La viscosité de la matrice et le taux d'incorporation des fibres de lin dans celle-ci donnent aussi des répartitions de taille différentes après extrusion (Wollerdorfer, 1998). Les fibres sont plus courtes dans l'amidon thermoplastique que dans le Bionolle® car il s'agit d'une matrice plus visqueuse, et avec une concentration de 20 % de fibres plutôt qu'avec une concentration de seulement 10 %.

Il sera donc nécessaire de bien contrôler le procédé d'extrusion afin d'optimiser le mélange, la dispersion et la séparation des fibres du faisceau, tout en gardant une distribution de longueur satisfaisante pour les propriétés du matériau final.

I.II.4.c. La mise en forme par injection-moulage

Le moulage d'objets par injection est une technique de mise en forme très courante permettant la confection de pièces de formes complexes à de fortes cadences de production. La Figure I-41 présente le schéma simplifié d'une presse à injecter. Elle est constituée de deux zones. La première zone est une unité d'injection qui est constituée d'un système d'extrusion mono-vis couplé d'un effet piston. Elle permet la fonte, la mise sous pression et l'injection du polymère fondu. La seconde zone est l'unité de fermeture qui comprend le moule permettant la mise en forme, le refroidissement et l'éjection des pièces ainsi qu'un système de fermeture.

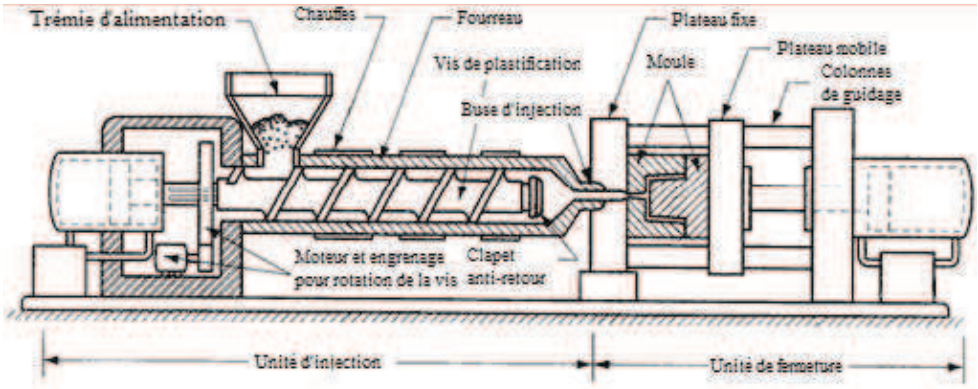


Figure I-41 – Schéma simplifiée d'une presse à injecter

L'étape d'injection peut aussi influencer la morphologie du composite moulé. Du cisaillement est appliqué à la matière, pouvant causer des ruptures de fibres. Les flux de matière fondue dans l'empreinte du moule, qui dépendent des paramètres d'injection, de la forme de l'empreinte et de la nature du mélange, vont contrôler l'orientation des fibres dans l'objet moulé. Les fibres qui seront proches de la paroi du moule vont s'orienter dans le sens du flux (alignement longitudinal) alors que

cet alignement sera transverse au centre, les forces de cisaillement étant moins importantes à cet endroit (Figure I-1).

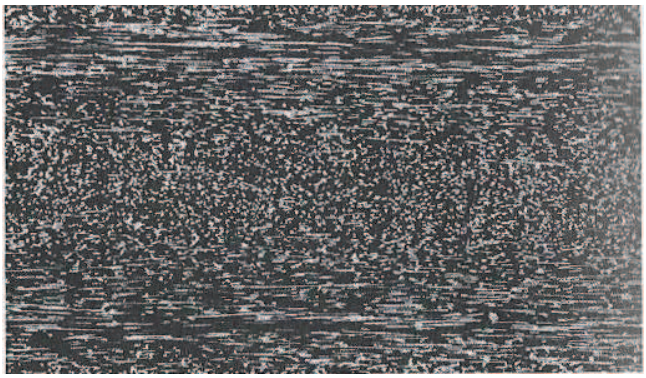


Figure I-42 – Section parallèle à la direction du flux d'un composite PP/Fibre de verre moulé par injection (Manas-Zloczower, 2009)

I.III. Conclusion

Les propriétés des biocomposites peuvent être très diversifiées selon le choix de la matrice utilisée ainsi que celui de la fibre incorporée. Les propriétés de ces composants pris séparément seront une base de départ pour les propriétés du composite produit mais l'ajout des fibres modifiera grandement le comportement mécanique et rhéologique de l'ensemble. La dispersion, l'orientation de la fibre mais aussi la qualité de l'interface fibre-matrice seront des paramètres à considérer. Si le mélange de polymères est une technique largement utilisée pour élargir les propriétés des plastiques et des bioplastiques, il existe encore peu d'études traitant de l'incorporation de fibres végétales dans de tels mélanges.

Les procédés de mélange et de mise en forme du biocomposite imposent des contraintes mécaniques et thermiques à la matière et les modifications (perte de longueur, dégradation) ainsi générées pourront modifier les propriétés finales du composite. C'est lors de ces deux étapes que la dispersion des fibres sera assurée. L'orientation des fibres à l'intérieur du biocomposite dépendra des mouvements de flux de matière fondue lors de sa mise en forme. Il sera donc nécessaire d'étudier l'influence de l'ensemble du procédé (compoundage en extrudeur bi-vis & mise en forme par injection-moulage) sur les mélanges biopolymère/fibres végétales.

Notre étude sera organisée en trois étapes :

- L'étude de l'incorporation de différentes fibres végétales dans une matrice polyester biodégradable, le PLA. L'ajout d'additifs sera envisagé au cours de ce travail et l'effet du procédé de transformation sera également étudié.
- L'étude de l'incorporation de différentes fibres végétales dans une matrice amylacée thermoplastifiée, le TPF. Différents plastifiants du TPF seront alors testés et l'effet du procédé de transformation sera là encore étudié.
- L'étude de l'incorporation de fibres végétales dans des mélanges PLA/TPF compatibilisés.

II. Incorporation de fibres végétales dans une matrice polyester thermoplastique

II.I. MISE AU POINT DU PROCEDE 90

II.I.1. GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'EXTRUSION BI-VIS 90
II.I.2. CONFIGURATIONS D'EXTRUSION BI-VIS 92
II.I.3. CONFIGURATION D'INJECTION DES COMPOSITES PLA/FIBRES 96

II.II. INCORPORATION DES DIFFERENTS TYPES DE FIBRES DANS LE PLA 97

II.II.1. LA MATRICE 97
II.II.2. INFLUENCE DU TYPE ET DU TAUX DE FIBRE SUR LES COMPOSITES DE PLA 101
II.II.2.a. Caractérisation des fibres 101
II.II.2.b. Les fibres courtes : le miscanthus et la pâte à papier de pin 107
II.II.2.c. Les charges ligno-cellulosiques : les rafles de maïs 120
II.II.2.d. Les charges complexes : le son de blé et la coque de cacao 125
II.II.2.e. Influence du facteur de forme des fibres courtes 132
II.II.3. CONCLUSION SUR LE CHOIX DE LA FIBRE DANS LE PLA 140

II.III. INFLUENCE DU COMPOUNDAGE ET DE LA MISE EN FORME SUR LES COMPOSITES PLA/MISCANTHUS 143

II.III.1. INFLUENCE DU SECHAGE DES FIBRES AVANT PROCEDE 144
II.III.2. INFLUENCE DE L'ETAPE D'EXTRUSION BI-VIS 146
II.III.2.a. Influence du profil de vis et de la vitesse de rotation des vis 148
II.III.2.b. Influence du temps de séjour de la fibre dans l'extrudeur 158
II.III.3. INFLUENCE DE L'ETAPE D'INJECTION 163

II.IV. CONCLUSION SUR LES MELANGES SIMPLES PLA/FIBRE 169

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'incorporation de fibres végétales, d'origine, de composition chimique et d'aspect différents dans une matrice polyester biosourcée et biodégradables : le PLA. Après avoir décrit le procédé de compoundage des mélanges PLA/Fibres en extrudeurs bi-vis et de moulage par injection thermoplastique d'éprouvettes normalisées, nous étudierons l'évolution des propriétés mécaniques et thermiques en fonction du taux et du type de fibres incorporées. Puis, l'influence des deux étapes du procédé sur le mélange matrice/fibre sera abordée dans le cas des fibres de miscanthus.

II.I. Mise au point du procédé

II.I.1. Grandeurs caractéristiques de l'extrusion bi-vis

Plusieurs facteurs sont essentiels pour contrôler et définir le fonctionnement d'un extrudeur bi-vis (variables d'entrée du procédé) :

- **le profil de vis, la configuration des alimentations et la géométrie de la filière,**
- **la vitesse de rotation des vis (tours/min ou rpm),**
- **le débit d'alimentation (kg/h),**
- **les températures de consigne des modules (°C).**

Plusieurs variables dépendantes sont essentielles à suivre pour un bon pilotage de l'extrudeur bi-vis (variables de sortie du procédé) :

- **Le couple-moteur (C) (N.m) :**

Il s'agit de la force fournie par le moteur pour permettre la rotation des vis. Il est en général exprimé en pourcentage par rapport au couple maximum atteignable par le moteur de la machine.

- **L'énergie mécanique spécifique (W.h/kg) :**

Il s'agit de l'énergie mécanique spécifique (EMS) transmise à la matière pour assurer sa transformation. Cette grandeur s'exprime en W.h/kg et correspond au rapport de la puissance électrique fournie par le moteur sur le débit entrant de matière (matrice polyester thermoplastique + fibres végétales) :

$$EMS = \frac{P_M \times \frac{C}{C_{\max}} \times \frac{N}{N_{\max}}}{Q} \qquad \textbf{Équation II-1}$$

Avec P_M : puissance maximale du moteur de l'extrudeur (W), C : valeur du couple-moteur pendant la production (N.m ou %), C_{max} : la valeur maximale du couple-moteur (N.m ou 100 % si le couple-

moteur est exprimé en pourcentage du couple maximum), N : vitesse de rotation des vis (rpm); N_{max} : vitesse maximale de rotation des vis (rpm); Q : débit massique total dans l'extrudeur (kg/h). Les caractéristiques des extrudeurs utilisés permettant le calcul de l'EMS sont présentées dans la partie expérimentale.

- **L'énergie thermique spécifique (W.h/kg) :**

L'ETS est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage (fours à résistance, crayons chauffants ou chauffage par induction). Directement liée à la puissance de chauffage (P_C), cette grandeur s'exprime aussi en W.h/kg :

$$ETS = \frac{P_C}{Q} \qquad \textbf{Équation II-2}$$

Avec P_C la puissance de chauffe pendant l'essai (W).

- **L'énergie totale :**

L'équation énergétique globale est la suivante :

$$EMS + ETS = ESD + PT \qquad \textbf{Équation II-3}$$

Avec EMS, l'énergie mécanique fournie par la machine ; ETS, l'énergie fournie par le système de chauffe du fourreau ; ESD, l'énergie spécifique délivrée à la matière ; PT, la perte thermique.

- **Le taux de remplissage (rapport volumique occupé par la matière par rapport au volume libre disponible)**

Le taux de remplissage de l'extrudeur (F) est directement relié au rapport Q/N (Vergnes, 1998). En effet, un extrudeur bi-vis n'est toujours que partiellement rempli et il est possible de faire varier le débit et la vitesse de rotation des vis de façon indépendante. La matière ne sera pas travaillée de la même façon selon le taux de remplissage.

$$F = A\frac{Q}{N} \qquad \textbf{Équation II-4}$$

Avec A, une constante dépendante de la géométrie de l'extrudeur et du profil de vis ; Q, le débit massique de matière dans l'extrudeur (kg/h) ; N, la vitesse de rotation des vis (tours/min ou rpm). Ce taux de remplissage est un taux global; localement, dans les différentes parties de l'extrudeur, ce taux de remplissage varie avec la nature de la paire d'éléments de vis considérée (vis de convoyage, vis à pas inverse, éléments de malaxage) et leur enchaînement dans le fourreau.

- **Les pressions matière (bar) :**

Les pressions matière, obtenues par l'intermédiaire de capteurs indépendants, renseignent sur la compression de la matière à différents points stratégiques de l'extrudeur (éléments de vis restrictifs ou inverses, filière). Elles indiquent un niveau de compaction de la matière, et à compaction égale un niveau de viscosité.

- **Les températures matière (°C) :**

Les températures matière sont également mesurées aux mêmes points stratégiques de l'extrudeur. Couplées aux valeurs de pression, elles permettent de comprendre de façon plus précise l'état de viscosité de la matière. Elles traduisent, lorsqu'elles sont supérieures à la température de consigne du fourreau, un auto-échauffement de la matière ou un changement d'état d'un constituants de la matière.

II.I.2. Configurations d'extrusion bi-vis

Au lancement du projet, plusieurs choix stratégiques ont été effectués quant au procédé d'extrusion bi-vis pour le mélange des fibres :

- Afin de préserver la fibre, son incorporation dans le PLA a été faite après la fonte de celui-ci. Le grade de PLA utilisé présentait une température de fusion de 165 °C en AED. Afin de fondre correctement le polymère, des températures de process supérieures sont conseillées dans les fiches techniques. Mais ces températures élevées (180-190 °C) peuvent altérer la fibre. Parallèlement, une introduction en milieu du fourreau de l'extrudeur limite le temps de séjour de la fibre dans l'extrudeur.
- Les fibres ont été séchées lors des premiers essais afin de limiter une éventuelle hydrolyse des chaînes de PLA lors du mélange en extrusion bi-vis. Ce choix sera validé expérimentalement après comparaison des différentes fibres (§ II.III.1).

Les premières études de faisabilité ont été réalisées sur plusieurs extrudeurs bi-vis à vis co-rotatives de marque Clextral (France), de dimensionnement, de caractéristiques et d'équipements périphériques différents (Evolum 25 & Evolum HT 53). Ces premiers essais ont mis en évidence l'importance de plusieurs points :

- L'extrusion du PLA nécessite que l'ensemble convergent/filière placé en bout d'extrudeur soit chauffée. Sans une telle précaution, il a été observé que le PLA se solidifiait au contact de la paroi du convergent, formant progressivement une gaine, et créant ainsi des instabilités au cours de la production (Photo II-1).

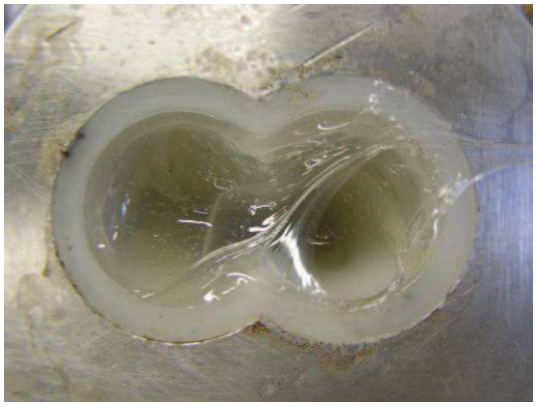


Photo II-1– Observation du refroidissement aux parois du PLA lors du passage dans un convergent non chauffé

- L'alimentation des fibres en cours d'extrusion, c'est-à-dire après une première zone de fonte du PLA, peut se faire par alimentation gravitaire ou par alimentation forcée latéralement (Figure II-1). Plusieurs problèmes ont été rencontrés dans le cas de l'alimentation gravitaire. L'introduction des fibres est entravée par la montée de flux d'air chaud venant de l'extrudeur. Ce phénomène est d'autant plus important lorsque la fibre est légère. L'introduction des fibres est aussi entravée par le PLA fondu, qui tapisse l'intérieur du fourreau au niveau de l'ouverture. Les fibres s'y collent et ne sont pas introduites de façon adéquate. Même à des débits faibles pour la capacité de la machine utilisée (50 kg/h pour un extrudeur de type Evolum HT 53), des flux d'air font remonter la matière par l'ouverture lorsqu'on atteint des taux massiques de fibres de 20 %. Grâce à l'utilisation d'un gaveur latéral, qui introduit les fibres préalablement dosées par deux vis de gavage à l'intérieur du fourreau de l'extrudeur, ces problèmes sont résolus. Des teneurs en fibres allant jusqu'à 50 % peuvent être atteintes. A une telle concentration, c'est la tenue des joncs extrudés et le système de granulation qui peuvent devenir limitants.

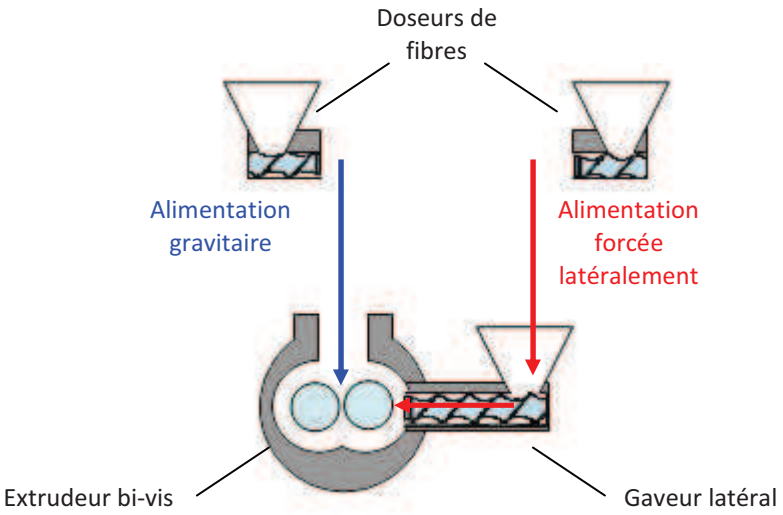


Figure II-1 – Représentation schématique des deux modes d'introduction possibles de la fibre en cours d'extrusion

Deux configurations d'extrusion ont été utilisées pour cette étude avec le PLA comme matrice. Pour les deux cas, la ligne d'extrusion est composée :

- De doseurs pondéraux ou volumétriques pour le dosage des matières premières,
- D'un extrudeur bi-vis équipé d'un gaveur latéral et prolongé d'un convergent et d'une filière plasturgique,
- D'un système de convoyage et de refroidissement des joncs extrudés,
- D'un couteau granulateur.

Le Tableau II-1 rassemble les caractéristiques des deux lignes d'extrusion. Des différences importantes concernant les caractéristiques des machines utilisées ainsi que les profils de vis et les périphériques existent entre ces deux lignes. En raison d'une métallurgie plus sensible à l'abrasion, des limites du doseur volumétrique des fibres (débit maximal inférieur à 10 kg/h avec les fibres les moins denses) et du système banc de refroidissement/granulateur contraignant en pratique (dimensionnement du granulateur trop grand pour les débits accessibles dans l'extrudeur), la configuration Clextral utilisée initialement a été remplacée dans la suite des travaux par un extrudeur bi-vis de marque Leistritz (Allemagne). Plus d'informations sur les extrudeurs se trouvent dans la section § E.II.3.

	Configuration Clextral	**Configuration Leistriz**
Extrudeur bi-vis	Clextral Evolum 25	Leistriz ZSE MAXX 27
Nombres de modules	10	11
Doseur du PLA	Pondéral (Schenk)	Pondéral (Brabender)
Doseur des fibres	Volumétrique (K-Tron)	Pondéral (Brabender)
Gaveur latéral	Oui	Oui
Chauffe du convergent	Oui	Oui
Filière	2 joncs (2 mm de diamètre)	3 joncs (3 mm de diamètre)
Refroidissement des joncs	Par passage sur un banc alimenté en eau (traction par le granulateur)	Par convoyage sur un tapis roulant avec des alimentations en eau et en air comprimé modulables
Granulateur	Couteau granulateur Automatik	Couteau granulateur Automatik

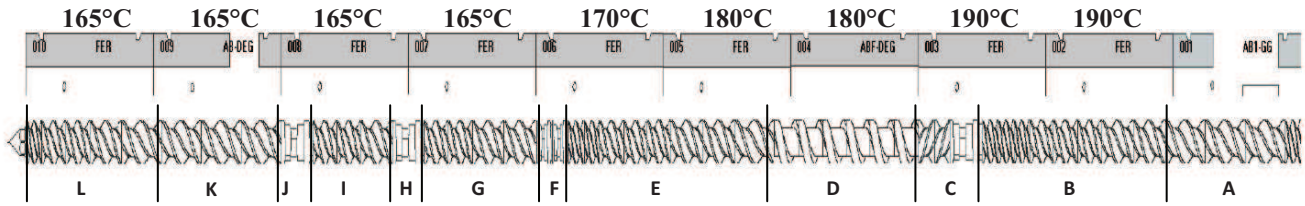
Tableau II-1 – Caractéristiques des deux lignes d'extrusion utilisées dans le projet

Ces deux configurations (Figure II-2 et Figure II-3) correspondent au même enchaînement de zones spécifiques. On retrouve :

- Une zone d'incorporation des granulés de PLA (A) par alimentation gravitaire contenant des éléments de vis trapézoïdaux pour augmenter le volume libre dans cette zone de l'extrudeur et ainsi favoriser l'avalement des granulés.
- Une zone de fonte du PLA (C) constituée d'un enchaînement d'éléments bilobes montés avec un angle de 90° et un contre-filet. Dans la configuration Leistritz, des bilobes montés

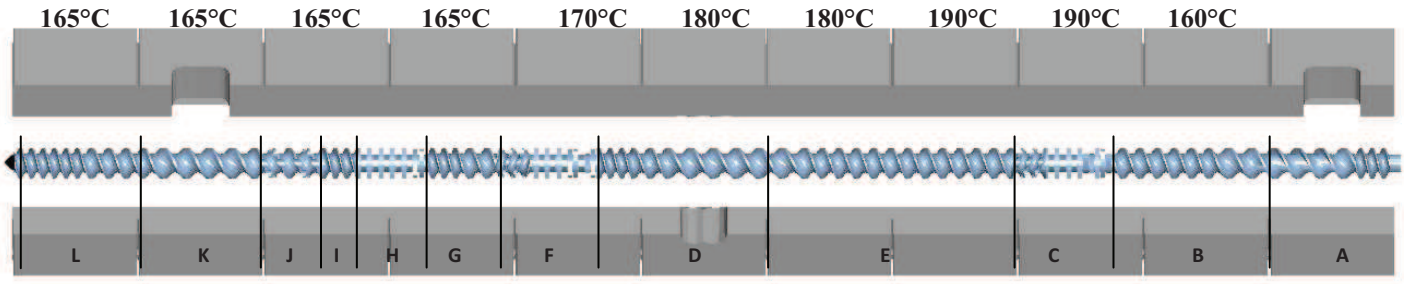
avec un angle positif de 30° et 60° ont été ajoutés pour rallonger la zone sans augmenter de façon excessive la restriction au niveau de cette zone.

- Une zone d'alimentation des fibres via un gaveur latéral (D) avec des éléments de vis trapézoïdaux dans la configuration Clextral ou des éléments de convoyage avec le pas le plus important (40 mm) dans la configuration Leistritz afin de favoriser l'avalement des fibres par l'extrudeur.
- Des zones de mélanges des fibres et du PLA (F, H, J) formées à partir de malaxeurs bilobes, d'éléments de mélange distibutif et de contre-filet.
- Une zone de détente de la matière (K) avec des vis de convoyage à large pas de filet et une ouverture dans le fourreau pour permettre le dégazage de la matière.
- Une zone de convoyage (L) avec réduction du pas des filets pour comprimer la matière avant le passage du convergent et de la filière.
- Entre ces zones, des zones de convoyage de la matière ont été placées (B, E, G, I). La zone de convoyage E a été déplacée dans la configuration Leistritz avant la zone d'incorporation des fibres (D). Ainsi, la zone de fonte du PLA reste proche du début du profil (C) sans qu'on ne rallonge le temps de séjour des fibres dans cette extrudeur qui compte un module de plus que l'extrudeur Clextral.



Filière de 2 joncs chauffée à 165°C

Figure II-2 – Profils de fourreau, de vis et de température de la configuration Clextral



Filière de 3 joncs chauffée à 165°C

Figure II-3 - Profils de fourreau, de vis et de température de la configuration Leistritz

Entre ces deux configurations d'extrusion, les zones de mélange différent. Pour la configuration Clextral, il s'agit de trois zones courtes (25 mm) de malaxeurs bilobes montés à 90°. Les lobes de la première zone sont plus fins que ceux des zones suivantes (2,3 mm au lieu de 4,7 mm). Dans la

configuration Leistritz, les zones de mélange sont plus longues (90 mm pour **F** et 60 mm pour **H** et **J**), plus proches les unes des autres pour moins détendre la matière entre les zones et plus complexes. La zone **F** est un enchaînement de bilobes montés avec un angle positif de 30° sur 15 mm, de 60° sur 15 mm et de 90° sur 30 mm, terminé par 30 mm de contre-filet. La zone **H** reprend le même enchaînement de malaxeurs mais sans l'élément de contre-filet. Enfin, la zone **J** est constituée de 60 mm d'éléments de mélange distributif pour l'homogénéisation de l'ensemble.

Pour confirmer que le profil de température n'est pas trop agressif, deux autres profils ont été utilisés sur la configuration Leistritz, en baissant notamment les consignes de températures dans les zones de mélange de la fibre, pouvant être dégradée (Tableau II-2). Baisser les températures ne modifie pas significativement les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites produits sur ces trois profils. Par contre, le mélange étant moins fluide lors de l'extrusion, les valeurs de couple augmente, principalement avec le profil n°3 où les consignes sont baissées sur l'ensemble de l'extrudeur (augmentation de 57 à 68 %).

	Température de consignes des modules											Filière
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
n°1	-	160	190	190	180	180	170	165	165	165	165	165
n°2	-	160	190	190	180	170	160	140	140	140	155	165
n°3	-	160	180	180	170	165	150	135	135	135	145	160

Tableau II-2– Profils de température utilisés sur la configuration Leistritz

L'étude de l'influence du profil de vis et des configurations de l'extrudeur bi-vis sera présentée dans la section § II.III.2, après la comparaison des différentes fibres.

II.I.3. Configuration d'injection des composites PLA/fibres

Les essais de moulage par injection thermoplastique des compounds PLA/fibre obtenus par extrusion bi-vis sont réalisés sur une presse à injecter de modèle Arburg (Allemagne) Allrounder 470C (§ E.II.4). La recherche des consignes d'injection permettant une mise en forme correcte d'éprouvettes de composites PLA/fibres n'a pas nécessité autant de mise au point que l'extrusion. Les paramètres utilisés pour la mise en forme des composites dans ce chapitre sont reportés dans le Tableau II-3.

Il y a toutefois deux observations importantes à noter :

- Les granulés doivent être séchés jusqu'à un taux d'humidité inférieur à 1 % en étuve ventilée avant injection (un séchage à 60 °C pendant 4 h suffit pour la plupart des compounds). Dans le cas contraire, un phénomène de givrage ou de gonflement des éprouvettes est observé (Photo II-2). Ce phénomène modifie considérablement les propriétés mécaniques, et une baisse de

plus de 10 MPa de la résistance à la contrainte et de 1 GPa du module d'Young peut être observée si un tel séchage n'est pas pratiqué préalablement à l'injection.

- L'injection du PLA non chargé nécessite quelques adaptations. Si le maintien ou la contre-pression sont insuffisants, des bulles apparaissent dans les éprouvettes (même avec des granulés séchés). Augmenter la contre-pression à 50 bars ou alors le temps de maintien permet de pallier à ce problème.

Paramètre d'injection	Consigne
Température de fourreau (°C)	30-155-160-165-165-170
Température du collier externe de la buse (°C)	220
Vitesse de rotation de la vis au dosage (rpm)	150
Contre-pression (bars)	20
Course de dosage (mm)	42
Point de commutation (mm)	18
Vitesses d'injection (mm/s)	50
Pressions de maintien (bars)	De 800 à 500
Temps de maintien (s)	2,1
Température du moule (°C)	18
Temps de refroidissement (s)	14

Tableau II-3– Conditions d'injection pour les mélanges PLA/Fibres

L'étude de l'influence des consignes d'injection sur les propriétés mécaniques du matériau est présentée dans la section § II.III.3.

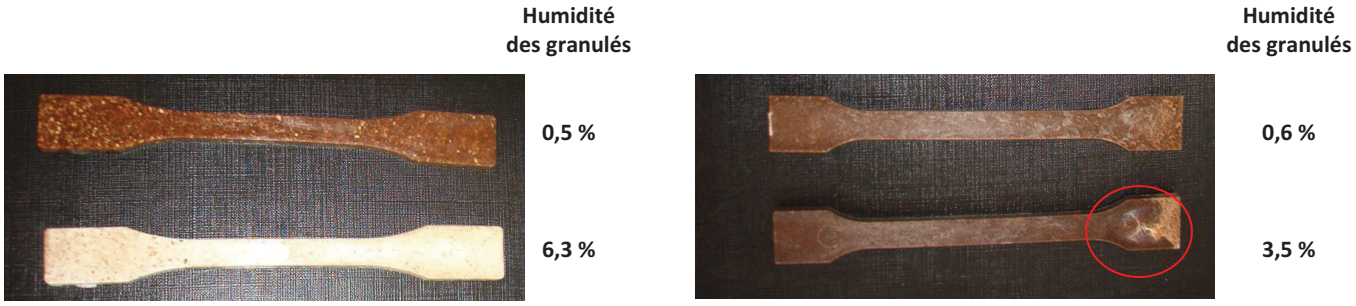


Photo II-2– Exemples de givrage ou de gonflement d'éprouvettes lors de l'injection de granulés PLA/fibres avec plus de 1% d'eau

II.II. Incorporation des différents types de fibres dans le PLA

II.II.1. La matrice

Le PLA utilisé pour cette étude est un grade d'injection semi-cristallin et présentant une masse molaire moyenne en poids proche de M_w= 80 kDa et un indice de polydispersité I_p avoisinant 1,5 - 1,6 selon les lots (valeurs obtenues par chromatographie d'exclusion stérique, selon protocole en partie expérimentale § E.III.11).

La Figure II-4A présente les thermogrammes AED d'un granulé commercial du PLA de l'étude, lors des montées en température, obtenus selon le protocole décrit en partie expérimentale (§ E.III.5)

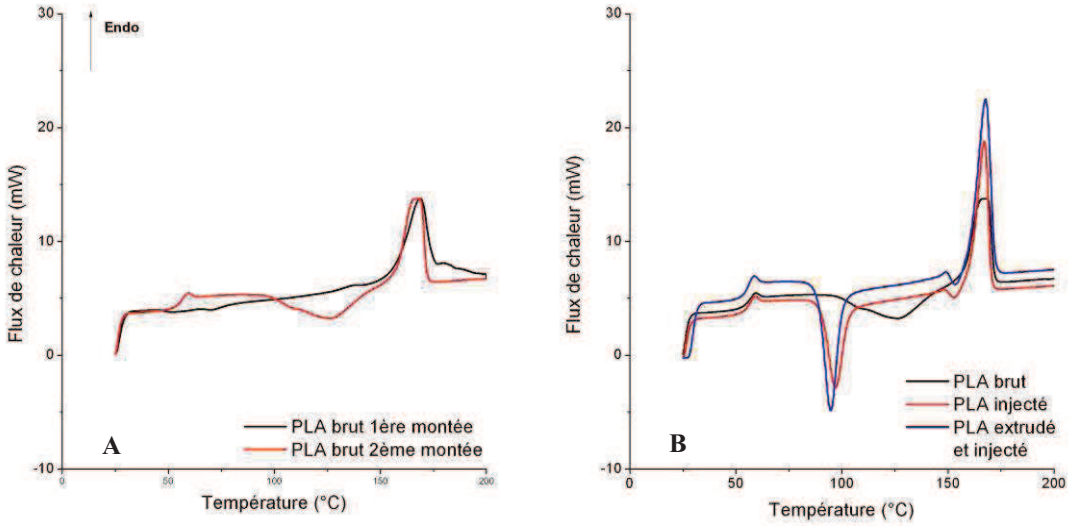


Figure II-4 – Thermogrammes AED (A) du PLA brut lors des première et deuxième montées en température et (B) du PLA brut, après injection et après extrusion & injection lors de la deuxième montée en température (Vitesse de chauffe : 10 °C/min)

On observe qu'initialement le PLA présente un unique pic de fusion vers 165-166 °C. Après un refroidissement à une vitesse de 15 °C/min, la transition vitreuse des zones amorphes est plus visible à 55 °C d'une part, et une transition large de cristallisation froide (arrangement en cristallites des chaînes polymères lors de la montée en température) apparait à 126 °C d'autre part. L'apparition de ce phénomène de cristallisation froide témoigne du fait que le PLA n'a pas eu le temps d'atteindre son niveau de cristallinité initial lors de son refroidissement. Dans un matériau injecté, les trois transitions sont plus marquées (transition vitreuse, cristallisation froide et fusion). Les seules différences observées entre les granulés non mis en forme et le matériau injecté sont la température de cristallisation froide qui est inférieure à celle du PLA brut (99 °C au lieu de 126 °C) et l'apparition d'un réarrangement des chaînes polymères juste avant la fusion dans les matériaux mis en forme. Ceci peut être lié à une organisation cristalline différente suite au refroidissement rapide des pièces moulées par injection. Le procédé d'extrusion/injection n'influence ni la transition vitreuse ni la fusion.

Dans les conditions testées, il n'affecte pas non plus la distribution de taille des chaînes de PLA. (M_w, mesurée en CES, comprise entre 77 kDa et 83 kDa et I_p de 1,5 - 1,6 pour la distribution de taille des chaînes de polymères après procédé complet dans différentes conditions).

L'étude des composites à base PLA se focalisera sur les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des pièces injectées. Dans les conditions de nos essais de traction (§ E.III.4), le PLA brut injecté a un module d'Young de 3600±90 MPa, une résistance en traction de 59,3±0,8 MPa et un allongement à la rupture de 8,5±0,8 %. Dans les conditions de nos essais de flexion (§ E.III.4), le PLA brut injecté a un module d'élasticité de 2440±170 MPa, une résistance en flexion de 74,1±2,6 MPa et

un allongement à la rupture de 3,3±0,1 %. S'il a subit une étape d'extrusion, en l'absence d'additif, les modules du PLA ne sont pas modifiés. Une baisse peut être observée sur la résistance, jusqu'à 53,0±2,0 MPa en traction et 61,9±2,4 MPa en flexion, et sur l'allongement à la rupture, jusqu'à 4,3±0,3 % en traction et 2,6±0,2 % en flexion. Cette baisse de résistance a été constatée au fur et à mesure de traitements thermomécaniques dans des matériaux à base de PLA et imputée à une dégradation de la matrice (Le Duigou, 2010a). Cependant, les analyses d'exclusion stérique n'ayant pas révélé une dégradation des chaînes de PLA, cette baisse pourrait être due à une baisse de la pureté du PLA. En effet, lors du procédé d'extrusion/granulation/injection, le PLA fondu peut se charger en impuretés qui, dispersées dans l'éprouvette, vont provoquer l'apparition de défauts générant la rupture. Ces impuretés sont des résidus d'extrusions antérieures ou des poussières, visibles en très faible quantité dans le matériau Malgré une attention particulière portée aux conditions de nettoyage des équipements, ce phénomène est toujours présent. C'est pourquoi les valeurs de propriétés mécaniques seront comparées dans un premier temps à celles du PLA brut injecté et du PLA extrudé dans les mêmes conditions, d'afin d'évaluer l'impact de ces impuretés sur les propriétés du composite.

La stabilité thermique a quant à elle été évaluée de différentes manières. Au niveau des propriétés viscoélastiques en AMD, dans les conditions d'analyse (§ E.III.6), une transition α, liée au phénomène de transition vitreuse du PLA, est observée et commence vers 60 °C (Figure II-5).

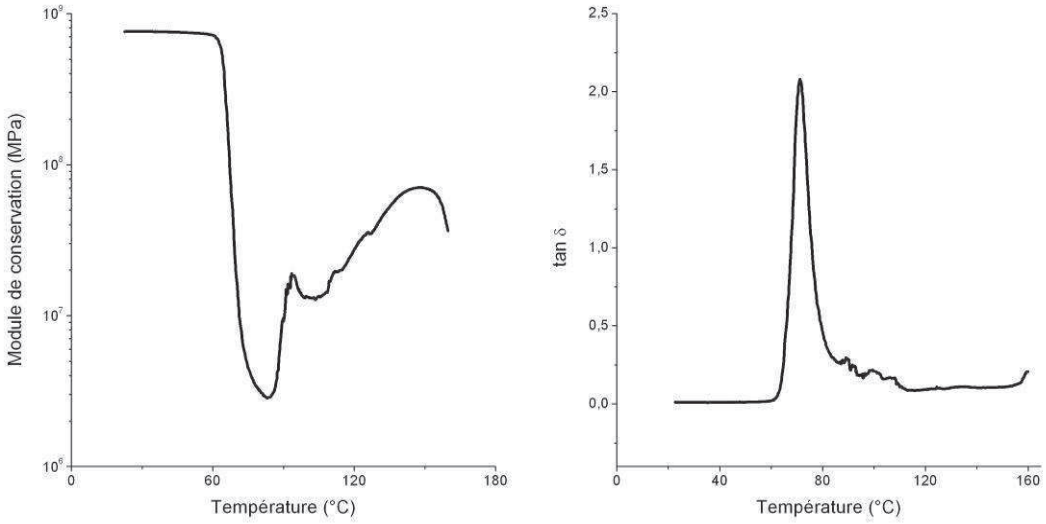


Figure II-5 - Propriétés viscoélastiques en AMD du PLA

Cette transition se traduit par une chute importante du module de conservation et de la force nécessaire pour atteindre la consigne d'amplitude pour la sollicitation mécanique. Ce module est à son minimum vers 80 °C puis remonte sur la plage de températures 90-160 °C. Cette remontée est liée au réarrangement des chaînes polymères en cristallites. Grâce à ce réarrangement, l'échantillon exerce de nouveau une résistance à la sollicitation et la force fournie par l'analyseur AMD augmente, se traduit

par une remontée du module de conservation. Ce comportement viscoélastique du PLA a déjà été observé par ailleurs dans la littérature (Martin, 2001 ; Chabrat, 2012a).

Cette baisse de la résistance du PLA une fois sa transition vitreuse passée est un de ses principaux défauts, traduit par le test de fléchissement sous charge (HDT) (§ E.III.9). Lorsqu'il est soumis à une contrainte de 1,8 MPa en flexion trois points, le matériau atteint une flèche de 0,35 mm à une température basse de 52 °C.

Pour illustrer l'impact de cette perte de propriétés sur le matériau lorsqu'il n'est pas sollicité, nous avons mis au point une méthode complémentaire de caractérisations (§ E.III.8). Des éprouvettes normalisées de PLA ont été placées dans une étuve à différentes températures pendant une heure. Ces éprouvettes ont été maintenues en l'air par un seul de leur côté. La Figure II-6 montre l'apparition d'une déformation à 50, 80 et 105 °C. Cette déformation a été évaluée en faisant le ratio de la variation d'angle lors de la déformation entre les deux extrémités de l'éprouvette, présentée en Figure II-7, et de l'angle initial (180°). Elle est respectivement de 4, 62 et 60 % pour des températures de 50, 80 et 105 °C. Lors de la déformation, l'extrémité mobile peut dépasser la position perpendiculaire par rapport à l'autre extrémité. Cependant, le taux de déformation peut difficilement excéder 60-65 %. A 50 °C, le matériau est juste avant sa transition vitreuse, les zones amorphes sont peu agitées et l'éprouvette se déforme peu. La déformation la plus importante intervient à 80 °C où l'éprouvette se plie complètement, alors qu'aucune force n'est exercée sur elle, mise à part son propre poids et les mouvements d'air dans l'étuve. A cette température, le matériau est entre la transition vitreuse et la cristallisation froide. Les chaînes polymères de la zone amorphe sont fortement mobiles, ce qui se traduit par une augmentation importante du facteur d'amortissement en AMD (Figure II-5). Le matériau a moins de tenue et son module de conservation est au minimum.

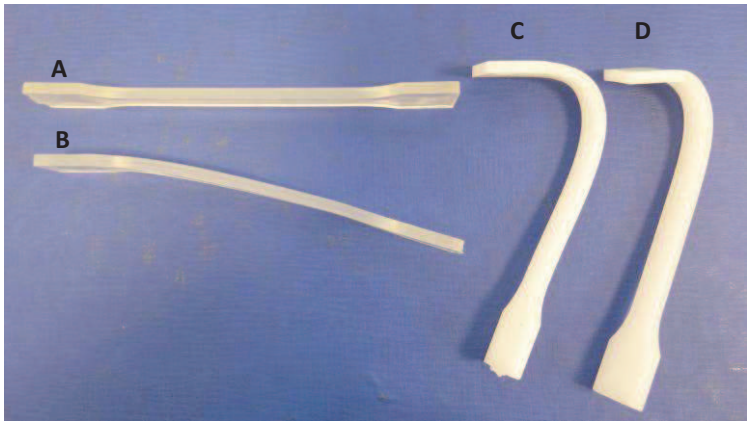


Figure II-6 – Eprouvettes de PLA traitées en étuve et maintenues par un seul de leur côté

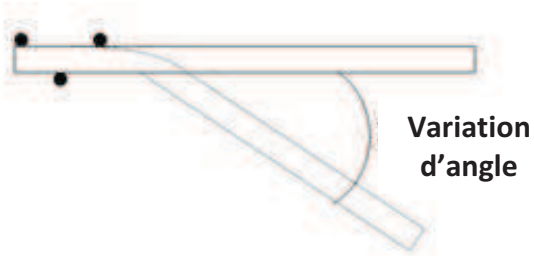


Figure II-7 – Représentation schématique de la déformation d'une éprouvette en étuve et de la variation d'angle considérée dans le calcul du taux de déformation

Nous chercherons donc à étudier quelle influence peut avoir l'ajout de différentes fibres végétales diverses (forme, taille, composition chimique) sur les propriétés mécaniques et thermiques du PLA.

II.II.2. Influence du type et du taux de fibre sur les composites de PLA

II.II.2.a. Caractérisation des fibres

Pour ce projet, plusieurs charges ligno-cellulosiques ont été sélectionnées suivant différents critères :

- Leur disponibilité, de préférence locale (régions Midi-Pyrénées et Aquitaine) pour favoriser une filière de production courte et un approvisionnement pérenne, et permettre ainsi leur mise en œuvre rapide dans un procédé industriel.
- Le suivi d'une démarche de développement durable dit de « deuxième génération », en privilégiant des déchets agricoles ou agro-industriels, ou des cultures pérennes à usage non-alimentaire.
- Une variété large de composition chimique et de formes de fibres (fibres courtes, particules, flocons) pour permettre l'étude de l'influence de ces facteurs sur la processabilité du mélange et les propriétés du composites.
- L'originalité de l'étude de ces matières dans une problématique de biocomposites, pour lesquelles peu de résultats sont décrits.

A ce titre, six matières premières modèles ont été sélectionnées :

- Les fibres de miscanthus (MIS), choisies comme échantillon de fibres ligno-cellulosiques, courtes (1,69 mm pour leur longueur moyenne). Le miscanthus qui est moins étudié que le chanvre et le lin, et moins disponible, est toutefois une culture pérenne avec un fort potentiel de croissance (§ I.I.3.a.iii). Bien que principalement localisée dans le nord de la France, sa production pourrait se développer dans la région Sud-Ouest. La faisabilité de la culture du miscanthus dans le Lot-et-Garonne a été

étudiée (Arvalis, 2007). Le rendement est pour l'instant faible et plus d'études sont à venir.

- Les fibres de la rafle du maïs, déjà présentes dans le maïs plante entière transformé (Peyrat, 2000). La rafle est un déchet peu valorisé de la culture du maïs. La société Eurocob, située dans les Hautes-Pyrénées, transforme par broyage et tamisage les rafles issues de l'égrainage de semence afin de séparer les fractions « feeds » (RF) et « grits » (RG), commercialisées séparément.
- Le son de blé (SB). Il s'agit d'un coproduit de la production de farine de blé, largement disponible. Bien qu'utilisé comme fibre alimentaire dans le domaine agro-alimentaire, cette valorisation n'est pas suffisante pour utiliser la grande quantité de son de blé produite chaque année en France (0,74 Mt en 2010). La composition du son de blé est beaucoup plus variée que celle des fibres ligno-cellulosiques mentionnées précédemment, élargissant la gamme des compositions chimiques.
- La coque de cacao (CC) est un autre coproduit peu valorisé de l'industrie agro-alimentaire. L'usine de la société LINDT située dans les Pyrénées-Atlantiques en produit une grande quantité (entre 600 et 800 tonnes/an) et recherche de nouvelles valorisations. Comme le son de blé, sa composition chimique est plus complexe.
- La cellulose de pâte à papier de pin (PPP) est une pâte Kraft blanchie, « fluffée » et broyée. Produite dans le sud de la France, elle a été choisie comme échantillon de charge raffinée dont la composition se limite principalement à la cellulose.

Les quantités relatives de constituants pariétaux, de protéines, de lipides et de cendres ont été déterminées selon les méthodes décrites dans la partie expérimentale (§ E.I.2) et sont reportées dans le Tableau II-4. La teneur d'extractibles à l'eau chaude (100 °C) a aussi été déterminée. Ces extractibles peuvent être de nature chimique variée (sucres libres, gommes, minéraux, pectines…) et sont soit des composés volatiles, soit des composés très hydrophiles. Comme cela était prévisible, en tant que seule fibre raffinée de l'étude, la pâte à papier de pin (PPP) est la fibre la plus riche en cellulose (90 $\%_{MS}$). Elle contient également 7 $\%_{MS}$ d'hémicelluloses, la concentration des autres composants testés étant inférieure à 1 $\%_{MS}$ voire négligeable. Le miscanthus (MIS) et les rafles de maïs (RF et RG) sont composés à plus de 85 % en matière sèche de ligno-cellulose, avec des répartitions très différentes en cellulose, hémicelluloses et lignines. Le miscanthus est plus riche en cellulose et en lignines (61 $\%_{MS}$ et 7 $\%_{MS}$, respectivement) tandis que les rafles contiennent deux fois plus d'hémicelluloses (40-43 $\%_{MS}$ au lieu de 23 $\%_{MS}$). Il peut être noté que les compositions du feeds et du grits sont très proches. Les principales différences résident dans les 5 $\%_{MS}$ en moins de cellulose et en plus d'extractibles à l'eau que contient le grits par rapport au feeds. Le son de blé (SB) et la coque de cacao (CC) contiennent seulement 40-50 $\%_{MS}$ de fibres. La coque est plus riche en cellulose et en lignines que le son, qui est très riche en hémicelluloses (32 $\%_{MS}$). Ces deux matières premières contiennent

également des quantités élevées de protéines, de lipides et de cendres. Le son de blé contient aussi environ 18 $\%_{MS}$ d'amidon et un pourcentage élevé de ses constituants est extractible à l'eau. Ceci est en accord avec les données de la littérature présentées dans le Tableau I-2 (§ I.I.4.a).

		PPP	MIS	RF	RG	SB	CC
En % de matière sèche	**Cellulose**	90,0 ±0,6	61,1 ±0,4	40,8 ±0,4	35,7 ±0,2	10,4 ±0,8	25,7 ±0,6
	Hémicelluloses	7,0 ±0,7	23,3 ±1,0	42,8 ±2,0	40,0 ±0,6	32,4 ±0,1	10,5 ±0,6
	Lignines	0,9 ±0,0	6,8 ±0,6	4,5 ±0,1	4,5 ±0,1	2,9 ±0,4	5,4 ±1,5
	Lipides	0,5 ±0,1	0,8 ±0,0	0,6 ±0,0	0,5 ±0,1)	4,8 ±0,0	4,6 ±0,0
	Protéines	Négligeable	0,6 ±0,1	2,5 ±0,6)	2,0 ±0,2)	14,8 ±0,1	16,4 ±0,3
	Cendres	0,3 ± 0,0	1,7 ±0,1	1,9 ±0,0	2,5 ±0,0	6,5 ±0,0	8,5 ±0,0
	Amidon	/	/	/	/	18.3 ±1,0	/
	Extractibles à l'eau	1,5 ±0,4	5,3 ±0,3	6,9 ±1,0	13,1 ±0,2	19,2* ±0,2	n.d. **
En % total	**Taux d'eau à l'équilibre**	6,2 ±0,1	6,3 ±0,1	5,9 ±0,2	10,0 ±0,1	9,7 ±0,0	7,7 ±0,1

* Hors amidon dont une partie peut être hydrosoluble.
** Non déterminé

Tableau II-4– Composition chimique des fibres végétales sélectionnées dans le projet

Ces différences de compositions chimiques vont être importantes pour notre étude afin de comprendre leur influence sur les propriétés des mélanges composites. La première propriété influencée par la composition chimique des fibres est leur comportement thermique, et notamment leur résistance à la dégradation thermique. La Figure II-8 présente les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) des différentes fibres comparés au PLA (§ E.I.4.a.). Le son de blé et la coque de cacao sont les matières les plus sensibles à la température avec des démarrages de dégradation autour de 180-200 °C. La présence d'amidon ou de protéines, dans le cas du son de blé, ne semble pas en cause puisque la farine de blé, utilisée dans le Chapitre IV, se dégrade à partir de 288 °C, dans les mêmes conditions d'analyse. Il se peut qu'une partie des hydrosolubles se dégradent à plus basse température. Les matières plus riches en ligno-cellulose sont plus résistantes. Les hémicelluloses et les pectines sont plus sensibles à la dégradation thermique que la cellulose (Lee, 2004 ; Ouaijai, 2005), et les lignines sont les composés les plus stables. Il n'est donc pas surprenant que la dégradation des rafles de maïs, plus riches en hémicelluloses, démarre à des températures plus basses (vers 250 °C) que le miscanthus (vers 290 °C). C'est la cellulose de pâte à papier qui est la plus résistante à la dégradation thermique : celle-ci commence à se dégrader à des températures proches de celles du PLA (330 et 340 °C respectivement). Les matières peuvent donc être classées par ordre croissant de stabilité thermique : CC ≈ SB < RF ≈ RG < MIS < PPP < PLA.

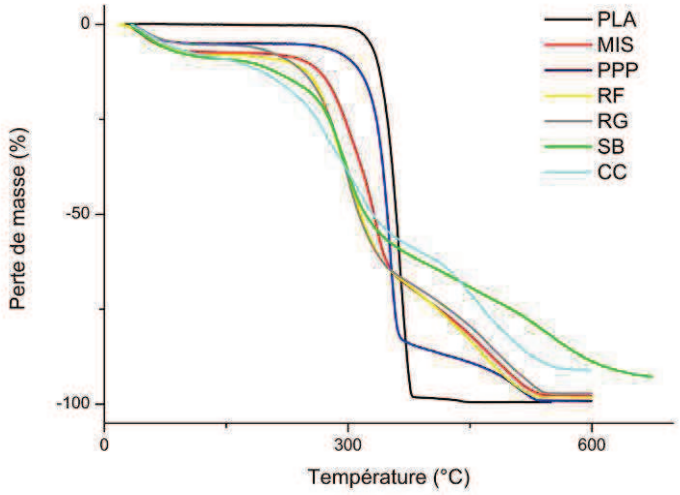


Figure II-8 – Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique réalisés à 5 °C/min sur les fibres de l'étude et sur le PLA

La densité tapée (§ E.I.4.b.) des fibres de l'étude a également été mesurée (Tableau II-5). Cette mesure de densité des poudres permet une évaluation du volume occupé par une masse connue de matière brute dans son état de compacité maximum à pression atmosphérique. Dans ce cas, les mesures de volume incluent les vides entre les particules. La densité tapée est donc différente de la densité propre de la fibre qui interviendra dans celle du composite, mais permet une évaluation de la capacité des fibres à être dosées. En effet, les doseurs sont équipés de deux vis volumétriques co-pénétrantes qui auront d'autant plus de mal à transporter la matière que sa densité tapée sera faible. Le débit maximum de fibres que le doseur pourra atteindre s'en trouvera limité. De ce point de vue, les fibres de miscanthus et de pâte à papier seront les plus difficiles à doser. Les charges complexes sont plus denses et se compactent mieux, facilitant leur dosage. Les rafles de maïs se situent entre les deux.

	MIS	PPP	RF	RG	SB	CC
Densité tapée (g/cm^3)	0,18	0,19	0,26	0,36	0,45	0,56

Tableau II-5– Densité tapée des fibres de l'étude

Un autre facteur important est la forme et la granulométrie des charges. La Figure II-9 montre la diversité de forme des charges étudiées. La caractérisation de la taille des fibres utilisées a été adaptée à leur forme.

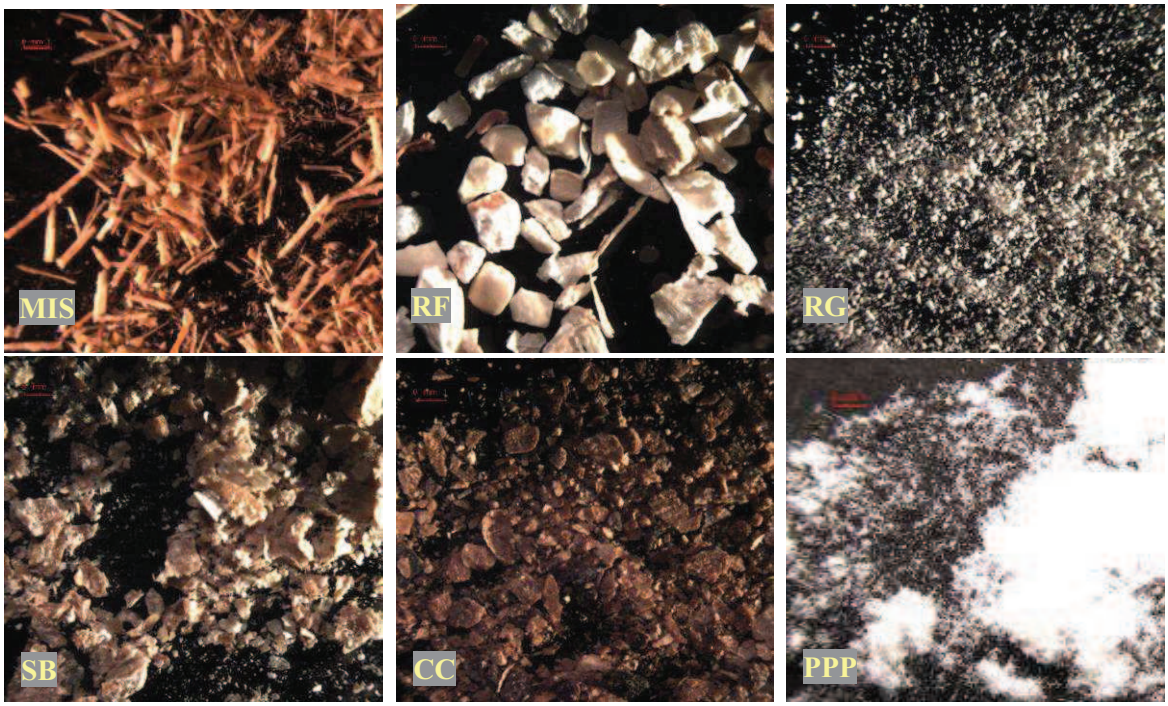


Figure II-9 – Images par microscopie optique des fibres de miscanthus, de feeds, de grits, de son de blé, de coque de cacao et de pâte à papier de pin (× 5,5)

Les particules et les flocons (RG, RF, SB et CC) ont été caractérisés par tamisage (§ E.I.3.a). SB et CC ont des distributions larges (Figure II-10). Ils sont composés de morceaux d'enveloppes de graines, d'une taille comprise entre 250 et 1250 µm, et d'une fraction moins importante de poudre plus fine (< 250 µm). RF est la matière la plus grossière, avec des particules d'une taille supérieure à 500 µm. Cette partie de la rafle est obtenue après une première étape de broyage et tamisage de la rafle entière. Elle peut être séparée du grits grâce à leur différence de densité. Le grits est disponible à différentes granulométries grâce à des séries de broyages et de tamisages supplémentaires. Cette partie de la rafle est dure, avec une dureté de Mohs de 4,5 dans notre cas contre 1,0 pour le feeds (Données Eurocob). RG est le grade le plus fin, constitué de particules de taille inférieure à 250 µm et choisi pour prévenir d'éventuels endommagements des machines.

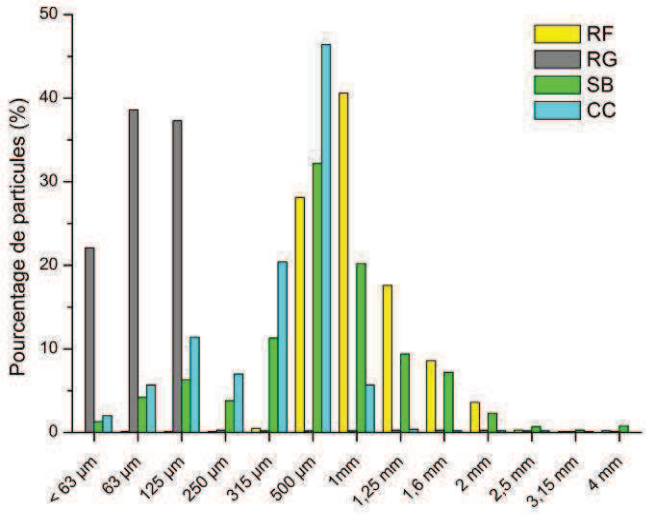


Figure II-10 – Répartitions granulométriques par tamisage des charges particulaires et floconneuses

La caractérisation par tamisage s'est avérée inefficace pour la caractérisation des fibres courtes de miscanthus et de pâte à papier. En effet, celles-ci s'orientent principalement dans le sens du diamètre lors du dosage. Il faut donc caractériser les fibres selon leur longueur et leur diamètre. Pour cela, des mesures sur 200 fibres ont été effectuées sur des clichés des fibres de miscanthus pris au microscope optique (§ E.I.3.b). Les distributions de taille obtenues sont présentées sur la Figure II-11. On observe qu'initialement, les fibres de miscanthus ont des longueurs pouvant aller jusqu'à 4 mm et des facteurs de forme compris entre 5 et 15.

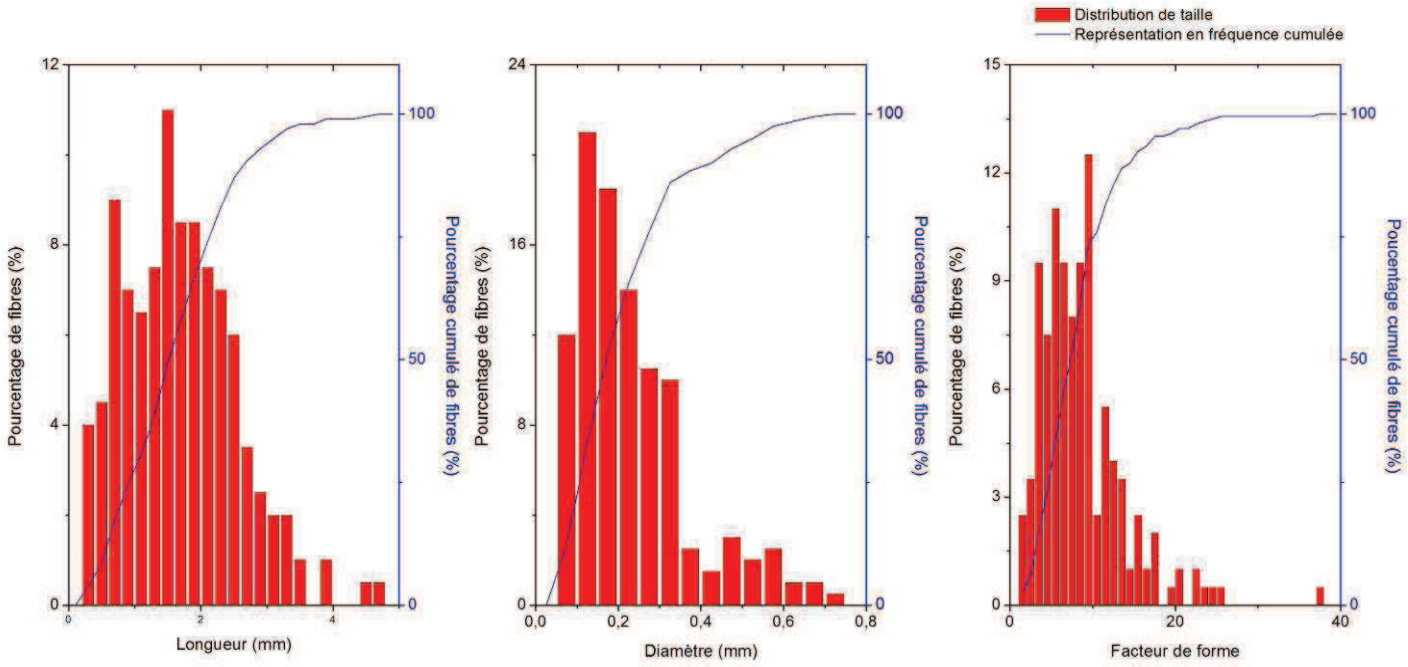


Figure II-11 – Distributions de longueur, de diamètre et de facteur de forme des fibres de miscanthus obtenues par mesures manuelles sur des clichés de microscopie optique

Pour les fibres de pâtes à papier, la caractérisation s'avère encore plus délicate. Les fibres unitaires sont plus courtes et fines, entremêlées et difficiles à séparer manuellement ainsi que lors de l'observation sur un cliché de microscopie optique (Figure II-9). En papeterie, la longueur des fibres peut être analysée grâce à l'analyseur MorFi (Centre technique du Papier). Avec cette technique, les fibres sont mises en suspension, permettant leur séparation, et l'analyseur étudie les particules lors de l'écoulement de la suspension (§ E.I.3.c). Ces essais ont donné les distributions de longueurs et de diamètres présentés en Figure II-12. La comparaison des mesures manuelles réalisées pour les fibres de miscanthus et les distributions de l'analyseur MorFi a été effectuée sur certains échantillons de fibres courtes (miscanthus, bambou) et seront présentés dans la suite (§ II.II.2.e). Les mesures effectuées sur les faisceaux de fibres concordent, les valeurs moyennes de longueur et de diamètre étant un peu inférieures avec la méthode manuelle.

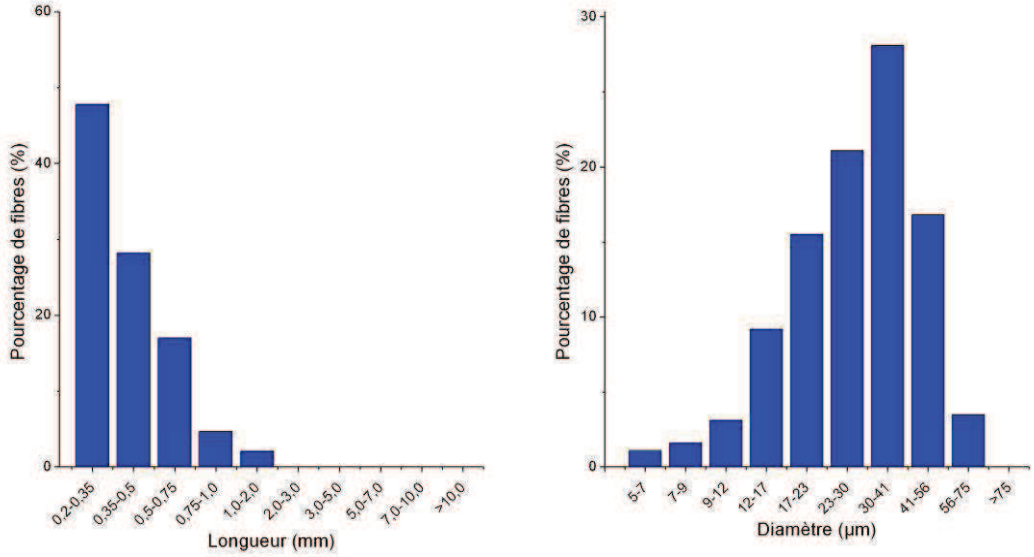


Figure II-12 – Distributions de longueur et de diamètre des fibres de la pâte à papier par analyseur MorFi

II.II.2.b. Les fibres courtes : le miscanthus et la pâte à papier de pin

II.II.2.b.i. Compoundage et mise en forme des mélanges PLA/fibres courtes

Les fibres courtes de miscanthus et de pâte à papier de pin ont été incorporées à différents taux avec la configuration Clextral. Les fibres de miscanthus n'ont posé aucun problème pratique. La Figure II-13A présente l'évolution du couple en fonction du taux de fibres de miscanthus incorporé pour un débit total de production de 10 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 75 rpm. Plus on charge le PLA fondu en fibres de miscanthus, plus le couple augmente. Le débit et la vitesse de rotation des vis étant constants, l'énergie mécanique spécifique, calculée selon l'Equation II-1, suit logiquement l'évolution du couple. L'ajout de pâte à papier fait aussi augmenter le couple et l'EMS. Néanmoins, cette augmentation n'est pas linéaire comme pour le miscanthus : jusqu'à 20 % de charge, elle est supérieure pour la pâte à papier, puis le couple et l'EMS diminuent légèrement à 30 % de charge.

La Figure II-13B présente l'évolution de la pression de la matière au niveau de la filière (P_{mat}). Cette valeur de pression représente l'état de compression de la matière à ce niveau de l'extrudeur. Elle est directement corrélable à son niveau de viscosité. Elle est aussi liée au taux de remplissage de la filière. L'ajout de fibres courtes fait considérablement augmenter la pression matière en filière proportionnellement au taux de charges. Il en résulte un phénomène d'expansion des joncs les plus chargés en fibres, conséquence d'une plus forte détente du mélange à la sortie de la filière. Cette pression de la matière en filière est beaucoup plus élevée dans le cas de la pâte à papier. Pour cette raison et afin de permettre le passage en filière des mélanges PLA/PPP, il a été nécessaire de modifier les consignes de température du dernier module et de la filière en les augmentant de 165 à 170 °C. La

température réelle de la matière au niveau de la filière est passée de 156 °C à 161 °C. Malgré le fait que la matière soit plus chaude, les pressions n'en demeurent pas moins plus élevées.

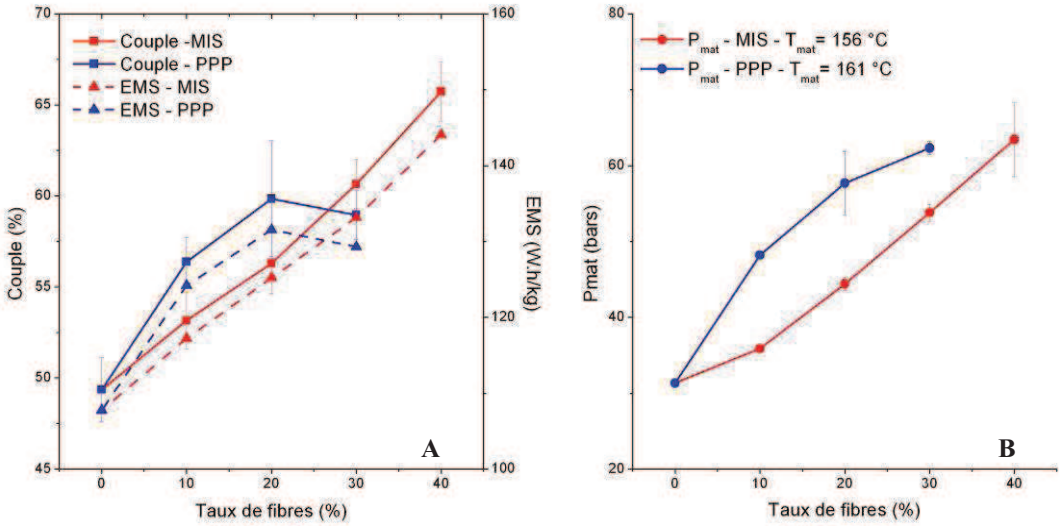


Figure II-13 – Evolution du couple, de l'EMS (A) et de la pression matière en filière (B) en fonction du taux de fibres pour les fibres courtes (débit : 10 kg/h ; vitesse de rotation des vis : 75 rpm)

Pour interpréter ces résultats, la viscosité des granulés obtenus après extrusion a été étudié à l'aide du viscosimètre MiniLab (§ E.III.1.a). La viscosité augmente avec le taux de charge (Figure II-14). Cette augmentation est beaucoup plus élevée avec la pâte à papier, et ce pour les quatre taux testés, ce qui est concordant avec les observations faites pour la pression matière lors du compoundage en extrudeur bi-vis. Les mélanges PLA/PPP étant plus visqueux, ils ont plus de mal à s'écouler au travers de la filière, d'où la nécessité de chauffer davantage pour les fluidifier. L'augmentation de la viscosité en présence de charges est un phénomène déjà observé (Crowson, 1980b ; George, 1996 ; Kalaprasad, 2003). Les charges gênent l'écoulement du polymère fondu. Les interactions entre les fibres et la matrice, tout comme les interactions entre fibres provoquent une augmentation de viscosité (Utracki, 1982 ; Guo, 2005). Il est donc vraisemblable que les viscosités plus élevées observées dans le cas de la pâte à papier soient dues à des interactions plus fortes entre ces fibres et le PLA qu'avec le miscanthus. Mais les interactions fibre-fibre sont aussi plus nombreuses dans le cas des fibres de pâtes à papier. En effet, elles sont quasiment exclusivement cellulosiques et hémicellulosiques, et elles peuvent donc former de nombreuses liaisons hydrogène entre elles. La difficulté de dispersion des fibres de cellulose dans une matrice thermoplastique a déjà été observée, et des travaux ont été menés pour y apporter des solutions (Oksman, 2006). Il est intéressant d'observer que les différences de viscosité sont beaucoup plus marquées à taux de cisaillement bas qu'à taux de cisaillement plus élevé. En effet, il a été démontré qu'à taux de cisaillement faible, les fibres courtes sont orientées dans toutes les directions, gênant alors davantage l'écoulement (Crowson, 1980a ; Kalaprasad, 2003). Les collisions fibre-fibre sont plus nombreuses, d'autant plus que le taux de fibre est important et que les interactions entre les fibres sont favorisées. A plus fort cisaillement, les fibres s'orientent dans le sens de l'écoulement, ce qui atténue les augmentations de viscosité.

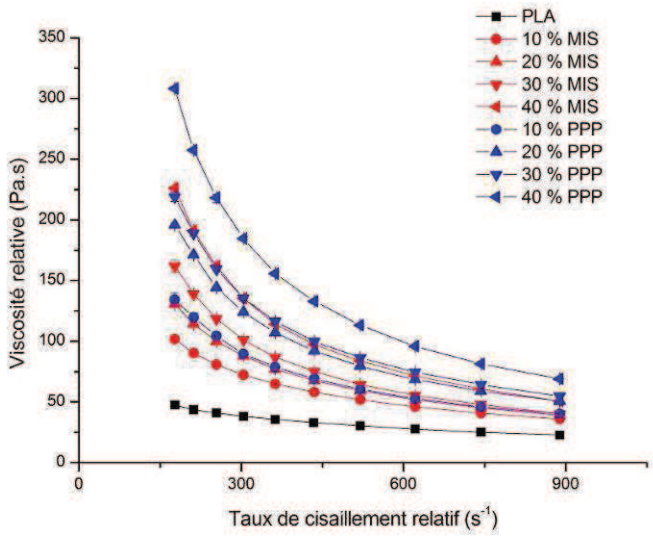


Figure II-14 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement et du taux de MIS et PPP incorporé (T=170 °C)

L'augmentation de viscosité et le convoyage plus important de particules solides dans l'extrudeur explique donc les augmentations de couple et de pressions dans la filière observées sur la Figure II-13, sauf pour la baisse de couple constatée avec 30 % de pâte à papier. Dans ce cas, une augmentation locale du remplissage de l'extrudeur peut apparaître en raison d'un mouillage incomplet des fibres de pâte à papier très courtes par le polymère fondu, augmentant le volume occupé par l'ensemble. Cette augmentation du taux de remplissage local accroit le cisaillement imposé à la matière (Meijer, 1988), pouvant provoquer une fluidification du PLA ou une orientation des fibres dans le sens de l'écoulement, et entrainer globalement une baisse de couple.

A partir de 40 % de fibres, l'augmentation de viscosité ralentit aussi la vitesse de sortie des joncs. Le couteau granulateur n'étant pas dimensionné pour les faibles débits utilisés ici (10 kg/h pour le débit total entrant), il a donc fallu modifier les consignes pour prélever les formulations chargées à 40 %. Le rapport débit/vitesse de rotation des vis a été maintenu constant, et le débit augmenté à 12 kg/h pour 90 rpm de vitesse de rotation des vis pour permettre la granulation. A fort taux de fibre, les joncs deviennent rugueux (effet dit de la « peau de requin ») et fragiles. Ils deviennent plus difficile à convoyer sur le banc jusqu'au système de granulation.

L'injection des granulés s'est faite sans difficulté particulière selon les consignes données dans le Tableau II-3. Les pressions à la commutation observées oscillent entre 600 et 800 bars pour les mélanges les moins chargés (10 et 20 %) et entre 800 et 1100 bars pour ceux les plus chargés (30 et 40 %), pour les deux types de fibre. L'injection est un procédé fortement cisaillant avec des taux de cisaillement largement supérieurs à l'extrusion, mais pour des temps de séjour très courts. Et au regard des courbes rhéologiques, les différences de viscosité entre les mélanges sont d'autant plus faibles que les taux de cisaillement sont élevés.

II.II.2.b.ii. Propriétés mécaniques des mélanges PLA/fibres courtes

Les propriétés mécaniques des éprouvettes des compounds alors obtenues ont été caractérisées en traction et en flexion, puis comparées aux éprouvettes de PLA directement injecté et injecté après extrusion.

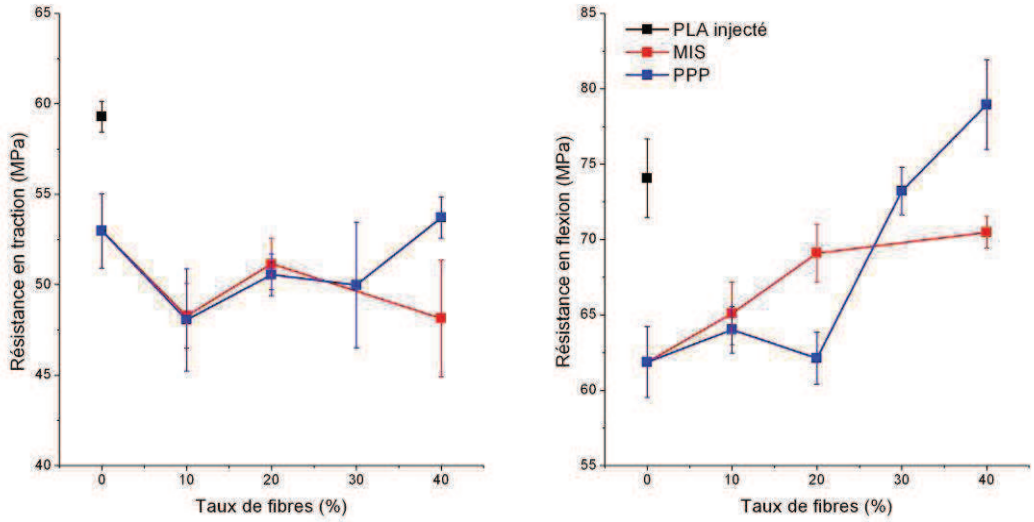


Figure II-15 – Evolution des résistances mécaniques (contrainte maximale) en traction et en flexion du PLA extrudé et injecté en fonction du taux de fibres de miscanthus et de pâte à papier (Configuration Clextral), comparé au PLA directement injecté

On peut observer que :

- La résistance en traction diminue avec l'ajout de fibre par comparaison au PLA directement injecté (Figure II-15). Cette chute de résistance, qui peut atteindre 19 % pour les fibres de miscanthus et 17 % pour celles de pâte à papier, n'est pas proportionnelle aux taux d'incorporation. Par contre, elle devient nettement moins significative par comparaison au PLA injecté après extrusion sans fibres (de -9 à -3,5 % pour le miscanthus et de -9 à +1,5 % pour la pâte à papier). Une bonne partie de cette baisse de résistance à la contrainte en traction des composites serait donc imputable à la perte de propriétés mécaniques du PLA lors de l'extrusion pour l'incorporation de fibre et de l'injection pour la mise en forme. Cette baisse a été évoquée précédemment (§ II.II.1). Le PLA non chargé ne subit pas d'hydrolyse lors de l'extrusion ou l'injection (Tableau II-6). En revanche, bien que les fibres soient séchées avant compoundage (humidité résiduelle à 2 %), tout comme les granulés avant mise en forme, le PLA subit une hydrolyse partielle lors de l'extrusion et l'injection en présence des fibres de miscanthus. En présence de 40 % de fibres, la masse molaire M_w diminue de 30 % (80 à 58 kDA) avec un indice de polydispersité qui augmente de 1,5 à 1,8. Cette perte de propriété mécanique de la matrice PLA n'est pas compensée par l'apport des fibres dans le cas du miscanthus.

	PLA	PLA injecté	PLA extrudé puis injecté	10 % MIS	20 % MIS	40 % MIS
M_w (kDa)	80,0	81,9	82,5	70,9	69,3	58,1
I_p	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8

Tableau II-6 – Masse molaire moyenne en poids et indice de polydispersité en CES du PLA, du PLA extrudé puis injecté, et du PLA des composites chargés en fibres de miscanthus.

L'observation de la surface en rupture d'une éprouvette PLA/MIS (Figure II-16) met en évidence de nombreuses zones de déchaussement, caractéristiques d'un manque d'adhésion matrice/fibre. Et si certains faisceaux enrobés dans la matrice au niveau de la rupture révèlent une extrémité éclatée, attestant que certaines fibres ont subi l'effort de traction jusqu'à leur rupture, leur nombre est apparemment insuffisant pour assurer un transfert efficace de la contrainte exercée sur la matrice à la fibre. Bien que l'affinité de la fibre de miscanthus pour le PLA ne puisse être considérée comme nulle, elle est insuffisante pour augmenter la résistance du composite.

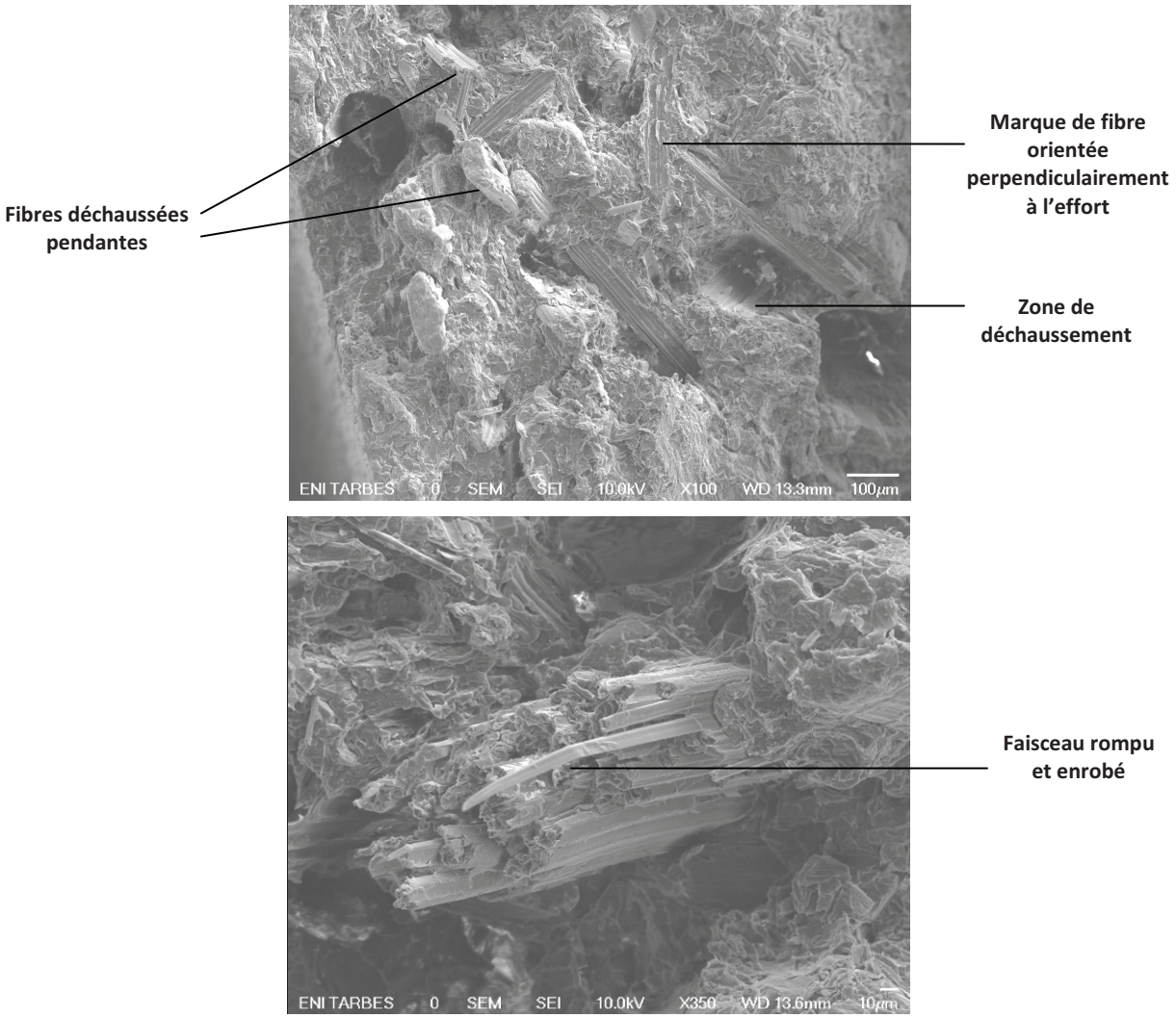


Figure II-16 – Images MEB d'une surface de rupture en traction d'un composite PLA/MIS chargé à 40 %

Il n'est pas de même pour les fibres de pâte à papier, qui pour un taux d'incorporation de 40 %, confèrent au composite une résistance équivalente à celle du PLA extrudé et injecté sans fibress. L'affinité de ces fibres pour le PLA serait meilleure, bien que cette conclusion doive aussi être pondérée par le fait que la perte des propriétés mécaniques du PLA lors de l'extrusion et l'injection soit probablement moins importante qu'en présence de fibre de miscanthus. En effet, pour un taux d'incorporation de 40 % de fibre de pâte à papier, la masse molaire moyenne Mw du PLA dans le composite formé est de 71 kDa (perte de 11 % par rapport au PLA initial) avec un indice de polydispersité de 1,7 (pour 1,5 initialement).

- La résistance en flexion du PLA après extrusion sans fibres diminue aussi nettement (Figure II-15). Et l'incorporation des fibres courtes tend à compenser cette perte, jusqu'à atteindre des valeurs équivalentes, voire supérieure dans le cas d'un taux de 40 % en fibres de pâte à papier, à celle du PLA non extrudé. Incorporées au PLA par extrusion bi-vis, elles assurent la résistance du composite à l'effort de flexion, d'autant mieux qu'elles seraient courtes et fines et/ou essentiellement cellulosiques (cas des fibres à papier), et que leur taux d'incorporation est élevé. Il a été vu que les composites chargés de fibres courtes peuvent avoir une organisation différente à l'extérieur et au centre de l'éprouvette (effet coeur-peau) (Figure I-42). Or la résistance en flexion d'un matériau est affectée par une telle organisation.

- L'allongement à la rupture du PLA est diminué par la présence de charge. Le PLA étant cassant, son allongement à la rupture est à l'origine d'environ 7-8 % en traction et de 3 % en flexion. Il diminue jusqu'à 4-5 % en traction et jusqu'à 2 % en flexion en présence de fibres. Cet allongement étant très faible, la présentation des propriétés mécaniques sera principalement focalisée par la suite sur les résistances mécaniques et les modules d'élasticité.

- Le module d'élasticité en traction comme en flexion augmente considérablement avec l'ajout des fibres courtes dans le PLA (Figure II-17) : + 150 % environ avec 40 % de fibres de miscanthus, en traction comme en flexion. Comme décrit par de nombreux travaux (§ I.II.1.b), la présence des fibres courtes dans la matrice polymère rigidifie le matériau, dont les modules en traction et flexion augmentent quasi-proportionnellement au taux d'incorporation de fibres de miscanthus comme de pâte à papier. La différence d'effet sur la rigidité du composite entre les deux type de fibres pourrait alors être attribuée à leurs caractéristiques dimensionnelles et à la qualité de la dispersion des fibres dans le polymère.

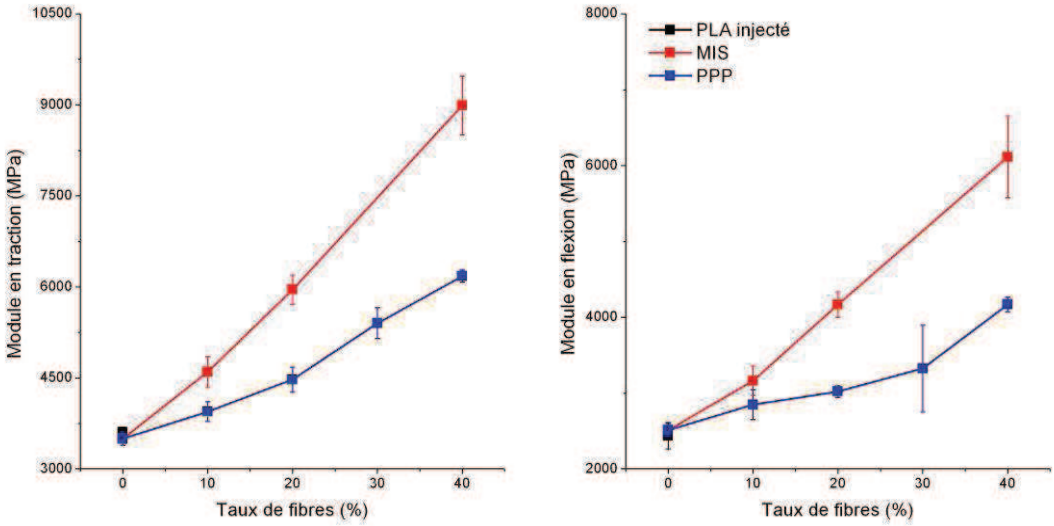


Figure II-17 - Evolution module d'élasticité traction et en flexion du PLA extrudé et injecté en fonction du taux de fibres de miscanthus et de pâte à papier (Configuration Clextral), comparé au PLA directement injecté

En effet, l'analyse de la distribution en longueur, diamètre et facteur de forme des fibres, après leur extraction du PLA au chloroforme (§ E.III.10) dans le composite après injection (Figure II-18 et Figure II-19) montre que :

- Dans le cas du miscanthus, une nette diminution de la longueur des fibres (>50 %), et dans une moindre proportion de leur diamètre (30 à 50 %) est observée. Cette diminution est sensible au taux de fibres incorporées. Le cisaillement imposé aux fibres dans l'extrudeur bi-vis, puis dans la presse à injecter et le moule, est responsable de nombreuses ruptures de fibres : d'autant plus que le taux de fibre croit. En effet, le volume qu'elles occupent alors dans les zones de cisaillement des machines augmente par rapport à la matrice thermoplastique. Les collisions entre particules sont favorisées, et la viscosité du mélange PLA/MIS augmente. Plus les fibres évoluent dans un milieu visqueux, plus elles subissent de rupture (Wollerdorfer, 1999). Cependant, la répartition de facteur de forme des fibres de miscanthus reste similaire pour les trois composites injectés (5,5 à 6).

- Les fibres de pâte à papier sont nettement moins sensibles aux effets du cisaillement du cycle extrusion-injection. Même à 40 % de charge dans le PLA, leur longueur et leur diamètre ne sont que très légèrement réduits. Constituées essentiellement par des associations de microfibrilles de cellulose, elles sont plus flexibles et cohésives que les buchettes de miscanthus, constituées de fibrilles de cellulose associées aux hémicelluloses et lignines.

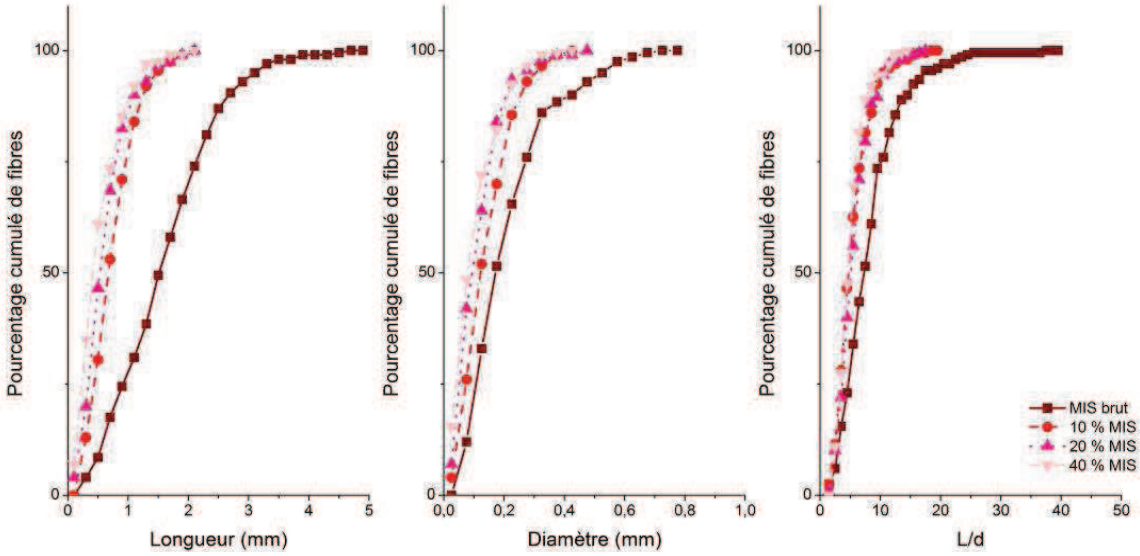


Figure II-18 – Distributions de longueur, de diamètre et de facteur de forme des fibres de miscanthus avant procédé et dans les composites injectés chargés à 10, 20 et 40 %

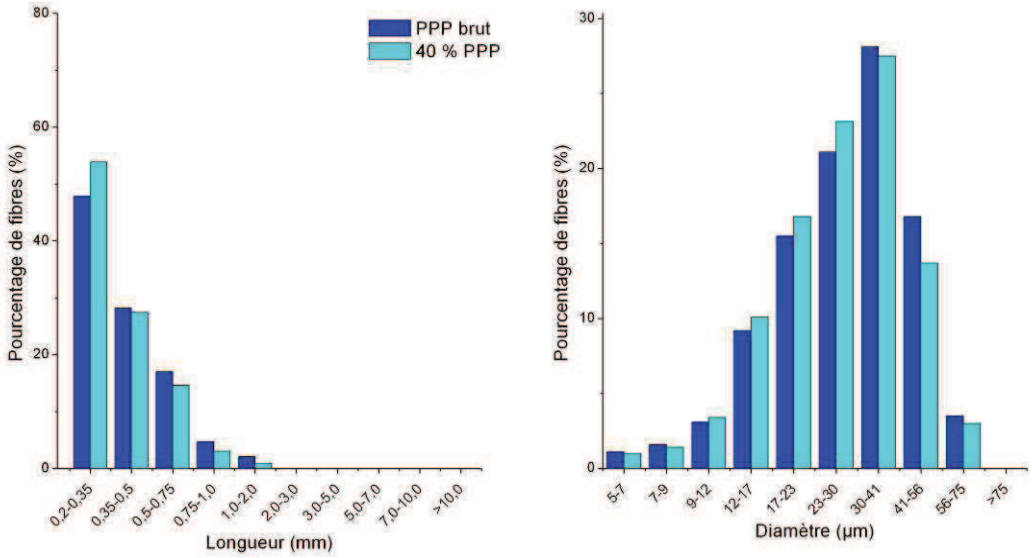


Figure II-19 – Distributions de longueur et diamètre des fibres de pâte à papier avant et après procédé pour un composite chargé à 40 %

Au final, dans les composites de PLA chargés à 40 % de fibre, la longueur et le diamètre moyen des fibres de papier sont nettement plus faibles que ceux des fibres de miscanthus, respectivement 0,35 et 0,61 mm de longueur, 35 et 120 µm de diamètre. Les facteurs de forme des fibres de pâte à papier n'ont été déterminés par MorFi. Cependant à partir des valeurs moyennes, le facteur de forme moyen peut être estimé avoisinant 10, tandis qu'il est de 5 – 6 pour le miscanthus. De nombreux modèles sur les composites relient ce facteur de forme à la rigidification du matériau (§ I.II.2.d.i). Cependant, cela signifierait dans le cas présent que les fibres de pâte à papier augmenteraient plus efficacement le module que les fibres de miscanthus. Les longueurs et diamètres plus grand des fibres de miscanthus peuvent par contre expliquer la plus faible augmentation des modules d'élasticité avec la pâte à papier. Il peut aussi y avoir des différences de résistance propre des deux types de fibres.

Les différences d'organisation des fibres dans la matrice PLA peuvent aussi contribuer aux écarts de module. L'observation des surfaces d'éprouvettes de PLA chargé à 40 % de fibres de miscanthus (Figure II-20) montrent qu'elles s'orientent de façon relativement aléatoire les unes par rapport aux autres, sans agrégats. Par contre, dans le cas des fibres de papier (Figure II-21), des agglomérats apparaissent, interprétés comme des amas de fibres enroulées en petites boules, et les fibres seraient moins bien dispersées dans la matrice. La tendance de ces fibres cellulosique à coalescer entre elles, entravant leur dispersion dans une phase visqueuse comme les polymères fondus, est bien connue (Oksman, 2006 ; Qiu, 2006). L'hétérogénéité de l'organisation des fibres qui en résulte peut aussi être rendue responsable du moindre impact sur la rigidité du composite.



Figure II-20 – Observation de la surface d'une éprouvette PLA/MIS chargée à 40 % et orientation des fibres (Grossissement × 5,5)



Figure II-21 – Observation de la surface d'une éprouvette PLA/PPP chargée à 40 % et amas de fibres

II.II.2.b.iii. Propriétés thermiques des mélanges PLA/fibres courtes

Le Tableau II-7 rassemble les résultats de l'analyse enthalpique différentielle (AED) des éprouvettes de composites PLA/fibres courtes. Les valeurs de transition ont été relevées pour la deuxième rampe de montée en température afin d'effacer l'histoire du matériau. En effet, bien qu'intéressante, l'analyse de la première montée en température n'est pas toujours possible. Lorsque le taux de fibres augmente, les transitions sont moins bien définies lors de cette première montée. Le pic de fusion peut être déformé par la façon dont l'échantillon est coupé ou si le matériau a absorbé de

l'humidité lors du stockage avant analyse. L'intégration de ce pic donne alors des taux de cristallinité anormaux, c'est pourquoi les taux de cristallinité présentés dans ce chapitre ont été calculés sur la deuxième rampe de montée en température. Ils sont de deux types :

- Le taux de cristallinité χ_{init} au départ de la seconde rampe de montée en température, qui est calculé à partir de l'enthalpie de fusion du composite à laquelle est soustraite celle de la cristallisation froide.
- Le taux de cristallinité total χ_{total} lors de la fusion, calculé à partir de l'enthalpie de fusion, qui comprend donc les cristallites formées au refroidissement et celle formées à la cristallisation froide.

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
PLA	55,1	97,1	166,2	11,4	46,1
10 % MIS	53,6	90,8	164,3	15,2	43,0
20 % MIS	57,0	90,8	164,3	13,3	42,8
40 % MIS	56,8	99,3	165,8	16,8	43,8
10 % PPP	53,0	*96,3**	164,8	50,7	50,7
20 % PPP	54,3	*100,1**	166,2	54,9	54,9
30 % PPP	60,8	*102,2**	169,4	58,9	58,9
40 % PPP	63,4	*102,5**	170,1	60,2	60,2

* Dans ce cas, il s'agit d'une température de cristallisation lors du refroidissement et non de cristallisation froide pendant la montée en température

Tableau II-7 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité au départ de la 2ème montée en température χ_{init} et à la fusion χ_{total} en AED des composites chargés de fibres courtes

La valeur de transition vitreuse diminue légèrement avec l'ajout de faibles pourcentages de fibres, puis augmente pour des taux plus élevés. La T_g des compounds dépasse même celle du PLA non chargé dans ces derniers cas (jusqu'à 63,4 °C pour le compound PLA/PPP 60/40 au lieu de 55,1 °C pour le PLA seul). Pour les systèmes chargés, il a été montré que l'interface fibre-matrice pouvait jouer sur la valeur de transition vitreuse (Droste, 1969). Les interactions à l'interface, l'arrangement des chaînes polymères en cristallites ainsi que la gêne stérique provoquée par la présence des particules solides peuvent modifier le volume libre des chaînes polymères et ainsi réduire leur mobilité. Ceci entraîne une élévation de la transition vitreuse. Ce phénomène est plus visible avec la pâte à papier qu'avec le miscanthus.

Les fibres de miscanthus ont un léger effet nucléant lors du refroidissement et le taux de cristallinité χ_{init} passe de 11,4 % à 13,3-16,8 % (les écart-types pour les taux de cristallinité sont de l'ordre de 1,5-2 %). Par contre, il se forme moins de cristallites lors de la cristallisation froide et le

taux de cristallinité χ_{total} diminue de 46 à 43 %. Les fibres de pâte à papier ont un effet nucléant beaucoup plus notable. En effet, en présence de ces fibres, lors de la phase de refroidissement de l'analyse AED, le PLA cristallise autour de 100 °C et le phénomène de recristallisation froide disparait de la deuxième montée (Figure II-22). Le taux de cristallinité χ_{init} est important, de l'ordre de 50 à 60 % en fonction du taux de ces fibres, confirmant leur effet nucléant. La formation de cristallites, en nombre plus important et sûrement de tailles différentes, décale la température de fusion vers de plus hautes températures. Pour les composites PLA/PPP, la transition de fusion se traduit par deux pics endothermiques confondus lors de la deuxième montée en température, attribué par certains auteurs à la présence deux formes de cristallinité du PLA différentes, fondant à des températures différentes (Li, 1990 ; Lezak, 2008). L'effet nucléant de la pâte à papier sur la cristallinité de la matrice PLA est donc intéressant. Cependant, il doit être pondéré. En effet, bien qu'effectuée à la vitesse maximale pratiquement atteignable en AED (15 °C/min), la rampe de refroidissement correspond ici à un refroidissement très lent par rapport à celui pratiqué à l'issue du moulage par injection (seulement 14 s pour le temps de refroidissement de la pièce injectée avant son éjection hors du moule). La présence d'une transition de cristallisation froide au premier passage de l'analyse AED pour ces échantillons confirme que le PLA des éprouvettes de PLA/PPP n'est pas autant cristallisé (Figure II-22). Cependant, l'effet nucléant des fibres de pâte à papier au second passage confirme une modification de la phase PLA, expliquant les variations de T_g observées. L'augmentation plus importante de la résistance en flexion des composites chargés de ces fibres par rapport au miscanthus peut aussi être due aux changements de structure cristalline induits par les fibres cellulosiques.

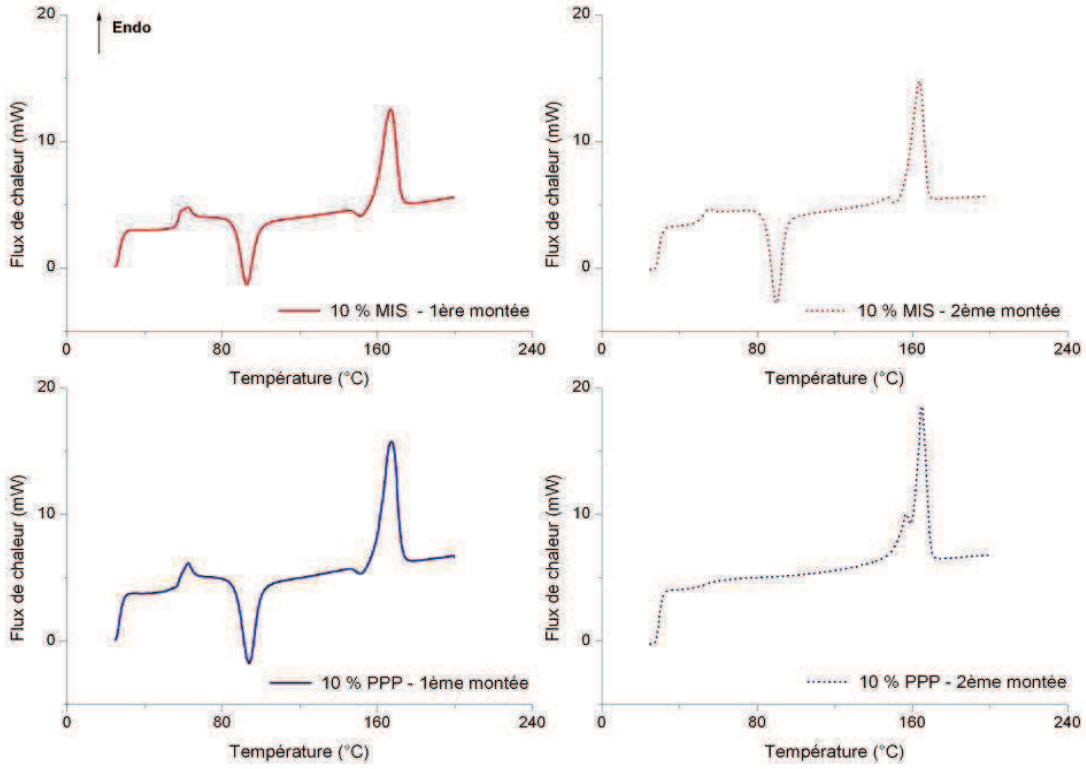


Figure II-22 – Thermogrammes AED pour les composites PLA/MIS et PLA/PPP chargés à 10 % lors de la première et la deuxième montée en température du cycle d'analyse à la vitesse de 10 °C/min

La stabilité thermique de ces matériaux a été étudiée au travers du test de déformation en étuve, de l'analyse mécanique dynamique (AMD) et, pour certains échantillons, des analyses HDT. La déformation sous l'effet de la température, en l'absence de contrainte, diminue considérablement en fonction du taux de fibre des composites (Figure II-23). A faible taux d'incorporation, (10 et 20 %), les fibres de miscanthus apparaissent beaucoup plus efficaces pour limiter la déformation. A 40 % de fibres, elle n'est plus que de 6 à 8 % quelque soit le type de fibre incorporé.

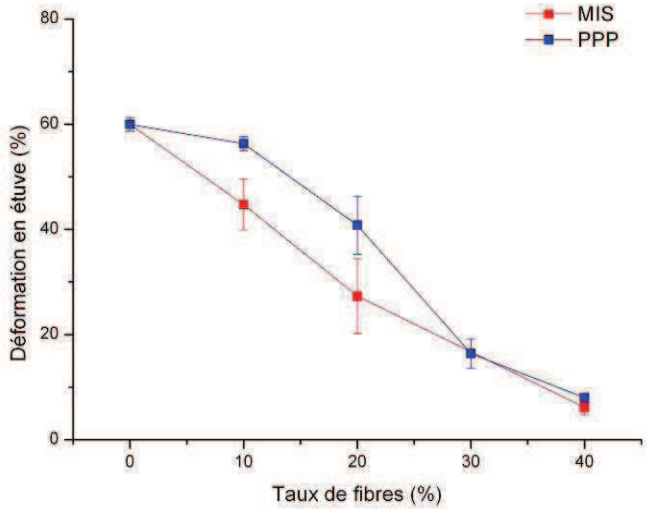


Figure II-23 – Evolution de la déformation en étuve 1h à 80 °C en fonction du taux de fibres courtes

Les propriétés viscoélastiques des compounds, étudiées en AMD, permettent d'expliquer ce phénomène (Figure II-24).

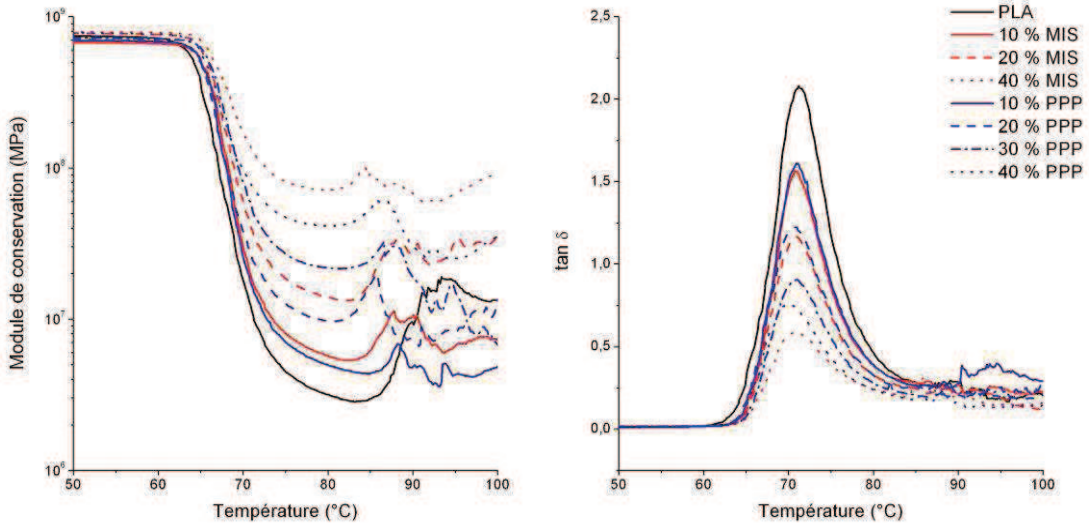


Figure II-24 - Propriétés viscoélastiques en AMD pour les composites PLA chargés de fibres courtes

L'ajout de fibres courtes renforce légèrement le module de conservation du matériau avant la transition vitreuse du PLA (transition α). Mais, ce qui est plus notable est que le renfort s'opère aussi après cette transition vitreuse, et ce de manière nettement plus prononcée. Le matériau garde une résistance d'autant plus grande que le taux de fibres est élevé. Pour un même taux de fibres, les fibres de miscanthus renforcent davantage le composite que celles de pâte à papier. La moins grande

mobilité des chaînes polymères des phases amorphes se traduit par une baisse de la hauteur du pic d'amortissement (tan δ). Elle est minimum dans le cas du composite PLA/MIS chargé à 40 % de fibres, dont le module de conservation est le plus élevé après la transition vitreuse. Les différences constatées sur les modules de conservation rejoignent les observations faites sur le module d'élasticité dans les tests mécaniques statiques (§ II.II.2.b.ii). La différence de taille des fibres tout comme leur répartition dans le matériau, ont été évoquées précédemment comme causes possibles de ces écarts.

Le test de fléchissement sous charge HDT rend compte de la stabilité thermique du matériau lorsqu'une force lui est appliquée. La température de fléchissement sous charge a été évaluée pour 40 % de fibres de miscanthus et pour 30 et 40 % de fibres de pâte à papier et comparée au PLA. Elle passe 52,5±0,5 à 55,2±0,5 °C avec 40 % de miscanthus et atteint 53,8±0,7 °C et 54,2±0,7 °C avec respectivement 30 et 40 % de fibres de pâte à papier. Si l'effet est donc ici moins notable que pour la déformation en étuve ou l'analyse AMD, il va dans le sens d'une amélioration de la stabilité thermique du PLA par l'ajout de fibres courtes, un peu plus sensible dans le cas des fibres de miscanthus.

II.II.2.b.iv. Conclusion sur l'action des fibres courtes

En conclusion, les fibres courtes, dont le miscanthus et la pâte à papier fournissent deux modèles, permettent de rigidifier le PLA et de le renforcer lors des efforts de flexion. Leur ajout augmente significativement la stabilité thermique hors contrainte du PLA et augmente légèrement sa température de déformation sous contrainte. La comparaison des fibres de miscanthus et de pâte à papier permet de souligner l'impact de la composition des fibres et du procédé et de mise en forme sur les propriétés du composite avec le PLA :

- Les fibres de pâte à papier, essentiellement cellulosiques, plus fines et plus courtes, sont peu sensibles aux effets du cisaillement imposé par l'extrusion et l'injection. La perte de résistance en traction par rapport au PLA ayant subit la même opération d'extrusion est peu significative pour un taux de charge pouvant atteindre 40 %. Pour ce même taux, la présence des fibres de pâte à papier améliore la résistance en flexion. Ces fibres possèdent un net pouvoir nucléant du PLA qui peut entraîner des changements de sa structure cristalline qui combinés à un possible effet coeur-peau renforcent le composite en flexion. Elles s'avèrent aussi moins agressives pour la longueur des chaînes du polymère lors du procédé, limitant une possible perte en propriétés mécaniques. Cependant, leur tendance à l'agglomération défavorise leur répartition homogène lors du compoundage et limite leur apport de renfort pour la rigidification des composites, ainsi que la stabilité thermique. L'impact du procédé de dispersion des fibres dans le PLA fondu lors du compoundage en extrudeur bi-vis deviendra d'autant plus important.

- L'effet de la présence des fibres de miscanthus lors de l'extrusion est plus prononcé sur la longueur des chaînes de PLA. Leur composition ligno-hémicellulo-cellulosique, les rend moins cohésives et elles subissent plus fortement le cisaillement en extrusion. Elles ont un effet moins nucléant que les fibres de pâte à papier. Ces points limitent leur renfort des résistances mécaniques du matériau. Cependant, elles s'avèrent un meilleur renfort pour la rigidité et la stabilité thermique du composite, d'autant plus que le taux de fibres sera élevé. Simultanément à leur dispersion efficace dans le PLA fondu lors de l'extrusion, les fibres s'affinent tout en diminuant en longueur, ce qui conserve un facteur de forme moyen significatif (5-6). Nous reviendrons sur l'influence de la taille des fibres courtes sur les propriétés des composites avec le PLA (§ II.II.2.c).

II.II.2.c. Les charges ligno-cellulosiques : les rafles de maïs

II.II.2.c.i. Compoundage et mise en forme des mélanges PLA/rafles de maïs

Les deux grades de rafle de maïs (RG et RF) ont été comparés aux fibres courtes de miscanthus, avec la configuration Leistritz pour le compoundage. En effet, la métallurgie de l'Evolum 25 de Clextral utilisée précédemment s'est révélée est plus sensible à l'abrasion. Or, le « grits » (RG) a une dureté de Mohs de 4,5 et, par mesure de prévention, aucun de ces essais n'a donc été réalisé avec la configuration Clextral. Moins dur (dureté de Mohs de 1), le « feeds » (RF) a pu être testé sur la configuration Clextral, mais pour des taux supérieurs à 20 % les grosses particules obstruent la filière. Ce phénomène n'est pas constaté avec la configuration Leistritz, le diamètre des ouvertures de la filière étant plus grand (3 mm au lieu de 2 mm).

Le débit a été fixé à 20 kg/h pour une vitesse de rotation des vis de 150 rpm. Deux taux d'incorporation ont été testés : 20 et 40 %. Comme précédemment pour les fibres courtes, l'ajout de charges ligno-cellulosiques entraîne une augmentation du couple et de l'EMS, d'autant plus grande que leur teneur dans le compound est élevée (Figure II-25A). Cette augmentation est moins importante pour les rafles de maïs qu'elle ne l'est pour les fibres de miscanthus, en relation avec le volume occupé par les charges lors de leur introduction. En effet, les densités tapées des rafles de maïs sont plus élevées que celle du miscanthus (0,26-0,36 contre 0,18 g/cc), et elles occupent donc un volume plus petit dans la machine.

L'augmentation de la pression matière en filière est moins grande pour les rafles de maïs que pour le miscanthus (Figure II-25B). Le compound PLA/RG 60/40 fait exception puisqu'il génère une pression matière en filière légèrement supérieure à celle du compound chargé de fibres de miscanthus dans les mêmes proportions.

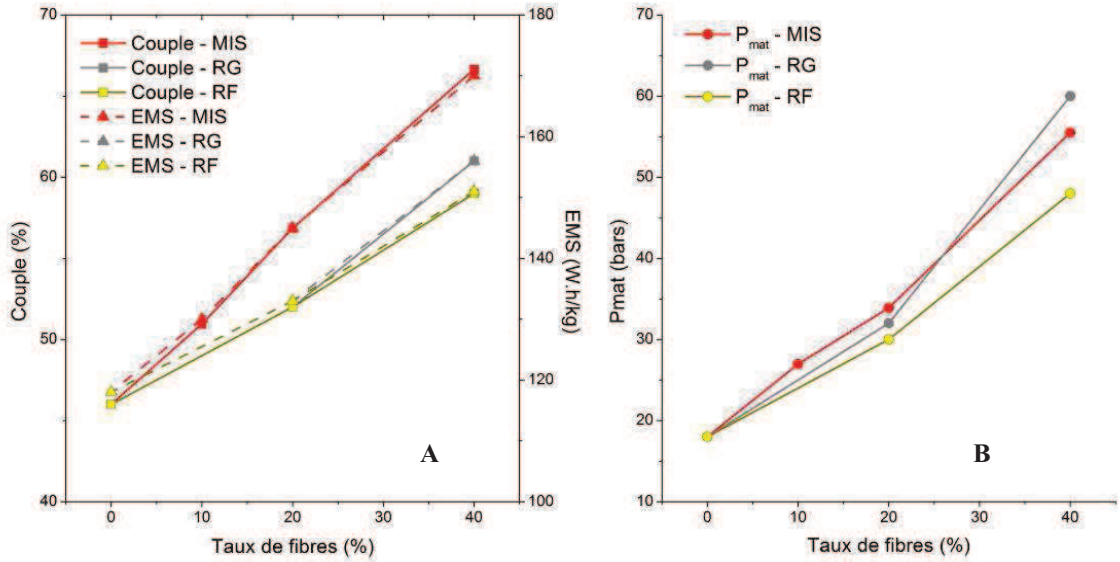


Figure II-25 - Evolution du couple, de l'EMS (A) et de la pression matière en filière (B) en fonction du taux de rafles de maïs, comparées au miscanthus (débit : 20 kg/h ; vitesse de rotation des vis : 150 rpm)

Les mesures de viscosité au rhéomètre Minilab confirment ces observations (Figure II-24).

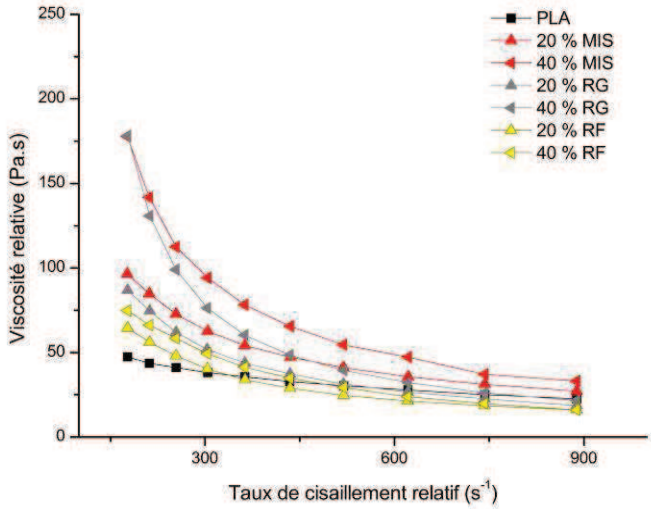


Figure II-26 - Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement et du taux de MIS, RG et RF incorporé (T=170 °C)

L'augmentation de viscosité du PLA est moins marquée avec le « feeds » et le « grits » qu'avec les fibres de miscanthus à faible cisaillement. A plus fort cisaillement, les viscosités de toutes les formulations sont plus proches de celle du PLA non chargé et même légèrement inférieures dans le cas du « feeds », qu'il soit incorporé dans le PLA à 20 % ou à 40 %. Ces différences de viscosité des compounds peuvent être imputées au facteur de forme des charges ligno-cellulosiques choisies comme modèle (L/d = 1,5 à 2 pour RF et RG) par comparaison à celui des fibres courtes (L/d = 5 à 7 pour MIS). L'augmentation de la probabilité de collisions interparticulaires dans les dispersions anisotropiques de fibres obtenues à faible taux de cisaillement, du fait de leur forme allongée, ne sera pas obtenue dans le cas de particules proche d'une sphère ou d'un cube. Leur entrave à l'écoulement du polymère fondu sera donc plus faible. La présence des charges gêne donc bien l'écoulement des

chaînes de PLA mais cette gêne est plus importante avec les fibres de miscanthus qu'avec les charges (RG & RF). L'écart des viscosités entre les plus bas et les forts cisaillements est aussi plus faible sans le phénomène d'orientation des fibres dans le sens de l'écoulement.

Le cas du mélange chargé à 40°% de « grits » fait exception. Sa viscosité, qui est au départ proche du mélange PLA/MIS chargé aussi à 40 % (ce qui est confirmé par la pression matière élevée en filière lors de l'extrusion de ces mélanges) diminue beaucoup plus rapidement avec l'augmentation du taux de cisaillement. L'élévation de viscosité peut être liée aux interactions fibre-fibre mais aussi à une mauvaise dispersion des charges les unes par rapport aux autres. Le « grits » étant très fin en taille, son mouillage par le PLA fondu et sa dispersion peut être difficile car il représente une plus grande surface spécifique à mouiller. Il est donc possible que le « grits » soit mal dispersé en sortie d'extrudeur. Par contre dans le Minilab, qui fonctionne sur le principe d'un extrudeur bi-vis avec recirculation de la matière, la dispersion des particules de « grits » serait améliorée, au fur et à mesure de ces recirculations du mélange et à des cisaillements de plus en plus forts. Ceci peut entrainer la plus forte chute de viscosité observée pour ce mélange.

L'injection de ces mélanges n'a entrainé aucune difficulté, avec des pressions à la commutation voisines de 1000 bars.

Le « grits » provoque cependant plus d'hydrolyse des chaînes de PLA que le miscanthus et le « feeds » : M_w = 52,8 kDa (I_p = 1,84) avec 40 % de RG, M_w = 62,2 kDa (I_p = 1,86) avec 40 % de MIS et M_w = 65,6 kDa (I_p = 1,67) avec 40 % de RF. Il apparaît donc que la dureté et l'abrasivité de la charge jouerait un rôle néfaste sur l'hydrolyse partielle du PLA.

II.II.2.c.ii. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges PLA/rafles de maïs

Les éprouvettes injectées sont analysées en traction et en flexion (Figure II-27). L'ajout des deux grades de rafle de maïs provoque une forte diminution des résistances à la contrainte du PLA selon les deux sollicitations, en comparaison des fibres de miscanthus (-47 % pour 40 % de RG et -52 % pour 40 % de RF contre seulement -11 % pour 40 % de MIS en traction). Cette diminution est plus grande en traction pour le « feeds » que pour le « grits » à 20 %, mais est moins visible avec les mélanges chargés à 40 %. En flexion, le « grits » diminue plus la résistance du composite que le feeds lorsqu'il est incorporé à hauteur de 40 %. Les charges fines seraient moins bien dispersées à cette teneur, ce qui peut expliquer cette inversion de tendance. A 20 %, c'est au contraire la forme des particules de « feeds », plus grossières, qui cause la plus forte baisse de la résistance.

Les rafles de maïs augmentent la rigidité du matériau mais plus faiblement que le miscanthus (+51 % pour 40 % de RG et +41 % pour 40 % de RF contre +167 % pour 40 % de MIS en traction). Cette différence pourrait provenir de la forme plus isotropique des charges par comparaison aux fibres

courtes, mais aussi de leur différence de composition chimique. En effet, les rafles de maïs contiennent plus d'hémicelluloses (40-43 %) que le miscanthus (23 %) au détriment de leur teneur en cellulose. Or, il a été vu précédemment que la cellulose est le composé pariétal le plus rigide (§ I.I.2 et I.I.4.a).

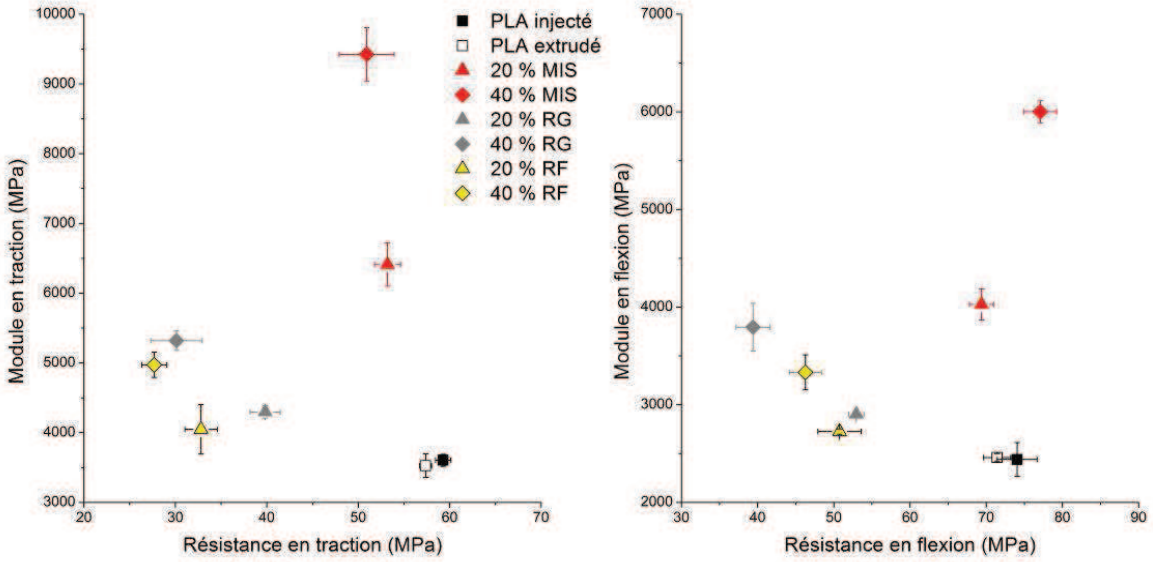


Figure II-27 – Propriétés mécaniques en traction (gauche) et en flexion (droite) du PLA directement injecté, du PLA extrudé et des composites PLA/MIS, PLA/RG et PLA/RF chargés à 20 % et à 40 % (Configuration Leistritz)

Contrairement au miscanthus, l'ajout de rafle de maïs modifie peu la température de transition vitreuse du PLA (Tableau II-8). La température de cristallisation froide est décalée vers de plus hautes températures, attestant d'une gêne engendrée par la présence des charges ligno-cellulosiques sur ce réarrangement des chaînes PLA. Il y a cependant un effet favorable sur la cristallinité du PLA lors du refroidissement, avec les rafles de maïs comme charges. Ces cristallites plus nombreuses peuvent réduire la mobilité des chaînes polymères et expliquer une grande difficulté des chaînes polymères à se réarranger lors de la deuxième montée en température.

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
PLA	55,1	97,1	166,2	11,4	46,1
20 % MIS	56,9	99,6	165,9	10,4	35,3
40 % MIS	58,0	99,3	166,7	10,2	27,0
20 % RG	55,5	105,0	165,5	11,5	51,2
40 % RG	54,4	101,5	164,4	22,9	52,2
20 % RF	56,2	104,7	166,1	13,8	48,5
40 % RF	56,1	101,0	165,0	13,8	51,1

Tableau II-8 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité au départ de la 2ème montée en température χ_{init} et à la fusion χ_{total} en AED des composites chargés de charges ligno-cellulosiques

La Figure II-28 présente les thermogrammes AMD pour les composites chargés de rafles de maïs. L'ajout de rafle de maïs diminue le module de conservation du matériau avant la transition α, puis le renforce après, mais dans une moindre proportion que pour le miscanthus. A 20 comme à 40 % de charges, la hauteur du pic de tan δ est similaire pour les 3 charges. Elles réduisent donc la mobilité des chaînes polymères dans les mêmes proportions. Ces observations se traduisent comme pour les fibres courtes par une baisse de la déformation à 80 °C du PLA lorsqu'on le charge en rafle de maïs (Tableau II-9). Mais cette baisse n'est pas aussi importante que pour les composites PLA/MIS. Il peut donc en être déduit que cette caractéristique n'est pas liée seulement à la faible mobilité des chaînes, puisque peu de différences sur les valeurs de tan δ sont observées, mais surtout à la capacité de la charge à augmenter le module de conservation du matériau après la transition α. La rigidité des composites PLA/MIS est en effet nettement plus élevée que celle avec RG ou RF.

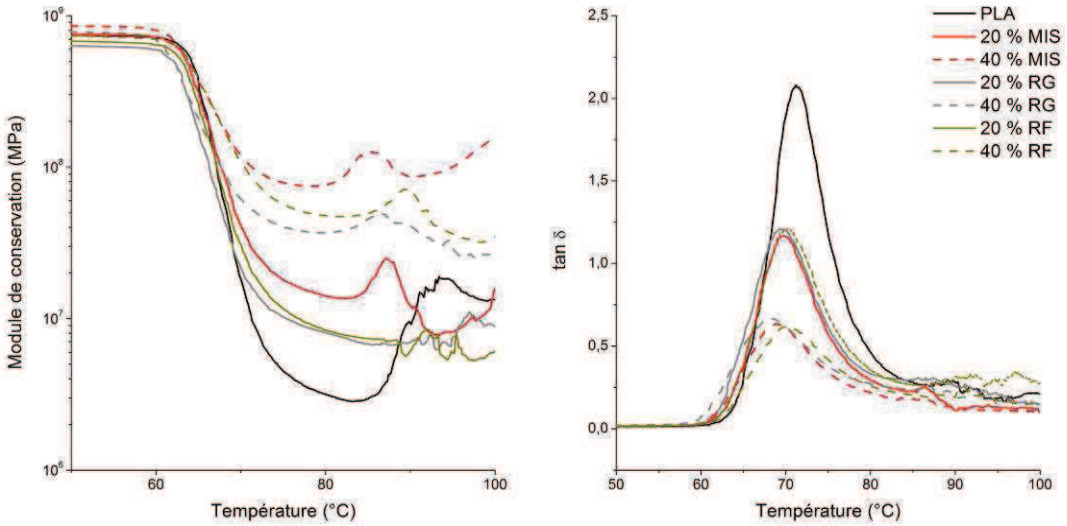


Figure II-28 - Propriétés viscoélastiques en AMD pour les composites PLA chargés de charges ligno-cellulosiques à 20 % et à 40 % comparées au miscanthus

Ces éprouvettes de formulations n'ont pas été testées en HDT. Cependant, une autre production de composites PLA/RF et PLA/RG a révélé une augmentation de la température de fléchissement de charge de 52,5±0,5 °C pour le PLA seul à 54,4±0,4 °C avec 20 % de « feeds » et à 53,8±1,0 °C avec 20 % de « grits », confirmant donc une amélioration de la stabilité thermique grâce aux charges ligno-cellulosiques.

	PLA	20 % MIS	40 % MIS	20 % RG	40 % RG	20 % RF	40 % RF
Déformation en étuve (%)	60,0 ±1,3	34,2 ±2,2	7,8 ±0,7	49,9 ±0,3	15,3 ±0,7	49,3 ±0,1	20,2 ±3,2

Tableau II-9 – Déformation en étuve 1h à 80 °C des composites chargés de charges ligno-cellulosiques

II.II.2.c.iii. Conclusion sur les charges ligno-cellulosiques

Les charges ligno-cellulosiques dont les rafles de maïs fournissent deux modèles de compositions voisins, de forme sphéro-cubique mais de tailles très différentes (RG à 0,1 mm et RF à 1 mm), permettent donc de rigidifier le matériau et d'améliorer sa stabilité en étuve. Cependant, ces améliorations sont moins importantes qu'avec les fibres courtes et se fait nettement au détriment de la résistance mécanique du matériau. Ces charges ont en effet un facteur de forme faible (de 1,5 à 2 au lieu de 5-7 pour MIS), une teneur en cellulose basse (36-41 % au lieu de 60 % pour MIS) et une mauvaise affinité avec le PLA sont responsables des moindres performances de ces charges.

II.II.2.d. Les charges complexes : le son de blé et la coque de cacao

II.II.2.d.i. Compoundage et mise en forme des mélanges PLA/charges complexes

D'un point de vue pratique, le son de blé et la coque de cacao, qui constituent des modèles de charges complexes en raison de la diversité des constituants qui les composent et leur forme moins définie, sont les plus faciles à introduire dans l'extrudeur. Leur densité tapée et leur compressibilité sont plus élevées, permettant d'atteindre de plus forts débits de charges sur un même dimensionnement de doseur.

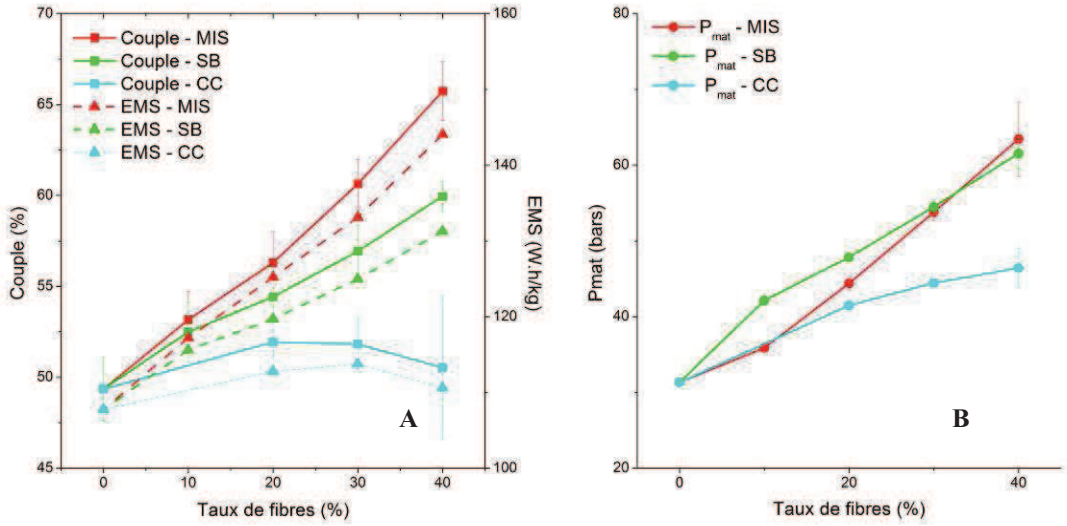


Figure II-29 - Evolution du couple, de l'EMS (A) et de la pression matière en filière (B) en fonction du taux de charges complexes, comparées au miscanthus (débit : 10 kg/h ; vitesse de rotation des vis : 75 rpm)

L'extrusion de ces composites a été réalisée sur la configuration Clextral. La Figure II-29 présente l'évolution des paramètres d'extrusion en fonction du taux de fibres incorporé pour un débit de 10 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 75 rpm. L'ajout de son de blé augmente le couple, et donc l'EMS fournie pour la production, mais dans une moindre proportion qu'avec les fibres de

miscanthus. A faible taux d'incorporation, la pression de la matière dans la filière augmente de manière plus importante avec le son de blé qu'avec le miscanthus. Néanmoins, pour un taux d'incorporation d'au moins 30 %, les valeurs de la pression matière en filière sont proches. L'ajout de coque de cacao présente un comportement différent des autres matières premières testées jusqu'à présent. Le couple et l'EMS augmentent légèrement jusqu'à des valeurs équivalentes pour 20 et 30 % de charge en coque, puis diminue avec 40 % de coque, pour atteindre des valeurs de couple et d'EMS équivalentes à celles relevées pour le PLA non chargé. En terme de dépense d'énergie mécanique, l'extrusion d'un mélange PLA/CC chargé à 40 %, n'est donc pas plus couteuse que l'extrusion du PLA non chargé (environ 110 W h/kg). La pression de la matière en filière augmente aussi en présence de coque de cacao mais de manière moins importante qu'avec le son de blé ou les fibres de miscanthus (à 40 % d'incorporation, seulement 46 bars pour CC au lieu de 60-66 bars pour SB et MIS).

Le comportement rhéologique de ces mélanges composites a été comparé à celui des compounds PLA/MIS à l'aide du rhéomètre à recirculation MiniLab (Figure II-30). La viscosité des mélanges PLA/SB et PLA/CC est bien inférieure à celle des mélanges PLA/MIS, et ce pour les quatre taux d'incorporation testés, ainsi que dans toute la gamme de taux de cisaillement explorée (177-889 s^{-1}). À plus fort cisaillements, la viscosité des mélanges est même inférieure à celle du PLA. Ce même phénomène a été observé pour les rafles de maïs (Figure II-26). Rappelons que lors de ces mesures au MiniLab, la matière recircule dans l'appareil à différentes rotations de vis et donc à différents taux de cisaillement. Cette recirculation répétée pourrait provoquer la dégradation ponctuelle des charges, d'autant que les rafles de maïs, le son de blé et la coque de cacao sont thermiquement plus sensibles que les fibres de miscanthus ou la pâte à papier (Figure II-8), voire favorisent l'hydrolyse des chaînes de PLA.

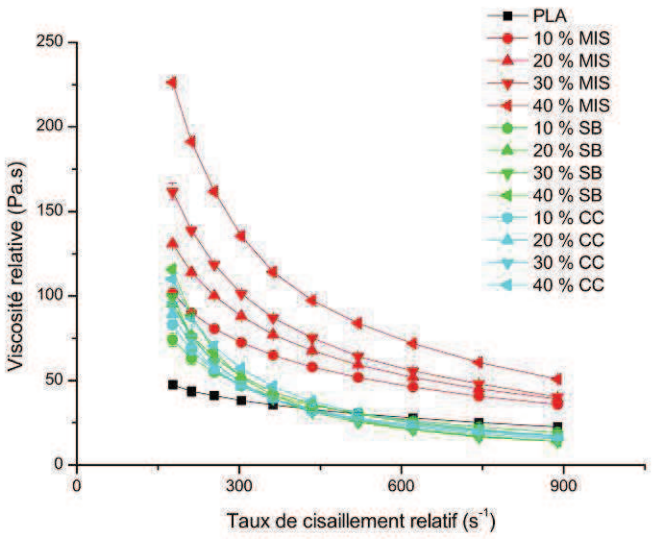


Figure II-30 - Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement et du taux de MIS, SB et CC incorporé (T=170 °C)

Pour éviter ce phénomène, les formulations chargées de son de blé ont été comparées au PLA seul et à un mélange chargé de 30 % de pâte à papier, bien plus visqueux, avec un Rhéomex (§ E.III.1.b), rhéomètre capillaire composé d'un module d'extrusion mono-vis et d'une filière capillaire. Cette analyse se fait à plus fort cisaillements (600-3000 s^{-1}) que ceux imposés dans le MiniLab, mais permet surtout au matériau extrudé de n'être transporté qu'une seule fois dans la zone de mesure (filière capillaire), évitant ainsi le phénomène de recirculation observé au MiniLab. La viscosité des compounds PLA/SB est alors très proche de celle du PLA (Figure II-31), comme déjà observé avec le MiniLab, mais reste toutefois légèrement supérieure. En comparaison, la formulation PLA/PPP chargée à 30 % possède une viscosité beaucoup plus élevée, ce qui là encore confirme les observations faites précédemment au MiniLab. Il peut donc être conclut que l'obtention de viscosités de mélanges composites PLA/SB et PLA/CC inférieures à celles du PLA est un artefact de mesure lié à la recirculation de la matière à l'intérieur du MiniLab. Outre une dégradation des fibres au cours du temps, il se peut aussi que la recirculation améliore le mélange et la fonte de certains constituants des charges, comme l'amidon, les pectines, les hémicelluloses ou les protéines qui peuvent être thermoplastifiés sous certaines conditions (Lourdin, 1997b ; Fishman, 2000 ; Maréchal, 2001 ; Sun, 2007). Bien que la teneur en eau soit faible dans les présentes conditions, ces constituants très hydrophiles peuvent avoir absorbé l'eau résiduelle contenue dans la matière. Comme il sera aussi vu dans le chapitre V, la viscosité du PLA ne diminue cependant pas avec le mélange de farine de blé plastifiée (Chabrat, 2012a). Le son de blé et la coque de cacao ont aussi des teneurs en lipides élevées. Ces lipides peuvent agir comme lubrifiants lors de l'écoulement du mélange fondu, comme pour celui de la farine de blé plastifiée, contenant des lipides, en comparaison à l'amidon plastifié (Colonna, 1983 ; Chabrat, 2012a). Le stéarate de magnésium est par exemple un composé lipidique très utilisé pour ses propriétés lubrifiantes (Mondragón, 2008 ; Chabrat, 2012a). La recirculation dans le rhéomètre MiniLab peut favoriser la migration des lipides et accroître leur activité lubrifiante.

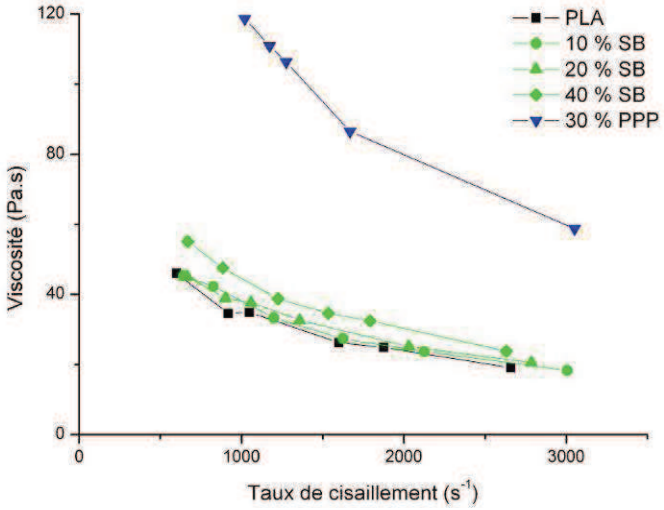


Figure II-31 - Viscosités Rhéomex en fonction du taux de cisaillement et du taux de son de blé incorporé comparé à l'ajout de 30 % de PPP (T=170 °C)

Cependant, bien que les compounds PLA/CC donnent des viscosités au Minilab similaires à celles des compounds PLA/SB, il n'a pas été possible de comparer ces formulations au rhéomètre capillaire. Malgré plusieurs essais au Rhéomex, aucune pression de la matière en filière n'a pu être relevée à partir des compounds PLA/CC. Ce fait inhabituel, qui concorde avec les observations faites en extrusion bi-vis, laisse supposer qu'un composé de la coque de cacao (lipides, protéines, pectines) fluidifie le mélange.

Lors de l'injection de ces compounds, aucune observation particulière n'a été faite. L'injection des compounds PLA/SB donne des pressions à la commutation comprises entre 800 et 1000 bars, ce qui est du même ordre de grandeur que les mélanges PLA/MIS. Là encore, les compounds PLA/CC se démarquent avec des pressions à la commutation plus faibles (autour de 800-850 bars), ce qui est très vraisemblablement dû à l'effet fluidifiant de certains constituants évoqué précédemment.

II.II.2.d.ii. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges PLA/charges complexes

La Figure II-32 présente les propriétés mécanique en traction et en flexion des composites injectés obtenus avec le son de blé et la coque de cacao, comparées à celles des composites chargés de fibres courtes.

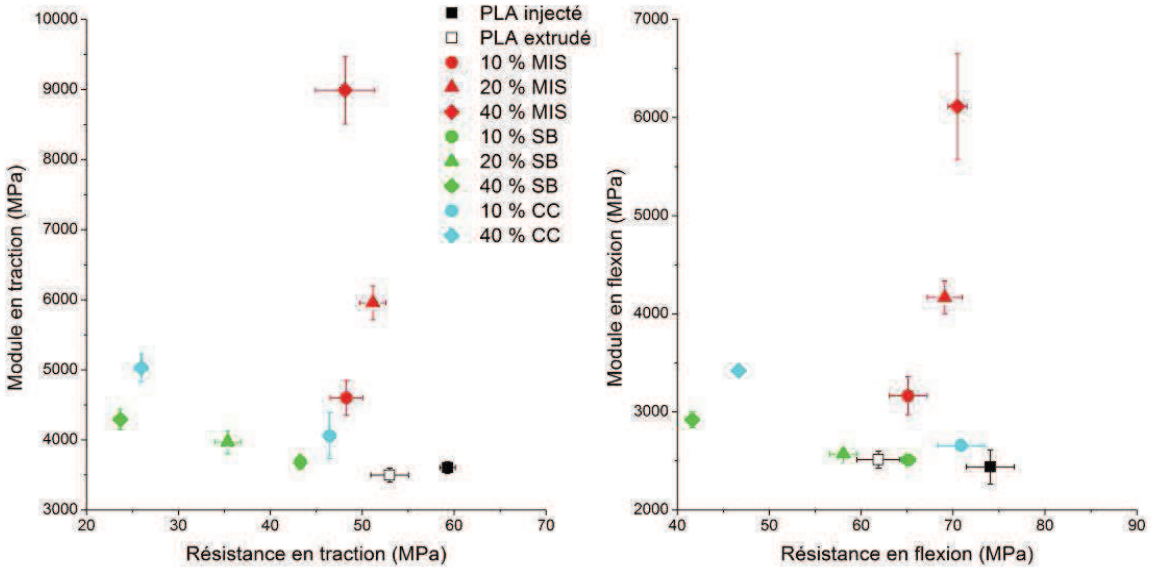


Figure II-32 - Propriétés mécaniques en traction (gauche) et en flexion (droite) du PLA extrudé et des composites PLA/MIS, PLA/SB et PLA/CC (Configuration Clextral)

La rigidité du matériau, estimée au travers du module d'élasticité, est bien plus faiblement augmentée dans le cas de ces matières premières, en comparaison de celle apportée par les fibres courtes (+43 % pour 40 % de CC et +21 % pour 40 % de SB contre +157 % pour 40 % de MIS en traction). Ces gains en rigidité sont aussi plus faibles que ceux apportés par les charges ligno-cellulosiques (autour de 50 %). Ceci tend à confirmer l'importance de la composition chimique et de la forme des charges. En effet, toutes les charges de forme particulaire (RG, RF et surtout SB ainsi que

CC), avec un facteur de forme très faible (1,5-2 de moyenne), ont un apport sur la rigidité bien en deçà des fibres courtes de miscanthus dont le facteur de forme est plus élevé (5-6 de moyenne). Par ailleurs, les rafles de maïs, de granulométries très diverses, rigidifient davantage que la coque de cacao. Or, la coque contient moins de cellulose et de lignines que les rafles (Tableau II-4). De même, le son de blé, qui améliore le moins les modules élastiques, est le plus pauvre en ces composés. Le gain en rigidité serait donc favorisé par des teneurs élevées en cellulose et en lignines par rapport aux hémicelluloses.

L'ajout de ces charges complexes diminue aussi la contrainte maximale du PLA, en traction comme en flexion. Seuls les composites chargés à 10 % conduisent à une résistance en flexion plus élevée que celle du PLA extrudé, cette résistance étant tout de même plus faible que celle du PLA directement injecté. A 40 % de charge, la diminution de la résistance à la contrainte est nettement plus importante pour les charges complexes que pour les fibres courtes de miscanthus (-51 % pour CC et -55 % pour SB contre -9 % pour MIS en traction). Elle est du même ordre de grandeur que celle déjà observée dans le cas des charges ligno-cellulosiques (RG et RF). Pour ces charges particulaires, où l'orientation n'entre pas en jeu, il est alors possible d'appliquer le modèle de Nicolais et Narkis (Equation I-7). La densité réelle des compounds a été estimée, à partir de la masse et du volume des éprouvettes injectées, à une valeur voisine de 1,4 g/cm^3 pour le calcul des fractions volumiques de charges dans le matériau à partir des fractions massiques. La Figure II-33 compare les valeurs de contraintes maximales en traction obtenues expérimentalement à celles prédites par le modèle de Nicolais et Narkis dans le cas de charges ne présentant aucune affinité avec la matrice. Le modèle prédit en effet une diminution de la contrainte maximale linéaire avec la fraction volumique élevée à l'exposant 2/3. C'est en particulier le cas du son de blé, charge la plus riche en composé hydrophile, qui suit parfaitement le modèle, ce qui confirme l'absence d'affinité entre cette charge et le PLA. Il en serait de même pour la coque de cacao. Et les faibles écarts au modèle observés pour les rafles de maïs (RF et RG peut-être attribués à une plus grande affinité de ces charges ligno-cellulosiques pour la matrice PLA.

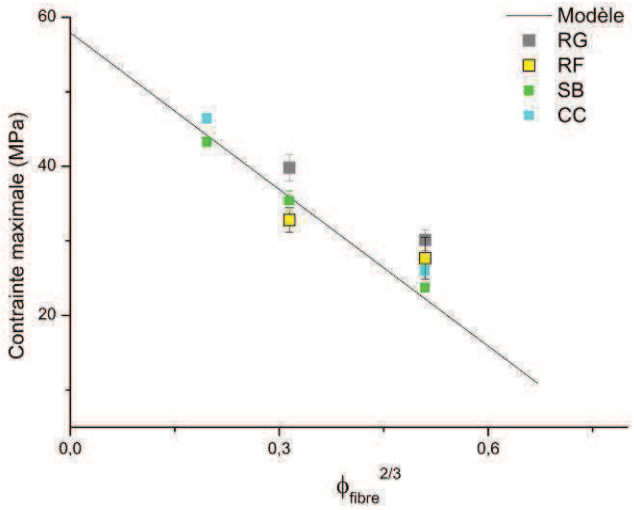


Figure II-33 – Modèle de Nicolais et Narkis appliqué aux rafles de maïs et charges complexes dans le PLA

L'impact de la coque de cacao sur les transitions du PLA observées en DSC est faible (Tableau II-10). Le son de blé, au contraire, décale toutes les transitions vers de plus basses températures. Comme pour la pâte à papier (PPP), un pic de cristallisation est visible au refroidissement. Cependant, le phénomène de cristallisation froide ne disparait pas. Il semble que le type de cristallites formées en présence du son de blé soit différent de celui formé en présence de pâte à papier. Ces cristallites sont thermiquement moins stables, la fusion commençant à plus basse température. La baisse de la transition vitreuse ne peut être expliquée par une dégradation du PLA lors du compoundage et de l'injection (M_w = 61,7 kDa et I_p = 1,80 avec 40 % de SB). Bien qu'il y ait une diminution de la taille des chaînes de PLA (initialement à M_w = 80 kDa et I_p = 1,6) lors du compoundage avec le son de blé, celle-ci est du même ordre de grandeur qu'avec le miscanthus (M_w = 58,1 kDa et I_p = 1,84 avec 40 % de MIS) où la transition vitreuse n'est pas impactée (Tableau II-7). Avec la coque de cacao, la distribution des tailles de chaînes polymère est dans une gamme plus élevée (M_w = 67,4 kDa et I_p = 1,59). La baisse de la T_g pour SB peut donc être liée à la différence de forme des cristallites et/ou à la présence d'un des constituants du son qui modifierait l'état d'organisation des chaînes de PLA. Ce phénomène n'est cependant pas observé pour des mélanges PLA/amidon brut (Ke, 2000).

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
PLA	55,1	97,1	166,2	11,4	46,1
10 % SB	53,0	88,9	163,8	21,2	46,1
20 % SB	52,8	84,3	162,7	40,6	52,2
40 % SB	50,1	88,1	166,3	47,7	51,8
10 % CC	56,2	95,4	164,7	12,9	32,2
40 % CC	56,1	93,5	164,1	27,4	52,4

Tableau II-10 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED des composites chargés de son de blé et de coque de cacao (Configuration Clextral)

En terme de stabilité thermique en étuve, l'ajout de ces charges complexes limite la déformation du matériau mais de manière modérée par rapport aux bénéfices observés avec les fibres courtes et les charges ligno-cellulosiques (Tableau II-11 ; § II.II.2.b.iii et § II.II.2.c.ii).

	PLA	10 % SB	20 % SB	40 % SB	10 % CC	40 % CC
Déformation en étuve (%)	60,0 ±1,3	63,1 ±1,0	53,3 ±2,2	31,5 ±0,0	58,9 ±0,3	39,9 ±6,7

Tableau II-11 – Déformation en étuve 1h à 80 °C des composites chargés de charges complexes

Ceci est confirmé par les analyses AMD (Figure II-34). La présence de charges complexes abaisse le module de conservation du PLA avant la transition α tandis qu'elle l'augmente après transition vitreuse, mais de manière moins importante qu'en présence de fibres courtes de miscanthus. La hauteur du pic du facteur d'amortissement diminue avec l'augmentation du taux de charge mais, à même taux d'incorporation, elle demeure plus élevée pour les charges complexes que pour le miscanthus. La mobilité des chaînes de PLA est donc moins entravée par la présence de son de blé ou de coque de cacao que par celle de fibres de miscanthus. C'est la raison pour laquelle les composites PLA/SB et PLA/CC se déforment davantage à 80 °C que les composites PLA/MIS.

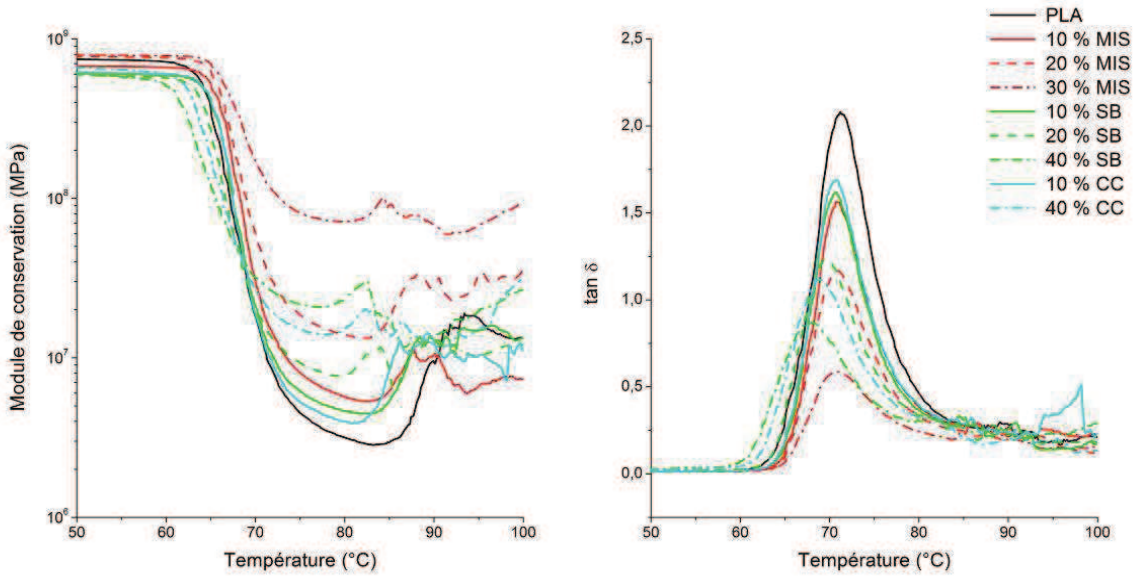


Figure II-34 - Propriétés viscoélastiques en AMD pour les composites PLA chargés de charges complexes comparées au miscanthus

Contrairement aux fibres courtes et aux charges ligno-cellulosiques, les charges complexes n'améliorent pas la valeur de HDT. Le composite chargé à 40 % de coque de cacao fléchit sous charge à une température de 52,8±0,8 °C, et celui chargé de 40 % de son de blé à une température de 51,6±0,7 °C, alors que le PLA non chargé fléchit à 52,5±0,4 °C.

La composition chimique et la forme des fibres jouent donc un rôle important sur les propriétés thermiques des composites. Ainsi, les matières premières principalement ligno-cellulosiques (MIS, RG et RF) augmentent davantage la stabilité thermique du PLA que les matières contenant de nombreux co-constituants de natures chimiques différentes (SB et CC). De plus, de part leur forme en « bâtons » qui conduit à des facteurs de forme plus élevés, les fibres courtes (MIS) présentent un avantage supplémentaire sur les particules (RG et RF) ou les flocons (SB et CC).

II.II.2.d.iii. Conclusion sur les charges complexes

En conclusion, le son de blé et la coque de cacao sont des matières premières facilement manipulables pour une utilisation industrielle. La fabrication par extrusion bi-vis de composites

fortement chargés (jusqu'à 40 %) en coque de cacao n'est d'ailleurs pas plus coûteuse en énergie mécanique que l'extrusion du PLA non chargé. Cependant, la forme particulaire moins définie de ces charges, ainsi que leur nature chimique complexe et fortement hydrophile ne permet pas d'atteindre des propriétés mécaniques et thermiques aussi intéressantes qu'avec les autres charges déjà testées, et tout particulièrement les fibres courtes de miscanthus.

II.II.2.e. Influence du facteur de forme des fibres courtes

De l'ensemble des résultats précédents, il ressort que les fibres courtes présentent un avantage sur les autres charges en terme de renfort de la matrice PLA mais aussi d'amélioration de la stabilité thermique du matériau. Le facteur de forme, défini comme le rapport de la longueur de la fibre sur son diamètre, influence sur les propriétés du matériau (§ II.II.2.b). Afin de choisir la meilleure taille initiale des fibres, quatre grades commerciaux de bambou parfaitement calibrés en taille, fournis par Bamboo Fibers Technology (France) ont été sélectionnés et comparés avec le miscanthus.

Ces grades sont référencés B1 à B4, du plus long au plus court (Tableau II-12). Les fibres de miscanthus ont une distribution de longueur intermédiaire entre celles de B2 et B3, et une distribution de diamètre entre celles de B1 et B2. Elles ont donc une longueur moyenne mais un diamètre initial plutôt élevé dans les gammes de taille choisies. Il en résulte que le facteur de forme initial des fibres de miscanthus est plus faible (8,6) que celui des fibres de bambou (jusqu'à 17,2 pour le grade B1). Le grade B4, bien que plus court, est aussi très fin en diamètre. Sa distribution initiale de facteur de forme est donc très proche de celle du grade B3 (8,6 au lieu de 9,6).

Grade de fibre	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}
MIS	1,69 ±0,85	0,23 ±0,14	8,6 ±5,0
B1	3,24 ±1,68	0,26 ±0,20	17,2 ±11,1
B2	2,12 ±0,83	0,20 ±0,10	13,0 ±7,3
B3	1,29 ±0,76	0,16 ±0,10	9,6 ±6,6
B4	0,49 ±0,26	0,08 ±0,04	8,6 ±7,2

Tableau II-12 - Distributions initiales de longueur, de diamètre et de facteur de forme du miscanthus et des quatre grades de bambou testés

Du point de vue de sa composition chimique, le bambou est aussi principalement ligno-cellulosique. Les teneurs en celluloses des grades B1 à B3 sont proches de celle du miscanthus, mais les fibres de bambou sont plus ligneuses au détriment de la fraction hémicellulosique (Tableau II-13). Le grade B4 est plus riche en lignine et présente la plus forte teneur en extractibles à l'eau. Cette différence pourrait provenir d'une source différente de bambou, aussi bien que de la position originelle de ces fibres dans la tige et les tissus cellulaires ces grades calibrés étant obtenus par broyage et

tamisage. En effet, les lignines sont présentes en plus grand nombres dans les tissus vasculaires par rapport aux tissus parenchymes de la tige de bambou (Lybeer, 2005).

		MIS	B1	B2	B3	B4
En % de matière sèche	**Cellulose**	61,1 ±0,4	65,5 ±1,4	66,1±1,3	60,2 ±1,8	43,6 ±1,2
	Hémicelluloses	23,3 ±1,0	12,3 ±2,0	11,0 ±1,4	13,3 ±1,5	17,4 ±0,8
	Lignines	6,8 ±0,6	14,5 ±0,4	14,3 ±0,6	17,6 ±0,9	21,0 ±0,5
	Lipides	0,8 ±0,0	0,2 ±0,1	0,2 ±0,1	0,1 ±0,0	0,3 ±0,1
	Cendres	1,7 ±0,1	1,9 ±0,1	1,2 ±0,0	2,1 ±0,0	3,4 ±0,0
	Extractibles à l'eau	5,3 ±0,3	5,8 ±0,8	6,8 ±1,5	6,1 ±0,3	12,8 ±0,5

Tableau II-13 – Composition chimique de la fibre de miscanthus et des différents grades de fibres de bambou

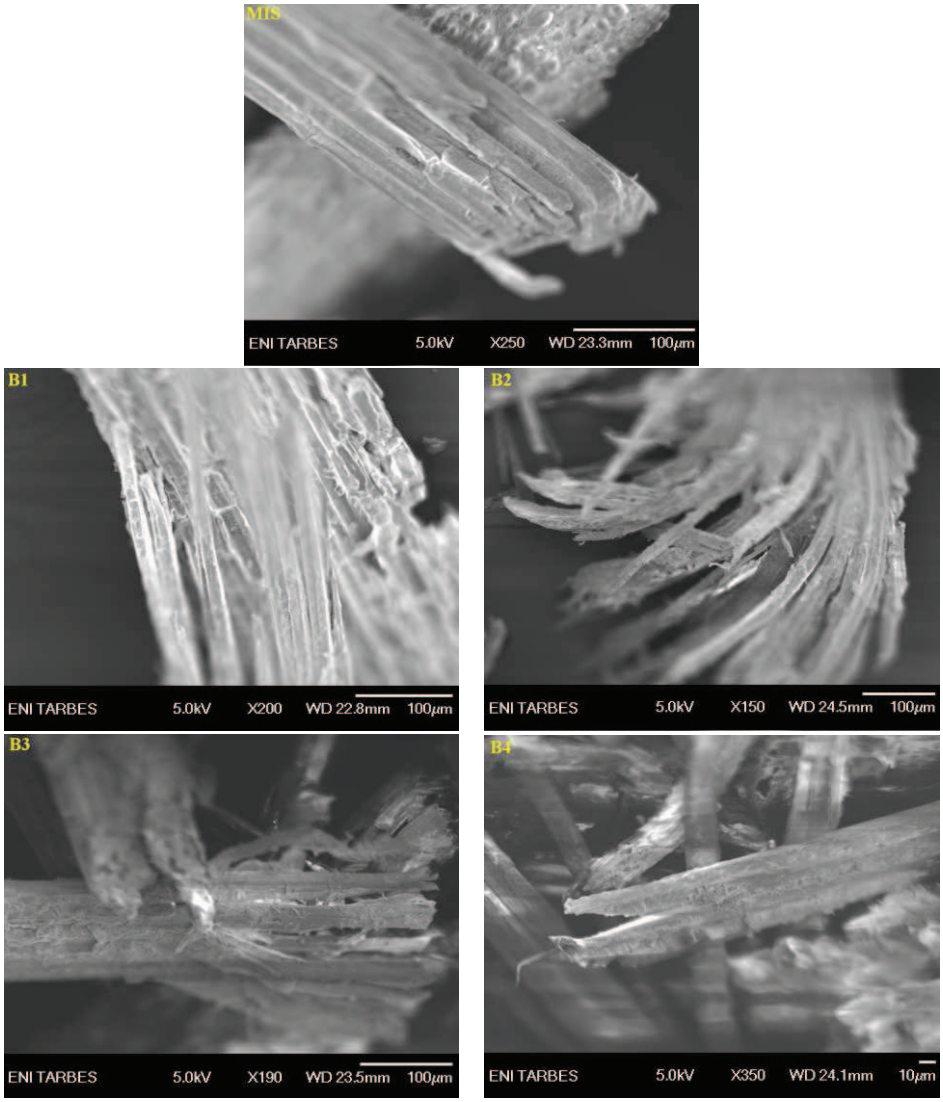


Figure II-35– Images MEB des faisceaux de fibres de miscanthus (MIS) et des grades de bambous (B1 à B4)

La morphologie des différentes fibres observée au MEB (Figure II-35), fait apparaître l'organisation en faisceau de ces fibres. A la différence des faisceaux de fibres de miscanthus, les fibres de bambou sont séparées à l'extrémité des faisceaux. Cette séparation est très marquée pour les grades possédant les faisceaux les plus larges (B1 à B3). Dans le grade B4, de nombreuses fibres unitaires sont présentes et les faisceaux sont plus fins.

II.II.2.e.i. Influence de l'extrusion et l'injection sur la taille des fibres

Le compoundage des fibres dans le PLA est réalisé avec la configuration Leistritz. Les fibres de bambou sont fortement enchevêtrées et leur faible densité apparente limite les débits maximum accessibles avec le doseur mis en œuvre pour l'extrudeur. En conséquence, les débits de production pour les composites chargés à 40 % de B1 et B2, les moins denses (densité tapée de 0,11 g/cc pour B1 et B2 contre 0,21 g/cc pour B3 et 0,23 g/cc pour B4), ont été fixés à 15 et 12 kg/h, respectivement, au lieu de 20 kg/h pour les deux autres grades, ce qui explique les plus faibles valeurs de couple observés dans ces deux essais (Tableau II-14)

Par contre, dans les autres cas, le couple, l'EMS et la pression matière augmentent logiquement le taux d'incorporation de fibres. A 20 % de taux d'incorporation avec un débit de 20 kg/h, le couple, la pression matière et l'EMS sont peu sensibles à la longueur des fibres de bambou introduites, et un peu plus faibles qu'avec le miscanthus. A 40 % de taux d'incorporation, et pour les mêmes débits de fibres, les valeurs de ces trois variables sont proches pour toutes les catégories de fibres introduites, à l'exception du grade B4 de fibre de bambou pour lesquelles l'écoulement du mélange est moins stable (± 4 % et ±5 bars d'écart-type respectivement pour le couple et la pression matière).

Type de fibre	Taux de fibre (%)	Débit (kg/h)	Couple (% C_{max})	P_{mat} (bars)	EMS (W.h/kg)
PLA seul	0	20	46 ±0,0	18 (0,1)	118
MIS	20	20	57 ±0,7	34 (0,6)	145
	40	20	67 ±0,9	56 ±1,9	170
B1	20	20	51 ±0,5	28 ±0,5	131
	40	15	41 ±1,0	44 ±1,2	140
B2	20	20	53 ±0,7	29 ±0,5	136
	40	12	43 ±0,8	35 ±1,3	184
B3	20	20	52 ±0,7	31 ±0,5	133
	40	20	65 ±0,9	55 ±1,7	167
B4	20	20	53 ±0,6	34 ±0,7	136
	40	20	68 ±4,0	73 ±5,3	174

Tableau II-14– Couple, pression de la matière en filière (P_{mat}) et Energie Mécanique Spécifique (EMS) en fonction du type de fibre

Ce dernier phénomène pourrait être lié au fait que ce grade de fibre présente une longueur et un diamètre moyen nettement plus faible que les autres, et donc une surface spécifique beaucoup plus importante. Comme dans le cas des fibres de papier, la surface à mouiller par le PLA fondu deviendrait trop importante, atteignant les limites de capacité de mélange dans la configuration et les conditions de l'extrudeur, et l'efficacité de dispersion des fibres serait insuffisante pour empêcher les interactions fibres-fibres conduisant à l'agglomération. La présence de fibres agglomérées ou partiellement mouillées, qui ont alors plus de mal à s'orienter convenablement dans la direction de l'écoulement, perturbe l'écoulement du polymère fondu dans la filière, expliquant les fluctuations du couple et de la pression matière en régime stabilisé de fonctionnement de l'extrudeur. Dans le cas des polymères chargés, il a été montré que les espaces interstitiels entre les charges, pouvant contenir du polymère immobilisé, modifient le comportement rhéologique du mélange (Utracki, 1982). Celui-ci se comporte alors comme si la concentration en fibres était plus élevée qu'elle ne l'est en réalité. Ce qui expliquerait aussi pourquoi la pression matière à la filière du mélange PLA/B4 au ratio 60/40, qui traduit sa viscosité, est plus élevé (73 ±5,3 %) que pour les autres à même taux de charge (55 ±1,7 % pour B3 et 56 ±1,9 % pour MIS).

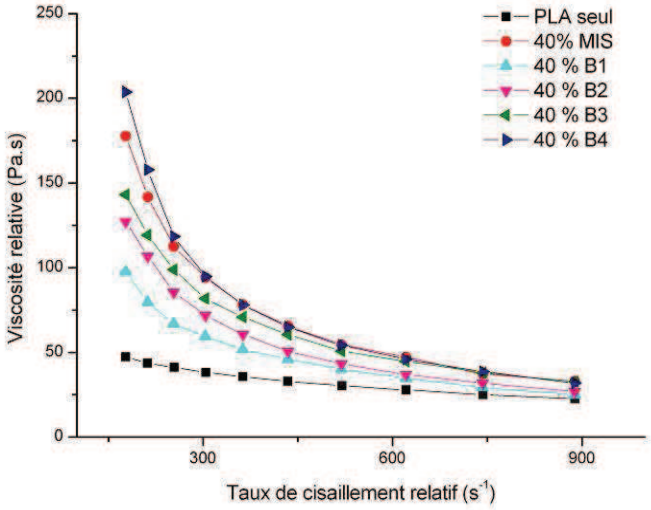


Figure II-36 – Mesures de viscosité au MiniLab à différents taux de cisaillement pour un PLA fondu chargé à 40 % de MIS, B1, B2, B3 et B4 (T = 170 °C)

Les mesures de viscosité des compounds, réalisés au rhéomètre Minilab (Figure II-36), confirment bien que le mélange PLA/B4 à 40 % de taux de fibres est le plus visqueux. L'ordre de viscosité croissante des compounds chargés à 40 % de fibres de bambou est à l'inverse de celui des longueurs et diamètres des fibres introduites, et donc leur surface. La viscosité des mélanges avec le PLA serait donc bien croissante avec la surface spécifique de la charge fibreuse introduite. Cette corrélation simple avec les dimensions initiales des fibres doit être pondérée par le fait que lors de l'extrusion, les fibres végétales subissent une action cisaillante qui réduit leur taille. Elle suggère cependant que cette effet ne perturbe pas l'ordre de tailles des grades (B1>B2>B3>B4). Les fibres de miscanthus, bien qu'initialement de longueur et diamètre élevés, plutôt comparables au grade B2 de

bambou, conduisent à des compounds chargés à 40 % aussi visqueux que ceux obtenus avec le grade B4.

Les dimensions des fibres après compoundage puis mise en forme par injection sont évaluées par comptage à partir d'image en microscopie optique (Résolution>30µm) et comparées aux résultats obtenus à l'analyseur Morfi (Tableau II-15). L'analyseur Morfi permet de discriminer les faisceaux de fibres de diamètre supérieur à 75 µm (buchette) des fines particules de longueur inférieure à 200 µm. Bien que les fines particules soient beaucoup plus présentes en nombre dans les grades B1, B2, B3 et MIS (environ 30.10^6/g de fines particules pour $0{,}3.10^6$/g de buchettes soit 100 fois plus), les différences de dimension entre les grades de bambou sont surtout observables sur les buchettes. Les dimensions moyennes déterminées à l'analyseur MorFi sur les buchettes évoluent dans le même sens que celles mesurées directement au microscope optique, qui permet de comptabiliser aussi les fines de plus de 30 µm.

Grade de fibre	Composites 80/20			Composites 60/40				
	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}	L_{MorFi} (mm)	d_{MorFi} (mm)
MIS	0,84 ±0,40	0,17 ±0,09	5,2 ±1,8	0,78 ±0,35	0,17 ±0,08	4,8 ±1,8	1,0	0,172
B1	0,90 ±0,45	0,18 ±0,11	5,3 ±2,1	0,69 ±0,42	0,15 ±0,08	4,9 ±1,7	1,1	0,171
B2	0,80 ±0,41	0,15 ±0,07	5,6 ±1,8	0,74 ±0,47	0,15 ±0,09	5,0 ±1,7	1,1	0,165
B3	0,46 ±0,25	0,10 ±0,05	5,1 ±2,2	0,46 ±0,23	0,10 ±0,05	4,5 ±1,6	0,8	0,150
B4	0,33 ±0,15	0,07 ±0,03	4,8 ±2,4	0,31 ±0,17	0,06 ±0,03	5,4 ±2,3	0,6	0,115

Tableau II-15 – Valeurs moyennes de longueur, de diamètre et de facteur de forme des fibres sur 200 mesures des fibres de miscanthus et de bambou dans les composites chargés à 20 et 40 % de fibres et comparaison des mesures manuelles aux mesures MorFi

Le traitement d'extrusion et d'injection réduit bien la taille des fibres, d'autant plus que la charge en fibres dans le PLA est élevée. Elle est aussi d'autant plus importante que les fibres sont initialement plus longues. En effet, par rapport à la valeur moyenne des longueurs, une perte de 72 % est observée pour B1, d'environ 62 % pour B2 et B3 et de seulement 32 % pour B4. Par comparaison, le miscanthus subit une perte en longueur de 53 %, ce qui bien plus faible que celle des grades de bambou de taille initiale voisine (B2 et B3). Sous l'effet du cisaillement, les fibres subissent plusieurs fléchissements avant de rompre (Le Duc, 2011). Les fibres de miscanthus seraient plus résistantes à la flexion et supporteraient davantage de torsions que celles de bambou sans casser, en relation avec leur composition moins ligneuse et plus hémicellulosique.

Le diamètre des faisceaux est lui aussi réduit par le procédé, attestant d'un effet de séparation des fibres sous cisaillement (défibrage). Cette réduction est comprise entre 25 et 35 % pour les grades B1 à B3 alors qu'elle est de seulement 12 % pour le grade B4 et de 13 % pour le miscanthus. Les observations MEB des différents grades (Figure II-35) permettent d'expliquer ces différences. En

effet, les faisceaux contenus dans le grade B4 contiennent moins de fibres et sont initialement moins larges. De plus, l'éclatement des fibres à l'extrémité des faisceaux de B1, B2 et B3 pourrait favoriser la séparation des fibres au cours du procédé, par comparaison aux faisceaux de fibres de miscanthus pour lesquels les fibres semblent mieux liées les unes aux autres.

Au final, les répartitions de facteur de forme entre les différents grades testés s'avèrent être très proches les unes des autres. Cependant, les grades les plus longs et présentant les facteurs de forme les plus élevés initialement sont ceux qui ont subi la plus grande perte en facteur de forme.

II.II.2.e.ii. Influence de la taille des fibres sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites PLA/fibres

Comme dans le cas des fibres de miscanthus, l'incorporation de 20 et 40 % de fibres de bambou affaiblit la résistance en traction par rapport au PLA et augmente fortement la rigidité des matériaux composites injectés (Figure II-37).

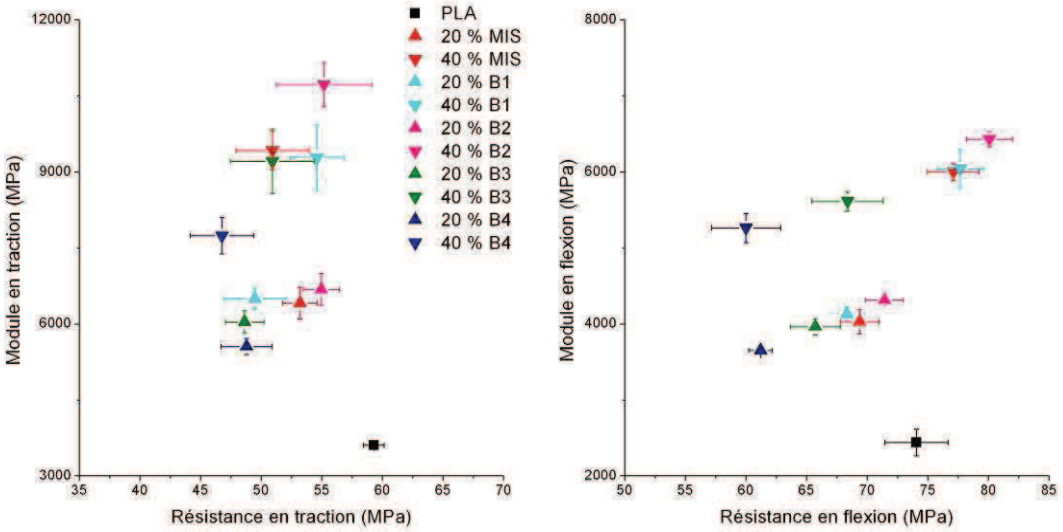


Figure II-37 – Propriétés mécaniques en traction et en flexion pour les composites chargés à 20 et 40 % de fibres de miscanthus et de bambou

Moins nette à 20 % de fibre, une tendance à l'amélioration du couple contrainte maximale/module en traction apparait avec l'augmentation de la longueur des fibres, pour des facteurs L/d proches, dans le composite injecté avec 40 % de fibre. Cette amélioration des propriétés mécaniques avec la longueur des fibres est encore plus nette dans le cas des essais en flexion. Les fibres les plus longues (B1 et B2) conduisent même à des résistances en flexion supérieures au PLA lorsqu'elles sont incorporées à 40 %, avec des modules trois fois plus élevés. Ainsi, le grade B4, qui conduit aux fibres les plus courtes (0,31 mm) et les plus fines (0,06 mm) conduit aux plus faibles résistances. Rappelons cependant que ce grade présente aussi des plus faibles teneurs en cellulose, pouvant atténuer la rigidité propre de la fibre (Mohanty, 2000) et le plus fort taux en extractibles, susceptible d'interférer avec la qualité de l'interface PLA/fibre (Ashori, 2010). Les contraintes maximales et modules en flexion sont bien rangés dans l'ordre croissant des longueurs de fibres

mesurées dans le matériau composite injecté (0,46 mm pour B3, 0,69 pour B1 et 0,74 pour B2) pour des facteurs de forme L/d très proches (entre 4,5 et 5,0). Les fibres de miscanthus conduisent à des résistances en flexion du matériau composite identiques à celles obtenues avec le grade B1, les valeurs un peu plus faible de contrainte et de module que celles attendues en fonction de leur longueur (0,78 mm) pouvant s'expliquer par leur composition différent (plus riche en hémicelluloses et moins ligneuse).

L'étude en AED des transitions thermiques du PLA ne révèle pas de différences significatives sur les valeurs de la T_g en fonction du type de fibre incorporée (Tableau II-16). Seul le composite chargé à 20 % du grade de B4 de fibres de bambou présente une température de transition vitreuse bien plus basse (51,8 °C au lieu de 57,1-58,0 °C). Cette variation n'est pas due à une hydrolyse plus importante des chaînes de PLA au cours du procédé d'extrusion-injection pour le grade B4, aucune différence significative n'ayant été observée sur les analyses CES de ces échantillons (M_w= 70,9, 72,7, 69,7 et 74,5 kDa et I_p= 1,57, 1,60, 1,61 et 1,62 pour 20 % de B1, B2, B3 et B4, respectivement). Elle pourrait par contre être liée à une variation de la cristallinité selon le type de fibre incorporée : les fibres courtes (B3 et B4) ayant un effet nucléant sur le PLA, favorisant sa cristallinité initiale et abaissant sa température de cristallisation froide. Cette diminution de la T_{cc} témoigne d'une plus grande facilité pour le PLA à cristalliser puisque moins d'énergie thermique sera nécessaire pour initier ce réarrangement des chaînes polymères. Cet effet nucléant des fibres très courtes a d'ailleurs déjà été observé pour des composites PLA/bambou (Tokoro, 2008). À une concentration massique donnée, les fibres courtes présentent une surface spécifique en contact avec la matrice plus importante, et l'effet nucléant des fibres végétales est initié à la surface des fibres (Mathew, 2006), pouvant ainsi expliquer cette augmentation du taux de cristallinité.

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
20 % MIS	56,9	99,6	165,9	10,4	42,8
40 % MIS	58,0	99,3	166,7	10,2	43,8
20 % B1	57,5	103,6	166,8	9,7	44,1
40 % B1	57,8	101,7	166,4	12,4	44,2
20 % B2	57,1	102,5	166,3	10,0	47,4
40 % B2	57,7	100,7	166,9	9,4	40,2
20 % B3	57,1	91,7	165,8	14,9	47,2
40 % B3	57,1	95,9	166,3	12,9	46,2
20 % B4	51,8	87,9	162,3	15,0	47,5
40 % B4	57,6	96,9	167,4	12,8	49,5

Tableau II-16– Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED des différents grades de fibres

La déformation en étuve des composites obtenus avec les fibres courtes (B3 et B4) est un peu plus faible que celle observée pour les fibres plus longues (MIS, B1 et B2) (Tableau II-17). Ceci peut être la conséquence d'une mobilité des chaînes polymères réduite par une plus grande gêne stérique, s'expliquant à la fois par un plus grand nombre de fibres dispersées, et par l'augmentation de cristallinité mentionnée précédemment. En effet, les chaînes de polymère organisées en cristallites sont moins mobiles.

	20 % MIS	40 % MIS	20 % B1	40 % B1	20 % B2	40 % B2	20 % B3	40 % B3	20 % B4	40 % B4
Déformation en étuve (%)	34,2 ±2,2	7,8 ±0,7	37,7 ±3,2	11,0 ±1,2	39,2 ±5,8	6,6 ±0,4	27,9 ±1,2	4,9 ±1,2	27,6 ±3,2	4,8 ±0,2

Tableau II-17 – Déformation en étuve 1h à 80 °C des composites chargés des grades de bambous

Ces observations sont confirmées par l'étude des propriétés viscoélastiques. Les deux grades B3 et B4 ont des facteurs de perte plus faibles que les grades B1 et B2 et les modules de conservation sont plus élevés après la transition α (Figure II-38). Par comparaison, les composites chargés de fibres de miscanthus se déforment en étuve sous l'effet de la température autant que ceux chargés de fibres de bambou de taille à peu près équivalente (B1 et B2). Cependant, en AMD, ces composites présentent l'amortissement le plus faible et les modules de conservation les plus élevés après la transition α. Les propriétés viscoélastiques d'un composite sont aussi influencées par les interactions fibre-matrice à la surface de la fibre. La morphologie des cristallites de PLA peut être différente selon le type de fibre incorporée (Mathew, 2006). Il est donc vraisemblable que la différence de composition et d'état de surface, entre les fibres de miscanthus et de bambou, soit à l'origine des différences constatées au niveau des propriétés viscoélastiques entre ces deux types de fibres, indépendamment de leur taille.

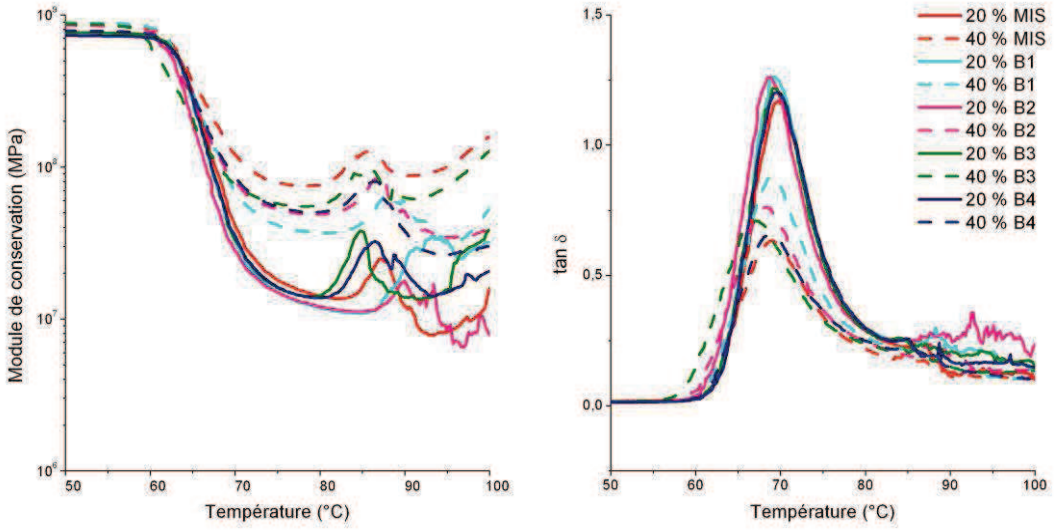


Figure II-38 – Propriétés viscoélastiques (AMD) des composites chargés de miscanthus et des grades de bambou

II.II.3. Conclusion sur le choix de la fibre dans le PLA

La comparaison des six matières végétales sélectionnées comme modèle de renfort fibreux du PLA, pour leur composition chimique, leur forme et dimension et leur disponibilité industrielle, nous a permis de mieux cerner leurs apports aux propriétés des matériaux composites moulés par injection thermoplastique :

- Les sons de blé et coque de cacao broyés à 1 mm peuvent être considérées comme des charges complexes du fait de leur composition chimique (présence d'amidon, de lipides et d'hydrosolubles, faible teneur en fibres). Leur compoundage avec le PLA en extrusion bi-vis s'avère relativement facile, jusqu'à des taux d'incorporation élevés, avec une énergie mécanique spécifique requise limitée (110 à 131 W.h/kg sur la configuration Clextral), correspondant à des mélanges peu visqueux. Mais leurs apports aux propriétés mécaniques se limite à une rigidification du composite avec le PLA, accompagnée d'une action plutôt néfaste pour les résistances mécaniques du matériau en raison de leur forme particulaire et d'une faible affinité avec la matrice. La déformation du composite sous l'effet d'une température de 80 °C est significativement minimisée par l'incorporation de telles charges complexes à forte teneur (40 %) uniquement.

- Les fractions de rafle de maïs broyées et tamisées (grits et feeds) sont des modèles de charge ligno-cellulosique, proches pour leur composition fibreuse cellulose-hémicellulose-lignine, mais très différentes pour leur dureté et leur forme (grits dur et abrasif, sous forme de particule de 0,1 mm, et feeds meuble et absorbant, sous forme de flocons de 1 mm). Le compoundage avec le PLA en extrudeur bi-vis pose le problème de l'abrasion pour le grits. Des taux d'incorporation de 40 % peuvent être atteints, avec des énergies mécaniques limitées (150 W.h/kg sur la configuration Leistritz) et la viscosité des compounds composites ne pénalise pas outre mesure l'injection thermoplastique. Dans les deux cas, l'apport aux propriétés mécaniques des composites avec le PLA s'apparente à celui d'une charge particulaire plus qu'à celui d'un renfort fibreux, avec une rigidification du matériau mais une perte en résistance mécanique. La tenue en température est par contre nettement améliorée par rapport à l'utilisation de charges complexes : la déformation sans contrainte mécanique à 80 °C est limitée à 15-20 % pour un taux de charge de 40 %, tandis qu'avec les charges complexes elle ne tombe pas en dessous de 30 % pour le même taux. Leurs teneurs plus riches en composés pariétaux et plus pauvres en autres composés (amidon, lipides, hydrosolubles), pouvant se plastifier ou migrer dans la matrice, permettent un meilleur renfort des propriétes viscoélastiques du matériau composite que les charges complexes.

- Les fibres de pâte à papier et de miscanthus sont les deux modèles de renfort fibreux, de taille et de composition chimique différentes :
  - Très fines et courtes (L= 0,35 mm et d= 0,03 mm), les fibres de pâte à papier sont des assemblages de microfibrilles de cellulose (90 % de cellulose). L'incorporation de ces fibres cellulosiques dans le PLA fondu requiert une énergie mécanique spécifique plus élevée (130 W.h/kg avec la configuration Clextral) et une efficacité de mélange dans l'extrudeur bi-vis qui doit être optimisée pour limiter la formation d'agrégats de fibres. Ces derniers restreignent l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du composite. Ces fibres permettent d'augmenter significativement les modules d'élasticité du matériau tout en limitant les pertes sur les résistances mécaniques, renforçant même le matériau face à l'effort de flexion. Incorporées à des taux de 40 %, elles limitent considérablement la déformation du matériau, qui est de l'ordre de 8 %.
  - Les fibres de miscanthus sont le modèle de fibre ligno-cellulosiques (61 % de cellulose, 23 % d'hémicelluloses et 7 % de lignines), formées d'un assemblage de fibres élémentaires en faisceaux de 1,69 mm de longueur et 0,23 mm de diamètre en moyenne. Bien que requérant une énergie mécanique spécifique relativement élevée (145 et 170 W.h/kg, respectivement avec les configurations Clextral et Leistritz), leur compoundage avec le PLA et leur dispersion en extrudeur bi-vis s'avère très efficace même pour des taux d'incorporation élevés. Ces fibres triplent la valeur des modules d'élasticité tout en renforçant le matériau en flexion et limitant les pertes de résistances en traction. Comme pour les fibres de pâte à papier, leur dispersion dans le PLA limite sa déformation à 80 °C sans contrainte qui avoisine 7 %.

L'analyse des températures de transition du PLA et du comportement viscoélastique des composites obtenus avec les différents modèles de charge met en évidence l'importance de la composition chimique et la surface spécifique des fibres pour la cohésion du matériau et ses propriétés mécaniques et thermiques. Mais ce sont les dimensions des fibres, et en particulier leur longueur à facteur de forme équivalent, qui ont un impact prépondérant sur les propriétés mécaniques du composite injecté, comme le montre la comparaison des contraintes et modules des matériaux obtenus avec des fibres de bambou calibrées par taille. Cet effet a été confirmé dans le cas du miscanthus par la comparaison de différents lots commerciaux de ces fibres (Tableau II-18 et Figure II-39). Ainsi, malgré de légère différence de répartition des composés pariétaux principaux dans les lots testés, c'est clairement la longueur des fibres incorporées dans le PLA, à facteur de forme équivalent, qui permet meilleurs modules en traction obtenus avec le lot A, dont les fibres sont initialement et après compoundage pratiquement 1,6 fois plus longues que celles des lots 2 et 3 et du lot granulé.

Lot de fibres		Lot 1		Lot 2		Lot 3		Pellets
Prélèvement		#1	#2	#1	#2	#1	#2	
Composition chimique								
En % de matière sèche	**Cellulose**	61,1 ±0,4	61,1 ±1,3	57,2 ±2,2	51,9 ±0,0	52,8 (1,1)	55,8 (0,5)	61,7 (3,2)
	Hémicelluloses	23,3 ±1,0	21,1 ±0,2	26,5 ±0,6	25,8 ±0,6	26,3 (0,4)	25,9 (0,6)	21,4 (3,9)
	Lignines	6,8 ±0,6	10,9 ±0,4	7,4 ±2,5	14,7 ±0,1	11,4 (0,5)	9,2 (0,7)	9,6 (1,4)
	Lipides	0,8 ±0,0	0,8 ±0,0	0,9 ±0,1	0,7 ±0,0	0,7 (0,0)	0,8 (0,1)	0,5 (0,1)
	Cendres	1,7 ±0,1	2,0 ±0,1	2,7 ±0,0	2,5 ±0,0	2,6 (0,0)	2,3 (0,0)	1,9 (0,0)
	Extractibles à l'eau	5,3 ±0,3	4,0 ±0,3	5,3 ±0,5	6,9 ±0,5	3,9 (0,7)	4,8 (0,3)	4,9 (0,4)
Taille des fibres								
Avant extrusion	**L_{moy} (mm)**	1,69 ±0,85		0,98 ±0,58		1,19 ±0,73		0,95 ±0,56
	d_{moy} (mm)	0,23 ±0,14		0,16 ±0,10		0,17 ±0,09		0,19 ±0,11
	L/d_{moy}	8,6 ±5,1		7,4 ±4,5		8,3 ±5,0		6,1 ±3,1
Après extrusion	**L_{moy} (mm)**	0,78 ±0,35		0,61 ±0,35		0,54 ±0,30		0,61 ±0,30
	d_{moy} (mm)	0,17 ±0,08		0,12 ±0,06		0,11 ±0,07		0,13 ±0,08
	L/d_{moy}	4,8 ±1,8		5,8 ±3,0		5,7 ±2,9		5,7 ±3,1

Tableau II-18 – Composition chimique et valeurs moyennes de taille, avant et après compoundage avec le PLA en extrudeur bi-vis, de différents lots de miscanthus commerciaux

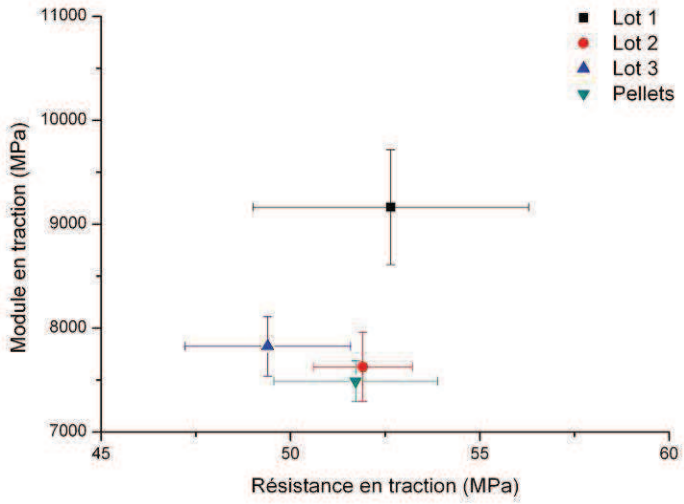


Figure II-39 – Propriétés mécaniques d'un composite PLA/MIS chargé à 40 % en fonction du lot de fibres utilisé

Ces derniers résultats permettent de souligner deux points :

- La nécessité de contrôler la qualité et surtout la dimension des fibres pour l'approvisionnement en matière première.
- L'impact des conditions opératoires du compoundage en extrudeur bi-vis et du moulage par injection thermoplastique sur les dimensions des fibres, et donc les propriétés mécaniques du composite avec le PLA. C'est l'étude de ce dernier point à laquelle nous allons nous attacher dans le cas des fibres de miscanthus.

II.III. Influence du compoundage et de la mise en forme sur les composites PLA/miscanthus

Des matières premières au composite moulé, le procédé complet comporte 4 étapes : le séchage des fibres, le compoundage des fibres avec le PLA par extrusion bi-vis, la granulation des joncs extrudés à la filière de l'extrudeur bi-vis, et l'injection thermoplastique des granulés pour le moulage du composite. Chacune d'entre elles est susceptible d'agir sur la qualité du mélange PLA/fibre :

- Le séchage des fibres est préconisé pour limiter le risque d'hydrolyse des chaînes de PLA lors du compoundage (Taubner, 2001) ou pour éviter que les vapeurs se formant à la surface de la fibre ne gênent l'adhésion de la matrice (Bledski, 1999). Nous reviendrons sur la nécessité de cette étape, couteuse sur le plan énergétique, mais qui facilite la gestion des flux de vapeur d'eau générés lors du mélange avec le PLA fondu à haute température.
- C'est au cours du compoundage par extrusion bi-vis que les fibres subissent leur plus forte réduction de taille (Tableau II-19). Dans le cas du miscanthus et une charge de 40 % dans le PLA, les pertes de longueur et de diamètre atteignent respectivement 48 % et 17 %, correspondant à une diminution du facteur de forme de 42 %. Nous étudierons l'influence des conditions opératoires de l'extrudeur bi-vis sur la réduction de taille des fibres et les propriétés des composites obtenus.
- La granulation qui consiste en la découpe des joncs extrudés, est réglée pour conduire à des granulés de forme proche du cylindre de longueur moyenne 3,6 ±0,3 mm. Les fibres étant d'une longueur inférieure à 2 mm et orientées principalement dans le sens du jonc, la perte de dimension des fibres est très faible et peu significative.
- Le moulage par injection, qui est une étape à fort effet de cisaillement, mais avec des temps de séjour nettement plus faible que l'extrusion, réduit encore un peu la taille des fibres (-6 % en longueur, -8 % en diamètre et -2 % en facteur de forme de perte en plus dans les composites chargés à 40 % de fibres par rapport à leurs dimensions initiales). Nous évaluerons l'impact des conditions de cette étape de moulage, qui contrôle aussi la morphologie finale du composite (cristallinité du PLA, orientation des fibres) sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Etape de procédé	Composites 80/20			Composites 60/40		
	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}
Avant procédé	1,69 ±0,85	0,23 ±0,14	8,6 ±5,0	1,69 ±0,85	0,23 ±0,14	8,6 ±5,0
Après extrusion	1,06 ±0,59	0,20 ±0,12	5,7 ±2,3	0,88 ±0,43	0,19 ±0,10	5,0 ±2,0
Après granulation	1,01 ±0,46	0,21 ±0,10	5,3 ±2,3	0,83 ±0,44	0,17 ±0,10	5,1 ±2,1
Après injection	0,84 ±0,40	0,17 ±0,09	5,2 ±1,8	0,78 ±0,35	0,17 ±0,08	4,8 ±1,8

Tableau II-19 - Valeurs moyennes en nombre de la longueur (L), du diamètre (d) et du facteur de forme (L/d) pour les fibres de miscanthus après chaque étape de compoundage (configuration Leistritz)

II.III.1. Influence du séchage des fibres avant procédé

Telles que livrées et stockées pour notre étude, les charges fibreuses contiennent près de 10 % de leur masse en eau, à l'équilibre avec l'atmosphère ambiante. L'introduction directe de ces fibres dans l'extrudeur bi-vis ne pose pas de problème pratique, mais plusieurs limites ont été constatées lors de ces essais de compoundage avec le PLA. En effet, la fibre humide provoque une échappée de gaz (vapeurs d'eau) qui s'évacue via le module de dégazage situé au niveau de l'avant-dernier module de l'extrudeur bi-vis (flèches jaunes sur la Figure II-40). La fibre qui rencontre rapidement une première zone de mélange (zone F) après son introduction commence à perdre son humidité entre cette zone et la zone de mélange suivante (zone H), c'est-à-dire lorsque la matière se détend (zone G constituée d'éléments de convoyage et située entre les deux zones de mélange précédemment citées). Lorsque la première zone de mélange (zone F) est peu restrictive (absence d'éléments à pas inverse qui terminent ladite zone) ou que le débit en fibre devient plus important (et donc la quantité de gaz également), le chemin préférentiel du gaz diffère. En effet, en l'absence de bouchon de matière au niveau de la première zone de mélange ou pour des volumes de gaz plus importants, le chemin d'évacuation préférentiel est en réalité le plus court, l'évacuation des gaz se faisant alors par l'ouverture du gaveur latéral (flèches rouges sur la Figure II-40). Cette remontée de vapeur entrave alors la descente des fibres dans le conduit d'alimentation qui relie le doseur au gaveur latéral.

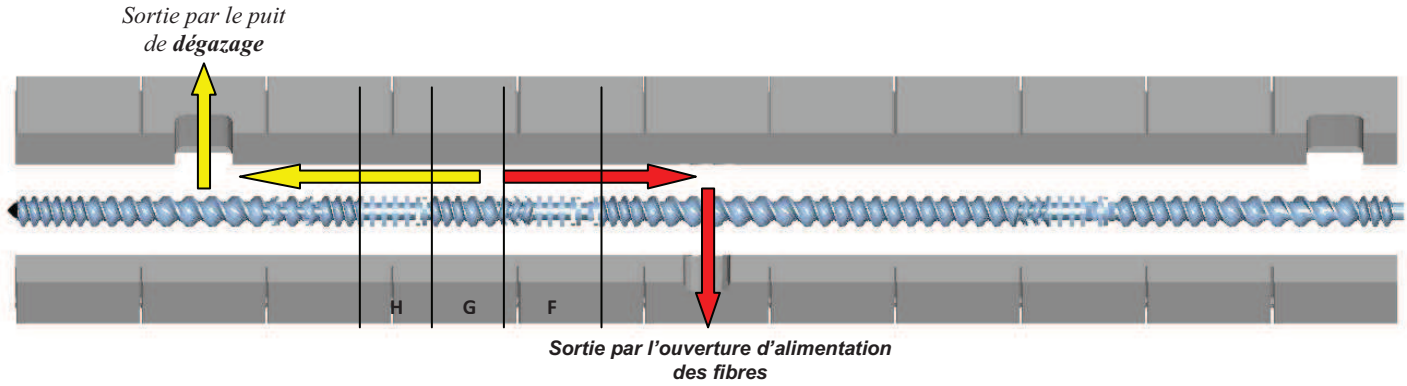


Figure II-40 – Schématisation des chemins d'évacuation des vapeurs d'eau

L'introduction de fibres humides agit peu sur le couple de l'extrudeur bi-vis, et dès lors que le dégazage de la vapeur d'eau est suffisamment efficace, ce qui est le cas pour les fibres de miscanthus, la pression matière à la filière est stable, voisine de celle observée avec les fibres séchées au préalable. (Figure II-41).

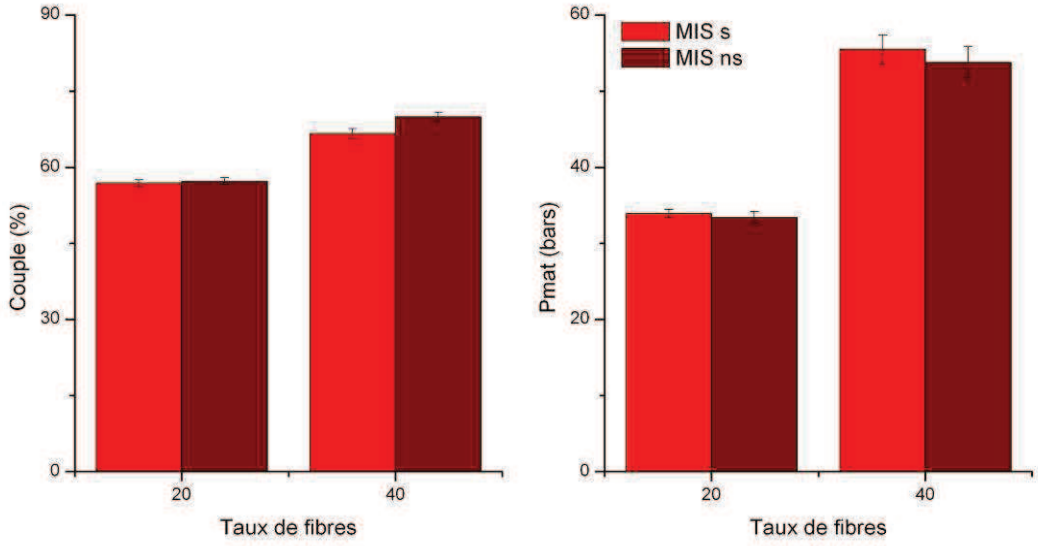


Figure II-41 – Comparaison des couples et des pressions matières en filière pour la production de composites à partir de fibres séchées (s) ou non séchées (ns) de rafle « grits » (RG) et de miscanthus (MIS)

L'efficacité du dégazage de la vapeur d'eau permet de limiter l'hydrolyse du PLA (Tableau II-20). Ainsi les fibres de miscanthus humides conduisent même à une diminution de la taille des chaînes de PLA plus faible que les fibres séchées pour un taux d'incorporation de 40 %.

	20 % MIS s	20 % MIS ns	40 % MIS s	40 % MIS ns
M_w (kDa)	78,7	78,0	62,3	71,9
I_p	1,66	1,64	1,86	1,74

Tableau II-20 – Masse molaire moyenne en poids et indice de polydispersité en CES du PLA en fonction de l'ajout de fibres séchées (s) ou non séchées (ns)

Enfin, en accord avec le rôle plastifiant de l'eau dans les fibres qui augmente leur flexibilité (Beaugrand, 2012), la longueur des fibres dans le composite formé avec le PLA est légèrement plus élevée dans le cas de l'introduction de fibres de miscanthus humides (Tableau II-21).

Formulation	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}
20 % MIS (s)	0,84 ±0,40	0,17 ±0,09	5,2 ±1,8
40 % MIS (s)	0,78 ±0,35	0,17 ±0,08	4,8 ±1,8
20 % MIS (ns)	0,86 ±0,40	0,17 ±0,09	5,9 ±2,8
40 % MIS (ns)	0,83 ±0,36	0,17 ±0,09	5,5 ±2,3

Tableau II-21 - Valeurs moyennes en nombre de la longueur « L », du diamètre « d » et du facteur de forme « L/d » pour les fibres de miscanthus séchées et non séchées

Ces légères améliorations sur la longueur des chaînes de PLA et des fibres apportée par l'introduction des fibres humides ne se traduisent cependant pas significativement sur les propriétés

mécaniques du composite formé (Figure II-42), et peu de différence sont observables pour les transitions du PLA, ni sur la stabilité thermique (Tableau II-22).

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
20 % MIS s	56,9	99,6	165,9	10,4%	35,3%	34,2 ±2,4
20 % MIS ns	57,2	98,0	166,2	8,8%	32,3%	40,9 ±1,1
40 % MIS s	58,1	99,3	166,7	10,2%	27,0%	7,8 ±0,7
40 % MIS ns	57,7	98,4	165,9	13,1%	29,7%	3,2 ±0,9

Tableau II-22– Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve pendant 1h à 80 °C en fonction du séchage ou non des fibres

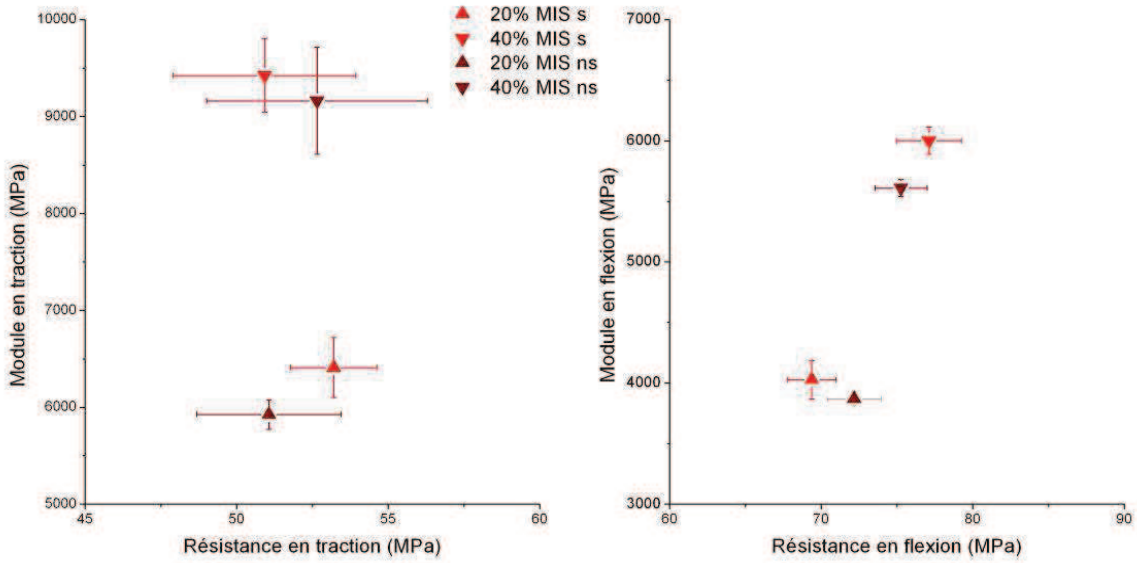


Figure II-42 – Evolution des propriétés mécaniques selon l'humidité de la fibre de miscanthus au compoundage

Au bilan, le séchage préalable des fibres de miscanthus n'est pas nécessaire, sous condition d'un dégazage efficace de la vapeur d'eau lors du compoundage par extrusion bi-vis avec le PLA, et en contrôlant les flux de dégazage vers l'aval de l'introduction des fibres par formation d'un bouchon de matière dans la première zone de mélange.

II.III.2. Influence de l'étape d'extrusion bi-vis

La comparaison des propriétés mécaniques des composites PLA/fibres de miscanthus obtenus avec les deux configurations d'extrudeur bi-vis Clextral et Leistritz mis en œuvre lors de l'étude du choix de la charge fibreuse fait apparaître une légère tendance à l'amélioration (Figure II-43), qui peut être attribuée à la conservation de fibres plus longues dans le composite injecté (Tableau II-23).

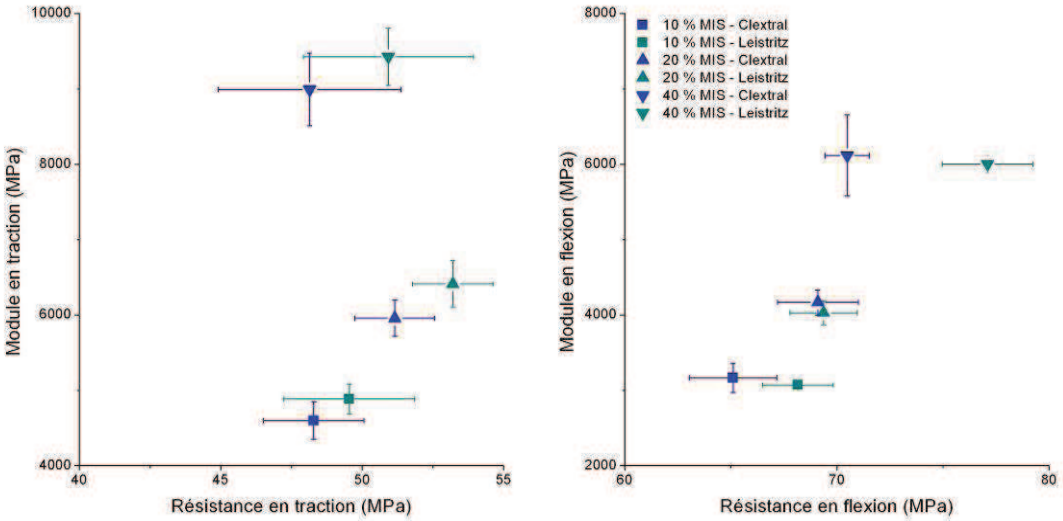


Figure II-43 – Propriétés mécaniques en traction (gauche) et en flexion (droite) des composites compoundés avec les configurations Clextral et Leistritz

Taux de fibres de miscanthus	Configuration Clextral			Configuration Leistritz		
	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}
10 % MIS	0,83 ±0,39	0,16 ±0,08	5,9 ±2,9	1,00 ±0,43	0,21 ±0,10	5,2 ±2,1
20 % MIS	0,71 ±0,38	0,13 ±0,08	6,0 ±2,8	0,84 ±0,40	0,17 ±0,09	5,2 ±1,8
40 % MIS	0,61 ±0,37	0,12 ±0,08	5,5 ±2,3	0,78 ±0,35	0,17 ±0,08	4,8 ±1,8

Tableau II-23 - Valeurs moyennes en nombre de la longueur « L », du diamètre « d » et du facteur de forme « L/d » en fonction de la configuration d'extrusion et du taux de fibres de miscanthus

Ces résultats peuvent être attribués à plusieurs différences :

- Les profils de vis ne sont pas identiques et en particulier la présence dans la configuration Leistritz d'enchaînements plus complexes, intégrant des éléments à pas inverse de type contre-filet, plus restrictif et cisaillant, intensifiant l'action de mélange.
- Le temps de séjour de la fibre dans l'extrudeur est plus long dans la configuration Clextral que dans la configuration Leistritz. En effet, si le taux de remplissage de l'extrudeur peut être considéré comme voisin, avec un rapport débit/vitesse de rotation des vis (Q/N) identique, la production a été faite à 10-12 kg/h sur l'extrudeur Clextral contre 20 kg/h sur l'extrudeur Leistritz, réduisant donc a priori le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur bi-vis pour la seconde configuration.

II.III.2.a. Influence du profil de vis et de la vitesse de rotation des vis

Le choix des éléments de vis du profil de vis installé dans l'extrudeur bi-vis permet d'agir sur la qualité du mélange et la préservation morphologique de la fibre. Un enchaînement d'éléments de géométries différentes (malaxeurs bilobes, vis ajourées de demi-lunes), d'angles de montage différents (convoyage positif, nul ou négatif) et de pas de vis différents (de faible à large) va permettre de moduler le type de mélange : distributif (**répartition homogène des charges**) et/ou dispersif (**séparation des agrégats**). La vitesse de rotation des vis permet de contrôler le cisaillement fourni par ces zones de mélange à la matière. Plus elle sera élevée, plus le cisaillement sera fort.

II.III.2.a.i. Influence des éléments de vis à pas inverse dans la configuration Clextral sur le mélange PLA/fibre

L'intérêt de l'ajout d'éléments de vis à pas inverse (contre-filet, malaxeurs bilobes montés avec un angle négatif), plus fortement cisaillants, sur la qualité du mélange matrice/fibre est étudié avec la configuration de l'extrudeur Clextral (Figure II-44). La deuxième zone de mélange, initialement composée de 25 mm de malaxeurs bilobes de largeur moyenne montés à 90° (Profil CL. A) est remplacée par 12,5 mm de bilobes de plus faible largeur, toujours montés à 90°, et de 12,5 mm d'un contre-filet de pas 25 mm, ajouré de demi-lune (Profil CL. B). Ces deux profils ont été comparés avec quatre formulations (40 % MIS, 40 % SB, 40 % CC et 20 % PPP) afin de tester leur influence selon le type de fibre.



Figure II-44 – Profil de vis mélange de la fibre au PLA sur la configuration Clextral

La mise en place d'un élément restrictif dans lequel la matière s'accumule et forme un bouchon dynamique au milieu du profil de mélange a provoqué une légère augmentation de couple et donc d'EMS pour les formulations chargées de fibres courtes, à savoir MIS et PPP (+ 4 % et + 12 %, respectivement) (Tableau II-24). Au contraire, pour le son de blé, la présence de cette restriction tend à diminuer notablement le couple (- 12 %) et donc l'EMS. Pour la coque de cacao, la vitesse de rotation des vis utilisée étant différente, les valeurs de couple et d'EMS ne sont donc pas directement comparables. Néanmoins, il a été vu précédemment que sous l'effet du cisaillement, le son de blé et la coque de cacao pouvaient avoir un effet fluidifiant sur les mélanges PLA/SB et PLA/CC (§ II.II.2.d.i).

Formulation	Profil de vis	Débit (kg/h)	Vitesse de rotation des vis (rpm)	Couple (% C_{max})	P_{mat} (bars)	EMS (W.h/kg)
40 % MIS	CL. A	12	87,8 ±2,0	67,1 ±2,0	73,6 ±5,3	146,1
	CL. B	12	87,8 ±2,0	69,7 ±2,1	72,1 ±2,4	151,6
40 % SB	CL. A	12	87,8 ±2,0	64,3 ±1,6	64,1 ±1,2	139,8
	CL. B	12	87,8 ±2,0	56,5 ±1,3	54,9 ±1,1	122,9
40 % CC	CL. A	12	96,6 ±2,5	40,5 ±1,5	45,9 ±1,7	115,6
	CL. B	12	87,7 ±1,7	49,2 ±2,5	45,6 ±2,2	106,8
20 % PPP	CL. A	10	74,1 ±0,0	48,9 ±1,3	49,0 ±1,0	107,4
	CL. B	10	74,1 ±0,3	54,9 ±3,4	53,7 ±4,0	118,6

Tableau II-24– Paramètres d'extrusion sur les deux profils de vis testés à l'aide de la configuration Clextral

Les mesures de viscosité au MiniLab (Figure II-45) confirme que les viscosités des mélanges PLA/SB et PLA/CC produits sur le profil le plus cisaillant (CL. B) sont plus faibles que celles des mélanges effectués sur l'autre profil (CL. A). La présence du contre-filet permet une meilleure dispersion des co-constituants des charges complexes, fluidifiant ainsi le PLA. Pour le mélange PLA/MIS, aucune différence n'est observée sur la viscosité en fonction du profil de vis utilisé. L'augmentation de couple lors de l'extrusion est alors principalement due à une plus grande difficulté du mélange à franchir la restriction causée par l'élément de contre-filet. Pour le mélange PLA/PPP, la viscosité apparait plus élevée aux faibles cisaillements dans le cas du compound produit sur le profil contenant le contre-filet, ce qui pourrait témoigner d'une meilleure dispersion des fibres cellulosiques dans le PLA fondu avec moins d'agrégats de fibres.

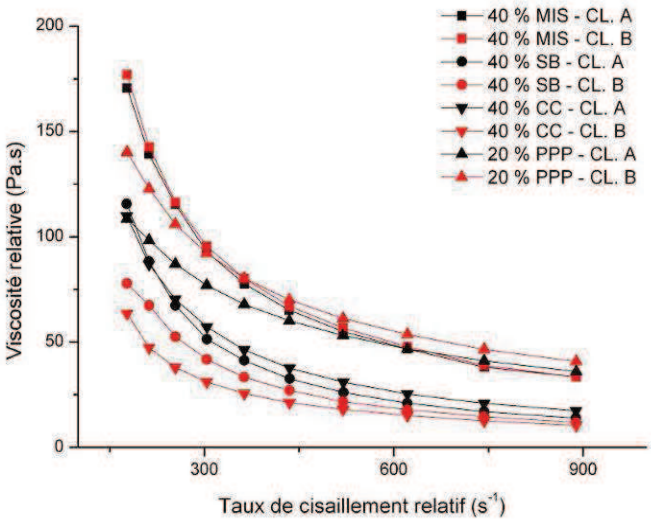


Figure II-45 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement pour les formulations testées sur les deux profils de vis de la configuration Clextral

L'évolution des propriétés mécaniques en traction révèle deux comportements distincts selon que sont incorporées des fibres courtes ou des charges complexes (Figure II-46). Pour les charges complexes, plus sensibles au cisaillement, l'ajout du contre-filet fait diminuer rigidité et surtout résistance à la contrainte, en traction comme en flexion. Cet effet peut être dû à une plus grande

dégradation des charges ou à un mélange plus efficace des co-constituants de la charge lignocellulosique (amidon, protéines, hémicelluloses), qui peuvent fondre. La réduction des tailles des chaînes de PLA en présence de son de blé n'est pas plus importante avec l'ajout d'un contre-filet dans le profil de vis (M_w = 61,7 kDa et I_p = 1,80 avec CL. A contre M_w = 61,8 kDa et I_p = 1,73 avec CL. B). Au contraire, pour les fibres courtes, l'ajout du contre-filet a un effet bénéfique, bien que modéré, sur les propriétés. Ce qui pourrait traduire une bonne conservation de la longueur des fibres dans le cas du miscanthus, mais aussi leur meilleure dispersion dans le PLA.

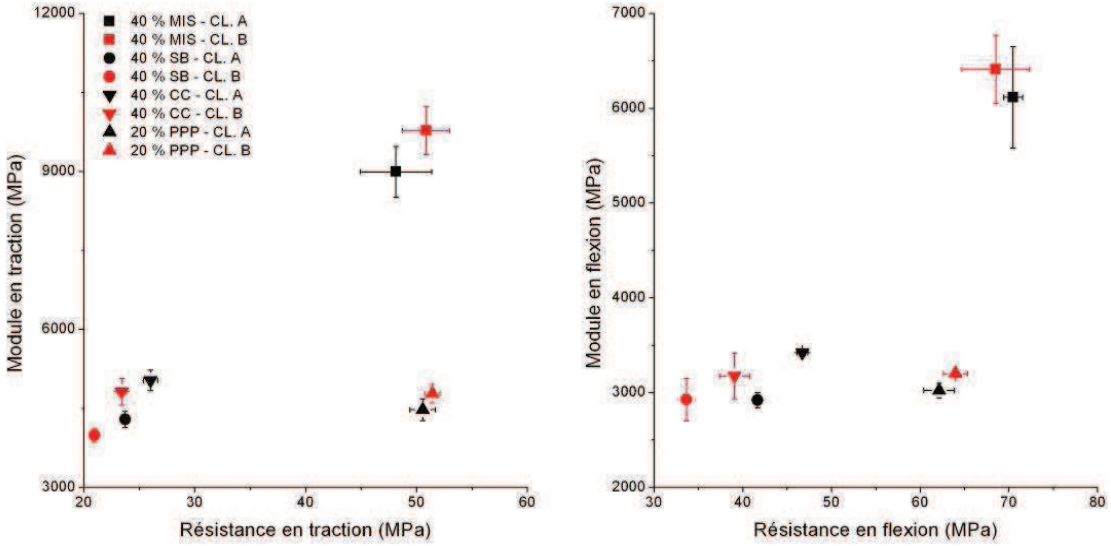


Figure II-46 – Propriétés mécaniques en traction (gauche) et en flexion (droite) des composites compoundés avec les deux profils de vis de la configuration Clextral

En effet, les valeurs moyennes des paramètres de taille des fibres de miscanthus, après passage dans le profil CL. A ou CL. B (Tableau II-25), montrent que le passage du contre-filet n'entraine pas de baisse significative ni de la longueur ni du diamètre des faisceaux de fibres. Ainsi, contrairement à ce qui était a priori attendu, des faisceaux à la fois plus larges et plus longs ont été trouvés dans le mélange extrudé à l'aide du profil CL. B. La présence de larges particules fait légèrement diminuer les valeurs de facteur de forme (5,1 au lieu de 5,5 pour le profil CL. A). Mais, au final, les distributions de taille sont très proches les unes des autres et les différences observées sont ici considérées comme peu significatives au regard de l'étude préalable sur la taille des fibres courtes (§ II.II.2.e). En accord avec le fait qu'une matrice plus fluide permettait de limiter la réduction de taille des fibres végétales incorporée dans cette matrice (Wollerdorfer, 1998), le cisaillement imposé par le contre-filet diminue la viscosité du PLA fondu, facilitant le passage et le convoyage des fibres au travers de cette zone restrictive.

Profil de vis utilisé	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}
CL. A	0,61 ±0,37	0,12 ±0,08	5,5 ±2,3
CL. B	0,66 ±0,36	0,14 ±0,08	5,1 ±2,1

Tableau II-25 – Valeurs moyennes en nombre de la longueur (L), du diamètre (d) et du facteur de forme (L/d) pour les fibres de miscanthus après extrusion sur les profils Clextral puis injection

L'analyse des propriétés thermiques révèle peu de différences entre les composites chargés de fibres courtes (MIS et PPP) et de son de blé (SB), selon qu'ils ont été préparés à l'aide du profil CL. A ou du profil CL. B (Tableau II-26). De même, la déformation en étuve et les propriétés viscoélastiques sont aussi similaires pour les deux profils (Figure II-47). Les principales différences apparaissent avec la coque de cacao. La valeur des transitions diminue vers de plus basses températures, ce qui va dans le sens d'un meilleur mélange de certains constituants de la coque qui pourraient avoir un effet plastifiant sur le PLA. Bien que les propriétés AMD de ces composites soient similaires, une diminution importante de la stabilité thermique a été observée pour le composite chargé de coque de cacao et préparé avec le profil CL. B, ce qui pourrait traduire l'effet de plastification d'un constituant de la coque.

Formulation	Profil de vis	T_g (°C)	T_{cc} ou T_c (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
40 % MIS	CL. A	56,8	99,3	165,8	16,8	43,8	6,1 ±1,4
	CL. B	57,1	96,3	166,7	21,6	49,3	6,4 ±0,5
40 % SB	CL. A	50,1	88,1	166,3	47,7	51,8	31,5 ±0,0
	CL. B	51,4	88,0	165,6	45,4	48,3	39,4 ±2,1
40 % CC	CL. A	56,1	93,5	164,1	27,4	52,4	39,9 ±6,7
	CL. B	49,8	89,3	159,8	27,8	51,5	51,5 ±0,1
20 % PPP	CL. A	54,3	*100,1*	166,2	54,9	54,9	40,8 ±5,5
	CL. B	56,7	*101,8*	166,4	47,6	47,6	41,1 ±3,9

Tableau II-26 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve pendant 1h à 80 °C des composites compoundés sur les profils de vis CL. A et CL. B

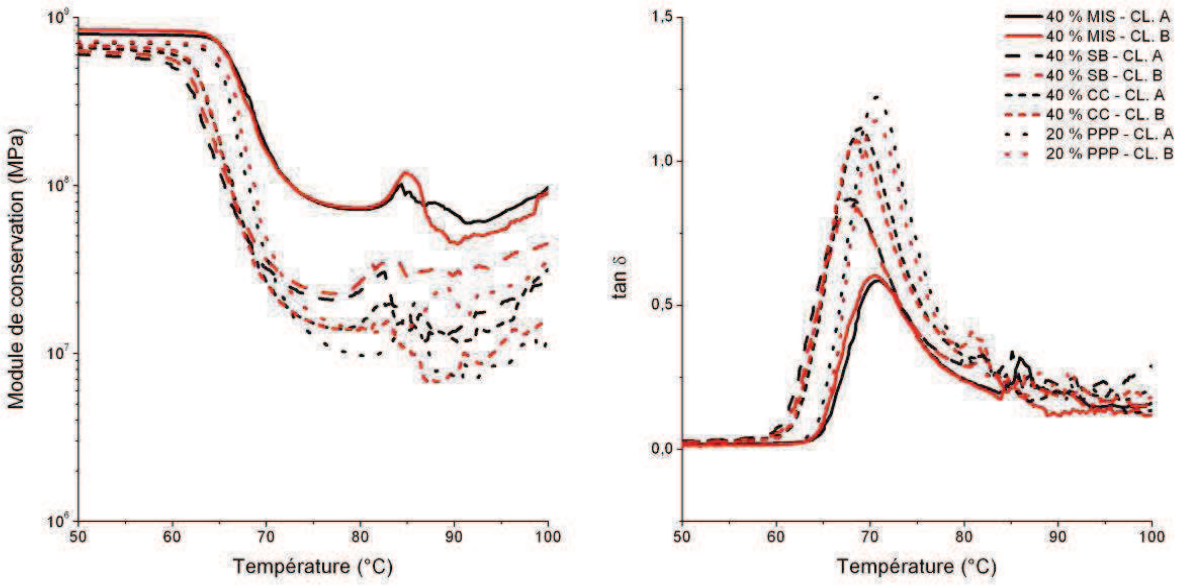


Figure II-47 – Propriétés viscoélastiques (AMD) des composites compoundés sur les profils de vis CL. A et CL. B

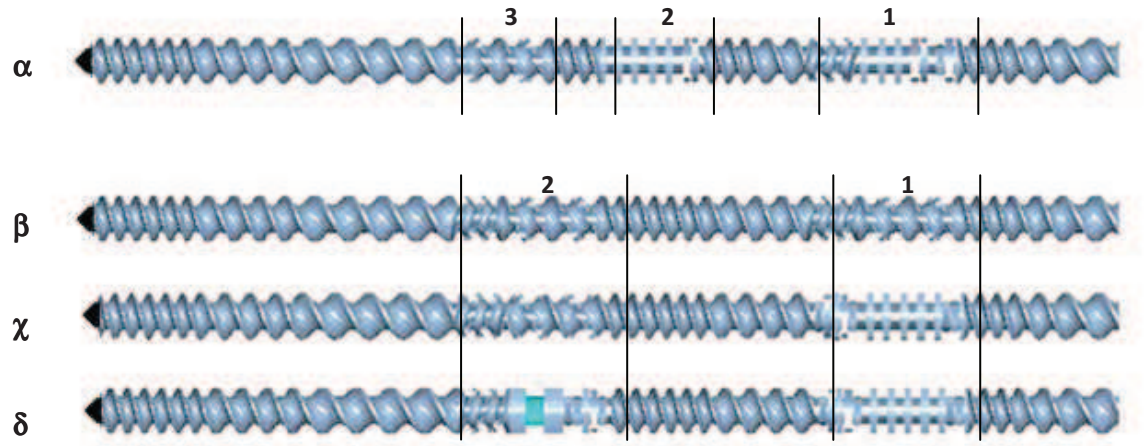
L'ajout d'un contre-filet dans le profil de vis présente un intérêt pour améliorer le mélange des fibres courtes dans le PLA et, de fait, les propriétés mécaniques du composite. La présence du contre-

filet permet aussi d'augmenter le travail de mélange des charges complexes et renforce le caractère plastifiant de certains co-constituants présents dans la coque de cacao sur le PLA. Cependant, en terme de résistance mécanique et de stabilité thermique, cela a un effet négatif sur les propriétés du matériau.

II.III.2.a.ii. Influence du profil de vis et de la vitesse de rotation des vis dans la configuration Leistritz

Quatre profils de vis sont comparés dans la configuration de l'extrudeur Leistritz (Figure II-48), en vue d'étudier les effets de mélange distributif et dispersif (§ I.II.4.b). Le profil de vis α est un profil de vis proche de celui de la configuration Leistritz utilisé jusqu'à présent (Figure II-3). Une légère modification a été apportée en déplaçant 15 mm de malaxeurs bilobes montés à 90° de la zone de mélange 2 à la zone de mélange 1. Cette adaptation a été réalisée pour le screening d'additifs qui sera présenté par la suite afin d'augmenter le temps de mise en contact du PLA, des fibres et de l'additif dans la première zone de mélange. Ce profil de vis α a été élaboré de sorte que les deux premières zones de mélange (1 et 2) aient une action de mélange à la fois dispersive et distributive. Le caractère dispersif de la première zone a été accentué par rapport à la seconde pour permettre un éventuel défibrage des faisceaux de fibres. La troisième zone de mélange, exclusivement distributive, a pour but d'homogénéiser la répartition des fibres dans le PLA.

Trois nouveaux profils de vis (β, χ et δ) ont également été testés afin d'étudier l'influence du caractère distributif et dispersif des zones de mélanges. Ces profils comportent deux zones de mélanges. Pour le profil β, ces deux zones sont identiques et constituées d'éléments de mélanges distributifs. Un contre-filet termine chaque zone. Cet élément a été ajouté car l'action des éléments de mélange distributif est optimale si ces éléments sont remplis de matière et fonctionnent face à une contre-pression due à la présence d'un élément à pas négatif (Kohlgrüber, 2008 ; Manas-Zloczower, 2009). De part la présence de ces éléments restrictifs et cisaillants, ces zones possèdent donc aussi un caractère dispersif. Cependant contrairement aux contre-filets Clextral, les contre-filets Leistritz ont des ouvertures plus nombreuses et plus larges retenant moins la matière (Photo II-3). Il a d'ailleurs été observé lors d'essais sur la configuration Leistritz que 30 mm de bilobes à pas inverse, montés à -30°, créent un bouchon plus important de matière que le contre-filet et bloquent de manière plus efficace la remontée des vapeurs issues du dégazage des fibres humides.



	Zone de mélange n° 1	Zone de mélange n° 2	Zone de mélange n° 3	
α	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 45 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de contre-filet	15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes (90°)	60 mm d'éléments de mélange distributif	
β	60 mm d'éléments de mélange distributif + 30 mm de contre-filet	60 mm d'éléments de mélange distributif + 30 mm de contre-filet		**Mélange plus distributif**
χ	15 mm de bilobes fins (60°) + 45 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de bilobes moyens (-30°)	60 mm d éléments de mélange distributif + 30 mm de contre-filet		**Mélange intermédiaire**
δ	15 mm de bilobes fins (60°) + 45 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de bilobes moyens (-30°)	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes larges + 30 mm de contre-filet		**Mélange plus dispersif**

Figure II-48 – Représentation et description des profils de vis testés en fonction de la nature distributive et/ou dispersive des zones de mélange



Photo II-3 – Géométrie des éléments de contre-filet Clextral (A), Leistritz (B) et jonction des contre-filets Leistritz avec les éléments de convoyage (C)

La première zone du profil χ a été modifiée par rapport au profil β pour obtenir une action de mélange plus dispersive par l'ajout de bilobes montés avec un angle de 90° et le remplacement du contre-filet par les bilobes d'angles -30°.

Enfin, le profil δ est obtenu en accentuant le caractère plus dispersif de la deuxième zone de mélange par l'utilisation de blocs bilobes montés à 90°, et dont l'épaisseur du lobe est plus importante (9 mm alors que cette épaisseur est de 4 mm pour les bilobes fins et de 6 mm pour les bilobes moyens à -30°). Plus le lobe est épais, plus l'élément aura une action de mélange dispersive (Kohlgrüber, 2008 ; Manas-Zloczower, 2009).

Ces trois nouveaux profils peuvent être classés du moins cisaillant au plus cisaillant de la façon suivante : $\beta > \chi > \delta$. Il est plus compliqué de situer le profil α par rapport aux autres, mais son caractère cisaillant pourrait être proche de celui du profil β.

Ces profils ont été testés sur le mélange PLA/MIS chargé à 20 et 40 % de fibres. L'action de cisaillement d'un profil de vis est, en plus de la géométrie, liée à la vitesse de rotation des vis. C'est pourquoi chaque profil a été testé à 150, 225 et 300 rpm. A 100 rpm et pour un débit de 20 kg/h, les propriétés du matériau sont très inhomogènes, sûrement en raison d'une action de mélange insuffisante.

La Figure II-49 rassemble les évolutions du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière en fonction du profil et de la vitesse de rotation des vis. Pour tous les compounds, le couple et la pression matière à la filière diminuent avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis. Du fait du comportement thermoplastique rhéofluidifiant du PLA, le mélange devient moins visqueux lorsqu'il est soumis à de plus forts taux de cisaillement. Pour l'EMS, la baisse de couple observée ne compense pas l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, et la dépense énergétique est plus élevée à 300 rpm qu'à 150 rpm.

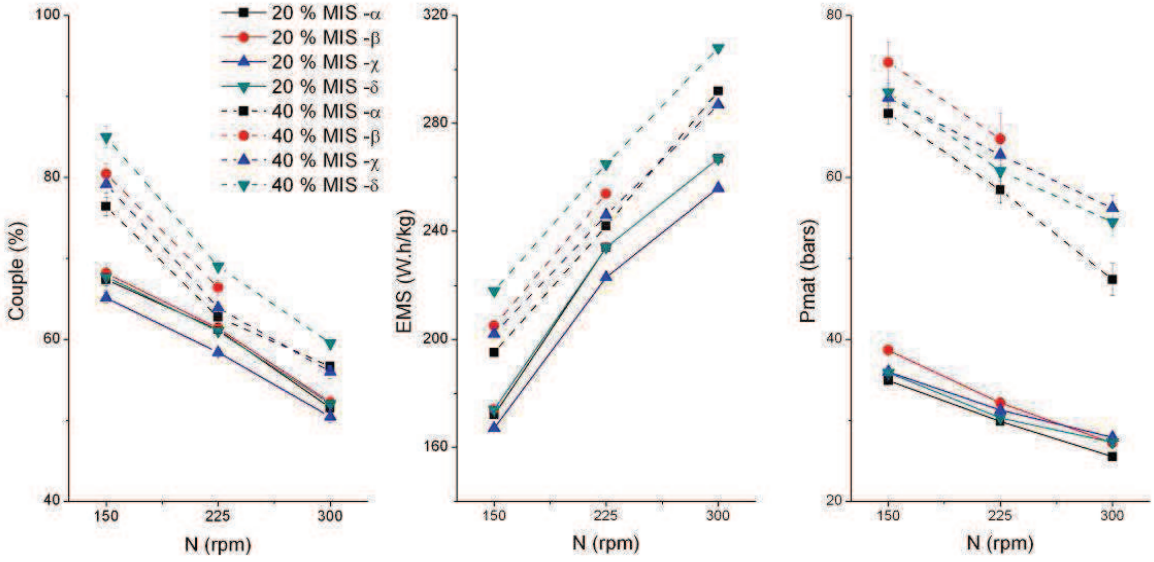


Figure II-49 – Evolution du couple, de l'EMS et de pression matière en filière en fonction du profil de vis, de la vitesse de rotation des vis N et du taux de fibres

Un profil cisaillant, qui engendre donc une baisse de la viscosité du PLA, est aussi plus restrictif, entravant le convoyage de la matière. Ainsi, dans le cas du mélange contenant 40% de fibres dans le PLA, le couple enregistré avec le profil δ est plus élevé qu'avec les trois autres profils, s'expliquant par une plus grande difficulté du mélange PLA/MIS à franchir les zones de mélange. Au contraire, les profils α et χ, bien que plus cisaillants que le profil β, donnent des couples plus faibles, la balance viscosité/restriction penchant alors en la faveur d'une baisse de la viscosité du PLA et donc du couple. L'évolution de la pression de la matière en filière confirme que le mélange est plus fluide dans les profils dispersifs. L'enchaînement de zones dispersives puis distributives est un bon

compromis pour obtenir un écoulement fluide dans l'extrudeuse sans être pour autant trop restrictif pour les capacités de la machine. Le contrôle au rhéomètre MiniLab de la viscosité des granulés obtenus révèle des comportements rhéologiques quasi-similaires, quelque soit le profil de vis utilisé (Figure II-50). Seul le mélange produit à l'aide du profil β, le moins cisaillant, est légèrement plus visqueux, et un moins bon mélange des fibres ou des différences de taille peuvent l'expliquer.

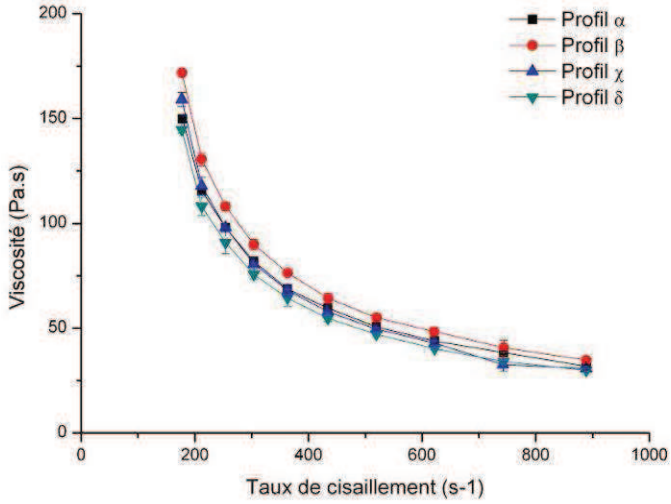


Figure II-50 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement et du type de profil de vis utilisé pour une formulation chargée à 40 % et une vitesse de rotation des vis de 150 rpm

La Figure II-52 et la Figure II-51 rassemblent les propriétés mécaniques en traction de ces composites. Les variations du module d'Young en fonction du profil de vis et de la vitesse de rotation des vis sont peu significatives, à 20% (valeurs moyennes comprises entre 5140 et 5550 MPa) comme à 40% (valeurs moyennes comprises entre 7600 et 8060 MPa), compte-tenu des écart-types sur les mesures (autour de ± 200-300 MPa).

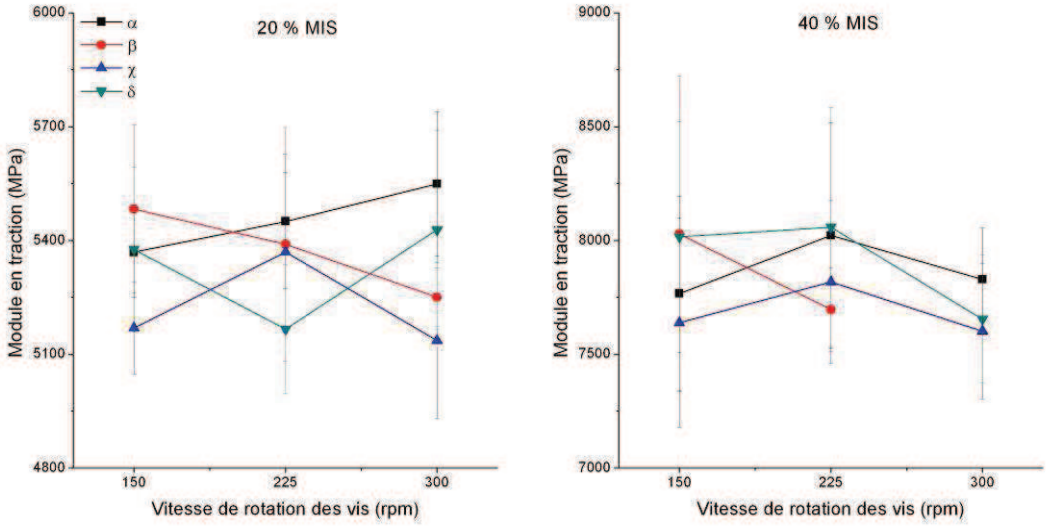


Figure II-51 – Evolution du module d'Young en fonction du profil de vis, de la vitesse de rotation des vis et du taux de fibres

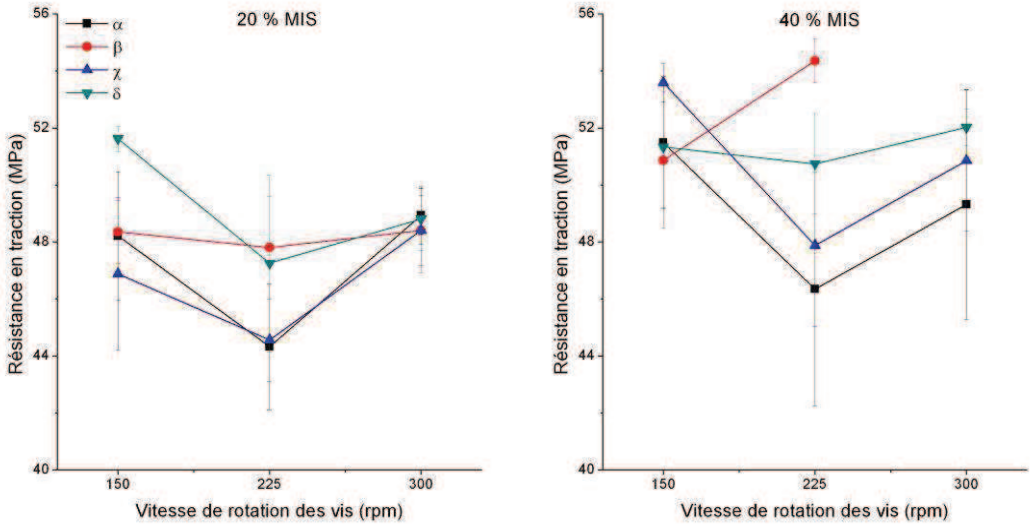


Figure II-52 – Evolution de la résistance en traction (contrainte maximale) en fonction du profil de vis, de la vitesse de rotation des vis et du taux de fibres

Les différences de résistances en traction sont faibles mais plus significatives. A 20 % d'incorporation, tous les profils qui disposent d'une zone dispersive (profils α, χ et δ) présentent un minimum de résistance à la contrainte à 225 rpm. C'est également le cas à 40 % d'incorporation. Pour le profil β, la vitesse de rotation des vis n'a pas d'effet sur la contrainte à 20 %. À l'inverse, à 40 %, elle est plus élevée pour une vitesse de rotation des vis de 225 rpm qu'à 150 rpm. En conclusion, pour une teneur de 20% de fibres de miscanthus dans le PLA, il vaut mieux privilégier un profil dispersif (δ) mais une faible vitesse de rotation des vis (150 rpm) afin de limiter le cisaillement. La résistance à la contrainte en traction atteint pour ces conditions une valeur de 51,6 MPa. À 40 %, taux pour lequel la fibre subit plus de cisaillement, les valeurs de contrainte les plus élevées sont obtenues avec les profils les plus distributifs, à des vitesses de rotation des vis adéquates (profil β à 225 rpm et profil χ à 150 rpm) : 54,4 MPa et 53,6 MPa, respectivement.

L'étude de l'influence de la vitesse de rotation des vis avec un profil de type α, pour un composite PLA/MIS 80/20, montre, qu'à 225 rpm, les fibres sont plus longues et plus larges dans le matériau final (Figure II-53). En imposant davantage de cisaillement avec une rotation des vis plus rapide, celui-ci peut causer plus de ruptures de fibres mais le remplissage des zones restrictives se trouve alors diminué. Les fibres séjournent moins longtemps dans ces zones et sont convoyées dans un PLA plus fluide. Une vitesse de rotation des vis de 225 rpm semble alors être un optimum concernant la préservation de la taille des fibres, tant en longueur qu'en diamètre, la balance cisaillement/remplissage étant alors plus favorable. À 300 rpm, le cisaillement est trop important et, à moins de 150 rpm, c'est le remplissage des zones restrictives qui est trop grand. Cependant, ces fibres obtenues à 225 rpm, plus longues (1,00 mm en moyenne contre 0,82-0,89 mm), sont aussi plus larges en diamètre (0,21 mm en moyenne contre 0,17-0,18 mm). Ces larges particules, plus grossières en

forme, pourraient être la cause de la réduction de la résistance à la contrainte du matériau et ainsi expliquer le minimum constaté à cette vitesse de rotation des vis pour les profils α, χ et δ (Figure II-52).

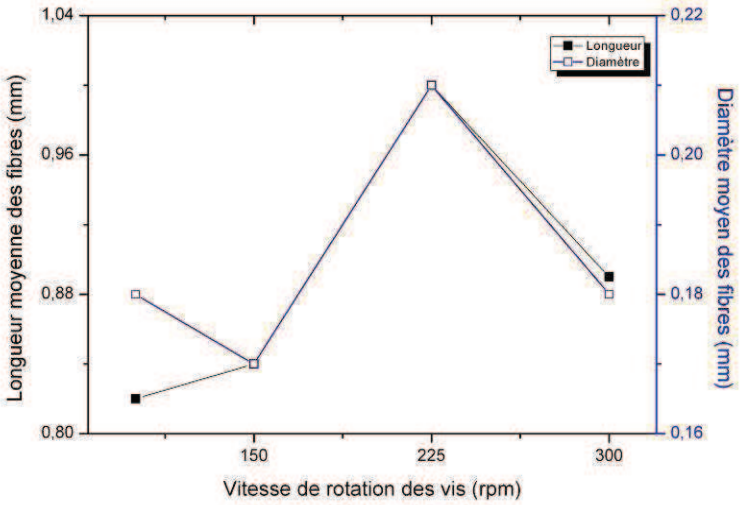


Figure II-53 - Evolution de la longueur moyenne et du diamètre moyen des fibres de miscanthus en fonction de la vitesse de rotation des vis (composite chargé à 20 % et profil de type α)

La stabilité thermique des composites obtenus à partir des quatre profils de vis testés a également été évaluée pour les deux taux d'incorporation (Figure II-54). Pour les composites chargés à 40 %, la stabilité thermique en étuve est bonne et les variations sont faibles d'un profil à l'autre (de 3 à 6 % pour la déformation en étuve), quelle que soit la vitesse de rotation des vis utilisée lors du compoundage (150, 225 ou 300 rpm). Pour ceux chargés à 20 %, composites pour lesquels la stabilité thermique est nettement diminuée (de 30 à 40 % pour la déformation en étuve), les différences sont également faibles, à l'exception tout de même des composites produits à une vitesse de rotation des vis de 300 rpm. À cette vitesse, l'écart entre les profils devient significatif. La déformation en étuve est plus importante avec le profil le moins restrictif (profil β) : 40 %. C'est le composite produit à l'aide du profil χ qui donne la meilleure stabilité thermique (30 %).

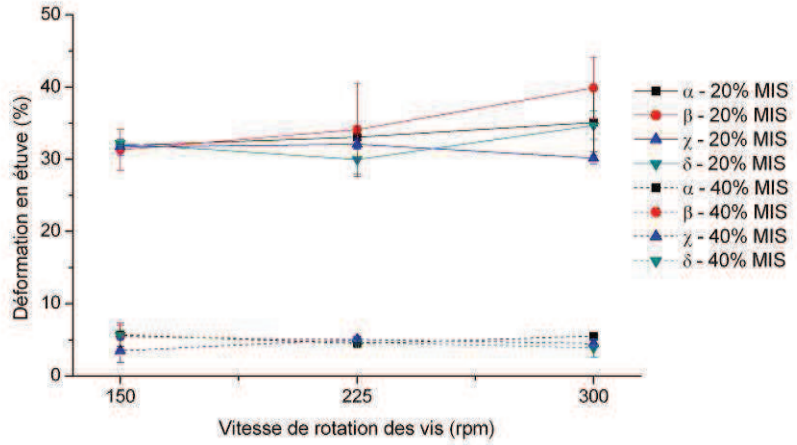


Figure II-54 – Evolution de la déformation thermique en étuve à 80 °C en fonction du taux de fibres, du profil de vis et de la vitesse de rotation des vis utilisée lors du compoundage en extrudeur bi-vis

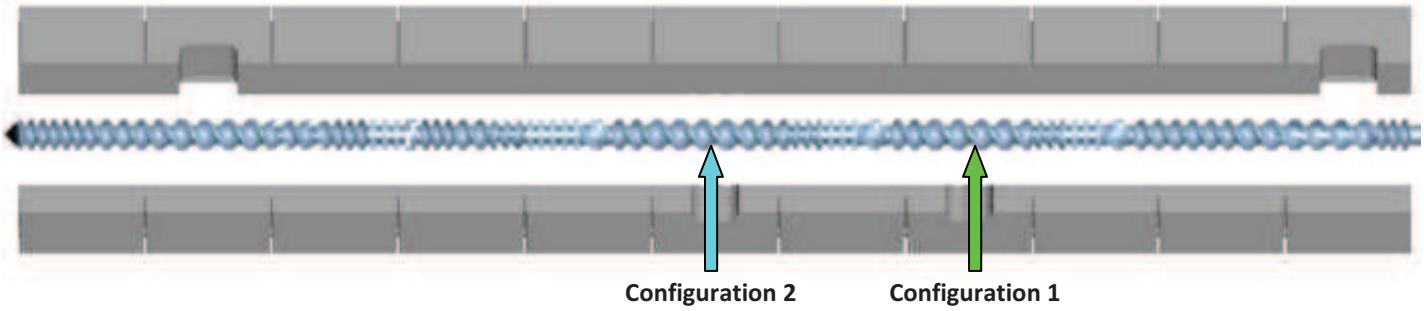
En conclusion, le profil et la vitesse de rotation des vis choisis pour mélanger les fibres de miscanthus au PLA influencent peu les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des composites. Les différences les plus significatives observées concernent l'énergie mécanique spécifique dépensée lors du compoundage. L'utilisation d'un profil de vis trop restrictif et « bloquant » ou, au contraire, d'un profil insuffisamment cisaillant pour fluidifier correctement le mélange va entrainer une dépense énergétique plus élevée. Augmenter la consigne de vitesse permet, grâce à une fluidification du mélange, de réduire le couple nécessaire à la rotation des vis, ce qui est utile pour rester dans les limites de capacité de la machine si nécessaire. Il existe un optimum de vitesse de rotation des vis pour lequel les fibres sont préservées en taille. Cependant, la présence de grosses particules a un effet négatif sur la résistance à la contrainte. Au final, augmenter la vitesse de rotation des vis provoque une forte augmentation de la dépense énergétique qui n'est justifiée par aucune amélioration des propriétés du matériau composite.

II.III.2.b. Influence du temps de séjour de la fibre dans l'extrudeur

II.III.2.b.i. Zone d'incorporation des fibres dans l'extrudeur

Le temps de séjour de la fibre dans l'extrudeur bi-vis est bien sur dépendant de l'emplacement de la zone d'introduction des fibres dans le fourreau. Deux positions d'introduction des fibres par le gaveur latéral dans la configuration d'extrudeur Leistritz sont comparées : soit au module 4 (configuration 1), soit au module 6 (configuration 2) (Figure II-55). L'introduction des fibres avec les granulés de PLA n'a pas été envisagée car la zone de fonte du polymère chauffée à 190 °C a été jugée trop sévère pour les fibres. Outre la zone d'incorporation des fibres, les deux configurations testées diffèrent par deux points :

- La fibre incorporée dans la configuration 1 passera par une zone de mélange supplémentaire afin d'éviter un convoyage trop long du PLA fondu et des fibres non mélangées. Au cours de ce convoyage, le volume libre est important et il n'est pas impossible que les fibres non enrobées dans la matrice ne soient pas convoyées de la même façon ou être entrainées par des flux de gaz chaud. De même, la seconde zone de mélange a été conservée pour éviter une détente trop importante du mélange ayant passé une seule zone de mélange (dégazage important dans le cas de fibre humide pouvant entrainer des fibres mal mélangées).
- Le profil de température a été adapté pour éviter un écart trop important d'un module à l'autre qui serait difficilement atteint à cause des transferts thermiques entre les modules du fourreau.



155	150	150	150	150	160	175	190	190	160	Conf. 1
155	150	150	150	160	170	180	190	190	160	Conf. 2

Température en filière : 165 °C

Figure II-55 – Schéma de présentation des configurations d'extrusion avec la configuration de fourreau, le profil de vis et les profils de température utilisés

L'ajout des fibres en module 4 (configuration 1) et en module 6 (configuration 2), à 20 % et 40 % d'incorporation, n'a pas posé de problème technologique. Le Tableau II-27 récapitule les valeurs de couple et de pression matière en filière pour ces différentes configurations. A 40 %, le couple est plus élevé lorsque la fibre est incorporée plus tôt dans l'extrudeuse, se traduisant par une énergie mécanique dépensée un peu plus élevée. La pression matière en filière est un peu plus faible avec la configuration 1, ce qui peut être dû au travail plus long de la matière avant sa sortie de l'extrudeur et qui maintient le PLA fondu, ou à une modification de la taille des fibres.

Formulation	Configuration d'alimentation	Couple (% C_{max})	P_{mat} (bars)	T_{mat} (°C)	EMS (W.h/kg)
20 % MIS	Configuration 1	70 ±1	33 ±1	165 ±0	179
	Configuration 2	69 ±1	36 ±1	165 ±0	177
40 % MIS	Configuration 1	86 ±2	66 ±3	164 ±0	220
	Configuration 2	79 ±1	73 ±2	165 ±1	202

Tableau II-27 – Paramètres d'extrusion en fonction du taux de fibres et de leur zone d'incorporation (Débit total : 20 kg/h ; Vitesse de rotation des vis : 150 rpm)

Les différences de propriétés mécaniques en traction des composites obtenus sont particulièrement faibles entre les deux configurations testées (Figure II-56). A 20 % de fibres incorporées, le module d'Young est légèrement plus élevé avec la configuration 1 (5820 MPa au lieu de 5610 MPa), ce qui traduirait une meilleure dispersion des fibres de miscanthus dans le PLA grâce à un temps de séjour plus long et une zone de mélange supplémentaire. Ce n'est pas le cas à 40 % où les modules sont identiques (proches de 8 GPa). À ce taux, c'est la contrainte maximale en traction qui diminue très légèrement lorsque le mélange fibre/matrice est davantage travaillé (configuration 1). Au final, les propriétés mécaniques sont du même ordre de grandeur et les différences sont en fait peu significatives en considérant les écart-types sur les mesures.

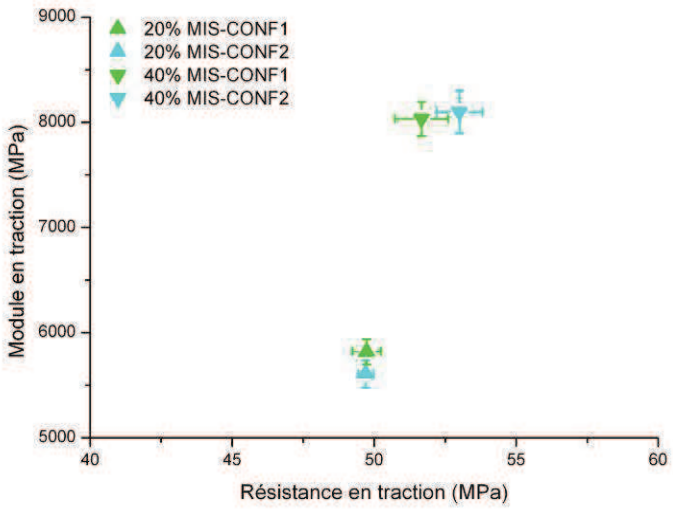


Figure II-56 – Propriétés mécaniques en traction en fonction du taux de fibres et de leur zone d'incorporation

C'est le cas aussi pour les tailles des fibres dans le matériau injecté. Le fait d'incorporer la fibre plus tôt et de lui faire traverser une zone de mélange supplémentaire n'a pas modifié significativement les répartitions de taille des fibres, notamment lorsqu'elles sont incorporées à un taux de 40 % (Tableau II-28). La fibre ayant été incorporée sans séchage préalable et plus tôt dans l'extrudeur, son temps de contact avec le PLA est plus grand, ce qui pourrait causer une dégradation du PLA par hydrolyse des liaisons esters. Cependant, les analyses CES montre qu'il n'en est rien puisque les masses molaires moyennes en poids des chaînes de PLA sont égales à 78,9 kDa (I_p = 1,67) et 79,1 kDa (I_p = 1,66) avec les configurations n°1 et n°2, respectivement, pour un taux de fibres égal à 20 %. Avec 40% de fibres, elles sont de 74,3 kDa (I_p = 1,71) et 75,2 kDa (I_p = 1,68), respectivement.

Formulation	Configuration d'alimentation	L_{moy} (mm)	d_{moy} (mm)	L/d_{moy}
20 % MIS	Configuration 1	0,71 ±0,36	0,14 ±0,08	5,8 ±2,8
	Configuration 2	0,79 ±0,38	0,15 ±0,07	5,8 ±2,4
40 % MIS	Configuration 1	0,62 ±0,34	0,12 ±0,08	6,0 ±3,2
	Configuration 2	0,61 ±0,35	0,12 ±0,06	5,8 ±2,9

Tableau II-28 - Valeurs moyennes en nombre de la longueur (L), du diamètre (d) et du facteur de forme (L/d) en fonction de la zone d'incorporation de la fibre

Peu de différences significatives sur les propriétés thermiques ont été observées entre les différents compounds (Tableau II-29). La formulation contenant 20 % de fibres et produite à l'aide de la configuration 1 donne des valeurs de transitions thermiques basses et des écart-types élevés concernant sa déformation en étuve. Ce résultat est inexpliqué puisqu'il n'y a pas davantage de dégradation des chaînes de PLA dans ce cas ni même de différence de taille des fibres pouvant le justifier. D'autre part, pour un même taux de fibres, les déformations en étuve des matériaux sont du même ordre de grandeur pour les composites produits à partir des deux configurations testées (1 et 2).

Formulation	Configuration d'alimentation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
20 % MIS	Configuration 1	52,2	90,7	162,9	14,4	43,8	39,5 ±6,7
	Configuration 2	57,0	95,2	165,9	12,3	43,8	37,4 ±0,6
40 % MIS	Configuration 1	58,9	99,7	169,1	15,2	49,6	4,6 ±0,3
	Configuration 2	57,7	99,1	169,0	15,6	45,9	6,2 ±1,7

Tableau II-29 – Propriétés thermiques obtenues en AED et déformation en étuve en fonction du taux de fibres et de leur zone d'incorporation

En conclusion, l'incorporation de la fibre plus tôt dans l'extrudeur bi-vis et le passage d'une zone de mélange supplémentaire ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés du matériau obtenu. Elle provoque une dépense énergétique un peu plus importante (EMS plus élevée pour la configuration 1, dans le cas d'une incorporation de 40 % de fibres : +9 %) car le temps de séjour du mélange visqueux est augmenté.

II.III.2.b.ii. Débit de production

Tout comme l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, l'augmentation des débits de matière entrants tend à diminuer le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur bi-vis. Le compoundage des fibres de miscanthus dans le PLA est étudié pour formulation PLA/MIS 80/20 à plusieurs débits entrants (13,3-20-30-40 kg/h) dans l'extrudeur Leistritz en concervant le rapport débit/vitesse de rotation des vis constant (vitesses respectives de 100-150-225-300 rpm). Dans ces conditions, le taux de remplissage de l'extrudeur proportionnel au rapport Q/N est conservé (Vergnes, 1998).

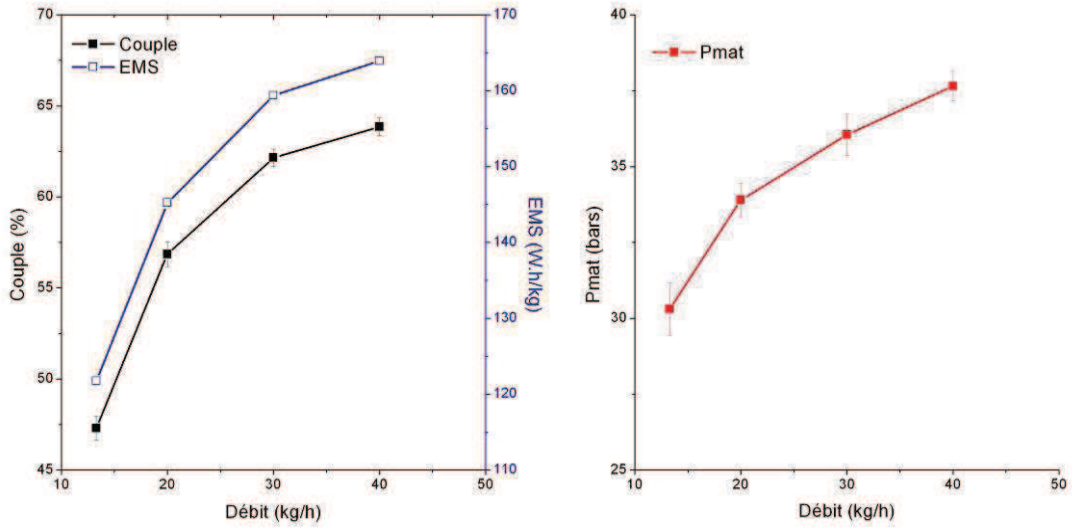


Figure II-57 – Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière avec le débit entrant (rapport débit entrant/vitesse de rotation des vis constant)

Cette augmentation du débit entrant dans les mêmes proportions que la vitesse de rotation des vis entraine une augmentation du couple et de la pression matière en filière (Figure II-57). Il en résulte une augmentation de l'EMS dans les mêmes proportions que celle du couple, puisque le rapport Q/N intervenant dans le calcul de l'EMS reste constant dans ce cas.

Si globalement le taux de remplissage du fourreau de l'extrudeur reste le même à Q/N constant, il n'en est pas de même dans les zones restrictives du profil de vis où la matière s'accumule. Dans les vis de convoyage, la matière est transportée plus rapidement vers les zones restrictives avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis. L'augmentation du débit favorise la poussée de la matière à travers les zones restrictives, ce qui tend à y diminuer son temps de séjour, d'autant plus qu'elle sera, de surcroit, fluidifiée par un cisaillement plus élevé à plus forte vitesse de rotation des vis. Cependant, la quantité de matière accumulée localement est plus importante et la quantité d'énergie requise devient plus forte. C'est en particulier le cas dans la zone du convergent, de la filière et des éléments de vis situés en amont. En effet, plus de matière fondue traversant la filière, se traduit par une augmentation de la pression matière dans cette dernière.

Cependant, malgré une EMS transmise à la matière plus élevée, l'augmentation du couple débit-vitesse de rotation des vis tend à mieux conserver la longueur et surtout le diamètre des fibres (Figure II-58). Le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur diminue et les facteurs de forme moyens sont égaux à 5,9, 5,2, 6,3 et 5,6 pour des débits entrants de 13, 20, 30 et 40 kg/h, respectivement.

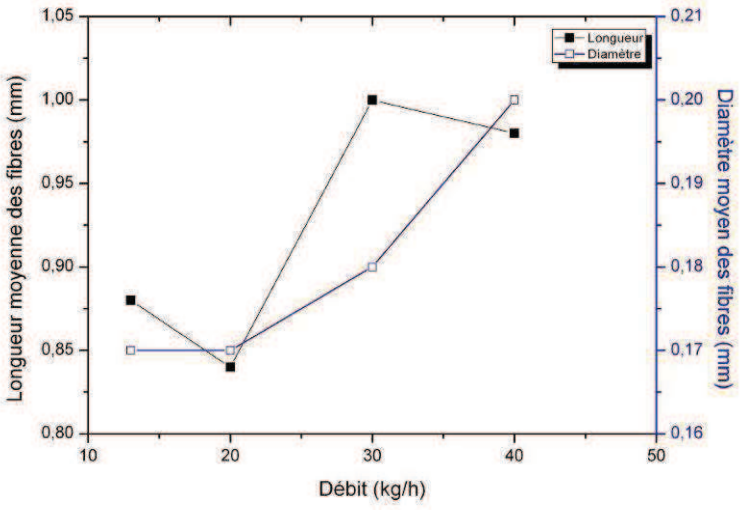


Figure II-58 – Evolution de la longueur moyenne et du diamètre moyen des fibres de miscanthus en fonction du débit de production

Les écarts observés sur les répartitions de taille des fibres sont alors insuffisants pour observer une différence significative sur les propriétés mécaniques en traction des composites (Figure II-59). En

effet, les quatre composites ont des rigidités et des résistances en traction comparables (6100-6400 MPa pour les modules d'Young d'une part, et 50-53 MPa pour les résistances à la contrainte d'autre part), quelque soit le débit de production utilisé. Comme pour les propriétés mécaniques, il n'y a pas de différences significatives sur les transitions du matériau en DSC, pas plus que sur sa stabilité thermique (Tableau II-30).

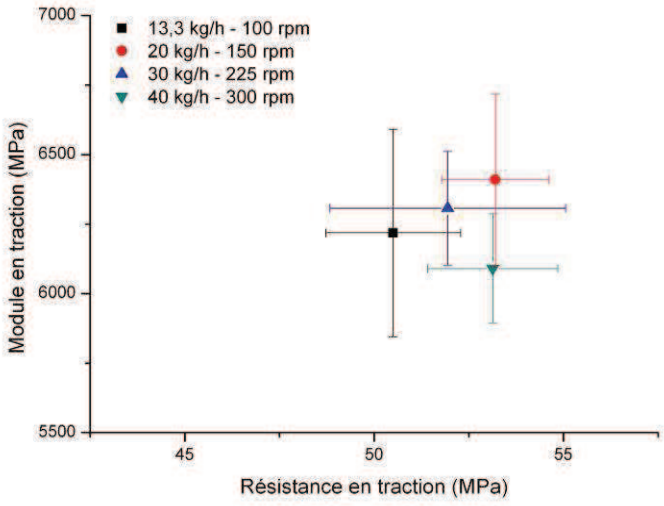


Figure II-59 – Propriétés mécaniques en traction en fonction du couple débit entrant-vitesse de rotation des vis pour une formulation PLA/MIS 80/20

Q (kg/h)	N (rpm)	T_g (°C)	T_{cc} ou T_c (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
13,3	100	57,9	101,6	166,7	8,9	36,1	33,8 ±2,1
20	150	56,9	99,6	165,9	10,4	35,3	34,2 ±2,4
30	225	57,0	101,1	166,3	10,9	35,2	35,4 ±5,4
40	300	56,5	99,9	166,2	9,9	36,8	34,6 ±0,7

Tableau II-30– Propriétés thermiques obtenues en AED et déformation en étuve en fonction du couple débit entrant-vitesse de rotation des vis

Ainsi, en dehors d'une augmentation du coût énergétique (EMS croissante), l'augmentation de la productivité de l'extrudeur bi-vis par augmentation des débits jusqu'à 40 kg/h se fera sans impact significatif sur les propriétés des composites obtenus. Les résultats obtenus précédemment à plus faible débit pourront être transposés à plus forte production, dès lors que les taux de remplissage de l'extrudeur seront conservés.

II.III.3. Influence de l'étape d'injection

Le moulage par injection thermoplastique est une opération unitaire qui nécessite de multiples réglages de la presse à injecter selon des procédures largement décrites et connues dans le secteur de la plasturgie traditionnelle (Munch, 2009). Dans le cas des biopolymères et des biocomposites, il

nécessite des adaptations compte-tenu des propriétés spécifiques de ces matières plastiques, qui font encore souvent partie du savoir-faire technologique peu diffusé dans la littérature scientifique et technique, hormis quelques cas (Sykacek, 2010). Dans le cadre de cette étude, et au bénéfice des savoirs faire de la société VEGEPLAST, nous nous sommes attachés à évaluer l'influence des principaux paramètres d'injection sur les propriétés mécaniques en traction des composites PLA/MIS. L'impact des conditions d'injection sur la production des pièces moulées (stabilité de production, temps de cycle) a aussi été analysé.

Les essais sont réalisés sur une presse à injecter Arburg (Allemagne) Allrounder 470C de force de fermeture de 150 tonnes (§ E.II.4), équipée d'un moule à deux empreintes d'éprouvettes de traction normalisées. Le compound injecté est un mélange PLA/fibres de miscanthus chargé à 40 % produit avec la configuration Leistritz (Figure II-3). Le volume de dosage a été fixé à 24 mm en longueur de vis pour toute l'étude pour éviter les bavures dues à un surdosage ou un remplissage incomplet du moule.

Le Tableau II-31 rassemble les différents paramètres de réglage de la presse à injecter étudiés :

- La vitesse de rotation de la vis au dosage, qui va influencer la fonte du mélange.
- La contre-pression, permettant d'empêcher un retour de la vis à sa position initiale lors du dosage.
- La course de dosage, qui va contrôler le volume de matière dosée à chaque cycle.
- Les températures du fourreau, qui vont plus ou moins fluidifier la matière.
- La vitesse d'injection, qui est ralentie au démarrage et à la fin de l'injection pour un meilleur contrôle de cette phase.
- La pression exercée sur la matière dans le moule afin de la maintenir en forme (pression de maintien), pression qui diminue linéairement entre les deux pressions de réglage pendant la phase de maintien.
- Le temps de refroidissement de la pièce dans le moule et la température du moule.

La plupart des réglages n'ont posé aucune difficulté et les cycles ont été effectués en continu. Le seul problème observé a été pour une température du moule égale à 60 °C : initialement, un temps de refroidissement de 14 s avait été envisagé (cas du réglage INJ13) mais les éprouvettes étaient trop molles et leur démoulage alors impossible. Une seconde de refroidissement supplémentaire a été suffisante pour permettre le démoulage. Par ailleurs, une température du moule supérieure ou égale à 45 °C (réglages INJ11 à INJ14) n'a pas conduit à un moulage parfait des pièces. De nombreux défauts de surface (retassures) ont été constatés pour ces réglages.

Réglages	Dosage				Vitesses d'injection (mm/s)			Maintien		Refroidissement	
	Vitesse de dosage (rpm)	Contre-pression (bars)	Course de dosage (mm)	Température de fourreau (°C)	Course (-> 38 mm)	Course (-> 22 mm)	Course (-> 18 mm)	Temps de maintien (s)	Pression (bars)	Température du moule (°C)	Temps de refroidissement (s)
INJ1	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ2	**225**	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ3	**300**	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ4	150	**35**	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ5	150	**50**	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ6	150	20	**50**	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ7	150	20	**60**	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ8	150	20	42	155-160-165-165-170	**20**	**30**	**20**	2,1	800 à 500	18	14
INJ9	150	20	42	155-160-165-165-170	**70**	**100**	**70**	2,1	800 à 500	18	14
INJ10	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	18	**20**
INJ11	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	**45**	14
INJ12	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	**45**	**20**
INJ13	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	**60**	**15**
INJ14	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	800 à 500	**60**	**20**
INJ15	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	**5,1**	800 à 500	18	14
INJ16	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	2,1	**500 à 400**	18	14
INJ17	150	20	42	155-160-165-165-170	40	50	40	**5,1**	**500 à 400**	18	14
INJ18	150	20	42	**155-165-170-170-180**	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ19	150	20	42	**155-170-180-180-190**	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14
INJ20	**300**	20	42	**155-170-180-180-190**	40	50	40	2,1	800 à 500	18	14

Tableau II-31 – Paramètres d'injection étudiés

Réglages	Temps de dosage (s)	Temps d'injection (s)	Temps de cycle (s)	Pression à la commutation (bars)	Matelas (mm)
INJ1	5,3 ±0,4	0,8	22,3	1092 ±34	14,9 ±0,1
INJ2	3,4 ±0,2	0,8	22,3	1066 ±39	15,0 ±0,1
INJ3	3,0 ±0,2	0,8	22,3	1051 ±20	15,0 ±0,1
INJ4	5,3 ±0,2	0,8	22,3	1103 ±25	15,3 ±0,1
INJ5	4,8 ±0,1	0,8	22,3	1116 ±44	15,5 ±0,0
INJ6	5,2 ±0,5	0,8	22,3	1086 ±47	22,7 ±0,1
INJ7	4,9 ±0,2	0,8	22,3	1064 ±25	31,8 ±0,1
INJ8	5,0 ±0,3	1,7	23,2	948 ±26	15,4 ±0,1
INJ9	4,9 ±0,2	0,5	22,0	1393 ±57	14,5 ±0,1
INJ10	5,0 ±0,2	0,8	28,3	1150 ±33	15,1 ±0,1
INJ11	4,3 ±0,1	0,8	22,3	1144 ±20	15,3 ±0,1
INJ12	4,9 ±0,1	0,8	28,3	1189 ±17	15,2 ±0,1
INJ13	4,8 ±0,1	0,8	23,3	1102 ±47	15,1 ±0,1
INJ14	4,9 ±0,1	0,8	28,3	1069 ±24	15,1 ±0,0
INJ15	5,1 ±0,1	0,8	25,3	1151 ±26	16,0 ±0,1
INJ16	4,8 ±0,2	0,8	22,3	1151 ±26	16,0 ±0,1
INJ17	5,1 ±0,2	0,8	25,3	1143 ±23	15,7 ±0,6
INJ18	4,4 ±0,3	0,8	22,3	1008 ±35	14,9 ±0,1
INJ19	4,7 ±0,2	0,8	22,3	921 ±37	14,9 ±0,1
INJ20	2,9 ±0,1	0,8	22,3	855 ±28	14,8 ±0,1

Tableau II-32 – Influence des conditions d'injection sur les temps de dosage, d'injection et de cycle, sur la pression de commutation et sur le matelas

Les conditions d'injection résultantes de ces réglages sont rassemblées dans le Tableau II-32.

- Parmi ces résultantes, le temps de cycle est un facteur important, pour la productivité : plus ce temps est court, plus le moulage est productif. Il est influencé par les temps d'injection, de maintien et de refroidissement. Cependant, l'effet du temps de dosage est peu sensible sur le temps de cycle car cette étape se fait conjointement au refroidissement, plus long de presque 10 s. Ainsi, diminuer la vitesse de rotation de la vis au dosage fait augmenter le temps de dosage mais sans affecter le temps de cycle. Au contraire, la vitesse d'injection, le temps de maintien et le temps de refroidissement sont des réglages qui vont jouer un rôle important sur le temps de cycle.

- La pression de commutation est un facteur à contrôler pour rester dans les gammes de pression supportées par la machine (2000 bars maximum). Elle rend compte de l'état de fluidité de la matière. La vitesse de rotation de la vis au dosage détermine le cisaillement imposé à la matière pour la faire fondre. De façon générale, pour les polymères rhéofluidifiant, plus la vis tourne vite,

plus la matière sera fluide, ce qui diminue la pression de commutation. Cette baisse est cependant peu significative comparée à celle obtenue en augmentant la vitesse d'injection ou les températures du fourreau. Plus la matière sera injectée rapidement, plus elle sera cisaillée et donc fluidifiée. De même, des températures de fourreau plus élevées abaissent la viscosité du mélange.

- Le matelas représente le volume de matière restant dans le fourreau après injection. En théorie, le matelas doit être proche de la course de la vis à la commutation (18 mm, sauf pour INJ6 et INJ7 pour lesquels la course de dosage était de 50 et 60 mm, respectivement, au lieu de 42 mm pour tous les autres réglages). En pratique, la pression exercée au maintien provoque la pénétration d'un plus grand volume de matière que prévu dans le moule, et un matelas d'environ 15 mm est obtenu. Quelque soit les réglages, le matelas de matière est stable, preuve d'un bon contrôle de l'injection de la matière. Logiquement, le matelas est plus grand pour les conditions INJ6 et INJ7 où la course, à la commutation, est réglée respectivement à 26 mm et 36 mm, pour conserver un volume de dosage identique. Les réglages des paramètres d'injection testés ont peu d'impact sur le matelas, à l'exception des réglages du maintien (INJ15 à INJ16) qui ont permis d'augmenter un peu le matelas (de 15 mm à 16 mm).

Globalement, le changement des réglages d'injection apporte relativement peu de modifications sur les propriétés mécaniques en traction du composite (Figure II-60).

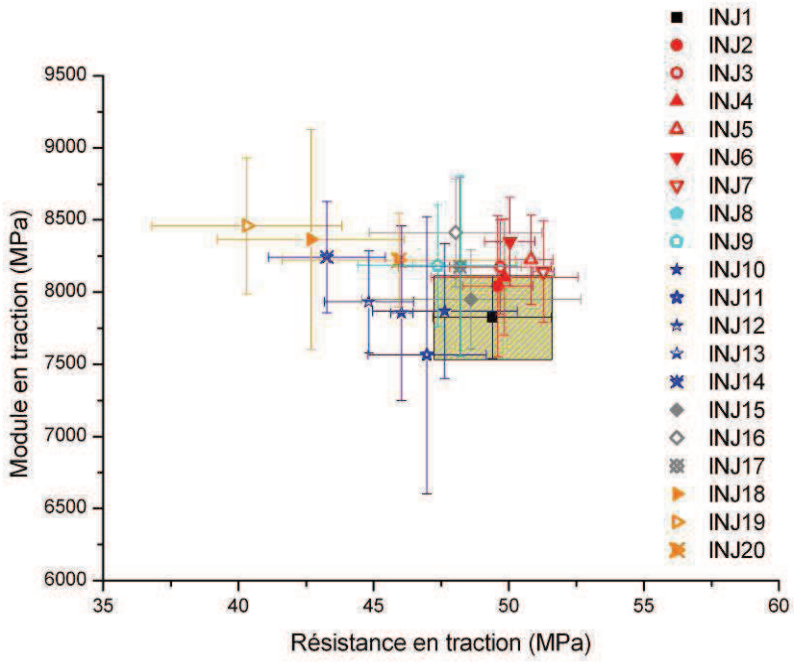


Figure II-60 – Evolution des propriétés en traction d'un composite PLA/MIS chargé à 40 % en fonction des réglages d'injection au dosage (rouge et orange pour la température du fourreau), à l'injection (cyan), au maintien (gris) et au refroidissement (bleu). Le carré vert représente les bornes d'INJ1.

Le module d'Young reste compris entre 7500 et 8500 MPa, et la plage de variation de la résistance à la contrainte en traction est un peu plus large, comprise entre 40,3 et 51,3 MPa :

- Une vitesse de rotation de vis plus élevée (INJ2 et INJ3) ou une contre-pression plus forte (INJ4 et INJ5) conduit à des valeurs plus élevées du module, bien que cette amélioration soit à la limite de la signification au regard des écart-types.

- Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, une course de dosage plus longue (INJ6 et INJ7), impliquant un matelas plus grand et donc un volume plus élevé de mélange fondu séjournant d'un cycle à l'autre, n'affecte pas défavorablement les propriétés mécaniques.

- Modifier la vitesse d'injection (INJ8 et INJ9) n'apporte rien aux propriétés.

- Baisser les pressions sur un temps court (INJ16) améliore le module, mais les écart-types sont plus larges, laissant supposer que les éprouvettes ne sont pas toutes mises en forme de manière homogène lorsque le maintien est faible.

- Les conditions de refroidissement des pièces injectées ont un effet négatif plus notable. Si la température du moule est augmentée pour un faible temps de refroidissement (INJ11 et INJ13), une baisse de la résistance à la contrainte est observée. Cette dégradation de la résistance à la contrainte est encore plus significative lorsque le temps de refroidissement est augmenté conjointement à la température du moule (INJ12 et INJ14). L'augmentation de la température du moule ne permet pas un moulage uniforme, avec l'apparition de faibles retassures, ces défauts de surface étant source possible de rupture. L'intérêt d'une augmentation de la température du moule est de ralentir le refroidissement du matériau en vue de favoriser la cristallinité du PLA. Ainsi, comme le montre la première rampe de montée en température des analyses AED des éprouvettes injectées, la cristallinité initiale dans le matériau augmente bien avec la température du moule : de 9,4 % à 18 °C (INJ1) à 10,6 % à 45 °C (INJ11) et 13,6 % à 60 °C (INJ13) avec un temps de refroidissement de 14 s. Cette augmentation du taux de cristallinité est insuffisante pour constater une baisse de la déformation à 80 °C (4-5 % pour tous les matériaux). De précédents travaux (Li, 2007) ont mis en avant le fait que pour une augmentation significative de la cristallinité de PLA chargé de 1 % de talc (de 4 à 30 %) sans problème à l'éjection des pièces, le moule doit être maintenu à plus de 80 °C, ce qui implique un temps de refroidissement et un temps de cycle très longs (60 s de refroidissement), rendant cette option incompatible dans une optique ultérieure de production à grande échelle des composites PLA/MIS 60/40.

- Le temps de refroidissement contribue le plus au temps de cycle ainsi qu'au temps de séjour de la matière dans le fourreau (près de 5 s d'attente supplémentaire en bout de fourreau pour la matière dosée et prête à être injectée au cycle suivant), et une dégradation thermique de la matière peut alors intervenir. Il en résulte une baisse de la résistance en traction du matériau. Le taux de

cristallinité reste le même lorsque l'on augmente le temps de refroidissement, à température de moule équivalente.

- L'utilisation de températures de fourreau plus élevées (INJ18 et INJ19) abaisse fortement les résistances mécaniques, ce qui tend à confirmer que la dégradation thermique de la matière est responsable de cette baisse. L'impact de la température est minimisé si le temps de dosage est diminué en accélérant la vitesse de rotation de la vis au dosage (INJ20).

En conclusion, de nombreux réglages des conditions d'injection peuvent être modifiés sans impact significatif sur les propriétés du matériau. Pour un nombre élevé de réglages (treize sur vingt), la résistance à la contrainte en traction est comprise entre 48,0 et 51,3 MPa, pour un module d'Young associé compris entre 7800 et 8500 MPa. Le moulage de formes plus complexes qu'une éprouvette de traction peut nécessiter des adaptations sur ces réglages. Ainsi, dans le cas de difficultés à remplir le moule en raison d'un manque de fluidité de la matière, l'augmentation de la vitesse de rotation de la vis au dosage ou surtout de la vitesse d'injection pourra être envisagée sans perte significatives des résistances mécaniques. Par contre, modifier les températures du fourreau aura un impact sur les propriétés mécaniques. La contre-pression ou le maintien pourront être adaptés pour rester dans des conditions d'injection convenables et conserver un bel aspect des pièces. Jouer sur la durée de refroidissement permet de favoriser légèrement la cristallinité du PLA, mais une augmentation de la température du moule se fait au détriment de la résistance à la contrainte et d'une bonne mise en forme des pièces (retassures).

II.IV. Conclusion sur les mélanges simples PLA/fibre

Dans cette partie, plusieurs études ont été menées pour déterminer l'influence de l'ajout de charges fibreuses végétales selon leur nature, leur forme et leur taux d'incorporation sur les propriétés du PLA. L'ajout de fibres courtes, de charges ligno-cellulosiques ou de charges complexes augmentent la rigidité du matériau et préviennent sa déformation en étuve à 80 °C avec des taux croissant de charges. Cependant, les performances sont différentes d'une matière à l'autre :

- Les propriétés mécaniques sont majoritairement influencées par la forme des fibres, par rapport à leur composition chimique. En particulier, comme le montre les différents modèles établis sur les composites (§ I.II.1.a), les fibres avec le facteur de forme le plus élevé (5-10) rigidifient plus fortement le biocomposite, par rapport aux charges particulaires de faible facteur de forme (1,5-2). Contrairement à ces modèles, il n'a pas été possible, dans le cas des fibres courtes de miscanthus et de bambous, de relier directement les différences de module aux différences de facteur de forme dans le matériau, répartis sur une distribution très large. Cependant, elles ont pu être corrélées aux différences de longueurs finales des fibres. Si la perte en longueur est importante au cours du procédé, les fibres initialement les plus longues restent bien les plus longues après procédé

complet, et rigidifient de manière plus importante le matériau. La difficulté à disperser les fibres de pâte à papier a mis en avant qu'une bonne dispersion des fibres dans la matrice est aussi primordiale pour utiliser au maximum le potentiel des fibres.

- Les résistances mécaniques sont aussi fortement dépendantes de la forme des fibres. Les fibres les plus longues limitent la perte de résistance en traction, liée à la faible affinité entre les fibres hydrophiles et la phase polyester plus hydrophobe. En flexion, elles apportent du renfort, si le taux de fibres est élevé, au composite qui résiste mieux à la sollicitation que la matrice.
- L'ajout de fibres n'affecte que légèrement la stabilité thermique du composite sous charge. Par contre, la présence de fibres dispersées dans le PLA renforce considérablement les propriétés viscoélastiques du matériau, à des températures supérieures à la transition vitreuse du PLA, réduisant la mobilité des chaînes polymères dans leur état caoutchoutique. Ces observations sur les propriétés viscoélastiques se sont traduites par une amélioration considérable de la déformation en température (à 80 °C) du matériau, sans charge appliquée. La forme et la composition des fibres jouent des rôles majeurs sur les différences de comportement des composites. Il est nécessaire d'avoir une teneur en fibres élevée. Les charges complexes, ayant une composition chimique plus diversifiées et un bas taux de fibres, limitent que faiblement la déformation en comparaison aux autres matières étudiées. Parmi les matières essentiellement fibreuses, celles ayant un facteur de forme élevé apportent plus de résistance à la température au matériau.

Les fibres de miscanthus se sont révélées les plus efficaces à améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des biocomposites. Leur composition essentiellement ligno-cellulosique ainsi que leur longueur élevée, qui devra être surveillée au cours des approvisionnements, en font de bons renfort.

Différents réglages des conditions d'extrusion et d'injection ont été étudiés pour optimiser les propriétés du mélange PLA/MIS. La plupart des réglages ont eu un impact limité sur les propriétés du biocomposite, permettant principalement de limiter la dépense énergétique au cours du procédé et laissant donc une large amplitude dans le choix des réglages. L'étape de séchage des fibres avant extrusion s'est avérée inutile au regard des variations faibles observées sur les propriétés. Cependant, il faut, dans le cas de l'utilisation de fibres à leur humidité d'équilibre, former un bouchon de matière juste après l'introduction des fibres pour éviter un retour des vapeurs par le conduit d'alimentation des fibres, entravant leur alimentation sur la durée. L'utilisation de fibres compressées en granulés (« pellet »), plus denses, peut être une solution au dosage des fibres humides, à condition de s'assurer que le processus de compression permette de conserver la longueur des fibres. Si l'on peut s'affranchir du séchage des fibres avant extrusion, il est nécessaire de sécher les granulés extrudés de mélanges avant la mise en forme par injection des composites PLA/fibres. Hormis le contrôle des températures d'utilisation et des conditions des pièces, pouvant affecter les propriétés du composites, cette étape d'injection se fait sans difficulté particulière et en cycles continus, permettant d'envisager le passage en production de tels mélanges composites.

III. Modification des mélanges à base de polyester biodégradable chargés de fibres végétales par l'ajout d'additifs

III.I. AJOUT D'AGENTS AMPHIPHILES POUR LA COMPATIBILISATION DU MELANGE PLA/MISCANTHUS 172

III.I.1. CONFIGURATION DE L'EXTRUDEUR BI-VIS POUR L'AJOUT DES ADDITIFS 172
III.I.2. LES ESTERS DE CELLULOSE 173
III.I.2.a. Compoundage et mise en forme en présence d'esters de cellulose 174
III.I.2.b. Propriétés mécaniques et thermiques en présence d'esters de cellulose 176
III.I.2.c. Conclusion sur les esters de cellulose 178
III.I.3. LES ALKYLPOLYPENTOSIDES 178
III.I.3.a. Compoundage et mise en forme en présence d'alkylpolypentosides 179
III.I.3.b. Propriétés mécaniques et thermiques en présence d'alkylpoly-pentosides 181
III.I.3.c. Conclusion sur les APPs 182

III.II. PLASTIFICATION DES MELANGES PLA/MISCANTHUS 182

III.II.1. CONFIGURATION D'AJOUT DES PLASTIFIANTS LIQUIDES 183
III.II.2. SELECTION DES PLASTIFIANTS 184
III.II.2.a. Compoundage et mise en forme des composites plastifiés 185
III.II.2.b. Propriétés mécanique et thermiques des composites plastifiés 187
III.II.2.c. Discussion sur le rôle des plastifiants 191
III.II.2.d. Discussion sur le cas de la triacétine 196
III.II.2.e. Conclusion sur la sélection de plastifiants 200
III.II.3. INFLUENCE DE L'EXTRUSION BI-VIS SUR LES MELANGES COMPOSITES PLASTIFIES AVEC LA TRIACETINE 201
III.II.3.a. Etude du profil de mélange de la triacétine au PLA 201
III.II.3.b. Etude du profil de mélange de la fibre au PLA plastifié 206
III.II.3.c. Influence du couple température et humidité de la fibre 211

III.III. CONCLUSION SUR LES ADDITIFS DES MELANGES PLA/FIBRES 213

L'incorporation de fibres de miscanthus dans la matrice PLA permet d'améliorer significativement la rigidité du matériau, sa stabilité thermique et diminue les phénomènes de retassures lors de la mise en forme. Cependant, bien que les interactions entre les fibres et la matrice ne puissent être considérées comme nulles, elles ne sont pas suffisantes pour améliorer la résistance en traction du composite. L'addition de composés amphiphiles susceptibles de jouer le rôle d'agent de compatibilisation à l'interface matrice/fibre a donc été envisagée. Puis l'effet de l'ajout d'agents plastifiants du PLA sera étudiée dans la perspective d'une amélioration de la ductilité des composites.

III.I. Ajout d'agents amphiphiles pour la compatibilisation du mélange PLA/miscanthus

Le potentiel d'agents de compatibilisation des interfaces PLA/fibre est étudié dans cette partie pour deux familles d'additif biosourcé : celle des esters de cellulose (EC) et des alkylpolypentosides (APP). Les esters de cellulose ont été choisis sur la base de travaux révélant un effet comptabilisant des mélanges PLA/farine de bois (Takatani, 2008). Contrairement aux esters de cellulose qui sont des polysaccharides greffés de chaînes alkyles courtes, C_1 à C_8 (via une fonction ester), les alkylpolypentosides ont été choisis car ils représentent un modèle de sucres libres greffés de chaînes alkyles longues C_{12}-C_{18} (via une liaison glycosidique).

III.I.1. Configuration de l'extrudeur bi-vis pour l'ajout des additifs

La Figure III-1 présente les configurations d'extrusion mises en œuvre pour l'ajout des deux types d'additifs testés. Les additifs solides ont été incorporés avec le PLA afin de permettre leur fonte simultanée. Un des additifs étant fourni sous forme d'émulsion, il a été ajouté via une pompe péristaltique dans le PLA fondu.

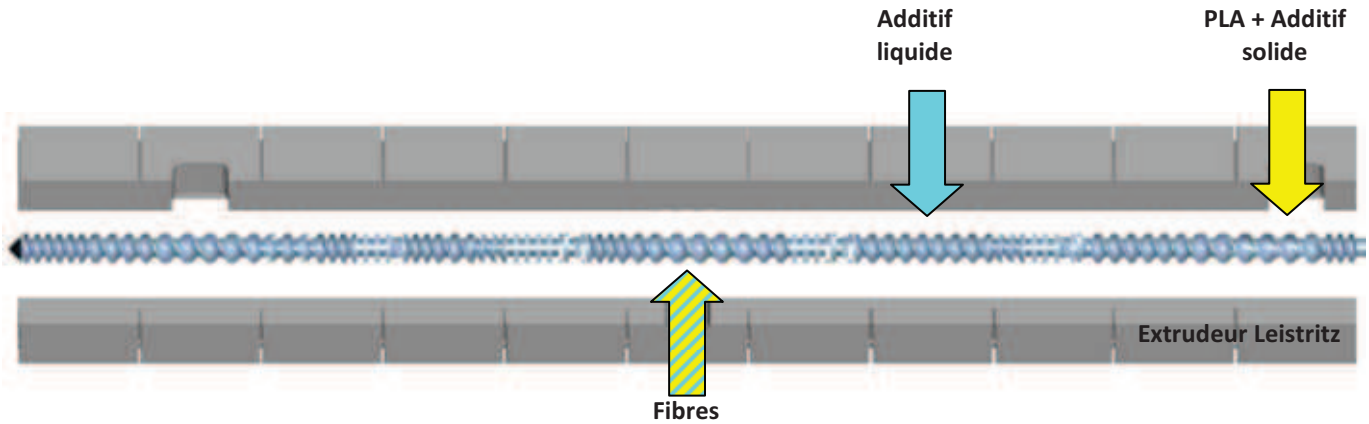


Figure III-1 – Configuration d'extrusion testée pour l'incorporation des additifs

Le doseur utilisé pour l'ajout des additifs solides étant légèrement surdimensionné par rapport au débit de production précédemment utilisé dans le Chapitre II (20 kg/h), il a été nécessaire de produire les compounds à 30 kg/h pour obtenir un débit stable en additif, dans le cas de taux d'incorporation faibles (2,5 % par rapport à la masse totale). La vitesse de rotation des vis a été adaptée de sorte à garder un rapport Q/N identique.

Deux profils de consignes de température sélectionnés ont été utilisés, selon la famille d'additif, en utilisant les températures les moins élevées possibles, tout en permettant de conserver l'additif fondu (Tableau III-1). La température de la filière a été fixée à 175 °C.

Famille d'additif	Modules											Filière
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
EC	-	160	190	190	180	170	160	160	160	160	165	175
APP	-	160	190	190	180	170	160	150	150	150	155	175

Tableau III-1 – Profils de consignes de température du fourreau de l'extrudeur selon la famille d'additif

III.I.2. Les esters de cellulose

Les esters de cellulose sont des dérivés de la cellulose obtenus par greffage sur la cellulose de chaînes carbonées plus ou moins longues via la formation d'une liaison ester avec les groupements hydroxyles de la cellulose (Edgar, 2001). Cette modification chimique de la cellulose en ester permet son écoulement en phase fondue. Les esters de cellulose peuvent être utilisés comme base polymère en plasturgie. Biosourcés, ils peuvent être biodégradables selon la nature du groupement alkyl greffé et le degré de substitution de la cellulose (3,0 au maximum). L'étude de l'utilisation des esters de cellulose comme additifs dans les mélanges PLA/farine de bois (Takatani, 2008) a montré que des esters de cellulose avec des chaînes esters de type C4 (butyrate) et C5 (valérate), ainsi qu'un degré de substitution de 2,8, étaient de bons candidats pour améliorer l'interface fibre-matrice de ces composites.

L'acétate de cellulose est l'ester de cellulose le plus courant. Cependant, son domaine de température de fusion est élevé (230-250 °C), et même si sa fonte a pu être obtenue avec une température de consigne de 220 °C sur tous les modules de l'extrudeur, cette température reste trop élevée pour éviter une dégradation thermique de la fibre et/ou du PLA (Taubner, 2001).

Deux copolymères disponibles commercialement et fournis par Eastman ont été testés dans cette étude : l'acétate-propionate de cellulose (*APC*) et l'acétate-butyrate de cellulose (*ABC*) (Tableau III-2). Pour compléter cette étude, un trioctanoate de cellulose (*TOC*), fourni par la SNPE, avec des groupements esters plus longs en carbone (C_8), a également été testé. Si sa température de fusion est élevée (200-250 °C), il a été possible de le fondre dans les conditions d'extrusion utilisées (Figure III-1 et Tableau III-1), contrairement à l'acétate de cellulose.

Nom du l'ester	Intervalle de point de fusion	Groupements acétyles (% massique)	Groupements hydroxyles (% massique)	Autres groupements (% massique)	Viscosité (poise)
Acétate de cellulose (**AC**)	230 – 250 °C	39,8	3,5		11,4
Acétate-propionate de cellulose (**APC**)	188 -210 °C	0,6	5	42,5 (propionyl)	0,76
Acétate –butyrate de cellulose (**ABC**)	127 -142 °C	2	1,5	53 (butyryl)	0,038
Trioctanoate de cellulose (**TOC**)	200 – 250 °C	-	-	-	-

Tableau III-2 – Données des fournisseurs concernant les esters de cellulose

III.I.2.a. Compoundage et mise en forme en présence d'esters de cellulose

La production des compounds formulés est réalisée par extrusion bi-vis à deux concentrations de 2,5 % et 5 % en poids d'ester dans le composite PLA/MIS au ratio 60/40. Les mélanges ainsi formulés ont donc des ratios massiques PLA/MIS/EC de **58,5/39,0/2,5** et **57/38/5**, respectivement. Aucune difficulté pratique n'a été rencontrée pour l'ajout des esters de cellulose en extrusion bi-vis, introduits sous forme solide en même temps que le PLA au niveau du premier module de la machine. Les évolutions du couple moteur fourni par la machine et de la pression de la matière au niveau de la filière (Figure III-2) montrent que l'ajout d'APC fait augmenter légèrement le couple moteur fourni par l'extrudeur et, par voie de conséquence, l'EMS. Au contraire, le TOC, et l'ABC dans une moindre mesure, diminuent le couple ainsi que la pression de la matière dans la filière.

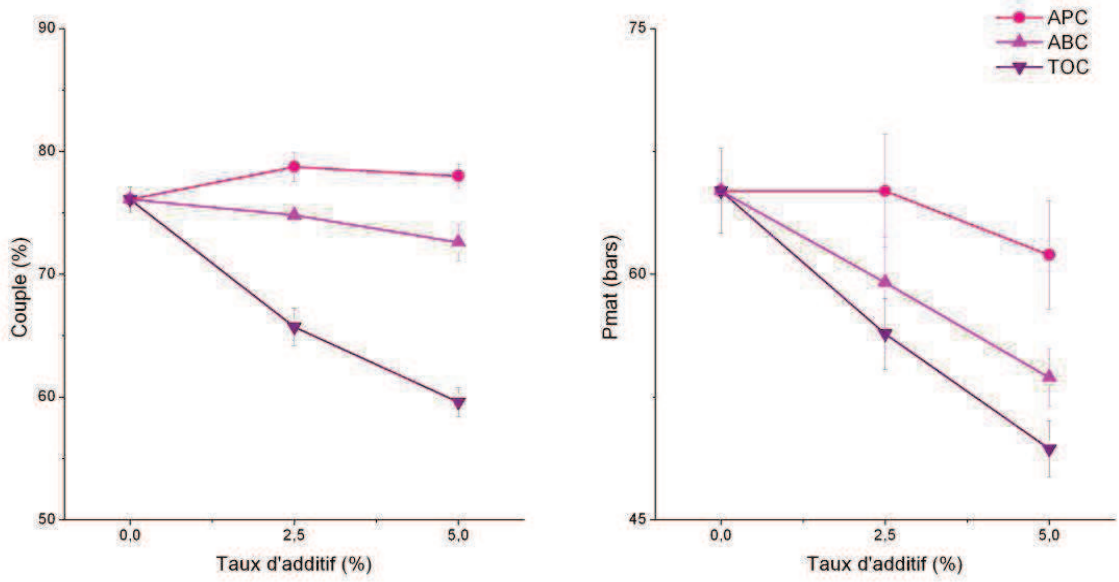


Figure III-2 – Evolution du couple et de la pression matière en filière en fonction du taux et du type d'ester de cellulose incorporé dans un mélange PLA/MIS 60/40 (Extrudeur Leistritz, 30 kg/h, 225 rpm)

Ceci peut s'expliquer par les différences de comportement rhéologique des différents mélanges, par comparaison au compound non additivé (Figure III-3). Les mêmes tendances peuvent être observées sur la viscosité que sur le couple, c'est-à-dire une viscosité plus élevée avec l'APC et plus faible avec l'ABC, d'autant plus que le cisaillement est faible. Avec le TOC, la viscosité reste la plus basse, quelque soit le taux cisaillement imposé au mélange. La présence de TOC, qui possède des plus longues chaînes carbonées, tend donc à fluidifier le mélange et la consommation en énergie mécanique pendant le compoundage, à l'image de ce qu'on pourrait attendre d'un lubrifiant.

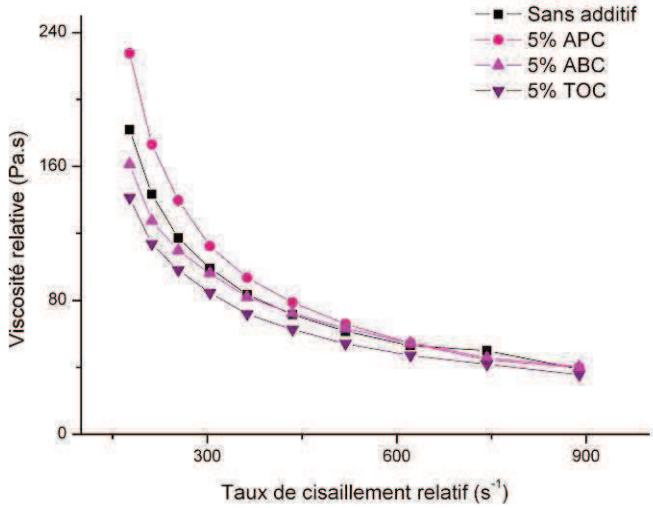


Figure III-3 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40 sans additif ou avec 5 % d'esters de cellulose (Température : 170 °C)

Ces observations sont confirmées par l'évolution des pressions relevées lors de la commutation en injection (Figure III-4). Le TOC diminue bien de manière significative la pression lors de la commutation aux deux taux d'incorporation étudiés. Avec l'ABC, la même évolution est observée pour 5 % d'additif, alors que la pression de commutation tend à augmenter avec l'APC, à ce même taux, conformément à son effet d'augmentation de la viscosité du mélange.

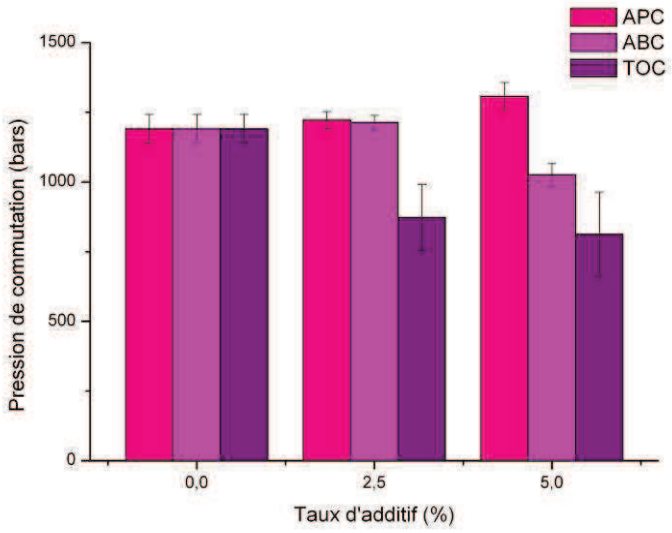


Figure III-4 – Evolution de la pression de commutation lors de l'injection en fonction du taux et du type d'ester de cellulose ajouté dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40

III.I.2.b. Propriétés mécaniques et thermiques en présence d'esters de cellulose

La Figure III-5 présente l'évolution des propriétés mécaniques (contrainte maximale et module d'Young) des composites avec l'ajout d'additif. L'ajout d'esters de cellulose tend à diminuer le module d'Young. Toutefois, cette baisse est peu significative par comparaison aux écart-types de cette réponse.

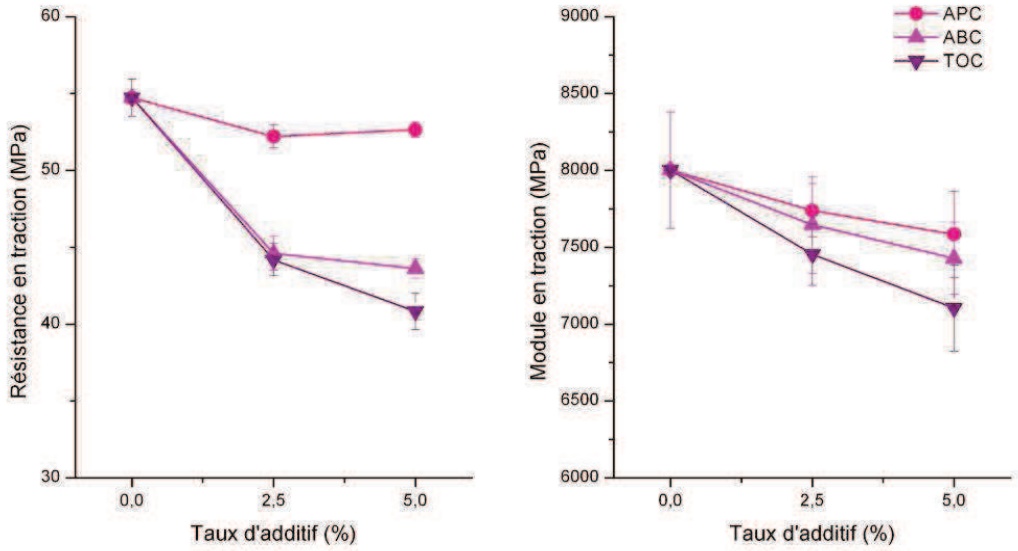


Figure III-5 – Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du taux et du type d'ester de cellulose utilisé comme additif dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40

Dans le cas de l'APC, une diminution de la résistance en traction du composite est observée, mais reste limitée (52,2±0,7 MPa et 52,6±0,5 MPa à 2,5 et 5 % d'incorporation de l'APC) par comparaison avec le PLA chargé à 40 % de fibres de miscanthus sans additif (54,7±1,2 MPa). Elle est du même ordre de grandeur que la diminution observée pour l'ajout d'APC à hauteur de 5 % dans le PLA non chargé (55,4±4,4 MPa pour 59,3±0,8 MPa pour le PLA seul). Par contre, elle est nettement plus importante pour l'ajout d'ABC : -26 % pour 5 % d'ABC dans le mélange PLA /MIS (43,6±0,6 MPa) par rapport au mélange PLA/MIS en l'absence d'additif. Pour comparaison, la résistance en traction diminue de -2 % pour le même taux d'incorporation d'ABC dans le PLA non chargé (58,0±2,0 MPa) par rapport au PLA non chargé et non additivé. Ces deux additifs n'améliorent donc pas l'interface PLA/fibre de miscanthus, voire même dans le cas de l'ABC, diminuent l'adhésion matrice/fibre, ce qui est défavorable au transfert des contraintes à la fibre et limite la résistance en traction du composite.

Il en est de même dans le cas du TOC, puisque la contrainte maximale en traction chute de -25 % pour 5 % d'incorporation dans le mélange PLA/MIS (40,8±1,2 MPa). Mais cet effet négatif pourrait aussi être lié à un effet plastifiant du PLA et pas uniquement à une mauvaise compatibilisation à l'interface matrice/fibre. En effet, l'ajout de 5 % de TOC dans le PLA non chargé provoque une nette diminution de sa résistance en traction (de 59,3±0,8 MPa à 53,6±0,6 MPa), ainsi qu'une

diminution du module (de 3605±86 MPa à 3288±128 MPa) et une légère augmentation de son allongement à la rupture (de 8,6±0,8 % à 9,7±1,3 %). Corrélée à la baisse de viscosité observée dans le cas des mélanges fondus chargés (Figure III-3), il peut être supposé que le TOC agisse en partie comme un plastifiant du PLA. L'étude des esters de cellulose dans les mélanges PLA/farine de bois (Takatani, 2008) a montré que plus la longueur de la chaîne carbonée du groupement ester est grande (chaînes en C_{11}), plus l'additif présente un caractère plastifiant du PLA. Dans notre cas, le TOC ne présente pas de chaînes carbonées latérales aussi longues (C_8 au lieu de C_{11}) mais cet effet plastifiant semble déjà apparaître.

L'étude en AED des différents matériaux (Tableau III-3) montre que les transitions de phase (T_g, T_{cc} et T_f) sont déplacées vers de plus hautes températures en présence d'esters de cellulose. Cela peut être dû à la formation de zones cristallines contenant des cristallites de types différents et à une plus grande difficulté à former ces zones. En effet, le taux de cristallinité initialement obtenu dans le compound PLA/MIS 60/40 après refroidissement diminue en présence des esters de cellulose, tout particulièrement dans le cas d'un taux d'incorporation égal à 5 %. Cependant, le taux de cristallinité total, atteint à l'issue du phénomène de cristallisation froide, c'est-à-dire autour de 100 °C, est plus important dans la plupart des cas.

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
PLA seul	55,1	97,1	166,2	11,4	41,0	57,7 (3,1)
PLA/MIS 60/40 (sans additif)	58,5	99,7	167,2	13,8	44,9	4,3 (0,5)
2,5 % APC	60,1	105,0	170,0	11,3	48,2	4,0 (1,1)
5 % APC	59,3	107,3	168,1	8,6	45,4	4,3 (1,3)
2,5 % ABC	57,8	97,7	166,8	11,7	45,4	7,2 (1,6)
5 % ABC	59,5	108.0	169,7	6,4	45,8	7,9 (1,7)
2,5 % TOC	59,6	109,9	169,1	11,7	46,5	5,7 (0.9)
5 % TOC	59,3	110,7	169,2	6,4	43,5	7,7 (1,0)

Tableau III-3– Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve pendant 1h à 80 °C des composites PLA/MIS additivés d'EC

D'un point de vue de la stabilité thermique en étuve (Tableau III-3), l'ajout d'APC n'a aucune influence sur les propriétés du composite. Au contraire, ceux d'ABC et de TOC ont un effet négatif sur la déformation en étuve qui augmente légèrement en leur présence. Ceci peut-être attribué à la plus faible présence de zones cristallines dans les matériaux correspondants (diminution observée en AED de la cristallinité initiale de ces matériaux).

III.I.2.c. Conclusion sur les esters de cellulose

Les esters de cellulose, initialement choisis pour une action compatibilisante entre la matrice et les fibres, se sont donc avérés inefficaces pour une utilisation en tant qu'agents de couplage. En effet, de moins bonnes propriétés mécaniques et thermiques ont été obtenues avec l'ABC et le TOC. L'APC, quant à lui, a une action plutôt neutre sur le composite. Des adaptations du profil de mélange ont été testées pour cet additif mais l'absence d'effet sur les propriétés du composite PLA/MIS a tout de même été confirmée à l'issue de ces essais complémentaires. L'ajout de TOC a les mêmes conséquences sur les propriétés et la viscosité du PLA qu'un plastifiant. L'étude qui avait motivé les essais d'incorporation d'esters de cellulose dans les mélanges PLA/MIS 60/40 avait mis en évidence, en plus de la longueur des chaînes greffées, une influence du degré de substitution de la cellulose et l'existence d'un optimum pour la compatibilisation du mélange (Takatani, 2008). Ce paramètre n'a pu être étudié dans notre cas car les esters utilisés sont des grades commerciaux. Il se peut donc que le degré de substitution de ces grades ne soit pas adéquat pour compatibiliser le mélange PLA/MIS 60/40. Une autre différence importante entre les deux études est le mode de compoundage. L'utilisation d'un mélangeur interne dans le cas de l'étude publiée sous-entend un temps de séjour et de mise en contact des composants du mélange plus long qu'en extrudeur bi-vis, et qui pourrait avoir favorisé l'action de l'ester de cellulose à l'interface.

III.I.3. Les alkylpolypentosides

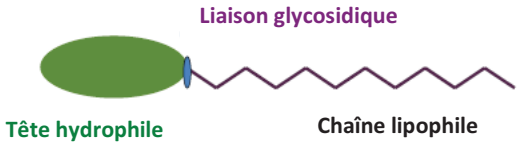


Figure III-6 – Représentation schématique d'un APP

Les APPs sont des composés 100 % biosourcés obtenus à partir du greffage sur des sucres libres de chaînes alkyles d'acides gras (Figure III-6). Ils sont commercialisés par la société Wheatoleo. Ces composés possèdent des propriétés tensio-actives avec d'une part une partie hydrophile pouvant être affine des fibres, et d'autre part une partie lipophile apolaire constituée de chaînes carbonées allant de C_5 à C_{18}. Deux composés ont été testés dans notre cas (Tableau III-4).

Nom du l'APP	Longueur de la chaîne carbonée	Forme de l'additif	pH	Balance hydrophile/ lipophile
Radia® Easysurf 6552 (APP1)	Mélange C_5 et C_{10} - C_{12}	Emulsion à 60 % en poids dans l'eau	4-8	11,5-12
Radia® Easysurf 6569 (APP2)	C_{16}-C_{18}	Solide (T_f = 65 °C)	4,5-6	8

Tableau III-4 – Données du fournisseur des APPs testés

III.I.3.a. Compoundage et mise en forme en présence d'alkylpolypentosides

L'APP1, qui se présente sous la forme d'une émulsion, a été ajouté dans l'extrudeur bi-vis par une pompe péristaltique après la fonte du PLA et avant l'ajout des fibres (Figure III-1). La présence d'eau dans l'émulsion, à hauteur de 40 % en masse, a provoqué un dégagement de vapeurs entravant l'ajout des fibres. La présence d'une ouverture pour le dégazage de ces vapeurs d'eau a été nécessaire au niveau de l'incorporation de celles-ci. Une telle ouverture est toutefois à déconseiller lorsque les dégagements gazeux sont trop importants car ils entrainent une partie des fibres incorporées par le gaveur latéral vers l'extérieur de la machine. Afin de limiter la quantité d'eau ajoutée, qui peut aussi réduire la longueur des chaînes de PLA par hydrolyse, les quantités d'additifs fixées à 2,5 % et 5,0 % en poids (comme précédemment pour les esters de cellulose) représentent ici les quantités d'émulsion et non les quantités réelles en composé actif.

Comme précédemment pour les esters de cellulose, l'APP2 a été ajouté avec les granulés de PLA. Cela a causé un problème technologique dû la température de fusion très basse de l'APP (seulement 65 °C). Celui-ci a eu tendance à fondre dès le premier module de l'extrudeur. Bien que non chauffé, ce module subit tout de même une hausse de température en raison des transferts thermiques avec le module voisin, chauffé lui à 160 °C. En fondant à ce niveau, l'additif tapisse rapidement les parois de l'ouverture. Lorsqu'il est ajouté à une concentration de 5 %, il a alors tendance à coller les granulés de PLA entre eux. Ceci finit par bloquer l'introduction du PLA. Ainsi, si le composite chargé à 5 % d'APP2 a pu être produit, la référence sans fibres (PLA + APP2 uniquement) n'a pu l'être.

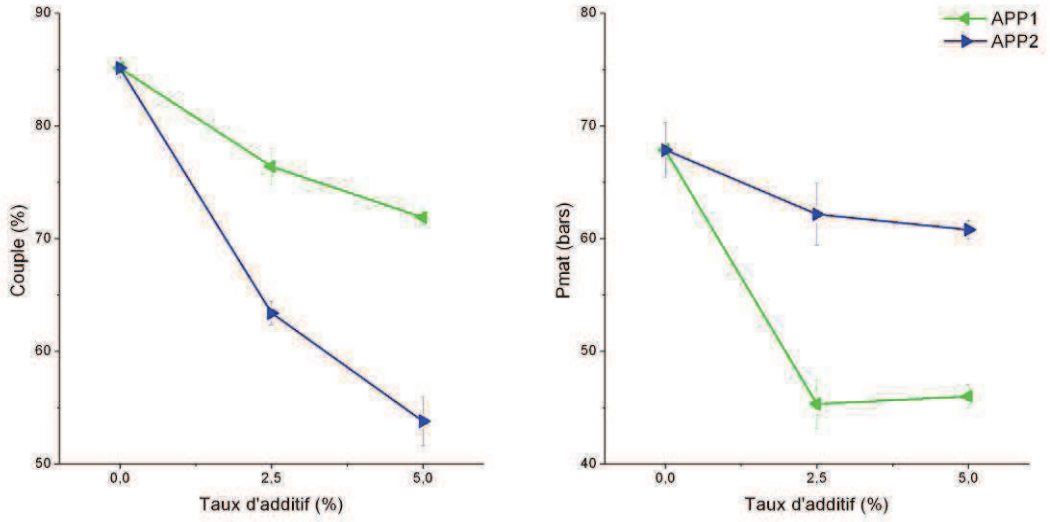


Figure III-7 –Evolution du couple et de la pression matière en filière en fonction du taux et du type d'alkylpolypentoside incorporé dans un mélange PLA/MIS 60/40 (Extrudeur Leistritz, 30 kg/h, 225 rpm)

Lors de l'extrusion, l'ajout d'APP2 solide a fortement diminué le couple (Figure III-7). Ajouté avec les granulés de PLA, l'APP2 fond très rapidement, bien avant la zone de fonte du PLA qui est

une zone de restriction exigeante en couple. La présence d'APP fondu facilite donc très vraisemblablement le passage de cette zone restrictive. L'effet de l'APP1 sur le couple est moins important puisqu'il est ajouté dans le PLA fondu. Cependant, l'ajout de liquide a quand même également diminué les valeurs de couple. De la même manière, la pression matière en filière diminue en présence d'APP, mais cette diminution est beaucoup plus importante pour l'APP1 que pour l'APP2. Ces observations sont bien corrélées à la baisse de la viscosité du mélange par l'ajout d'APPs, plus importante avec l'APP1 qu'avec l'APP2, surtout pour un taux d'additif de 5 % (Figure III-8).

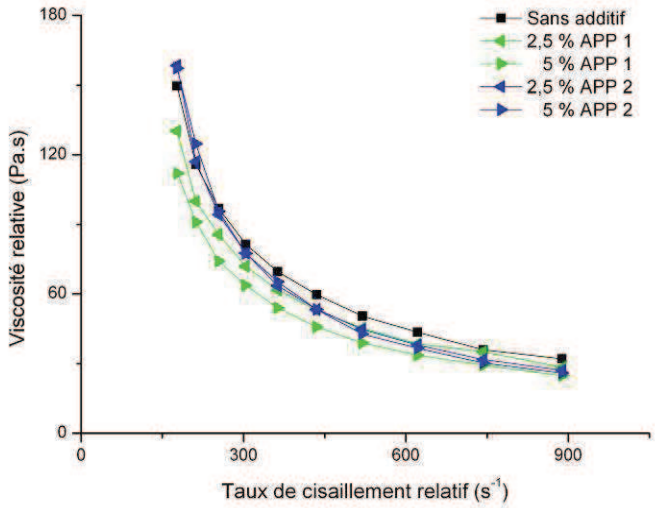


Figure III-8 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40 avec 2,5 % ou 5 % d'alkylpolypentoside (Température : 170 °C)

De même, la pression de commutation atteinte lors de l'injection est elle aussi diminuée (Figure III-9), ce qui est cohérent avec les baisses du couple et de la pression matière en filière lors de l'extrusion, ainsi que celle de la viscosité relative mesurée au MiniLab.

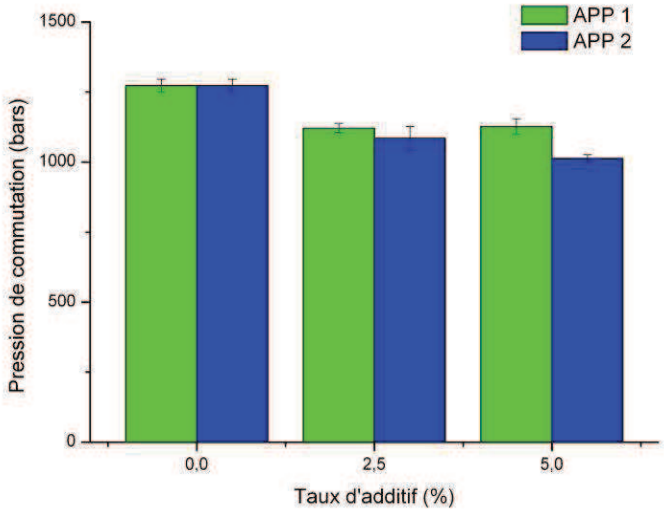


Figure III-9 – Evolution de la pression de commutation lors de l'injection en fonction du taux et du type d'alkylpolypentoside ajouté dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40

III.I.3.b. Propriétés mécaniques et thermiques en présence d'alkylpoly-pentosides

Du fait de leur caractère amphiphile et de leurs propriétés tensio-actives attendues, l'ajout des APPs avait pour objectif d'améliorer la dispersion des fibres mais aussi, idéalement, l'interface avec la matrice. L'étude des propriétés mécaniques des composites révèle le contraire (Figure III-10). En effet, une forte diminution de la résistance en traction est observée (-23 % en moyenne pour un taux d'additif de 2,5 %, et -29 % en moyenne pour un taux de 5 %), ce qui pourrait traduire une interface fibre/matrice moins résistante. Parallèlement, aucun effet n'est observé sur le module d'Young des composites dont la valeur moyenne reste comprise entre 7600 et 7780 MPa. L'analyse en CES de la distribution de masse des chaînes de PLA n'a pas révélé d'hydrolyse des chaînes polymères avec l'APP2 (M_w= 80,0 kDa et I_P = 1,60 pour le PLA brut et M_w= 80,3 kDa et I_P = 1,56 pour le PLA du composite contenant 5 % d'APP2). Par contre, une légère hydrolyse du PLA a été observée avec l'APP1, ajouté en émulsion dans l'eau (M_w= 76,4 kDa et I_P = 1,63 avec 5 % d'APP2) ; mais cette baisse est du même ordre de grandeur que celle observée pour certains composites PLA/MIS (§ II.II.2.b). L'ajout de 5 % d'APP1 dans le PLA non chargé entraine une baisse de la résistance en traction du PLA non chargé de 12 %, sans baisse significative du module d'Young ni modification de l'allongement à la rupture. Cette baisse est cependant plus faible que celle observée en présence de fibres, proche de 25 %. La perte de la résistance en traction du composite semble donc bien liée à une détérioration de l'interface matrice/fibre.

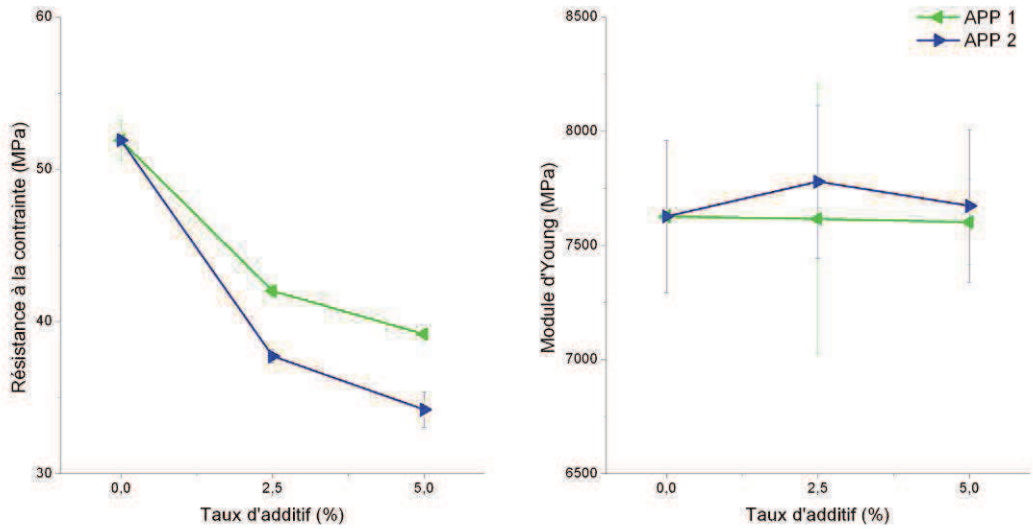


Figure III-10 – Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du taux et du type d'alkylpolypentoside utilisé comme additif dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40

L'ajout des APPs a deux effets négatifs sur les propriétés thermiques du matériau (Tableau III-5). Premièrement, ils diminuent sa T_g. Or, il a été vu précédemment que l'augmentation de la valeur de la T_g du PLA par l'ajout de fibres de miscanthus résultait d'interactions entre les fibres et la matrice, bien que ces interactions fussent insuffisantes pour améliorer la résistance du matériau en

traction (§ II.II.2.b.iii). Une baisse de la T_g peut donc découler de l'affaiblissement de ces interactions. D'autre part, l'ajout d'APP1 fait diminuer le taux de cristallinité initial et entraîne une plus grande déformation du matériau en étuve. L'APP2 a le même effet mais de manière un peu moins prononcée.

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
PLA seul	55,1	97,1	166,2	11,4	41,0	57,7 (3,1)
PLA/MIS (60/40) (sans additif)	57,9	98,3	167,6	20,1	46,4	4,3 (0,7)
2,5 % APP1	55,9	98,5	167,6	14,0	48,5	8,2 (1,1)
5 % APP1	56,8	99,0	168,0	13,1	49,4	7,3 (0,9)
2,5 % APP2	54,8	94,3	166,2	20,6	47,4	5,3 (0,6)
5 % APP2	54,2	94,7	165,3	17,9	45,8	5,4 (0,8)

Tableau III-5 – Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve pendant 1h à 80 °C des composites PLA/MIS additivés d'APPs

III.I.3.c. Conclusion sur les APPs

Les APPs se sont donc avérés être des additifs inadaptés à des mélanges PLA/MIS. Ils se placent à l'interface fibre/matrice et la modifient, ce qui s'explique par leur caractère amphiphile. Cependant, la présence de chaînes grasses, de longueurs variées allant du C_5 au C_{18}, dans le composé semble avoir diminué la qualité de l'interface fibre/matrice, le PLA étant moins lipophile que la longue chaîne grasse de l'additif ajouté. Ces additifs abaissent donc les interactions entre les fibres et la matrice, modifiant ainsi les propriétés liées à ces interactions (viscosité, résistance en traction, température de transition vitreuse et, par voie de conséquence, stabilité thermique en étuve). Au final, les propriétés tant mécaniques que thermiques du mélange PLA/MIS ont été dégradées par l'ajout de ce type d'additif. Ils pourraient cependant présenter un plus grand intérêt dans une matrice de type polyoléfine (PE ou PP), elle aussi totalement lipophile, grâce à leur action à l'interface.

III.II. Plastification des mélanges PLA/miscanthus

L'ajout de fibres dans le PLA permet d'améliorer dans une certaine mesure la stabilité thermique en étuve du matériau composite. Mais, il permet surtout d'augmenter considérablement sa rigidité. Au-delà de ces aspects physico-chimiques, la fibre est aussi peu coûteuse et permet donc de réduire le coût en matières premières. Les aspects négatifs de cet ajout de fibres sont l'énergie mécanique spécifique nécessaire au compoundage des fibres dans le PLA et l'obtention d'un matériau encore plus « fragile » (ou cassant) que ne l'est initialement le PLA. L'ajout d'un plastifiant du PLA dans le composite devrait pouvoir faciliter la production du compound et apporter plus de ductilité au

matériau. Le plastifiant permettant de fluidifier la matrice, l'enrobage de la fibre par celle-ci pourrait alors être favorisé, première étape nécessaire à une bonne adhésion matrice/fibre.

III.II.1. Configuration d'ajout des plastifiants liquides

L'incorporation des plastifiants liquides dans l'extrudeur bi-vis est réalisée par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Le profil de température choisi est le même que pour la famille des APPs (Tableau III-1). Trois zones d'incorporation du plastifiant ont été envisagées (Figure III-11) :

- Dans la configuration n°1 (flèches jaunes), le plastifiant est ajouté avant la fonte du PLA. Le but de cette configuration est de plastifier le PLA dès la zone de fonte.
- Dans la configuration n°2 (flèches turquoise), le plastifiant est ajouté dans le PLA fondu et avant l'ajout des fibres. Une zone de mélange est placée avant l'ajout des fibres pour amorcer la dispersion du plastifiant dans la matrice.
- Dans la configuration n°3 (flèches vertes), le plastifiant est ajouté au mélange composite fondu. Les fibres sont alors incorporées au module 4 au lieu du module 6, comme cela avait été testé précédemment (§ II.III.b.i).

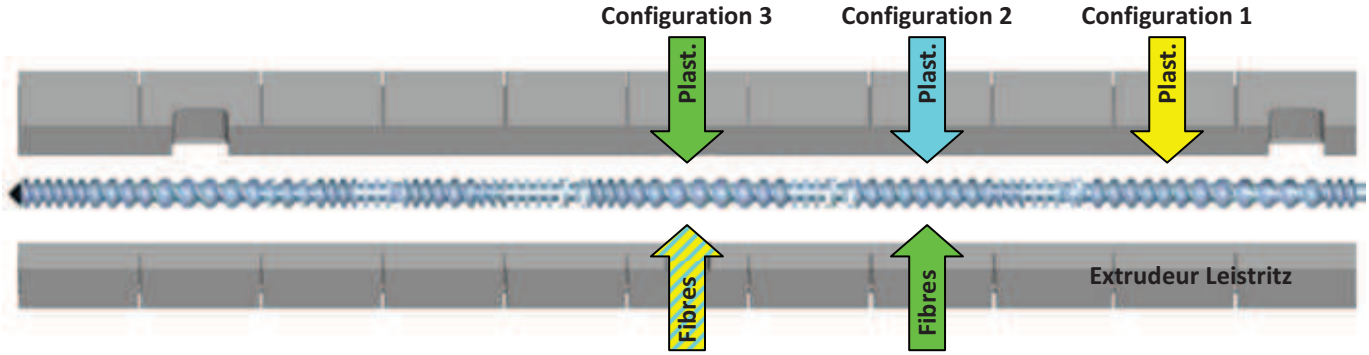


Figure III-11 – Configurations d'extrusion testées pour l'incorporation des plastifiants dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40

En pratique, seule la configuration n° 2 a été réalisable. En effet, dans le cas de la configuration n°1, le convoyage du plastifiant liquide n'a pas été possible en l'absence d'un polymère fondu. Pour un débit de 20 kg/h, lorsque des taux de plastifiants supérieurs à 5 % ont été utilisés, le liquide non convoyé s'accumule dans les premiers modules. Les granulés de PLA flottent alors à la surface du plastifiant, leur convoyage puis, très rapidement, leur introduction devenant impossible.

Dans le cas de la configuration n°3, la pompe utilisée s'est avérée insuffisamment puissante pour forcer l'introduction du plastifiant. En effet, au niveau du module 6, le mélange fondu chargé de 40 % de fibres est plus visqueux, et peut exercer une contre-pression plus importante qu'un simple PLA fondu. De plus, des dégagements gazeux sont présents dans cette zone, la fibre étant ajoutée humide. Ces phénomènes bloquent l'introduction du plastifiant dans le mélange fondu chargé.

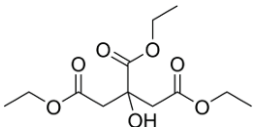
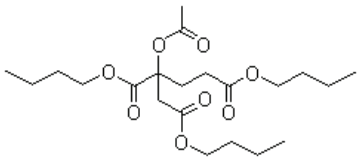
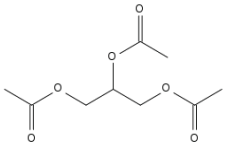
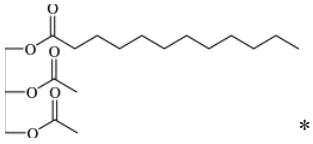
Pour la suite des essais sur les plastifiants, seule la configuration n° 2 a donc été utilisée. L'introduction des plastifiants jusqu'à des taux de 20 %, par rapport au mélange composite PLA/MIS, a été possible avec cette configuration sans aucune difficulté.

III.II.2. Sélection des plastifiants

Quatre plastifiants sont choisis pour cette étude :

- Le triéthyl citrate (TEC), le tributyl o-acetylcitrate (TBaC) et la triacétine (TA), fournis par Sigma-Aldrich, qui sont sélectionnés sur la base de précédentes recherches faisant état de leur propriétés plastifiantes du PLA (Labrecque, 1997 ; Wong, 2003). Ils peuvent être synthétisés à partir de ressources renouvelables, sont biodégradables et sont autorisés pour des usages de contact alimentaire de part leur innocuité.
- Le quatrième plastifiant est un produit commercial fourni par la société Oléon, de la famille des monoglycérides acétylés (MA). Obtenu à partir d'acides gras de l'huile de coco (coprah), c'est un produit biodégradable et également apte au contact alimentaire. Si les deux fonctions alcools du monoglycéride sont effectivement acétylées, il peut être déduit de la masse molaire annoncée par le fournisseur (372 g/mol) que le groupement du monoglycéride est en C_{12} (dérivant de l'acide laurique, majoritaire dans l'huile de coprah), le monolaurate acétylé étant un plastifiant efficace du PLA (Pillin, 2006).

Le Tableau III-6 présente quelques caractéristiques de ces plastifiants.

Nom du plastifiant	N° CAS	T_{eb} à P_{atm} (°C)	Masse molaire (g/mol)	Formule chimique
Triéthyl citrate (**TEC**)	77-93-0	292	276	
Tributyl O-acetyl citrate (**TBaC**)	77-90-7	327	402	
Triacétine (**TA**)	102-76-1	258-260	218	
Monoglycéride acétylé « Radia® 7909 » (**MA**)	-	> 250	372	 *

* *Formule chimique possible, la formule exacte n'étant pas donnée par le fournisseur.*

Tableau III-6 - Caractéristiques des plastifiants choisis

III.II.2.a. Compoundage et mise en forme des composites plastifiés

Les plastifiants sont incorporés dans une formulation PLA/MIS chargée à 40 % de fibres non séchées, à deux taux (5 et 10 %). Les pourcentages massiques de chaque constituant des formulations PLA/MIS/Plastifiant sont donc respectivement **57/38/5** et **54/36/10,** pour les deux taux de plastifiant choisis. Sous l'hypothèse que le plastifiant est uniquement réparti dans la phase PLA, les taux de plastifiant choisis donnent respectivement une matrice PLA plastifiée avec 8,1 % et 15,6 % d'additif, respectivement.

Comme attendu, l'effet fluidifiant du plastifiant sur le PLA est également observé dans les mélanges composites, se traduisant par une forte diminution du couple et de la pression matière à la filière avec l'augmentation du taux d'additif ajouté (Figure III-12). La baisse de couple se traduit également par une baisse de l'EMS fournie lors du compoundage (de 218 à 176 W h/kg). Les différences observées entre les esters de citrate et la triacétine sont faibles. Par contre, le monoglycéride acétylé (MA) abaisse davantage les valeurs de couple. La triacétine donne des pressions matière en filière légèrement plus élevées.

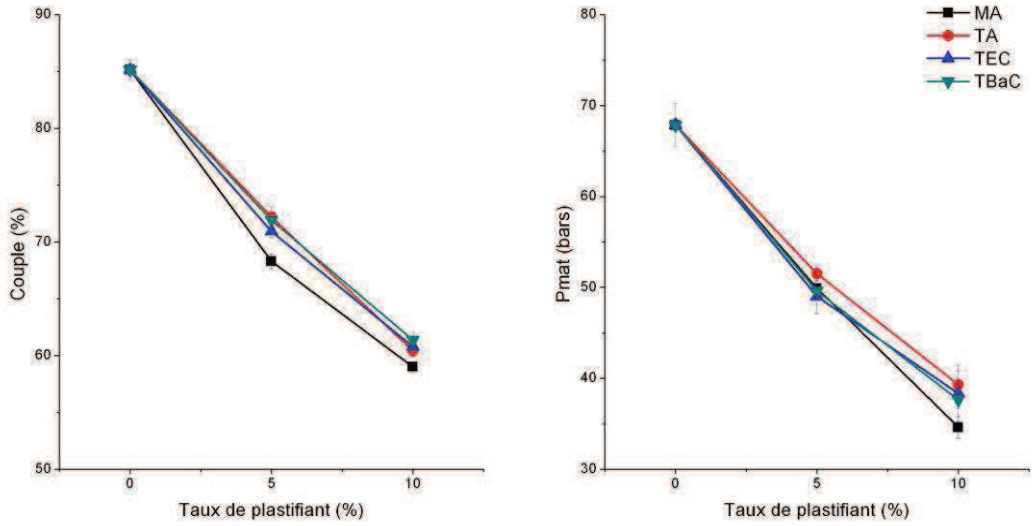


Figure III-12 – Evolution du couple et de la pression matière en filière en fonction du taux et du type de plastifiant incorporé dans un mélange PLA/MIS 60/40 (Extrudeur Leistritz, 30 kg/h, 225 rpm)

L'analyse des viscosités au rhéomètre MiniLab des granulés obtenus après extrusion confirme la baisse des viscosités en présence des plastifiants (Figure III-13). Les molécules du plastifiant viennent s'intercaler entre les chaînes de PLA, facilitant le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres et diminuent ainsi leur enchevêtrement. Malgré la présence des fibres en grande quantité, gênant l'écoulement, la baisse de viscosité, attendue dans le cas d'un polymère fondu, est aussi obtenue pour un mélange composite fondu chargé à 40 % de fibres. La baisse est du même ordre de grandeur pour les esters de citrate (TEC et TBaC) et le monoglycéride acétylé (MA). La baisse de couple, lors de l'extrusion, plus forte en présence de ce dernier pourrait venir d'un effet lubrifiant de la

chaîne grasse du monoglycéride. La triacétine (TA) fait par contre exception. La diminution de viscosité engendrée avec 5 % de ce plastifiant est bien du même ordre de grandeur que les autres. Cependant, entre 5 et 10 % de triacétine ajoutée, la baisse de viscosité est beaucoup moins importante qu'avec les trois autres plastifiants, ces viscosités étant d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles des mélanges plastifiés avec 5 % des autres additifs testés. Ce résultat est plutôt surprenant. En effet, même si la pression matière en filière dans l'extrudeur bi-vis, qui traduit la viscosité du mélange fondu au passage de la filière, est bien légèrement plus élevée pour la triacétine, elle n'en demeure pas moins du même ordre de grandeur qu'avec les autres plastifiants.

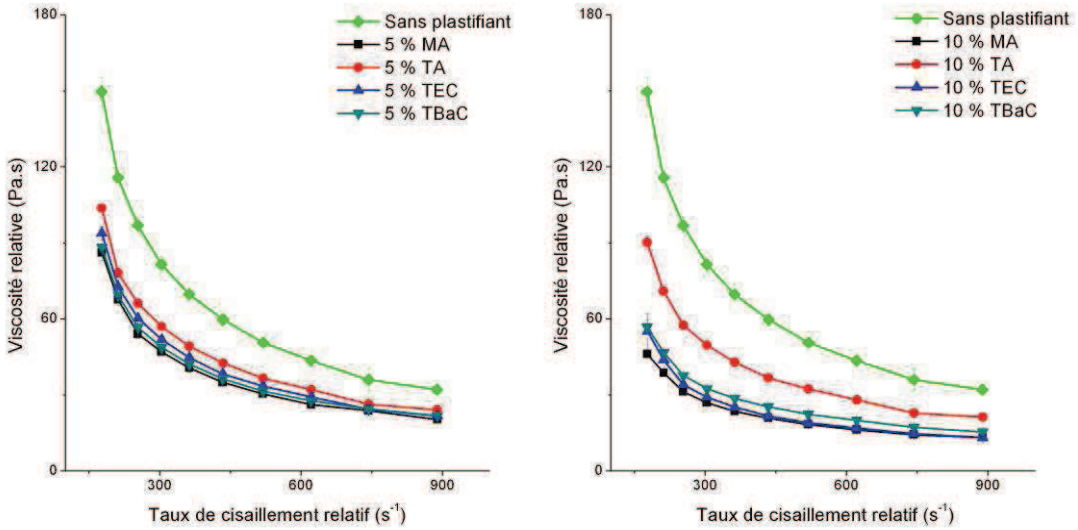


Figure III-13 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40 avec 5 % (gauche) ou 10 % (droite) de plastifiant (Température : 170 °C)

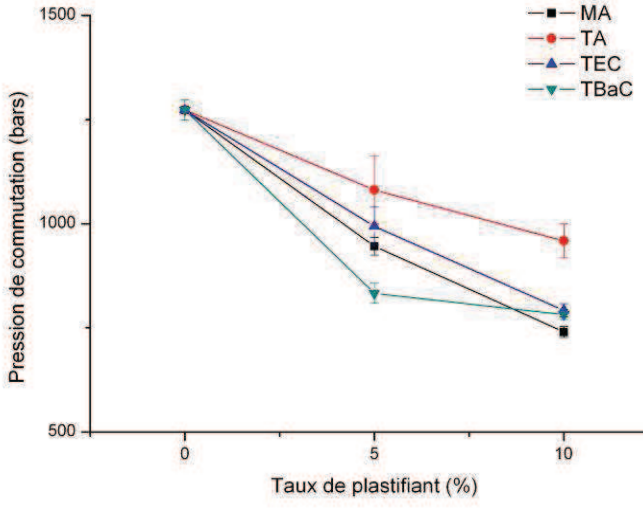


Figure III-14 – Evolution de la pression de commutation lors de l'injection en fonction du taux et du type de plastifiant ajouté dans un mélange PLA/MIS au ratio 60/40

La fluidification du mélange par l'ajout des plastifiants se traduit aussi lors de l'injection par une baisse de la pression à la commutation (Figure III-14). Les tendances observées pour les viscosités mesurées au MiniLab pour les granulés extrudés sont concordantes avec les baisses de pression de

commutation observées à l'injection : les mélanges plastifiés à la triacétine donnent bien les pressions à la commutation les plus élevées et ceux contenant le monoglycéride acétylé, les pressions les plus faibles, lorsque l'additif est ajouté à 10 %.

III.II.2.b. Propriétés mécaniques et thermiques des composites plastifiés

L'ajout de plastifiant se traduit logiquement sur les propriétés en traction par une baisse de la résistance mécanique et du module d'Young (Figure III-15). Par contre, l'allongement à la rupture du composite diminue avec un taux de 5 % de plastifiant, puis augmente dans la plupart des cas à 10 %.

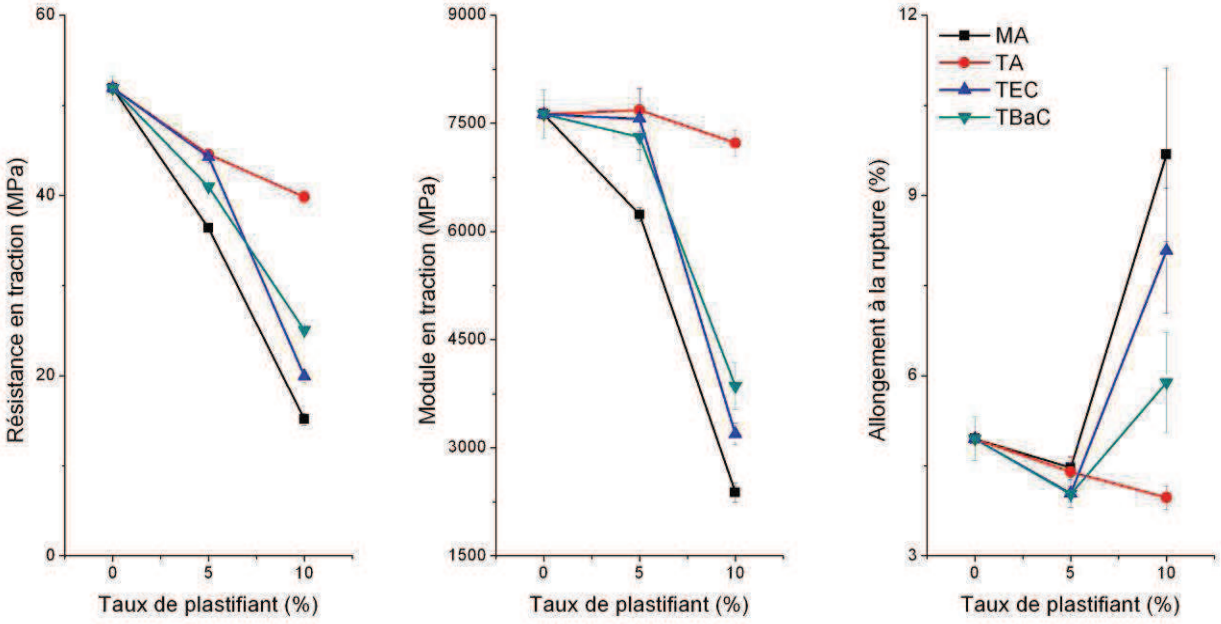


Figure III-15 – Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du taux et du type de plastifiant ajouté au composite PLA/MIS au ratio 60/40

Des différences de comportement des plastifiants peuvent être observées :

- La résistance en traction diminue quasi-linéairement en fonction du taux de plastifiant, sauf pour l'ajout de TEC où la baisse est faible avec 5 % d'additif, puis plus marquée avec 10 %. Le MA, qui contribuait aux plus fortes baisses de la viscosité et donc également des pressions à la commutation, est l'additif qui a le plus fort impact sur la diminution de la résistance mécanique, suivi des esters de citrate (TBaC à 5 % de plastifiant et TEC à 10 %). Pour sa part, la triacétine est l'additif qui abaisse le moins la résistance en traction.

- Pour l'évolution du module, les mêmes conclusions peuvent être effectuées sur les différences de comportement d'un plastifiant par rapport à l'autre. Néanmoins, contrairement à la résistance en traction, la baisse du module n'est pas linéaire avec le taux d'incorporation. La rigidité diminue

peu avec 5 % de plastifiant (tout particulièrement pour les esters de citrate et la triacétine) et chute par contre de manière brutale lorsque le taux est augmenté à 10 %, sauf dans le cas de la triacétine pour laquelle la diminution du module d'Young est très limitée.

- L'allongement à la rupture des composites avait jusqu'à présent été écarté de l'analyse des résultats puisqu'il restait faible (de l'ordre de 5 %) et évoluait très peu selon les paramètres ou additifs étudiés. Il en est autrement dans le cas des plastifiants. Ces additifs ont pour particularité de permettre une augmentation significative de l'allongement à la rupture du PLA. Dans le cas de nos composites ayant un taux élevé de charges, l'ajout de plastifiant influence aussi l'allongement à la rupture. Celui-ci diminue légèrement avec l'ajout de 5 % de plastifiant (de 5,0 à 4,0-4,5 %), quelque soit le plastifiant utilisé. Puis, à 10 % d'incorporation, exception faire de la triacétine, l'allongement à la rupture augmente par rapport au composite non plastifié jusqu'à des valeurs supérieures, dans certains cas (TEC et surtout MA), à celui du PLA non chargé de fibres (8,6±0,8 %). Avec 10 % de triacétine, l'allongement à la rupture diminue encore par rapport à l'incorporation de 5 % de plastifiant. Cette différence de comportement sera discutée par la suite (§ III.II.2.d).

Les propriétés en traction des composites plastifiés se traduisent donc par une perte en contrainte et en module pour les quatre additifs testés, et par une augmentation de l'allongement à la rupture pour trois d'entre eux (MA, TEC & TBaC). L'efficacité des plastifiants peut être classée de la façon suivante : MA > TEC > TBaC >> TA. Bien qu'il s'agisse du plastifiant de plus faible encombrement stérique, la triacétine semble donc avoir un effet de plastification du PLA moindre en présence des fibres de miscanthus.

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
PLA seul	55,1	97,1	166,2	11,4	41,0
PLA/MIS 60/40 (sans additif)	57,9	98,3	167,6	20,1	46,4
5 % MA	n.d. *	75,5	163,4	32,0	47,6
10 % MA	n.d. *	-	160,8	52,9	52,9
5 % TA	43,5	83,7	162,5	23,0	47,4
10 % TA	40,5	80,5	162,2	20,2	41,3
5 % TEC	43,4	79,9	163,1	20,0	46,3
10 % TEC	n.d. *	70,7	158,3	30,2	46,7
5 % TBaC	42,4	80,3	163,5	30,7	47,1
10 % TBaC	n.d. *	72,1	161,2	52,0	53,3

* Non déterminé (< 40 °C)

Tableau III-7 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f) et taux de cristallinité χ en AED en fonction du taux et du type de plastifiant ajouté dans le composite PLA/MIS au ratio 60/40

La présence de plastifiant, augmentant la mobilité des chaînes de PLA dans les zones amorphes, la température de transition vitreuse est diminuée, passant même dans certains cas en dessous du seuil de température détectable par l'analyse AED en l'absence de groupe de refroidissement (Tableau III-7). Les températures de fusion et de cristallisation froide sont aussi diminuées. L'ajout de plastifiant entraîne, dans la plupart des cas, une augmentation de la cristallinité dans le matériau. En effet, en augmentant la mobilité des chaînes polymères, le plastifiant facilite leur réarrangement en cristallites lors du refroidissement, étape difficile et lente dans le cas du PLA seul. Avec 10 % de MA, la transition de cristallisation froide, témoignant de cette difficulté des chaînes de PLA à se réarranger en zones cristallines, a disparu.

L'analyse de la stabilité thermique dans une étuve à 80 °C met en évidence des différences de comportement en fonction du taux et du type de plastifiant utilisé (Figure III-16). L'ajout de 5 % de TEC et de TA n'apporte rien de positif pour la stabilité thermique du composite, alors qu'avec MA et TBaC, le matériau se déforme moins. Avec 10 % de plastifiant, tous les composites plastifiés se déforment moins que le composite non plastifié. Néanmoins, l'amélioration de la stabilité en étuve est différente d'un composite à l'autre. Les composites qui ont les propriétés mécaniques correspondant à une plus forte plastification (résistance et rigidité basses, allongement à la rupture plus élevé), tels les composites plastifiés à l'aide de 10 % de TEC et surtout de MA, sont aussi les plus stables thermiquement.

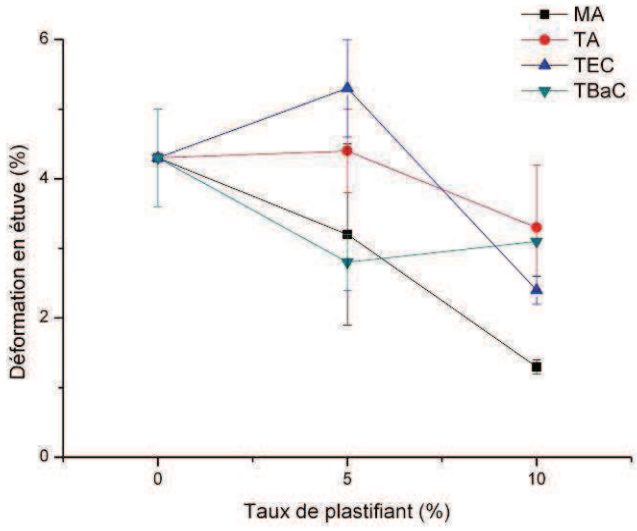


Figure III-16 – Evolution de la déformation thermique en étuve à 80 °C pendant 1h en fonction du taux et du type de plastifiant

Pour compléter ces résultats, l'analyse AMD des composites a été effectuée (Figure III-17). L'ajout de 5 % de plastifiant modifie peu le comportement viscoélastique du matériau.

Cet ajout a deux effets principaux :

- La transition α est décalée vers de plus basses températures, la chute du module de conservation commençant donc à plus faible température (50-55 °C au lieu de 65-70 °C pour le composite PLA/MIS non plastifié).
- La remontée du module de conservation due à la cristallisation froide du PLA commence aussi à une température plus basse (à partir de 60-65 °C au lieu de 90 °C environ sans plastifiant). Ainsi, quand pour le composite non plastifié la chute du module de conservation s'étend sur une plage de température de plus de 30 °C (de 65 à 100 °C), celle des composites plastifiés s'étend sur 20 °C (de 50 à 70 °C).

Ces observations rejoignent les observations faites en AED sur la diminution des températures de transition vitreuse et de cristallisation froide.

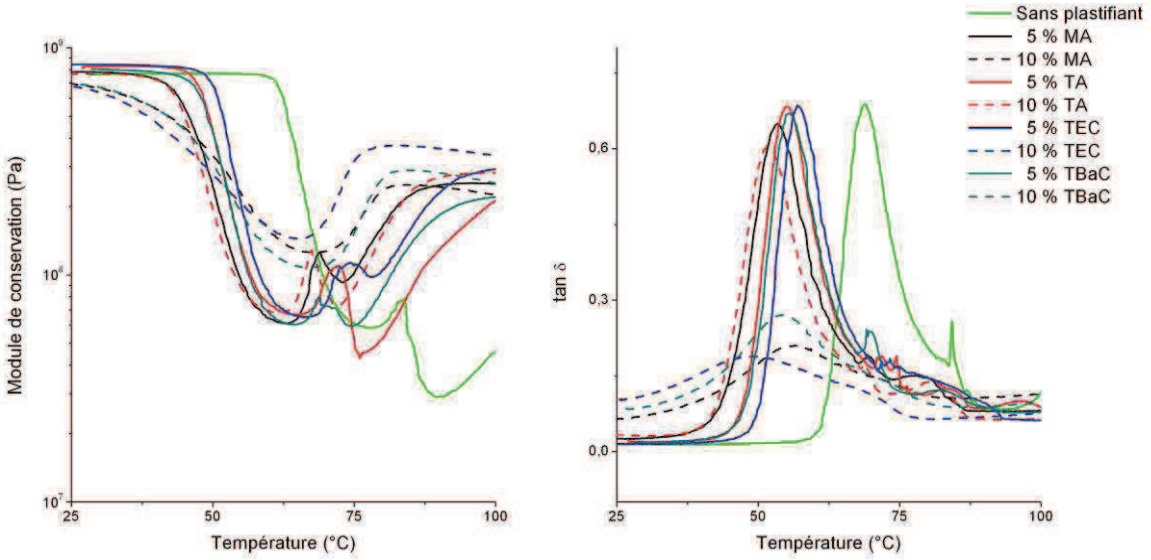


Figure III-17 – Propriétés viscoélastiques des composites PLA/MIS en fonction du taux et du type de plastifiant

Avec 10 % de plastifiant, le comportement viscoélastique est radicalement modifié pour trois des plastifiants (MA, TEC et TBaC). La transition α est beaucoup plus étalée en température. Elle démarre vers 25 °C pour se terminer vers 70 °C, où la cristallisation froide prend le relais. Cela se traduit par une baisse plus progressive du module de conservation. Ainsi, sur un intervalle de températures inférieur à 50 °C, la valeur du module de conservation est plus faible pour les composites plastifiés avec 10 %, que pour ceux plastifiés avec 5 %. Cela rejoint les observations des propriétés mécaniques où la rigidité des matériaux, mesurée lors des tests mécaniques à température ambiante, était bien plus basse avec 10 % qu'avec 5 % de plastifiant. Cependant, la chute du module de conservation avec la température se fait de manière plus « douce », contrairement à la chute brutale des composites non plastifiés ou plastifiés avec 5 % d'additif. En conséquence, pour des températures supérieures à 50 °C, ces composites ont des modules de conservation plus élevés que les autres. Ceci peut expliquer leur plus faible déformation en étuve à une température de 80 °C. Ces matériaux, bien

qu'initialement moins rigides, conservent une meilleure tenue à des températures plus hautes que les matériaux moins plastifiés. L'analyse du pic du facteur de perte, tan δ, résume ces observations. Avec 10 % de MA, TEC et TBaC, le pic est beaucoup plus étalé en température et sa hauteur est plus faible. Les chaînes polymères sont donc moins mobiles. En fait, les plastifiants augmentent la mobilité des chaînes polymères. Cependant, cette mobilité contribuant à l'organisation des chaînes en cristallites, il y a une compétition globale lors de la montée en température entre les chaînes rendues mobiles grâce au plastifiant, celles immobilisées dans les cristallites et la fusion de certaines de ces zones cristallines, peu stables en température. Ceci ralentit les changements de comportement du matériau lors de la montée en température et il en résulte une meilleure stabilité thermique.

La triacétine n'entraîne pas le même effet. La hauteur du pic du facteur de perte est plus basse avec 10 % d'additif qu'avec 5 % et, comme attendu, la transition α est bien déplacée vers de plus basses températures. Cependant, le comportement viscoélastique n'est pas modifié. La transition α se traduit par une chute brutale du module de conservation ainsi qu'un pic net du facteur de perte.

III.II.2.c. Discussion sur le rôle des plastifiants

Afin de mieux cerner le rôle plastifiant des quatre molécules sélectionnées dans les mélanges PLA/fibre de miscanthus, leurs effets sur le PLA non chargé vont être étudiés.

10 % de chacun des composés ont été ajoutés à du PLA en l'absence de fibres. La Figure III-18 présente l'évolution des propriétés mécaniques du PLA suite à l'ajout de 10 % de plastifiant (ratio PLA/plastifiant 90/10) et les compare aux évolutions observées par l'ajout de cette même quantité par rapport au mélange chargé (ratio PLA/MIS/plastifiant 54/36/10). Dans le cas du PLA n'ayant pas été mélangé à des fibres de miscanthus, il peut être observé que tous les plastifiants entraînent une diminution de la rigidité et de la résistance en traction. De plus, seuls le monoglycéride acétylé (MA) et la triacétine (TA) augmentent l'allongement à la rupture à ce taux. Cette augmentation n'est toutefois pas homogène d'une éprouvette à l'autre, et l'allongement à la rupture peut varier entre 10 % et plus de 500 % sur ces mêmes échantillons. Ces écarts peuvent être liés à une répartition inhomogène du plastifiant. L'ajout des esters de citrate s'est traduit au final par une baisse de cet allongement à la rupture de 2 %. Les travaux antérieurs sur la plastification du PLA par les esters de citrate avaient aussi mis en évidence que l'apport sur l'allongement à la rupture est peu visible avec 10 % d'additif, alors qu'il augmentait à plus de 200-300 % avec des taux d'incorporation de 20 % (Labrecque, 1997). L'effet observé sur les propriétés du PLA est en accord avec celui observé pour les composites sauf dans le cas de la triacétine. Pour ce plastifiant, la baisse de la résistance en traction et celle de la rigidité sont bien moins marquées dans les compounds PLA/MIS 60/40, et aucun gain en allongement à la rupture n'est obtenu.

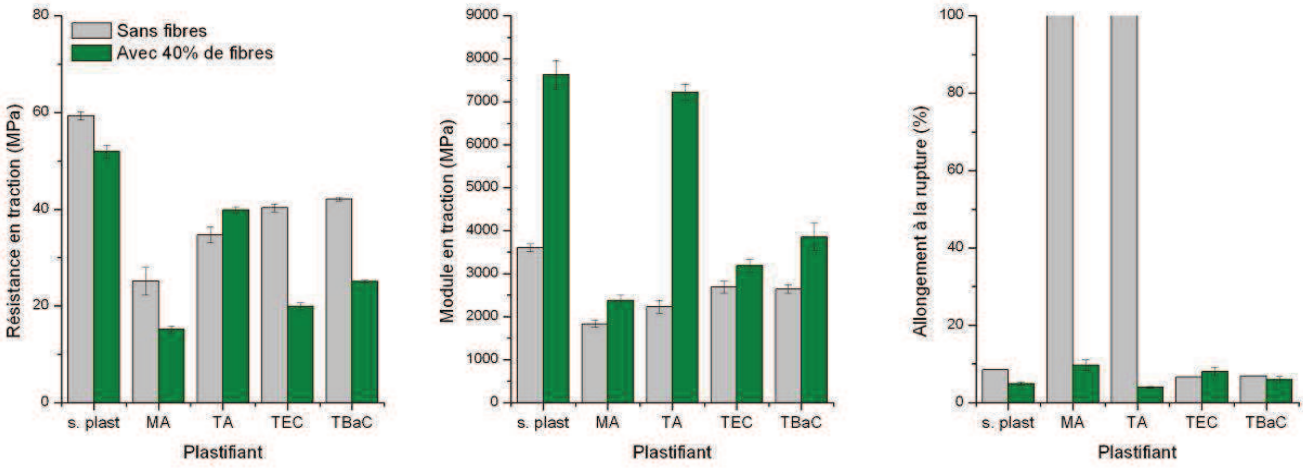


Figure III-18 – Comparaison des propriétés mécaniques en traction du PLA et du mélange PLA/MIS 60/40 compoundés avec 10 % de plastifiant par rapport au total

Comme pour les composites PLA/MIS, l'analyse (AED) des propriétés thermiques du PLA plastifié a mis en évidence une baisse des températures de transition (transition vitreuse, cristallisation froide et fusion).

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
PLA seul	55,1	97,1	166,2	11,4	41,0
10 % MA	n.d. *	72,9	163,3	33,6	48,0
10 % TA	n.d. *	76,7	159,0	21,2	43,7
10 % TEC	n.d. *	76,0	161,0	20,2	44,3
10 % TBaC	n.d. *	81,8	162,3	24,5	46,0

* Non déterminé (< 40 °C)

Tableau III-8 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f) et taux de cristallinité χ en AED en fonction du type de plastifiant ajouté à 10 % dans le PLA seul

Le monoglycéride acétylé (MA) est le plastifiant favorisant le plus la cristallinité du PLA : la température de cristallisation froide diminue à 73 °C et le taux de cristallinité au début de la seconde montée en température est de 33 %. Cela est visible au niveau des éprouvettes, où la zone centrale s'opacifie (Photo III-1). La cristallisation n'est pas homogène dans l'éprouvette injectée puisque l'extérieur, qui refroidit plus vite, est transparent alors que le cœur de l'éprouvette, refroidissant plus lentement, est opaque. Un prélèvement fait dans ces deux zones distinctes de l'éprouvette a été analysé en AED. Il a pu ainsi être déterminé sur la première montée en température que le taux de cristallinité initial dans la zone transparente est de 24 %, et celui dans la zone opaque est de 42 %. Cette hétérogénéité des phases cristallines et amorphes du PLA, dans le cas du MA, peut être à l'origine des écarts d'allongement à la rupture constaté en traction (Figure III-18). Pour les trois autres plastifiants, ce phénomène n'est pas observé, les éprouvettes sont translucides mais le taux de cristallinité au début de l'analyse et au second passage dans les éprouvettes est d'environ 20 %.



Photo III-1- Eprouvette de PLA plastifié avec 10 % de MA

En terme de propriétés viscoélastiques (Figure III-19), ces différences observées en AED se traduisent par deux comportements différents entre le monoglycéride acétylé (MA) et les autres plastifiants (TA, TEC et TBaC). L'ajout de 10 % de triacétine ou d'esters de citrates décale simplement la transition α vers de plus basses températures, sans affecter la chute du module de conservation ni le pic du module de perte.

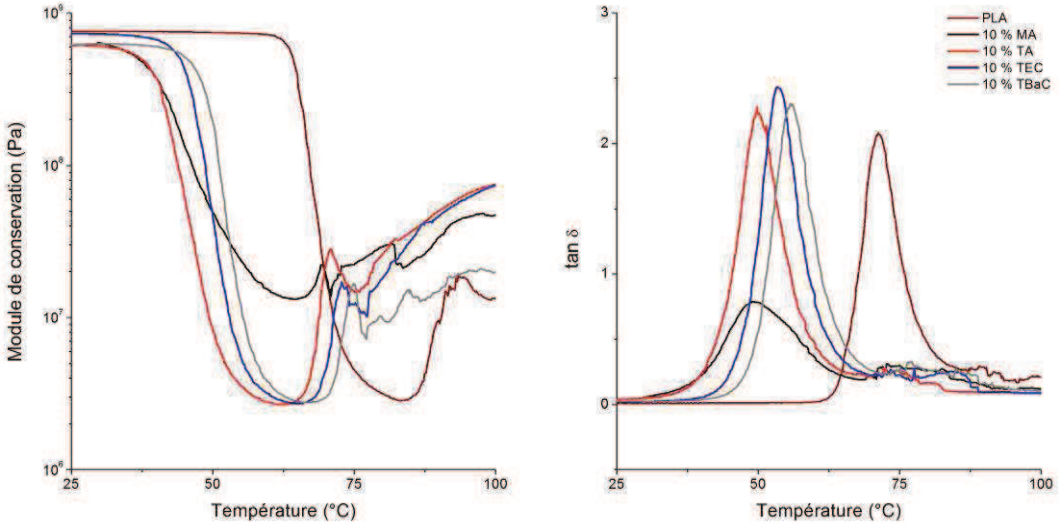


Figure III-19 - Propriétés viscoélastiques du PLA et du PLA plastifié avec 10 % de plastifiant

Dans le même temps, la hauteur du pic du facteur d'amortissement tan δ est légèrement augmentée. Ceci montre que l'ajout de ces plastifiants augmente la mobilité des chaînes polymères. L'ajout du monoglycéride acétylé ayant fait plus fortement cristalliser le PLA, il augmente son module de conservation après la transition α. Les cristallites permettent au matériau de conserver une certaine résistance à la sollicitation. Les chaînes polymères organisées en cristallites sont moins mobiles, ce qui se traduit par une baisse importante de la hauteur du pic de tan δ.

Ces analyses permettent de classer l'efficacité des plastifiants dans le PLA non chargé dans l'ordre suivant : MA > TA > TEC ≈ TBaC, comparable à celui observé dans le cas des mélanges PLA/MIS, exception faite de la triacétine qui exhibe ici un rôle plastifiant plus attendu.

Pour la triacétine et le triéthyle citrate, des taux plus élevés de plastifiants ont été testés. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de plastifiant met alors en évidence une diminution quasi-linéaire de la résistance en traction (Figure III-20). Le module diminue linéairement sur une première gamme de taux (jusqu'à 9 %) puis diminue plus fortement à des taux plus élevés.

L'allongement à la rupture évolue peu sur les faibles taux, inférieurs à 10 %. Puis, il augmente soudainement, autour d'un taux de 10 % pour la triacétine, et entre 10 et 18 % pour le triéthyle citrate.

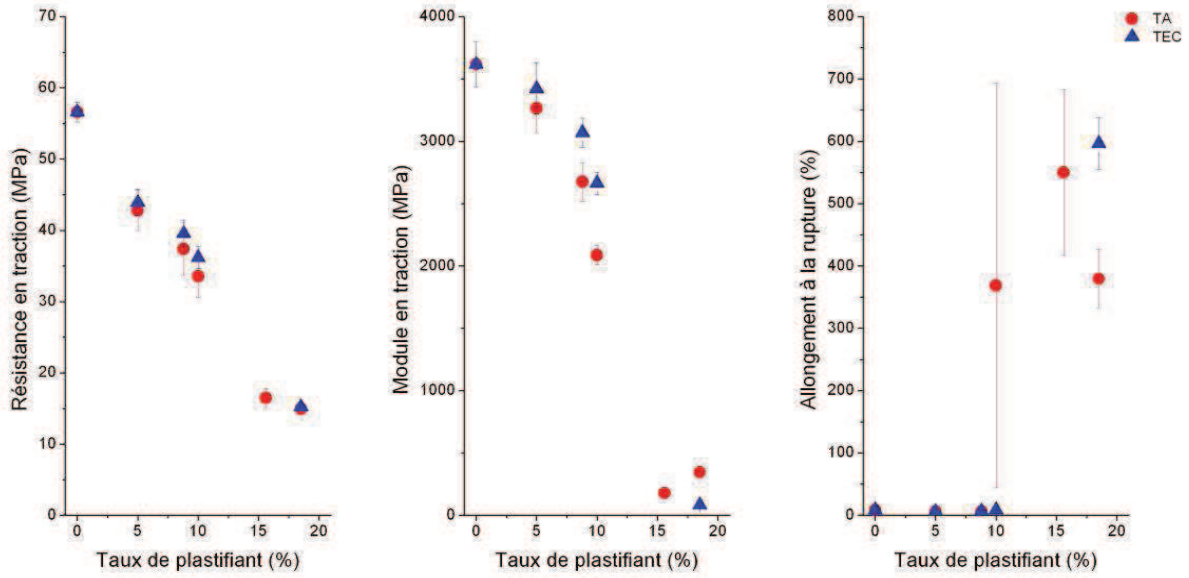


Figure III-20 - Evolution des propriétés mécaniques en traction du PLA plastifié avec TA ou TEC en fonction du taux de plastifiant

Ces deux additifs ne donnent pas la même courbe contrainte/déformation du PLA plastifié à 18 %. L'ajout de triacétine, confère au PLA un comportement mécanique plastique avec un seuil d'écoulement, tandis que le triéthyle citrate donne un comportement mécanique plastique avec un seuil de plasticité (Figure III-21). Ce changement de comportement est observé en traction sur du polycarbonate et dépend, dans ce cas, de la température à laquelle est réalisée l'essai (Kausch, 2001). Ainsi, si l'essai est réalisé en dessous ou à des températures proches de la Tg, le comportement observé est celui avec TA. Pour des températures supérieures à la T_g, la déformation suit le comportement observé avec du TEC, la transition vitreuse, dans ce cas, doit être en dessous de la température ambiante. Ces éprouvettes plastiques sont très difficiles à caractériser en traction. En effet, la déformation se transmet à l'ensemble de l'éprouvette et un resserrage continuel des mors est nécessaire au cours du test. Ne disposant pas de mors auto-serrants, il a été difficile d'éviter de nombreux glissements hors des mors. Les résultats présentés sur la Figure III-20 sont ceux pour lesquels la rupture a été atteinte.

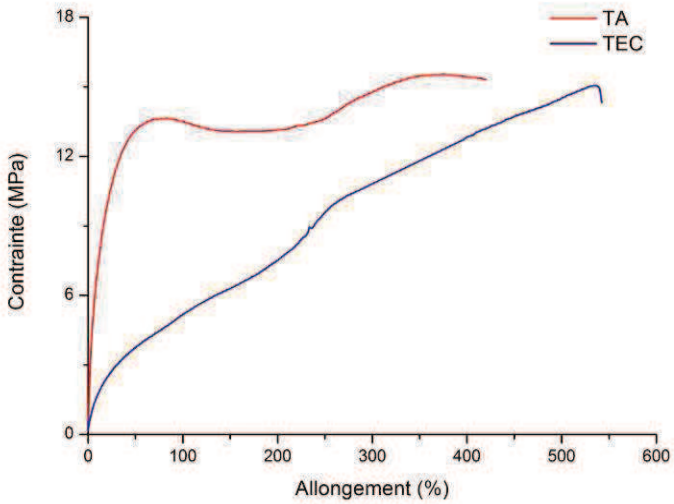


Figure III-21 – Différences de déformation plastique du PLA plastifié avec 18 % de TA ou 18 % de TEC

Pour les propriétés viscoélastiques, les observations faites sur la Figure III-22 rejoignent celles effectuées précédemment. Pour les plus petits taux de plastifiants, l'ajout de plastifiant décale la transition α vers de plus basses températures et augmente la mobilité des chaînes de polymères (pic de tan δ plus haut). Avec 18 % de plastifiant, le module de conservation augmente et la mobilité des chaînes est réduite, ce qui est corrélé à une cristallinité accrue, déterminée sur les premières et secondes montée en température en AED (38 % pour TA et 32 % pour TEC sur la première montée), ainsi qu'à une déformation du matériau en étuve largement diminuée (2 % de déformation pour TA et 8 % de déformation pour TEC) (Tableau III-9).

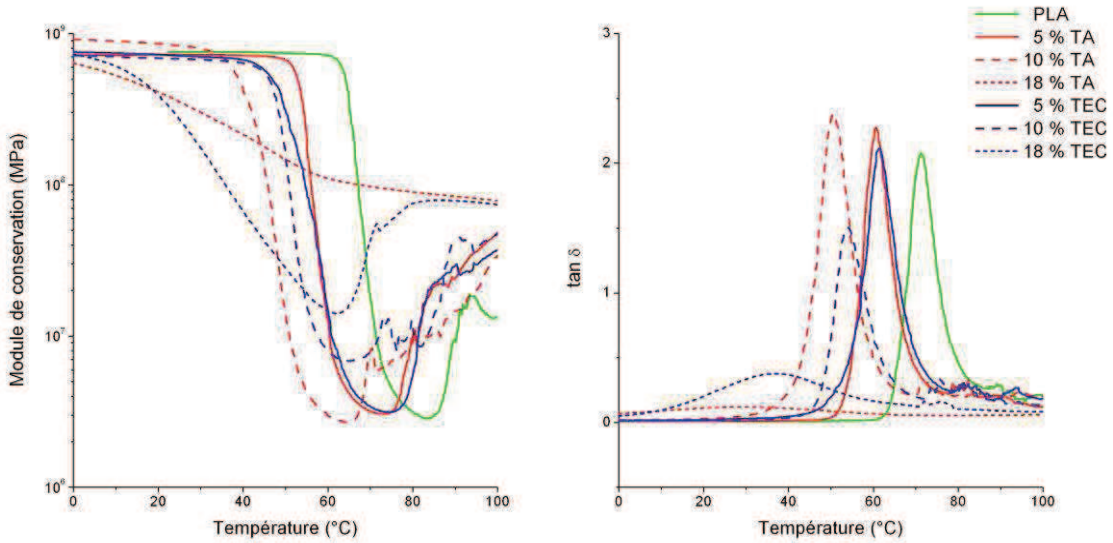


Figure III-22 – Propriétés viscoélastiques du PLA et du PLA plastifié avec du TEC ou TA à différents taux

Formulation	T_g (°C)	T_{cc} ou T_c (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
5 % TA	43,3	84,7	162,5	17,5	44,3	57,6 ±3,0
8 % TA	n.d. *	78,0	160,3	18,4	42,2	55,9 ±3,0
10 % TA	n.d. *	71,3	158,9	17,6	41,3	52,4 ±3,3
18 % TA	n.d. *	*49,8*	152,6	45,3	45,3	2,1 ±0,2
5 % TEC	46,1	88,6	164,4	14,5	42,1	54,8 ±1,9
8 % TEC	n.d. *	81,1	161,2	16,8	43,7	55,0 ±5,0
10 % TEC	n.d. *	79,5	160,2	18,4	44,4	56,1 ±2,6
18 % TEC	n.d. *	69,9 (*68,7*)	156,2	37,7	49,5	7,9 ±1,0

* Non déterminé (< 40 °C)

Tableau III-9 - Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ou cristallisation au refroidissement T_c en italique ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve 1 h à 80 °C en fonction du taux de plastifiant ajouté dans le PLA seul

La transition α liée à la transition vitreuse pour les éprouvettes de PLA plastifiées à 18 % des deux plastifiants est étalée sur une gamme de température allant de 0 à 80 °C. Un lien a déjà été fait, pour du PLA non chargé et plastifié à l'acetyl tri-n-butyl citrate et au PEG, entre l'abaissement de la T_g, se rapprochant ou atteignant la température ambiante, et les changements de propriétés mécaniques du matériau (Jacobsen, 1999 ; Baiardo, 2003). Une forte chute de la résistance et du module en traction, accompagnée d'une forte augmentation de l'allongement (de quelques pourcents à plus de 100 %), intervient dès que la T_g passe en dessous de 35 °C. Le même phénomène est observé dans notre cas : pour un certain taux de plastifiant pour lequel la T_g du matériau est suffisamment abaissée (dépendant de la nature du plastifiant), la capacité de déformation du matériau est considérablement accrue (Figure III-20). Parallèlement, les transitions plus basses en températures (Tableau III-9) ainsi qu'un volume libre des chaînes plus grand, les rendant plus mobiles au refroidissement, permet leur réorganisation en lamelles cristallines. Ces nombreuses zones cristallines apportent de la tenue au matériau lorsqu'il est de nouveau soumis à une augmentation de températures, ce qui limite fortement sa déformation en étuve à 80 °C.

III.II.2.d. Discussion sur le cas de la triacétine

L'action du plastifiant dans le PLA ou dans le PLA chargé est similaire pour trois des plastifiants (MA, TEC et TBaC). Ces plastifiants abaissent la résistance en traction et le module d'Young du matériau, et peuvent améliorer la stabilité thermique du matériau injecté en favorisant la cristallisation du PLA. La triacétine a une action à part. D'après nos résultats, elle compte parmi les meilleurs plastifiants de cette étude dans le PLA lorsqu'il n'est pas chargé de fibres mais son action n'est pas aussi significative dans les composites PLA/MIS 60/40. La comparaison d'esters de citrate à la triacétine dans des mélanges PLA/lin, où le plastifiant est imprégné à la fibre, a aussi montré une

action plastifiante moins efficace de la triacétine (Wong, 2003). Une autre étude a également mis en évidence une modification du comportement viscoélastique d'un mélange PLA/lin en présence de triacétine par le décalage vers de plus hautes températures du pic de tan δ en AMD (Oksman, 2003). Enfin, un travail plus récent a également montré que l'ajout de triacétine uniquement permet d'obtenir des composites dont la résistance en traction est supérieure à celle de la matrice (Ibrahim, 2009).

Les faibles performances de la triacétine en tant que plastifiant du PLA pourraient avoir plusieurs origines :

- Une affinité plus forte de ce composé avec les fibres, limitant son action plastifiante dans la phase PLA. Une étude récente émet l'hypothèse d'une réaction entre la triacétine et les groupements hydroxyles de fibres issues du fruit du palmier à huile lorsque ces deux additifs sont ajoutés au PLA (Harmaen, 2013). La transestérification de la triacétine avec les nombreuses fonctions hydroxyles des fibres de miscanthus peut être envisagée. Cependant, rappelons que cette réaction est catalysée par les acides ou les bases, en milieu anhydre et à une température de 60 °C (méthanol comme réactif), ce qui est loin de nos conditions à l'extrusion (fibres humides, températures de 150-175 °C). Le temps de séjour dans l'extrudeur est court, toutefois, dans des conditions favorables, la conversion de triacétine est importante sur les cinq premières minutes de réaction (López, 2005).
- Une perte de plastifiant au cours du procédé, la triacétine étant le plastifiant de plus bas poids moléculaire, avec la température d'ébullition la plus faible. Cette évaporation pourrait notamment être la conséquence d'un entrainement à la vapeur d'eau issue des fibres.
- Une mauvaise distribution de la triacétine dans la phase PLA, due à un mélange inadapté ou à de l'adsorption des fibres. La triacétine, est soluble dans l'éthanol et partiellement dans l'eau, ce qui atteste d'une certaine affinité avec les fonctions hydroxyles. De plus, elle peut s'intercaler entre des chaînes de polysaccharides, agissant en plastifiant secondaire de l'amidon (Chabrat, 2012a). Une partie de la triacétine peut donc être mobilisée par les composés pariétaux de la fibre.
- Une hydrolyse de la triacétine due à la présence d'eau. Il est possible que les fonctions esters de ce composé soient moins stables, ce qui pourrait entrainer la formation de diacétine, de monoacétine voire même de glycérol. Or, il a été montré que les polyols (glycérol, sorbitol) sont des mauvais plastifiants du PLA (Martin, 2001). Pour que cette hydrolyse puisse se produire dans les conditions de faible temps de séjour de l'extrusion, il faudrait cependant que le milieu soit suffisamment basique ou acide.

L'hydrolyse ou la transestérification sont des réactions dont la première étape est amorcée sur le groupement carbonyle (soit sur le carbone, soit sur l'oxygène selon le caractère basique ou acide de

la catalyse). Si les structures chimiques des plastifiants sont comparées (Tableau III-6), il peut être vu que les groupements carbonyles de la triacétine sont plus accessibles que ceux des esters de citrate. De part leur structure chimique proche, le monoglycéride acétylé pourrait avoir la même sensibilité à l'hydrolyse et/ou la transestérification que la triacétine. Dans tous les cas, ces réactions se traduisent par une disparition partielle de la triacétine dans le matériau, et en particulier le PLA.

Pour caractériser la teneur réelle en plastifiant des matériaux, deux techniques ont été utilisées et sont détaillées dans la partie expérimentale (§ E.III.11 et § E.III.12) :

- Une extraction du plastifiant à l'éthanol à partir du matériau finement broyé.
- L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du PLA extrait du matériau par le chloroforme, conduisant à l'entraînement simultané des plastifiants solubles dans le solvant d'extraction.

L'extraction à l'éthanol permet d'extraire différents composés. En plus du plastifiant, des composés solubles de la fibre sont aussi entraînés. En effet, lorsque l'extraction à l'éthanol est pratiquée sur le composite PLA/MIS 60/40 ne contenant pas de plastifiant, entre 1,6 et 2,0 $\%_{MS}$ d'extrait éthanolique sont collectés : la teneur en solubles dans l'éthanol des fibres avant extrusion est de 3,0 $\%_{MS}$. Dans les composites plastifiés à 10 %, après soustraction de la part de l'extrait lié aux fibres, il est extrait 8,6 % de plastifiant du composite plastifié au MA, 9,8 % de plastifiant du composite plastifié au TEC, 10,6 % de plastifiant du composite plastifié au TBaC et 8,0 % de plastifiant du composite plastifié à la TA. Il y aurait donc bien une possible perte de plastifiant au cours de la production dans le cas du MA et du TA.

L'analyse CES des extraits chloroformiques nous permet de bien distinguer les quatre plastifiants selon le temps d'élution et donc leur masse molaire (Figure III-23). En effet, les deux plastifiants les plus légers (TEC et surtout TA) sont bien ceux qui présentent les temps d'élution les plus élevés en chromatographie d'exclusion stérique (22,8 min et 23,3 min, respectivement). Seul le monoglycéride acétylé, qui est associé au temps d'élution le plus court, semblerait être plus fort en masse molaire que la valeur commerciale annoncée dans le Tableau III-6. Rappelons cependant que la comparaison des aires sous les pics ne peut se faire directement d'un plastifiant à l'autre, ces composés chimiques ayant des coefficients de réponse différents au détecteur réfractométrique utilisé. Ainsi, le signal est environ deux fois plus intense pour MA et les esters de citrate que pour la triacétine. Après calibration de chacun de ces composés, il a été possible de déterminer la concentration d'additif dans l'échantillon et de la ramener dans un second temps à un taux massique dans le composite. Ainsi, pour les composites dans lesquels avait été ajouté 5 % de plastifiant, il a été dosé 3,8 % de TA, 4,1 % de MA, 7,4 % de TEC et 5,9 % de TBaC. De même, pour les composites dans lesquels avait été ajouté 10 % de plastifiant, il a été dosé 5,0 % de TA, 9,5 % de MA, 10,8 % de TEC et 8,9 % de TBaC. Ces

analyses mettent donc bien en évidence le fait que la quantité de triacétine effectivement présente dans le composite est plus faible que prévu, ce qui expliquerait la moins bonne plastification du composite ainsi obtenu. Un taux de 5,0 % de triacétine dans le composite PLA/MIS 60/40 revient à 8 % de plastifiant par rapport au PLA au lieu des 15 % prévus. Or, la Figure III-20 montre bien une différence de comportement particulièrement significative entre ces deux taux pour le PLA non chargé. Dans le deuxième cas, le niveau de plastification est beaucoup plus important que dans le premier, le basculement des propriétés se produisant autour de 10 % de plastifiant : 550±152 % pour l'allongement à la rupture à 15 % de plastifiant, 368±325 à 10 % contre seulement 6,3 ±0,3 % à 8 %.

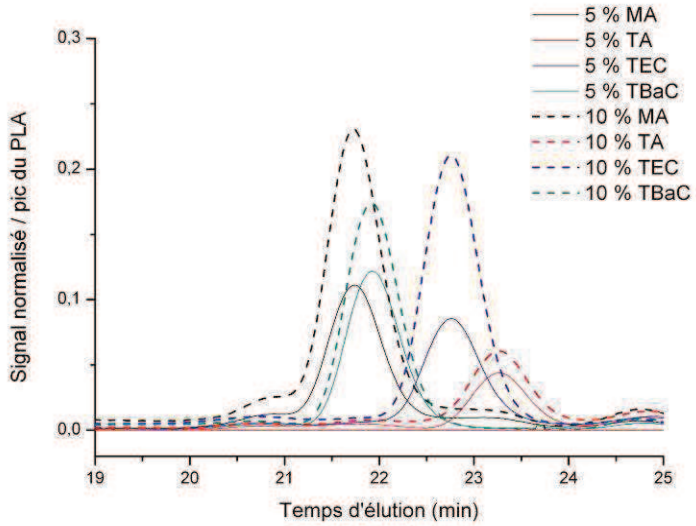


Figure III-23 – Signaux des analyses CES correspondant aux plastifiants dans les échantillons des composites plastifiés

Remarquons cependant que pour un taux de plastification de 10 % à la triacétine, l'extrait éthanolique conduit à une valeur de 8 % en extrait sec, supérieur au dosage de l'extrait chloroformique par CES (5 %). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'extrait éthanolique ne contenait pas uniquement de la triacétine mais aussi les produits issus soit de son hydrolyse, soit de sa transestérification, à savoir du glycérol ou du glycérol partiellement acétylé. La perte de plastifiant, qui avait été suggérée après extraction à l'éthanol, correspondrait alors à l'acide acétique (T_f = 118 °C) dégagé lors l'hydrolyse de la triacétine et évaporé, ou être dû à la perte du groupement acétate qui viendrait se lier de façon covalente aux fonctions hydroxyles de la fibre lors de la transestérification. Par ailleurs, le glycérol étant soluble dans l'éthanol mais pas dans le chloroforme, il ne sera pas dosé en CES. Cependant, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (§ E.III.13) de l'extrait éthanolique n'a pas permis de confirmer la présence de glycérol. Et si les composés partiellement estérifiés que sont la monoacétine et la diacétine n'ont pu être également identifiés parmi les pics obtenus, il n'a pas été constaté d'augmentation très significative de l'intensité d'un autre pic par rapport à celui de la triacétine. Les hypothèses de l'hydrolyse ou de la réaction des fonctions esters de la triacétine en glycérol ou en glycérol partiellement estérifié n'ont donc pu être confirmées par ces analyses.

Des analyses complémentaires ont été effectuées pour tenter de comprendre la différence de sensibilité des deux méthodes de dosage, notamment l'efficacité des solvants à solubiliser la triacétine éventuellement adsorbée par la fibre :

- Dans un premier temps, des fibres de miscanthus ont été mélangées pendant une minute à température ambiante à de la triacétine dans un ratio liquide/solide 1/5 et laissées en contact pendant 18h avant analyse. L'extraction à l'éthanol et celle au chloroforme ont été comparées. L'intégralité de la triacétine absorbée par les fibres a pu être extraite dans les deux cas.
- Ces extractions ont été complétées d'extractions à l'éthanol faites sur les fibres collectées après la séparation par le chloroforme du PLA et des fibres dans les matériaux plastifiés à la triacétine. Ces extractions ont donné dans tous les cas entre 2,0 et 3,0 % d'extraits, ce qui correspond uniquement aux hydrosolubles de la fibre. La séparation des fibres et du PLA au chloroforme permet donc de solubiliser l'intégralité de la triacétine contenue dans le matériau.

Le dosage par CES effectué après extraction au chloroforme et étalonnage à la triacétine, apparaît donc comme la méthode la plus précise et est directement corrélable aux propriétés mécaniques. L'extraction à l'éthanol peut plus facilement être faussée par l'éventuelle solubilisation des solubles de la fibre dans ce solvant. En effet, par cette méthode est déterminé le pourcentage d'un extrait sec contenant de manière indissociée les plastifiants et les solubles, dont la quantité déduite dans le calcul de la teneur en plastifiant, est estimée à partir du composite non plastifié (quantité pouvant varier entre 1,6 et 2,0 % de la masse de composite) (§ E.III.12).

Ces différentes analyses n'ont pas permis de valider les hypothèses de réaction de la triacétine lors de l'extrusion, ni de son adsorption par la fibre. L'hypothèse de l'évaporation de cet additif de plus faible température d'ébullition est la plus susceptible d'expliquer les différences observées en CES et sur les propriétés du matériau.

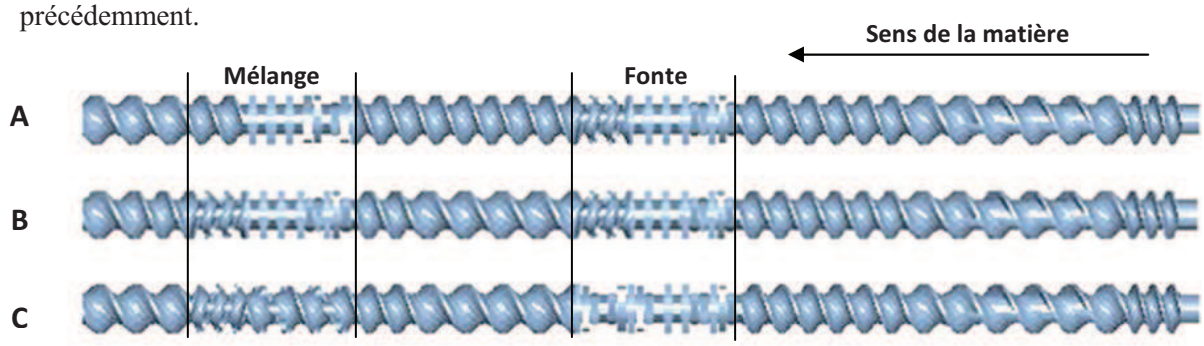
III.II.2.e. Conclusion sur la sélection de plastifiants

L'ajout de plastifiant a permis à la fois d'obtenir des formulations plus ductiles avec 40 % de fibres mélangées au PLA mais aussi d'améliorer la stabilité thermique du matériau obtenu. Le mélange de monoglycéride acétylé (MA) et le triéthyle citrate (TEC) se sont révélés être les meilleurs plastifiants. Par contre, la triacétine, très efficace dans le cas du PLA seul, est celui qui plastifie le moins le composite PLA/MIS 60/40. Une perte de plastifiant, lors de l'extrusion, en présence de fibres pourrait expliquer cette différence de comportement. Un mélange inadapté des différents constituants pourrait être à l'origine de cette anomalie. L'étude de l'influence des principaux facteurs du procédé de compoundage par extrusion bi-vis va nous permettre de mieux cerner ce phénomène.

III.II.3. Influence de l'extrusion bi-vis sur les composites plastifiés avec la triacétine

III.II.3.a. Etude du profil de mélange de la triacétine au PLA

L'hypothèse d'une moins bonne efficacité de mélange de la triacétine avec le PLA à l'origine de son absence de plastification des composites avec les fibres de miscanthus est étudiée en modifiant le profil de vis dans la zone de fonte du PLA et de mélange du plastifiant, en amont de l'ajout des fibres. Trois profils différents pour cette zone sont comparés (Figure III-24). La suite du profil de vis (ajout des fibres puis mélange de celles-ci avec la matrice plastifiée) est la même que celle utilisée pour le profil présenté en Figure III-11. Donc, la configuration A correspond à la configuration utilisée précédemment.



	Zone de fonte du PLA	Zone de mélange du plastifiant	Conditions opératoires
A	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de contre-filet	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes fins (90°)	30 kg/h – 225 rpm Consigne en filière : 175 °C MIS Lot n°2 (non séchées)
B	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de contre-filet	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de contre-filet	20 kg/h – 150 rpm Consigne en filière : 165 °C MIS Lot n°3 (non séchées)
C	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 15 mm de bilobes fins (90°) + 45 mm de bilobes moyens (-30°)	60 mm d'éléments de mélange + 30 mm de contre-filet	20 kg/h – 150 rpm Consigne en filière : 165 °C MIS Lot n°3 (non séchées)

Figure III-24 –Configuration des zones testées pour la fonte du PLA et le mélange de celui-ci avec la triacétine (Extrudeur Leistritz)

Pour les configurations B et C, plusieurs variables opératoires, autres qu'au niveau du profil de vis, ont été adaptées :

- Le débit a été baissé à 20 kg/h afin de pouvoir tester des taux d'incorporation de triacétine plus élevés (jusqu'à 20 %) en restant dans les limites de débit atteignables par la pompe ; la vitesse de rotation des vis a été baissé dans les mêmes proportions à 150 rpm.

- La température de consigne de la filière qui avait été montée à 175 °C a été diminuée à nouveau à 165 °C (Tableau II-2).
- Le lot de fibres de miscanthus utilisé est différent. Cependant, les deux lots sont proches en taille et en composition (lots n° 2 et 3 dans le Tableau II-18).

Du fait de ces différences des conditions opératoires, les résultats obtenus avec la configuration A ne pourront être comparés directement avec les deux autres, mais seront présentés à titre indicatif.

Au niveau du profil de vis, les configurations A et B sont très proches. Seul un contre-filet a été ajouté à la fin de la zone de mélange du plastifiant afin d'augmenter le temps de séjour de la matière dans cette zone et ainsi favoriser le mélange. La configuration C comprend une zone de fonte plus restrictive et une zone de mélange plus distributive. Pour le mélange d'additif de basse viscosité, il existe une quantité critique d'additif pouvant être incorporée dans une matrice et cette quantité est d'autant plus élevée que la zone de mélange est longue et distributive (Figure III-25 et Figure III-26). L'augmentation de la restriction en fin de zone permet d'améliorer la distribution du plastifiant liquide.

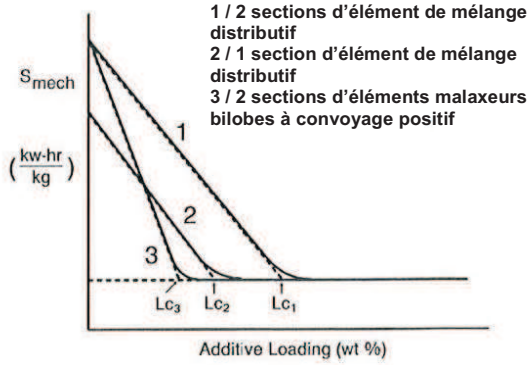


Figure III-25 – Influence du profil de mélange sur le couple EMS/taux d'additif (Manas-Zloczower, 2009)

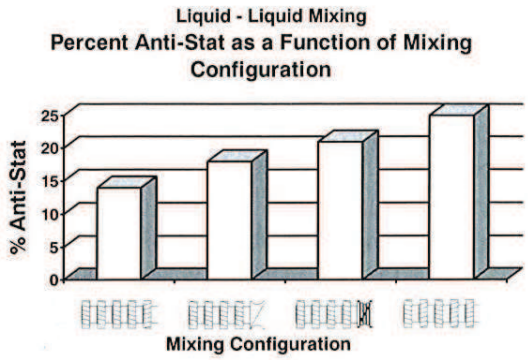


Figure III-26 – Influence du profil de mélange sur le pourcentage d'additif d'agent statique liquide (Manas-Zloczower, 2009)

Le changement de la zone de fonte du PLA dans la configuration C a pour but de fluidifier le PLA, ce qui pourrait influencer la dispersion de l'additif liquide.

Le fait d'avoir modifié cette première zone du profil n'a eu strictement aucune influence sur les propriétés du PLA extrudé et des composites PLA/MIS sans additif, chargé à 20 et 40 % de fibres.

La Figure III-27 montre l'évolution du couple et de la pression matière en filière en fonction des configurations utilisées. La diminution est linéaire avec l'augmentation du taux de triacétine, et le parallélisme des courbes montre bien que le taux du plastifiant influence plus ces paramètres que la configuration utilisée. Le couple est plus élevé pour la configuration A en raison d'un débit de production de 30 kg/h au lieu de 20 kg/h. Les pressions matière en filière plus élevées avec la

configuration B qu'avec la C témoignent d'une viscosité plus élevée de ce mélange et donc d'une moins bonne plastification. Pour le cas de la configuration A, une consigne de 175 °C en filière au lieu de 165 °C explique sûrement les plus basses pressions relevées.

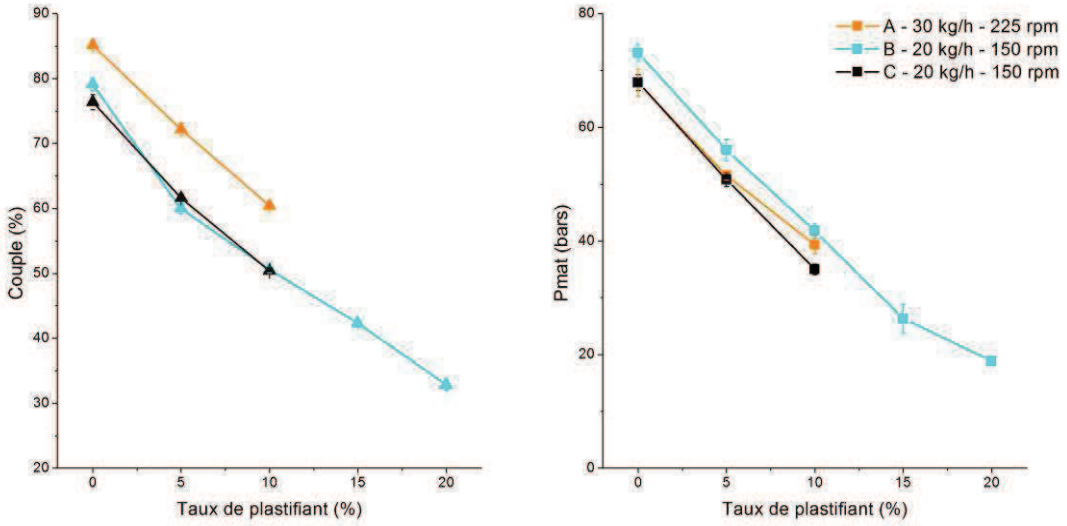


Figure III-27 - Evolution du couple et de la pression matière en filière en fonction du taux de triacétine pour les différents profils de mélange de la triacétine au PLA fondu (Extrudeur Leistritz)

Les analyses au rhéomètre MiniLab des granulés obtenus montrent que les mélanges effectués à l'aide de la configuration C sont en effet les moins visqueux, aux deux taux de triacétine testés, ce qui corrobore les diminutions de pression matière observées en extrusion (Figure III-28).

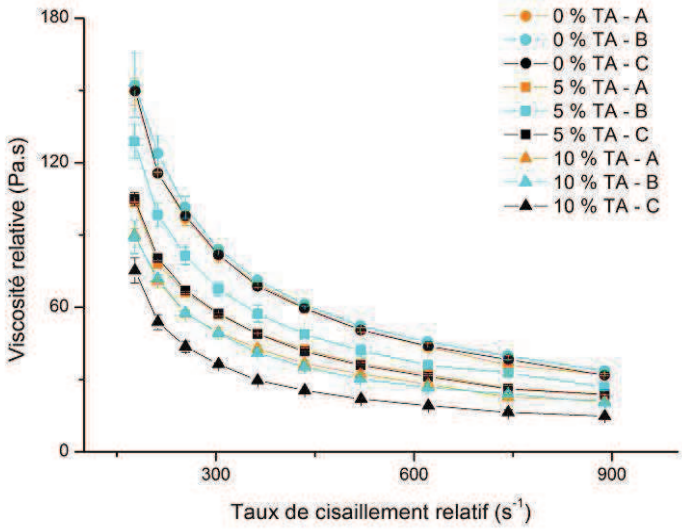


Figure III-28 - Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement, du taux de triacétine et du profil de fonte du PLA et de mélange du plastifiant utilisé

L'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence de gros écarts entre la configuration A et les configurations B et C (Figure III-29). Les différentes modifications apportées aux conditions d'extrusion (profil de vis, débit, température en filière) ont permis de mieux plastifier le mélange PLA/MIS, et les baisses de résistance en traction et de module d'Young sont plus significatives. La configuration C est la plus efficace pour plastifier le mélange chargé. Par rapport à la configuration B,

la résistance du matériau est abaissée de 9 %, le module d'Young chute de 37 % et l'allongement à la rupture augmente de 23 % lorsque la triacétine est ajoutée à hauteur de 10 %.

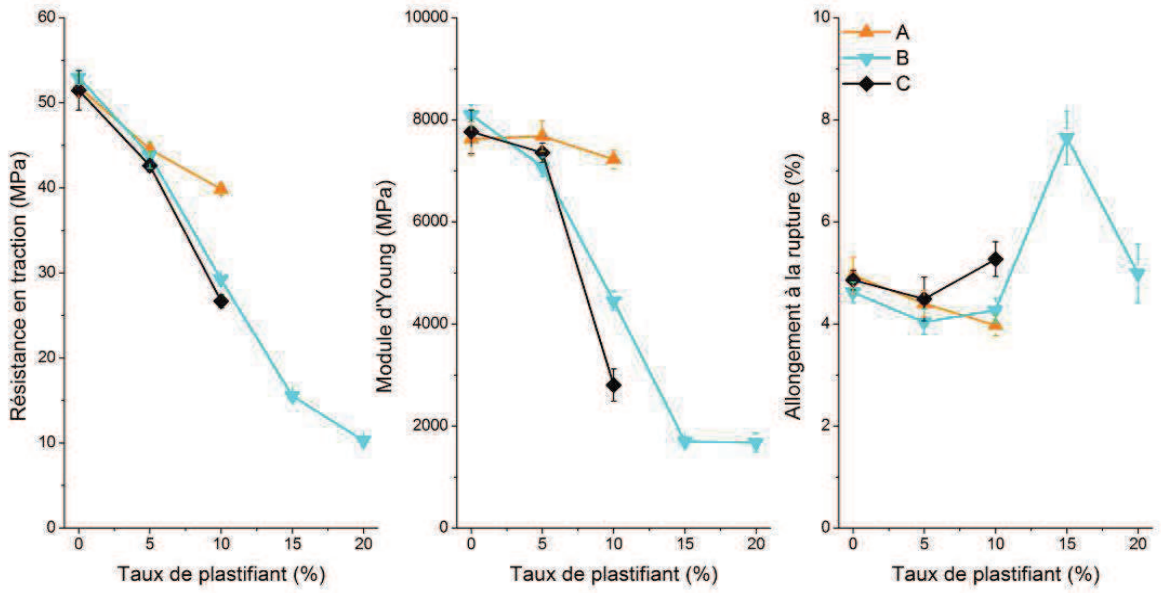


Figure III-29 – Propriétés mécaniques en traction des composites plastifiés avec la triacétine en fonction de la configuration utilisée pour la fonte du PLA et son mélange avec le plastifiant

Avec la configuration B, des taux de triacétine plus élevés ont également été envisagés (jusqu'à 20 %). L'ajout de 15 % de triacétine plastifie davantage le PLA (diminution de 46 % de la résistance en traction, de 62 % du module d'Young et augmentation de 79 % de l'allongement à la rupture par rapport au composite plastifié avec 10 % de triacétine dans les mêmes conditions). Augmenter le taux de plastifiant à 20 % diminue encore la résistance en traction sans affecter davantage le module d'Young. Mais, cette augmentation a un effet négatif sur l'allongement à la rupture, et le taux de plastifiant semble alors être trop élevé dans ce cas. A une certaine teneur de plastifiant dans le PLA, dépendante de sa nature, une limite de miscibilité apparait ainsi qu'une microséparation de phase (Younes, 1988 ; Baiardo, 2003 ; Pillin, 2006). Dans le cas du composite, cet excédent de plastifiant a pu aussi être mobilisé par les fibres.

Les observations faites en traction sont confirmées par les résultats en AED (Tableau III-10). En effet, les compounds pour lesquels les transitions de phase baissent le plus, signe d'une bonne plastification du PLA par la triacétine, sont ceux préparés à partir de la configuration C, à 5 % de triacétine comme à 10 %. Si les stabilités thermiques en étuve se valent avec 5 % de triacétine, une meilleure stabilité thermique est obtenue dans le cas du compound obtenu à partir de la configuration C lorsque l'ajout de triacétine est de 10 %, ce qui est cohérent avec les analyses AMD. En effet, la transition α des compounds produits avec la configuration C se produit à une température plus basse qu'avec les deux autres configurations, à 5 % comme à 10 % de plastifiant (Figure III-30). A 10 %,

des comportements différents sont observés entre la configuration A et les deux autres configurations. Pour ces dernières, l'amortissement du matériau diminue et le matériau conserve une plus grande résistance à la sollicitation dynamique. Le composite produit à l'aide de la configuration C est le plus résistant thermiquement, en AMD comme lors du traitement en étuve à 80 °C.

Formulation	Profil	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)	Déformation en étuve (%)
5 % TA	A	43,5	83,7	162,5	23,0	47,4	4,4 (0,6)
	B	44,8	84,5	164,1	19,4	43,2	4,2 (0,6)
	C	42,2	78,3	162,4	20,9	44,6	4,5 (0,4)
10 % TA	A	40,5	80,5	162,2	20,2	41,3	3,3 (0,9)
	B	n.d. *	74,5	159,6	20,8	43,3	2,3 (0,3)
	C	n.d. *	74,8	159,9	23,1	45,0	0,8 (0,0)

* Non déterminé (< 40 °C)

Tableau III-10– Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve pendant 1 h à 80 °C en fonction du profil de mélange de la triacétine au PLA

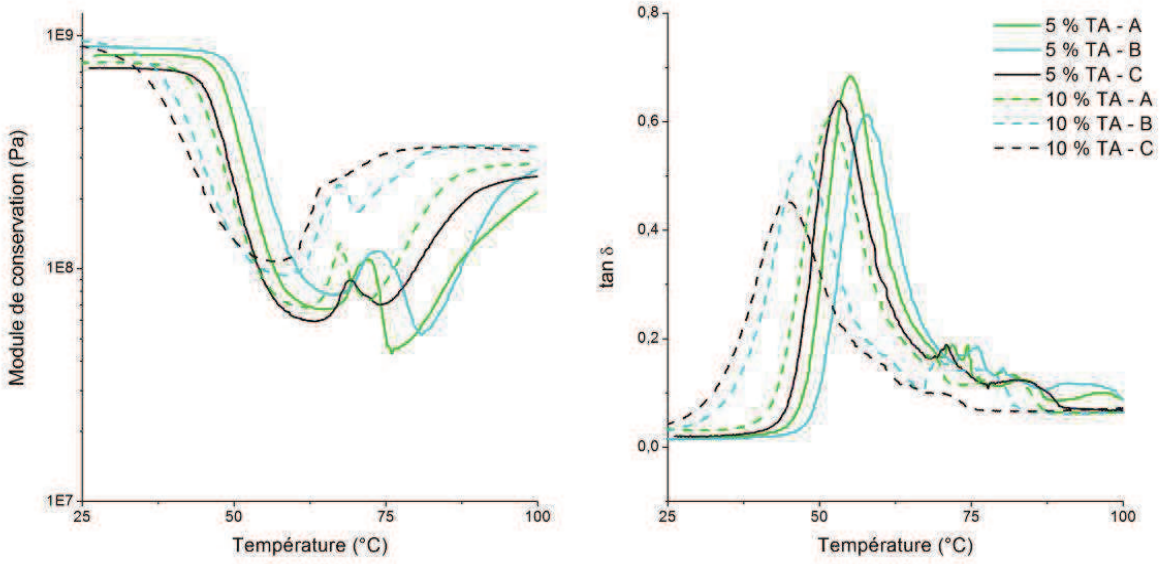


Figure III-30 – Propriétés viscoélastiques des composites PLA/MIS 60/40 plastifiés avec 5 et 10 % de triacétine selon le profil de fonte du PLA et de mélange du plastifiant

Des différences de teneur en triacétine dans le composite injecté apparaissent en chromatographie d'exclusion stérique. En effet, l'analyse du pic de la triacétine permet de remonter à un taux de seulement 5,0 % dans le cas du mélange obtenu à l'aide de la configuration A. Pour les configurations B et C, ce taux est de 7,4 et 7,0 %, respectivement. Ces taux plus élevés de triacétine dans ces deux compounds PLA/MIS 60/40, qui contribueraient donc à une meilleure plastification du PLA, sont conformes aux observations déjà faites concernant le comportement mécanique en traction des composites (Figure III-29) : plus fortes diminutions de la résistance en traction et du module

d'Young pour les configurations B et C que pour la configuration A d'une part, et plus forte augmentation de l'allongement à la rupture d'autre part.

La configuration de vis dans la zone de mélange du plastifiant est donc bien un facteur influençant le mélange de la triacétine au PLA lorsqu'il y a ensuite ajout de fibres. En augmentant le caractère dispersif de cette zone, l'effet plastifiant de la triacétine sur le composite est accentué. Par un meilleur mélange de la triacétine au PLA en amont de l'ajout des fibres, son évaporation lors de l'étape d'extrusion est également limitée. Le changement des conditions opératoires entre la configuration A et les configurations B et C peut aussi avoir joué un rôle sur les écarts importants de propriétés constatés.

III.II.3.b. Etude du profil de mélange de la fibre au PLA plastifié

L'hypothèse de l'influence du caractère dispersif et distributif des zones de mélange sur la plastification des composites à la triacétine est poursuivie par la modification du profil de vis dans la zone de mélange PLA plastifié/fibres.

Les mêmes profils de mélange de la fibre avec le PLA que ceux utilisés dans le chapitre précédent (profils α, β, χ et δ de la Figure II-45), utilisés pour la préparation des mélanges chargés de fibres de miscanthus sans plastifiant, ont été testés pour l'obtention de compounds PLA/MIS 60/40 plastifiés avec 5 et 10 % de triacétine. La configuration C, conduisant à la meilleure plastification du PLA chargé, est utilisée dans la première zone de l'extrudeur. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 150 rpm, le débit de production est de 20 kg/h, la température de la filière de 165 °C et les fibres de miscanthus (lot n° 3) ne sont pas séchées.

Des différences notables de valeur de couple apparaissent pour le mélange composite sans plastifiant, selon le type de profil utilisé pour le mélange des fibres avec le PLA (Figure III-31). Pour rappel, ces différences avaient été attribuées à la balance fluidité du PLA/restriction du profil (§ II.III.2.a.ii). Par l'ajout de plastifiant, ces différences sont nivelées. Le mélange, plus fluide en raison de la présence de triacétine dans la phase PLA, a moins de difficultés à franchir les restrictions du profil de vis. Par contre, pour la pression matière en filière, les quatre courbes restent parallèles, et l'ajout de triacétine ne fait pas disparaître les différences de pression matière en filière entre les profils, contrairement à ce qui est observé pour le couple. Ces différences sont liées au cisaillement du mélange avant le passage de la filière. Ainsi, le profil β, qui est le moins cisaillant, n'abaisse pas autant la viscosité du PLA que les autres, se traduisant par une pression matière en filière légèrement plus élevée, à 5 comme à 10 % de triacétine.

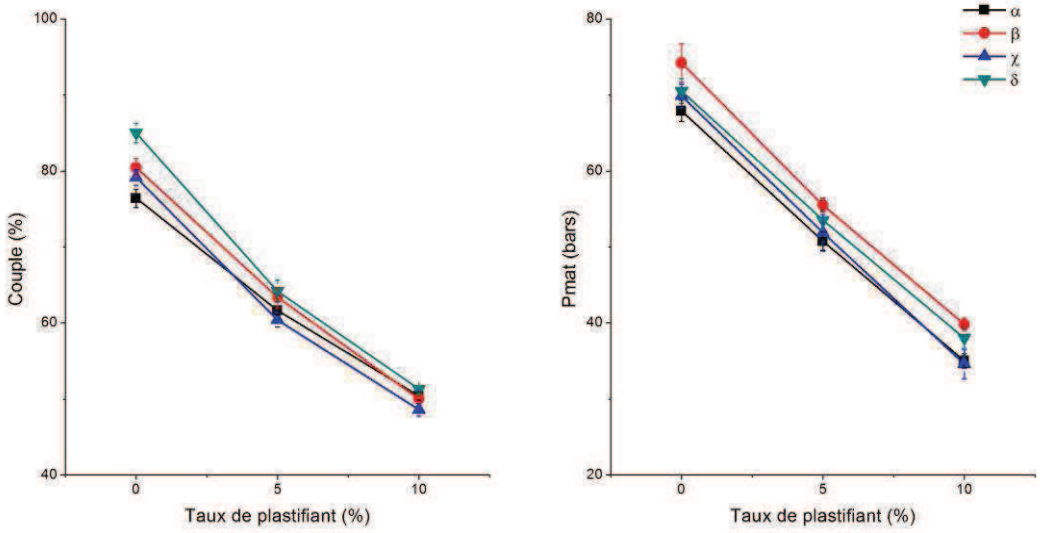


Figure III-31 – Evolution du couple et de la pression de la matière en filière en fonction du profil de mélange de la fibre avec le PLA plastifié et du taux de triacétine

Les courbes rhéologiques obtenues au MiniLab montrent peu de différences au niveau des viscosités des compounds produits à l'aide des quatre profils, à 5 comme à 10 % de triacétine (Figure III-32). Il y a néanmoins une légère différence pour le compound produit à l'aide du profil δ, le plus dispersif, qui donne un mélange légèrement plus visqueux.

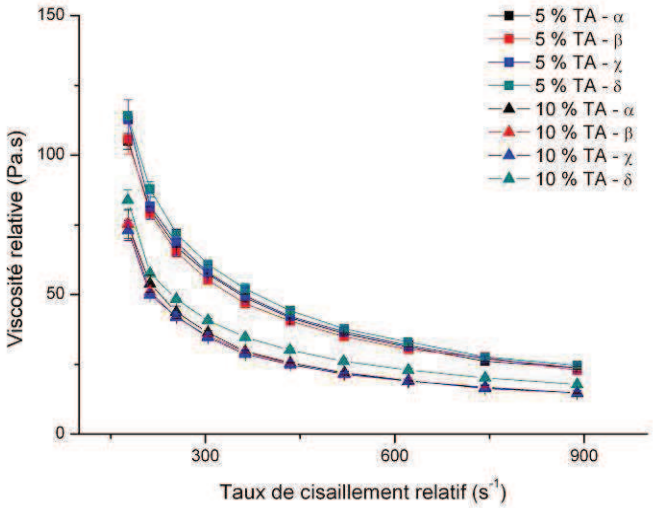


Figure III-32 – Viscosités MiniLab en fonction du taux de cisaillement, du taux de triacétine et du profil utilisé pour le mélange de la fibre avec le PLA plastifié

Si peu de différences sont observées au niveau du compoundage, les écarts de propriétés mécaniques en traction, sont plus nets en fonction du profil utilisé pour le mélange de la fibre avec le PLA plastifié, lorsque la triacétine est ajoutée à hauteur de 10 %. L'utilisation d'un profil distributif (profils β et χ) permet d'obtenir des formulations très plastifiées, ces dernières présentant à la fois des contraintes à la rupture et des modules d'Young abaissés et une très nette amélioration de l'allongement à la rupture (10,4-11,0 % au lieu de 4,5-5,0 % pour les profils α et δ). Le profil δ, qui

correspond au profil le plus dispersif, donne des propriétés mécaniques bien plus rigides (4470 MPa pour le module d'Young). Cela confirme les conclusions faites sur la première partie du profil où le caractère distributif du profil de mélange permet une répartition plus homogène de la triacétine dans la phase polyester. Au contraire, avec un mélange dispersif, la triacétine semble moins bien répartie dans le PLA.

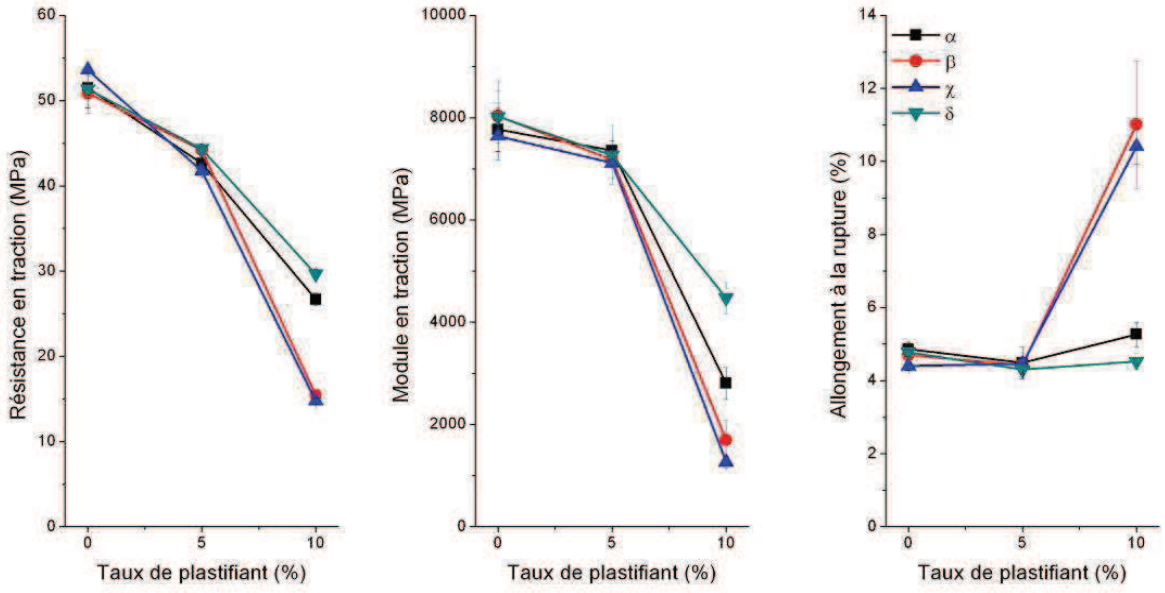


Figure III-33 – Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du profil de mélange de la fibre avec le PLA plastifié et du taux de triacétine

Quelque soit le profil utilisé pour le mélange de la fibre avec le PLA plastifié, la stabilité thermique des composites est améliorée lorsque le taux de triacétine augmente (Figure III-34). Un avantage est observé pour les formulations les plus plastifiées, tout particulièrement celles produites à partir du profil χ.

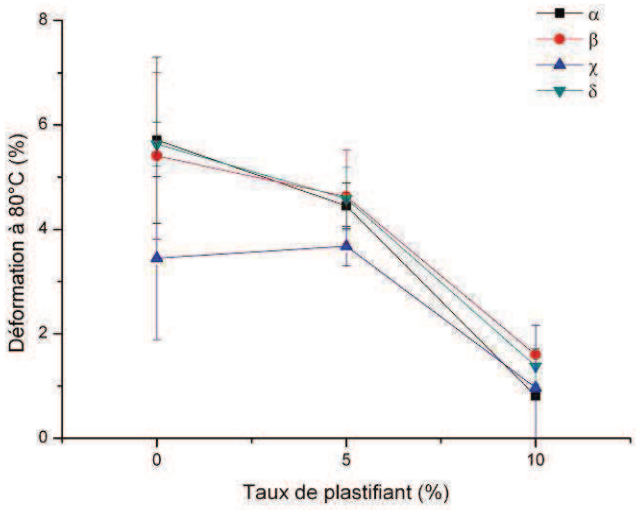


Figure III-34 – Evolution de la stabilité thermique en étuve en fonction du profil de mélange de la fibre avec le PLA plastifié et du taux de triacétine

Le Tableau III-11 rassemble les données AED pour les différents compounds lors de la deuxième montée en température. Peu de différences sont observées avec 5 % de triacétine. Avec 10 %, il apparaît que les transitions interviennent à des températures plus élevées avec le profil α, et c'est avec ce même profil que le taux de cristallinité après refroidissement est le plus faible. Les transitions du composite produit à l'aide du profil δ, qui apparaissait le moins plastifié en traction, sont comparables à celle du composite produit sur le profil χ. Pour cette étude, il a été possible de déterminer le taux de cristallinité avant la première montée en température de l'analyse AED. Le taux de cristallinité du PLA dans les échantillons produits avec les profils β et χ est de l'ordre de 37 %, tandis que pour les profils α et δ, il est de l'ordre de 25 %. Ces taux de cristallinité sont bien plus importants que ceux obtenus à la seconde montée en température. Cette observation n'avait pu être faite lors du screening des plastifiants puisqu'il avait été impossible d'intégrer les pics AED de la première montée en température pour ces matériaux. Ceci peut être expliqué de deux façons :

- Le refroidissement au cœur de l'éprouvette, beaucoup plus épaisse et dense que l'échantillon d'AED, peut être ralenti (Photo III-1), conjointement à des transitions plus basses en températures, ce qui a pu favoriser la formation de cristallites au refroidissement en injection, notamment au centre du matériau.
- La présence de 10 % de plastifiant peut abaisser la température de la transition α qui s'étend entre 0 et 40 °C, et ainsi la T_g se rapproche de la température ambiante (Baiardo, 2003). Le volume libre autour des chaînes de polymère dans les zones amorphes, à la température de stockage de 25 °C, peut être suffisant pour permettre de faibles mouvements de reptation des chaînes longues (Kausch, 2001), ce qui pourrait entraîner leur repli en monocristaux au cours du temps.

Formulation	Profil	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	χ_{init} (%)	χ_{total} (%)
5 % TA	α	42,2	78,3	162,4	20,9	44,6
	β	43,9	77,4	163,3	17,9	42,9
	χ	42,4	81,7	163,6	20,0	47,5
	δ	44,7	84,6	164,1	18,4	46,7
10 % TA	α	n.d. *	74,2	159,9	23,1	45,0
	β	n.d. *	69,6	157,7	28,3	47,3
	χ	n.d. *	69,0	157,0	30,3	49,3
	δ	n.d. *	67,6	155,2	33,4	51,9

* Non déterminé (< 40 °C)

Tableau III-11 – Températures de transition du PLA (transition vitreuse T_g ; cristallisation froide T_{cc} ; fusion T_f), taux de cristallinité χ en AED et taux de déformation en étuve pendant 1 h à 80 °C en fonction du profil de mélange des fibres au PLA plastifié

Les hypothèses précédentes sont confirmées sur ces échantillons par les résultats obtenus en AMD (Figure III-35), où la transition principale des composites produits sur les profils β et χ, donnant les matériaux les plus plastifiés, est plus élargie en température. Le taux de cristallinité plus important dans ces matériaux entraîne un amortissement beaucoup plus faible du matériau et une meilleure conservation du module dynamique lors du passage de la transition.

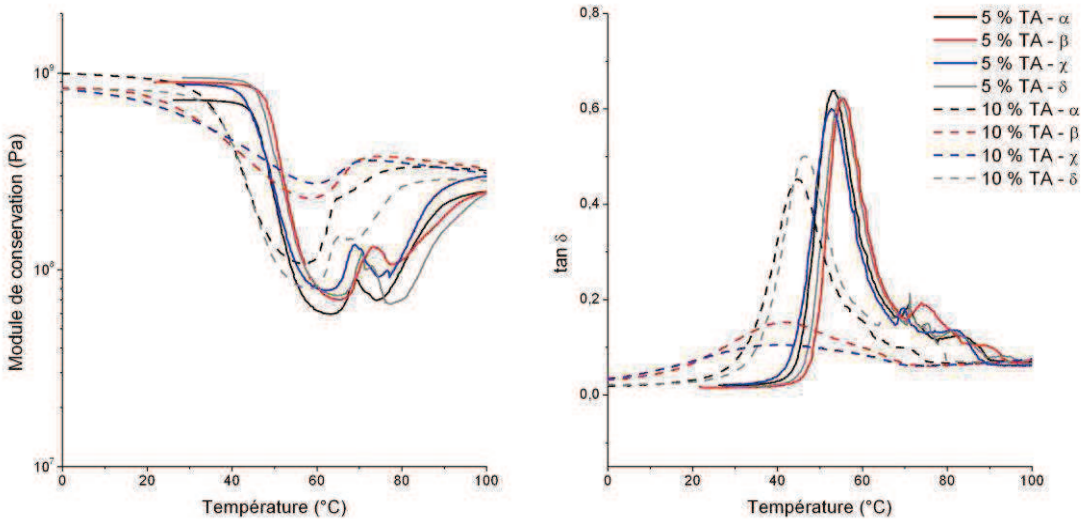


Figure III-35 – Propriétés viscoélastiques des composites PLA/MIS au ratio 60/40 plastifiés avec 5 et 10 % de triacétine selon le profil de mélange de la fibre à la matrice plastifiée

Ces résultats de l'AMD confirment la différence d'action de la triacétine en fonction de la façon dont elle est mélangée au PLA et aux fibres. Les analyses CES montrent en effet des différences significatives de concentrations en triacétine dans le PLA extrait au chloroforme en fonction des profils de vis (Figure III-36). Pour les composites plastifiés à 10 %, le taux de triacétine dosé par les analyses CES est de 7,0 % pour le profil α, de 8,4 % pour le profil β, de 10,1 % pour le profil χ et de seulement 4,5 % pour le profil δ. Cela confirme que les composites les plus plastifiés, issus des profils β et χ, sont bien ceux contenant le plus de triacétine.

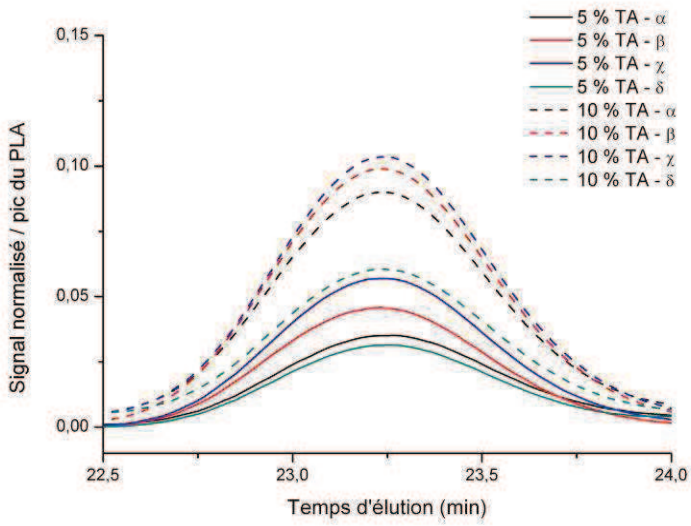


Figure III-36 – Signaux des analyses CES correspondant à la triacétine en fonction du taux de plastifiant et du profil de mélange des fibres utilisé

En conclusion, il apparaît donc que les profils plus distributifs dans la zone de mélange des fibres avec le PLA plastifié (profil β et χ), dans la prolongation de l'effet distributif favorable au mélange du plastifiant dans le PLA fondu observé dans la première zone, favorisent aussi la répartition de la triacétine dans le PLA et la plastification du matériau injecté. Au contraire, les profils plus cisaillants et plus dispersifs dans cette même zone (profils α et surtout δ) favorisent la dispersion des fibres dans le matériau, conduisant à des matériaux plus rigides au détriment de leur plastification : la triacétine, moins intiment mélangée à la phase polyester, ne permet pas d'augmenter leur allongement à la rupture.

La distribution de la triacétine dans le matériau composite PLA/MIS est donc bien influencée par le mode plus dispersif ou plus distributif d'incorporation des fibres dans le PLA plastifié. La triacétine mal distribuée dans la phase polyester est alors plus sujette à s'évaporer ou être entrainée par les vapeurs d'eau provenant du dégazage de la fibre.

III.II.3.c. Influence du couple température et humidité de la fibre

Dans l'hypothèse précédente, l'eau qui se dégage des fibres a été évoquée comme facteur potentiel des différences de plastification constatées pour la triacétine. Lors du passage de la configuration A aux configurations B et C, la température de consigne de la filière avait été baissée de 175 à 165 °C. La température peut être aussi un facteur aggravant qui expliquerait la mauvaise plastification du PLA obtenue avec la configuration A. Dans le cas présent, une combinaison des configurations C et χ est utilisée comme profil de vis. Une formulation plastifiée avec 10 % de triacétine a donc été testée sur deux profils de température différents (Tableau III-12) et avec des fibres séchées (2,2 % d'humidité résiduelle) et non séchées (9,2 % d'humidité d'équilibre). Les fibres utilisées dans ce cas sont les pellets (Tableau II-18). Le débit et la vitesse de rotation des vis sont conservés à 20 kg/h et 150 rpm, respectivement.

Profil	Modules											Filière
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	-	160	190	190	180	170	160	150	150	150	155	165
2	-	160	190	190	180	170	160	150	155	160	170	185

Tableau III-12 - Profils de température utilisés

L'étude des propriétés mécaniques (Figure III-37) montre bien que ces deux facteurs (humidité des fibres de miscanthus à l'introduction dans l'extrudeur bi-vis et profil de température) impactent les performances de plastification de la triacétine. Une moins bonne plastification du PLA est obtenue avec les fibres non séchées, génératrices d'une plus grande quantité de vapeur d'eau. Avec les fibres séchées, le module d'Young et la résistance en traction sont fortement diminués (-21 à -29 % et –18 à -29 %, respectivement). Cette diminution est plus marquée lorsque les températures de

consigne de l'extrusion sont basses (profil n° 1). Les allongements à la rupture sont très faibles pour les quatre composites (entre 4 et 4,5 %). Des observations allant dans le même sens peuvent être faites à partir des propriétés viscoélastiques (Figure III-38). En effet, la transition α intervient à une température légèrement abaissée lorsque les fibres sont séchées, la meilleure plastification étant obtenue avec le profil de température le plus bas (profil n° 1).

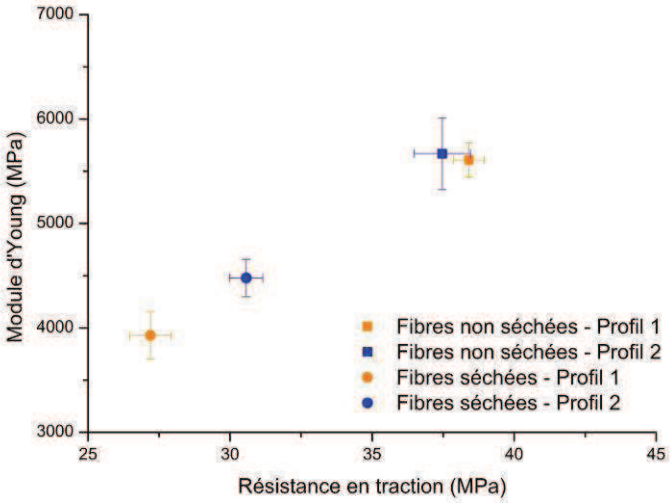


Figure III-37 – Propriétés mécaniques en traction de formulations PLA/MIS 60/40 plastifiées à l'aide de 10 % de TA en fonction du séchage des fibres et du profil de température

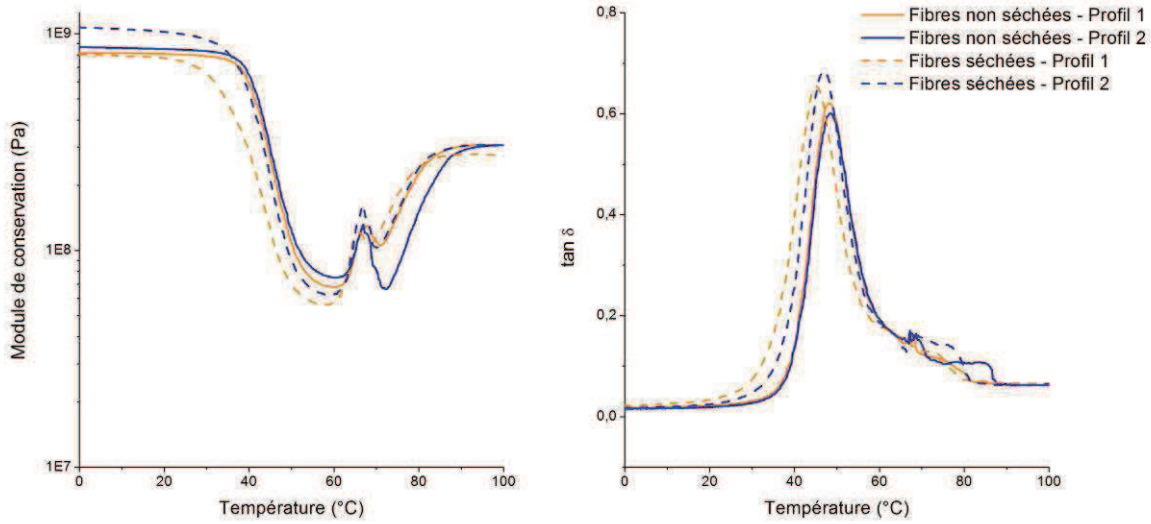


Figure III-38 - Propriétés viscoélastiques de formulations PLA/MIS 60/40 plastifiées à l'aide de 10 % de TA en fonction du séchage des fibres et du profil de température.

Les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux produits dans cette étude révèlent que les niveaux de plastification obtenus dans l'étude précédente sur le même profil de vis ne sont pas atteints. La principale différence entre ces deux études est l'utilisation de fibres compressées en granulés dans le cas présent. L'action supplémentaire de dispersion des fibres du granulé peut avoir gêné l'action de mélange du plastifiant, du PLA et des pellets, résultant en une plus grande évaporation du plastifiant.

L'analyse CES fait bien apparaître une quantité de triacétine plus élevée dans le composite formulé avec les fibres séchées et à l'aide du profil de température n° 1 (7,3 %). A l'opposé, seulement 3,3 % de triacétine sont présents dans celui effectué avec les fibres non séchées et à l'aide du profil de température le plus chaud (profil n° 2). L'analyse des deux autres composites donne un taux de triacétine égal à 6,2 %. Ce dernier résultat pour l'autre composite formulé avec les fibres non séchées ne rejoint pas les observations faites en traction et en AMD. En effet, si la quantité de triacétine obtenue en CES est plus élevée en utilisant le profil n° 1 que le profil n° 2, les deux matériaux ainsi obtenus ont pourtant strictement les mêmes propriétés mécaniques en traction (Figure III-37). Ces taux de triacétine sont bien en dessous de celui obtenu sur le même profil dans la partie précédente (10,1 %), ce qui rejoint les observations faites sur les propriétés du matériau.

Cette étude a mis en avant de nouveaux facteurs influençant les performances de la triacétine comme plastifiant : les consignes de températures à l'extrusion et l'humidité de la fibre à son introduction dans l'extrudeur bi-vis ainsi que son conditionnement en granulé ou en poudre. Le séchage des fibres s'avère être une étape bénéfique dans le cas de l'utilisation de la triacétine, ce qui va dans le sens de l'hypothèse d'un entrainement à la vapeur du plastifiant. Des températures plus élevées accentuent le phénomène d'évaporation de la triacétine, cet additif présentant la température d'ébullition la plus basse et le plus faible poids moléculaire. Ceci pourra rendre difficile la maîtrise des productions de ces formulations.

III.III. Conclusion sur les additifs des mélanges PLA/fibres

Dans cette partie, plusieurs familles d'additifs ont été testées afin de modifier les propriétés des composites chargés de fibres végétales. L'ajout d'esters de cellulose ou celui d'alkylpolypentosides aux mélanges PLA/fibres ont eu un effet négatif sur les propriétés du matériau. Dans le cas des APPs, il apparaît que ces composés chimiques se placent à l'interface fibre/matrice mais leur nature chimique est inadaptée pour améliorer l'affinité de la fibre de miscanthus avec le PLA.

L'ajout de plastifiant au mélange composite a significativement modifié ses propriétés. Cet ajout facilite grandement les différentes étapes du procédé, diminuant notamment l'énergie consommée lors du compoundage. La résistance mécanique ainsi que la rigidité du matériau sont par contre fortement diminuées. En contrepartie, un gain vers un plus grand allongement à la rupture du matériau peut être obtenu. Il est donc possible, grâce à l'ajout de plastifiant, d'obtenir des matériaux plus souples que le PLA brut à partir de PLA fortement chargé en fibres (40 %). Le bénéfice le plus marquant des plastifiants a été l'amélioration de la stabilité thermique du composite. En plastifiant le PLA, la transition vitreuse est abaissée au point qu'à des températures proches de celles de stockage,

ces chaînes se réorganisent en cristallites. Le matériau beaucoup plus cristallin devient alors plus résistant lorsqu'il est soumis à des montées de température. Il en résulte des matériaux qui ne se déforment quasiment pas en étuve à 80 °C. Le monoglycéride acétylé s'est avéré être l'additif le plus plastifiant du composite. Pour tirer plus de bénéfices de l'action plastifiante de ces additifs, leur addition conjointe avec des agents nucléants d'origine minérale, le talc notamment, pourrait être envisagée. L'utilisation de fibres de pâtes à papier, qui avaient montré dans le précédent chapitre un fort potentiel nucléant, pourrait être une autre perspective.

Le cas de la triacétine a été étudié plus en détail car ce très bon plastifiant du PLA plastifiait plutôt mal le composite PLA/MIS 60/40. Une perte de cet additif, de plus faible poids moléculaire et présentant également la température d'ébullition la plus basse, est observée pendant le procédé. Deux techniques de dosage ont été employées pour estimer la quantité de triacétine présente dans le matériau composite : une extraction à l'éthanol et le dosage par analyse CES dans le PLA extrait au chloroforme. Si la présence de solubles extraits de la fibre ne permet pas une détermination précise de la quantité de triacétine avec la première méthode, la seconde révèle des variations plus larges, de 3 à 10 %, corrélables avec les variations de propriétés mécaniques et thermiques obtenues. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la disparition de la triacétine : son hydrolyse, sa réaction avec les fibres, son adsorption par celles-ci ou son évaporation. Les trois premières hypothèses n'ont pu être prouvées par les analyses réalisées. Il apparaît cependant plus plausible que la triacétine, partiellement soluble dans l'eau et se vaporisant à plus basse température que les autres plastifiants étudiés, s'évapore au cours du procédé ou est entraînée par les vapeurs de dégazage de la fibre. Plusieurs paramètres du compoundage ont été identifiés comme influençant ce phénomène. Une action de mélange distributive répartit de manière plus homogène le plastifiant dans la phase polyester et minimise ainsi sa disparition. L'utilisation de fibres non séchées, conditionnées en « pellets » ainsi que des consignes de températures élevées à l'extrusion sont aussi des facteurs aggravants. De nombreux autres facteurs restent encore à étudier : temps de séjour dans l'extrudeur, taux de fibres, étape d'injection. Si l'action plastifiante de la triacétine est bénéfique aux propriétés du matériau, son instabilité reste un frein à son utilisation, pour des questions d'émission de composé organique et de maîtrise des propriétés du matériau. L'action de la triacétine dans le PLA non chargé a mis en évidence que son effet plastifiant intervient soudainement à partir d'un certain taux (autour de 10 % en masse par rapport au PLA). Une perte de plastifiant peut donc radicalement modifier les propriétés du matériau si l'on se retrouve en dessous de ce ratio limite.

Choisir un plastifiant plus stable et de plus fort poids moléculaire comme le monoglycéride acétylé peut assurer des productions plus régulières. Des essais supplémentaires sont à prévoir avec cet additif afin de confirmer sa stabilité à l'extrusion et son efficacité plastifiante.

IV. Incorporation de fibres végétales dans une matrice amylacée thermoplastifiée

IV.I. MISE AU POINT DU PROCEDE DE PRODUCTION DES COMPOSITES TPF/FIBRES 216

IV.II. INCORPORATION DE DIFFERENTS TYPES DE FIBRES 218

IV.II.1. LA MATRICE (FARINE DE BLE COMMERCIALE) 218
IV.II.2. INFLUENCE DU TYPE ET DU TAUX DE FIBRE SUR LES COMPOSITES TPF/FIBRES 219
IV.II.2.a. Les fibres courtes : le miscanthus 219
IV.II.2.b. Les charges ligno-cellulosiques : les rafles de maïs 226
IV.II.2.c. Les charges complexes : le son de blé et la coque de cacao 230
IV.II.2.d. Nature de la farine thermoplastifiée 235

IV.III. INFLUENCE DU COMPOUNDAGE ET DE LA MISE EN FORME SUR LES COMPOSITES FARINE PLASTIFIEE/MISCANTHUS 244

IV.III.3. INFLUENCE DE L'ETAPE D'EXTRUSION BI-VIS 244
IV.III.3.a. Influence des paramètres d'extrusion 244
IV.III.3.b. Influence du profil de vis 251
IV.III.4. INFLUENCE DE L'ETAPE D'INJECTION 254

IV.IV. CONCLUSION SUR LES MELANGES TPF/MIS 259

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'incorporation de fibres végétales, d'origines, de compositions chimiques et de morphologies différentes dans une farine de blé préalablement thermoplastifiée. L'évolution des propriétés des matériaux en fonction de la nature de la fibre et de celle de la matrice, puis l'influence des deux étapes du procédé (le compoundage par extrusion bi-vis et le moulage par injection d'éprouvettes normalisées), seront successivement étudiées.

IV.I. Mise au point du procédé de production des composites TPF/fibres

La production des mélanges farine thermoplastifiée (**TPF**)/fibres est réalisée par extrusion bi-vis, selon un procédé en une seule étape comprenant la thermoplastification de la farine dans une première partie de l'extrudeur puis l'ajout des fibres dans une deuxième partie de l'extrudeur. En effet, la farine plastifiée est une matrice sensible à la température et au cisaillement, qui rend plus difficile la mise au point du procédé d'extrusion en deux étapes (obtention des granulés de farine plastifiée puis incorporation des fibres lors d'un second passage dans l'extrudeur bi-vis). Les essais préliminaires ont montré que la matrice TPF supporte mal le second passage en extrusion, avec des couples élevés (65 à 70 % avant l'ajout des fibres) ne permettant pas d'incorporer les fibres à plus de 10 % ou de travailler à des débits supérieurs à 5 kg/h selon les configurations. Dans notre cas, l'ajout des fibres s'est donc fait dans le même extrudeur bi-vis que la plastification de la farine, après celle-ci afin d'éviter toute gêne au processus de plastification (Ma, 2005).

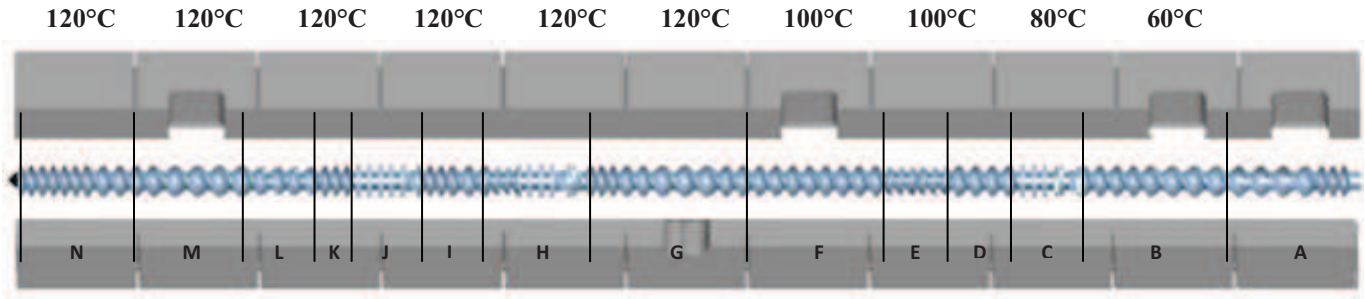
Comme pour le PLA, l'incorporation des fibres est facilitée par l'utilisation d'un gaveur latéral, bien que, dans ce cas, la farine plastifiée ne ressort pas ou ne colle pas les fibres à l'ouverture de l'alimentation gravitaire des fibres. Les flux de vapeurs issues du dégazage de la farine thermoplastifiée sont par contre beaucoup plus importants. Ces derniers entravent alors fortement l'ajout des fibres légères (Photo IV-1), bien plus encore que dans le cas du PLA.



Photo IV-1 – Fibres repoussées par le dégazage de la farine plastifiée lors d'une alimentation gravitaire

La configuration présentée en Figure IV-1 a été mise au point sur l'extrudeur Leistritz ZSE MAXX 27. La première partie du profil est choisie à partir des travaux de thèse d'Elodie Chabrat sur la plastification de la farine (Chabrat, 2012a). Les zones spécifiques s'enchainent de la façon suivante :

- Une zone d'incorporation de la farine à son humidité d'équilibre (14 %) (**A**) par alimentation gravitaire, contenant des éléments de vis trapézoïdaux pour augmenter le volume libre dans l'extrudeur et ainsi favoriser l'avalement des granulés.
- Une zone d'incorporation du glycérol alimentée par une pompe (**B**) suivie d'une zone de mélange du glycérol à la farine (**C**) contenant 15 mm de malaxeurs bilobes montés avec un angle positif de 30°, puis 15 mm avec un angle de 60° et 30 mm avec un angle de 90° (convoyage nul) d'une part, et d'une zone de convoyage (**D**) d'autre part.
- Une zone de thermoplastification de la farine par le glycérol (**E**) composée de 60 mm de contre-filets.
- Une zone de détente de la matière avec un puits de dégazage (**F**) pour faire échapper les vapeurs avant l'ajout des fibres.
- L'incorporation des fibres par le gaveur latéral s'effectue dans la zone (**G**) puis l'enchaînement de trois zones de mélanges de la fibre à la farine (**H, J, L**), mis au point pour le PLA dans la configuration Leistritz (Figure II-3), est repris. Toutes ces zones sont séparées de zones de convoyages (**I, K**).
- Un puits de dégazage (**M**) et une zone de convoyage (**N**) avec réduction du pas des filets pour comprimer la matière avant le passage du convergent et de la filière.



Filière 5 joncs (3 mm) chauffée à 140 °C

Figure IV-1 - Profils de fourreau, de vis et de température pour les essais dans la farine plastifiée

Les joncs sont refroidis uniquement à l'air comprimé puis granulés. Un phénomène prononcé d'expansion des joncs est observé en sortie de filière, et un dispositif de « pompe à vide » permettant de réduire cette expansion peut être installé sur le puits de dégazage de la zone **M**. Il contribue à éliminer une partie du flux de vapeur d'eau résultant de la détente de la matière après la zone de mélange **L**. La mise au point des conditions d'extrusion sera développée dans la partie IV.III.1.

Afin de permettre leur reprise en eau avant injection, les granulés sont ensuite stockés environ trois semaines en enceinte climatique à 25 °C et 60 % d'humidité relative. En effet, l'humidité

absorbée par les granulés lors de leur conditionnement favorise le procédé d'injection. La durée minimale de stockage est atteinte lorsque la masse des granulés est stable, et les granulés sont brassés plusieurs fois pendant le stockage. Les conditions de moulage par injection sont résumées dans le Tableau IV-1. Contrairement au PLA, il a été difficile de garder des conditions fixes pour chaque formulation. En effet, en fonction de l'aspect du granulé (granulé expansé ou granulé dense), ou du taux de charge, des adaptations ont été nécessaires concernant la course de dosage ou le temps de refroidissement. Les pièces de farine plastifiée sont collantes et peuvent accrocher au moule, rendant leur éjection hors de l'empreinte délicate. Afin de pallier à ce problème, la surface du moule a donc été tapissée d'un démoulant commercial à base de silicone. Aucun démoulant n'a été incorporé à la formulation afin d'éviter une altération des propriétés mécaniques, déjà constatée lors de précédents travaux (Chabrat, 2012a). L'étape d'injection est étudiée plus en détail dans la partie IV.III.2.

Paramètre d'injection	Consigne
Température de fourreau (°C)	30-100-110-120-120-120
Température du collier externe de la buse (°C)	145-160
Vitesse de rotation de la vis au dosage (rpm)	150
Contre-pression (bars)	50
Course de dosage (mm)	Variable
Point de commutation (mm)	Variable
Vitesse d'injection (mm/s)	50
Pressions de maintien (bars)	De 500 à 400
Temps de maintien (s)	4,0
Température du moule (°C)	18
Temps de refroidissement (s)	Variable

Tableau IV-1 - Conditions de moulage par injection pour les mélanges TPF/Fibres

IV.II. Incorporation de différents types de fibres

IV.II.1. La matrice (farine de blé commerciale)

La composition de la farine T55 utilisée est présentée dans le Tableau IV-2. Le choix s'est porté sur une plastification au glycérol dans un ratio farine/glycérol 75/25 en masse (Chabrat, 2012a). La farine considérée dans ce ratio est à son humidité d'équilibre (13-14 %).

La farine de blé et la farine de blé thermoplastifiée (TPF) sont plus sensibles thermiquement que le PLA, avec un début de dégradation en ATG observé respectivement à 288 °C et 282 °C au lieu de 339 °C pour le PLA. Pour la farine plastifiée, il est également observé, avant 282 °C, l'évaporation du glycérol (T_{eb} = 290 °C), utilisé ici comme plastifiant.

Composés chimiques	Teneur en % MH	
	Farine utilisée	(Boulangerie.net, 2011)
Amidon et sucres libres	65,3	60 - 72
Protéines	12,8	8 - 12
Lipides	1,2	1,2 - 1,4
Fibres *Cellulose* *Hémicelluloses* *Lignines*	2,0 *0,2* *1,4* *0,5*	Traces
Cendres	0,6	0,5 - 0,6
Eau	12,9	0,5 - 15,5

Tableau IV-2 – Composition chimique de la farine de blé T55

L'étude de l'effet d'incorporation de fibres dans la farine plastifiée se portera sur les propriétés suivantes :

- Les propriétés mécaniques en traction. Elles sont relativement faibles pour la matrice TPF non chargée, au comportement ductile : le module d'Young est compris entre 15 et 35 MPa, la résistance en traction entre 1,3 et 2,0 MPa et l'allongement à la rupture entre 75 et 110 %, selon les conditions d'extrusion.
- La sensibilité du matériau à l'humidité et sa reprise en eau (§ E.III.7). Lors d'un stockage dans une enceinte à 85 % d'humidité relative à une température de 23 °C, une éprouvette de TPF, préalablement séchée, peut reprendre près de 20 % de sa masse en eau sur une période de 30 jours. Pour comparaison, le PLA ne reprend que 0,3 % de sa masse).
- Le retrait thermique post-injection des pièces (§ E.III.3). Il est important pour les matériaux faits à partir de farine plastifiée : près de 7 % de perte en longueur.
- Le gonflement dû à la reprise en eau du matériau. Des augmentations de 3 % de la largeur et de 6 % de l'épaisseur sont observées.

IV.II.2. Influence du type et du taux de fibre sur les composites TPF/fibres

IV.II.2.a. Les fibres courtes : le miscanthus

Le modèle de fibres courtes retenu pour cette étude est le lot n°3 de fibres de miscanthus dont les caractéristiques sont données dans le Tableau II-15.

IV.II.2.a.i. Compoundage et mise en forme des composites TPF/MIS

Trois taux d'incorporation des fibres de miscanthus ont été testés (10, 20 et 40 %) dans la farine plastifiée au glycérol avec le ratio farine/glycérol (75/25). Comme pour le PLA (§ II.II.2.b), l'ajout de fibres dans la farine plastifiée provoque une augmentation de couple par rapport à la matrice

de 5,6, 14,5 et 50,0 % avec respectivement 10, 20 et 40 % d'incorporation (Figure IV-2). Ces augmentations sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la matrice polyester (10,8, 23,6 et 44,9 % avec 10, 20 et 40 % de MIS) (§ II.II.2.b.i). A 40 %, la valeur de couple devient très élevée (88,8±3,3 %), proche des limites de capacité de la machine. Testée à plusieurs reprises dans différentes conditions d'extrusion, l'introduction de 40 % de fibres de miscanthus dans la matrice s'est toujours avérée difficile. En fonction des conditions d'extrusion, soit le couple, soit la pression de la matière en filière peuvent être limitants. À titre d'exemple, dans les conditions de température présentées en Figure IV-1, et avec un débit total entrant de 40 kg/h pour une vitesse de rotation des vis vis de 500 rpm, le couple atteint 67 % en moyenne pour la production du composite chargé de 40 % de MIS, mais la pression de la matière en filière est très élevée et instable, oscillant entre 140 et 200 bars. Cette dernière valeur de pression correspond à la consigne d'arrêt de la machine. Les essais d'incorporation de fibre de miscanthus présentés dans ce paragraphe ont donc été réalisés dans des conditions contrôlées, de débit (30 kg/h), de vitesse de rotation des vis (240 rpm) et de profil de température (90 °C au lieu de 120 °C pour les zones G à N le long du profil de vis d'une part, et 110 °C au lieu de 140 °C en filière d'autre part). Pour ces conditions, le couple est élevé mais la pression matière en filière demeure plus stable et moins élevée (120±7 bars). Le détail des résultats sur l'optimisation des paramètres d'extrusion sera reprise par la suite (§ IV.III.1.a). L'augmentation du couple avec le taux de fibres provoque logiquement celle de l'EMS dans les mêmes proportions puisque débit et vitesse de rotation des vis restent constants.

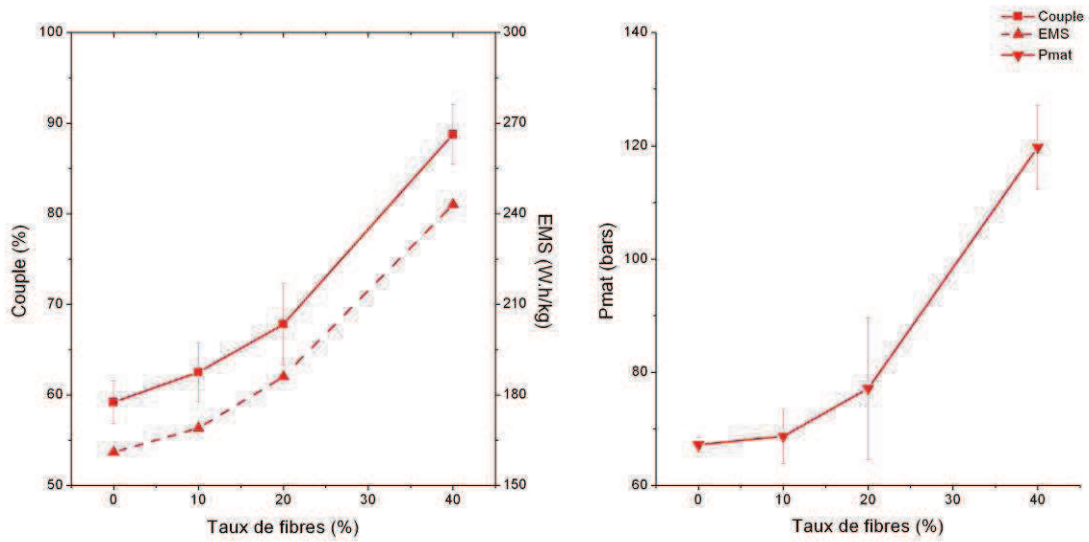


Figure IV-2 – Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière en fonction du taux de MIS dans une matrice TPF plastifiée au glycérol dans un ratio (75/25) : 30 kg/h, 240 rpm, consignes de fourreau 90 °C et consigne de filière 110 °C

L'augmentation de la pression matière en filière avec le taux de fibres (+2,2, +14,7 et +78 % avec respectivement 10, 20 et 40 % de fibres) est liée à une augmentation de la viscosité, d'autant plus forte que le taux de fibres est élevé. Les mesures, réalisées au viscosimètre capillaire de type Rhéomex, ont confirmé l'augmentation de la viscosité de la farine plastifiée en présence de fibres

(Figure IV-3), déjà constatée dans le PLA (Figure II-14). Et bien que les conditions de mesure diffèrent notamment en terme de températures, il apparaît que les viscosités sont plus élevées avec la farine plastifiée comme matrice qu'avec le PLA (35 Pa.s pour le PLA et 170 Pa.s pour la TPF au taux de cisaillement 1000 s^{-1}). Au même taux de fibres (20 %), les mesures de la taille des fibres donnent dans le matériau TPF/MIS injecté des longueurs qui sont de l'ordre de 0,6 mm quand elles étaient de 0,8 mm dans le composite PLA/MIS. Le diamètre moyen est de l'ordre 0,11 mm au lieu de 0,17 mm. Ceci confirme les conclusions tirées au Chapitre II, ainsi que dans d'autres travaux (Wollerdorfer, 1998), sur la dépendance des ruptures de fibres à la viscosité des mélanges.

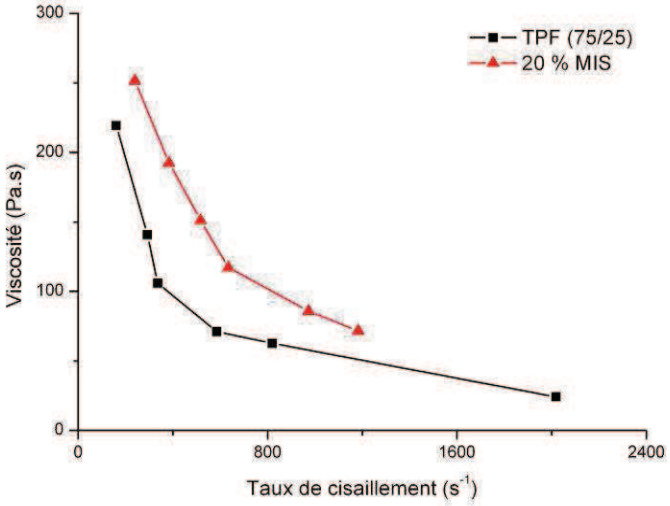


Figure IV-3 – Viscosités mesurées au Rhéomex en fonction du taux de cisaillement pour une farine plastifiée (75/25) non chargée et contenant 20 % de fibres de miscanthus

Cette augmentation de la viscosité s'est traduite en injection par une augmentation de la pression lors de la commutation : de 844±8 bars sans fibres à 900±11, 977±23 et 1759±100 bars avec respectivement 10, 20 et 40 % de fibres de miscanthus. Le démoulage des pièces composites fortement chargées est plus difficile. En effet, le retrait de la pièce en présence de fibres est plus faible, au point que les éprouvettes chargées à 40 % tendent à se coincer dans l'empreinte lors de leur éjection. Ce démoulage inconstant qui provoque des variations du temps de cycle, est à l'origine des variations de pression matière : selon le temps passé à démouler les éprouvettes, la matière séjournant dans le fourreau peut se dégrader.

IV.II.2.a.ii. Propriétés des composites TPF/MIS

Les propriétés mécaniques, mesurées sur les composites injectés et équilibrés après stockage en enceinte à 60 % d'humidité relative (§ E.III.2), sont présentées en Figure IV-4. Comme pour le PLA, l'ajout de fibres augmente fortement la rigidité du matériau. Le module d'Young est multiplié par 2, 8 et 31 avec respectivement 10, 20 et 40 % de fibres. Cependant, contrairement à la matrice polyester, la structure polysaccharidique commune à l'amidon de la farine ainsi qu'à la cellulose et

aux hémicelluloses de la fibre permet des interactions plus fortes à l'interface matrice/fibre, se traduisant par un renfort du matériau. La résistance en traction augmente ainsi de 10, 58 et 156 % avec respectivement 10, 20 et 40 % de fibres. Cette observation a déjà été faite dans le cas de l'amidon thermoplastifié (Wollerdorfer, 1998 ; Avérous, 2001) ainsi que dans celui de la farine thermoplastifiée (Terrié, 2010a), avec d'autres fibres que le miscanthus (fibres de lin, de chanvre ou de coton, et fibres de cellulose). Ces différentes études s'accordent à relier le renfort de la farine à son affinité chimique pour les fibres végétales. En contrepartie, la présence de fibres réduit fortement la capacité d'élongation du composite par rapport à la farine plastifiée non chargée. L'allongement à la rupture est réduit de 66, 83 et 87 % avec le taux de fibres. Il est cependant intéressant de constater qu'avec 40 % de fibres, il est possible de conserver près de 10 % d'allongement, ce qui est plutôt supérieur aux valeurs obtenues dans le cas des composites PLA/MIS 60/40, le plus souvent inférieures à 5 %, sauf en cas de plastification du PLA où des niveaux similaires de plastification sont atteints.

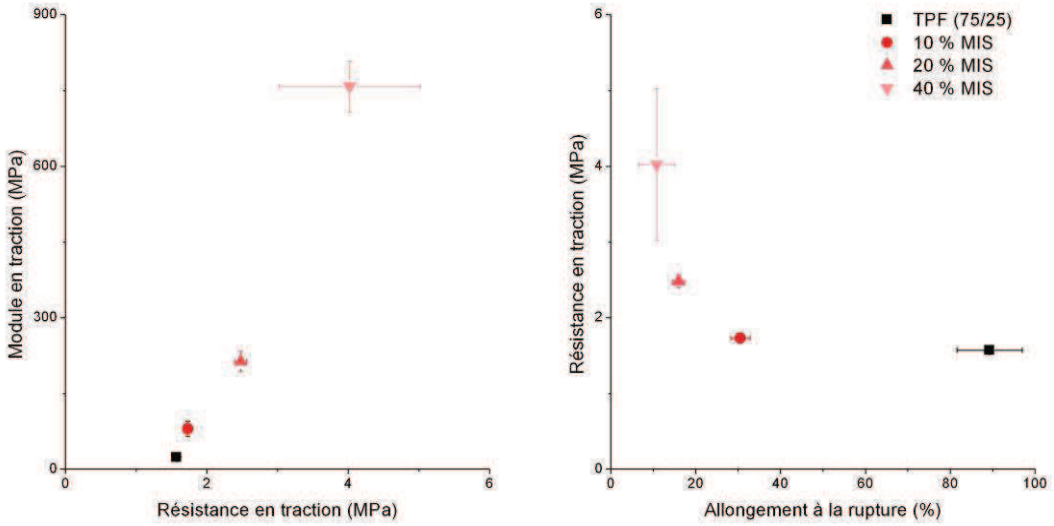


Figure IV-4 – Propriétés mécaniques en traction des composites TPF plastifiés au glycérol au ratio 75/25 en fonction du taux de fibres de miscanthus

L'évolution des propriétés mécaniques des composites TPF/MIS en fonction de l'humidité de stockage est évaluée pour trois humidités relatives différentes (34, 60 et 85 %). Le module d'Young et la résistance en traction diminuent lorsque l'humidité de stockage augmente (Figure IV-5). La chute du module est d'autant plus importante que le taux de fibres est élevé : le module d'Young du composite avec 40 % de fibres de miscanthus atteint 4400 MPa pour une humidité de stockage de seulement 34 % et n'est plus que de 760 puis 300 MPa pour des humidités de stockage de 60 et 85 %. Concernant l'allongement à la rupture, ce sont les matériaux les plus ductiles qui sont les plus impactés, l'allongement de la farine plastifiée non chargée passant ainsi de 190 à 90 puis seulement 30 % lorsque l'humidité relative est augmentée. A partir de 20 % de fibres, l'évolution de l'allongement à la rupture change et un maximum d'allongement est observé à 60 % d'humidité relative. Une précédente étude sur des mélanges d'amidon plastifié au glycérol et chargé de cellulose

avait mis en évidence des variations similaires pour un taux de glycérol de 24 % (Ayadi, 2011). Des différences sont toutefois observées pour le comportement de la farine plastifiée non chargée et du composite chargé à 10 %, qui restent ductiles à 34 % d'humidité relative. En effet, dans cette étude, l'amidon thermoplastifié et les composites peu chargés présentent aussi un maximum d'élongation à 54 % d'humidité relative.

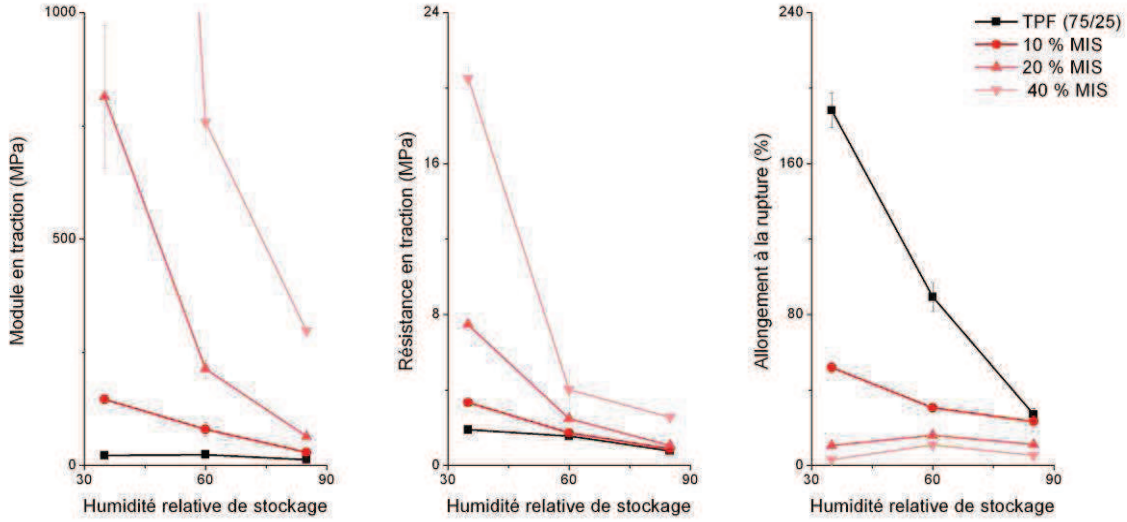


Figure IV-5 – Evolution des propriétés mécaniques des composites farine plastifiée/fibres de miscanthus en fonction de l'humidité de stockage et du taux de fibres

Ces observations sont directement liées à une différence de reprise en eau du matériau en fonction de l'humidité d'équilibre. En effet, à partir d'éprouvettes préalablement séchées en étuve ventilée à 60 °C pendant 72 h, plus le matériau contient de fibres, moins il reprend en eau (Figure IV-6) : seulement 9,1 % de reprise en masse pour le composite TPF/MIS 60/40 au bout de 33 jours contre 12,4 % pour le composite chargé de 10 % de fibres de miscanthus et 15,0 % pour la farine plastifiée non chargée. Ceci a déjà été observé par plusieurs auteurs, et principalement attribué aux différences d'absorption de l'eau par le glycérol, l'amidon et la cellulose, dans l'ordre du plus au moins absorbant (Dufresne, 2000 ; Mondragón, 2008 ; Ayadi 2001). Dans le cas des fibres de miscanthus, la présence de lignines, de nature plus hydrophobe, dans une proportion non négligeable (7,0 % de la matière sèche) joue aussi certainement sur la sensibilité à l'eau de la charge et donc du matériau. Ainsi, en ajoutant des fibres moins absorbantes, les quantités d'amidon et surtout de glycérol diminuent par la même occasion dans le composite, ce qui entraîne une diminution globale de la reprise en eau. Les mesures sont arrêtées au bout d'environ 30 jours, cependant après 2 mois, l'équilibre n'est toujours pas atteint dans l'enceinte à 85 % HR.

Ainsi, à 34 % HR, les reprises en masse sont, au bout de 32 jours, de 1,7, 1,6, 1,5 et 0,7 % pour des taux de fibres de 0, 10, 20 et 40 %, respectivement. A 60 % HR, elles sont de 10,2, 9,6, 8,8 et 6,3 % et à 85 % HR, de 15,0, 13,5, 12,4 et 9,1 %. Ces différences en fonction de la teneur en fibres et de l'humidité de stockage sont à l'origine des variations de propriétés mécaniques observées en Figure IV-5. Dans le cas de l'influence du taux de fibres sur les propriétés en traction des composites, le fait

de réduire la quantité d'eau dans le matériau accentue les augmentations de rigidité et de résistance des matériaux, également liées aux interactions fibre/matrice et à leur morphologie.

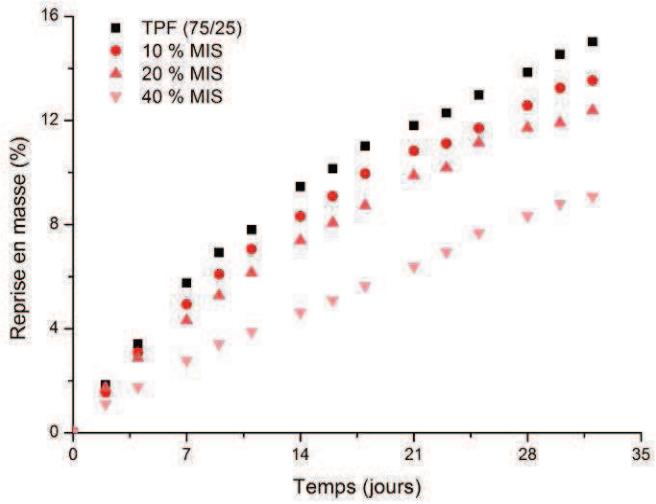


Figure IV-6 – Reprise en masse d'éprouvettes séchées TPF/MIS dans une enceinte à 85 % HR

Cette reprise en eau de la farine plastifiée au glycérol est aussi un problème pour la stabilité dimensionnelle des pièces injectées. En effet, après conditionnement en enceinte climatique à 60 % HR, on constate un fort gonflement des éprouvettes d'essai dans le sens de largeur (**l**) mais surtout de l'épaisseur (**e**) (Tableau IV-3). Ce gonflement se réduit en présence des fibres, notamment dans le sens de l'épaisseur, en raison d'une plus faible absorption d'eau.

Formulation	Retrait thermique post-injection	Gonflement après conditionnement en enceinte climatique (60 % HR)	
	ΔL (%)	Δl (%)	Δe (%)
TPF (75/25)	-9,3 ±0,5	+2,2 ±1,8	+11,0 ±1,9
10 % MIS	-2,3 ±0,2	+1,7 ±0,8	+4,5 ±0,7
20 % MIS	+0,1 ±0,4	+0,9 ±0,3	+1,5 ±0,6
40 % MIS	+0,9 ±0,5	+0,7 ±0,2	+0,9 ±0,3

Tableau IV-3 – Variations dimensionnelles (longueur L, largeur l et épaisseur e) d'éprouvettes de farine plastifiée au glycérol et chargée de fibres de miscanthus, par rapport aux dimensions exactes de l'empreinte du moule

Les effets du retrait thermique post-injection des pièces moulées s'observent principalement dans le sens de la longueur, qui est réduite de près de 9 % par rapport à la forme de l'empreinte du moule. La présence de fibres dans le mélange injecté supprime cet effet de retrait thermique pour un taux d'incorporation de 20 % de miscanthus dans le composite. A 40 %, il y a même une légère augmentation (près de 1 %) de la longueur par rapport à l'empreinte, surement due à un effet de gonflement à l'injection, et qui explique les difficultés rencontrées lors de l'injection au démoulage de ces éprouvettes.

Les propriétés viscoélastiques de la farine plastifiée et des composites ont été évaluées en AMD (Figure IV-7).

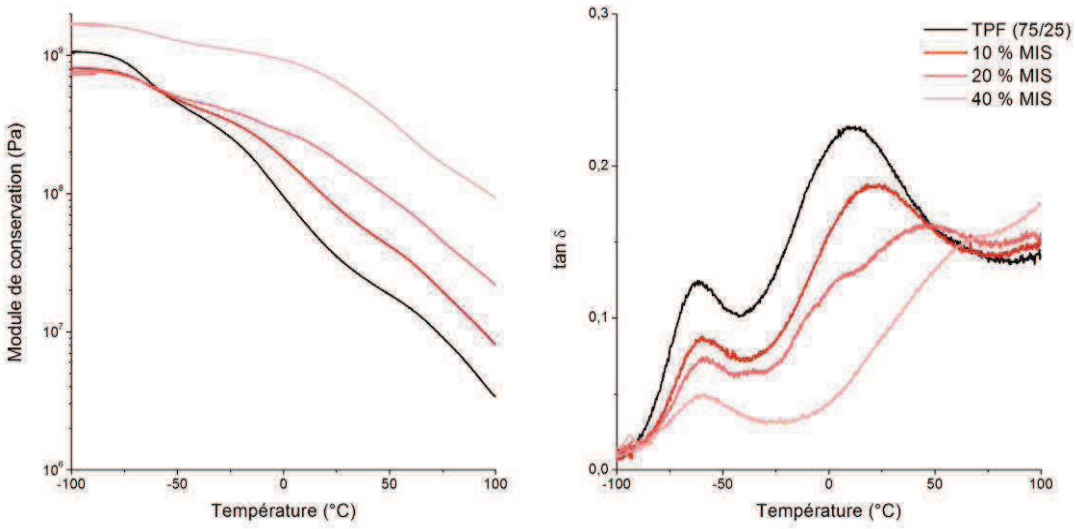


Figure IV-7 – Propriétés viscoélastiques de la farine plastifiée au glycérol dans un ratio 75/25 et des composites chargés de fibres de miscanthus

Deux transitions sont observées à chaque fois, chacune étant associée à la fois à une chute de module de conservation et à un pic du facteur d'amortissement. Il se produit, à des taux importants de glycérol (>18 %), une séparation de phase entre l'amidon et le plastifiant (Lourdin, 1997a ; Avérous, 2000 ; Da Róz, 2006). La première transition, qui intervient vers -60 °C, est moins intense. Elle est attribuée à la transition de la phase riche en glycérol, mais aussi à la transition des chaînes latérales de l'amidon (Lourdin, 1997b). La température de cette transition dépend du type de plastifiant (Da Róz, 2006 ; Chabrat, 2012a). Dans les matrices non chargées, la hauteur du pic de tan δ de cette transition dépend de la quantité de glycérol (Lourdin, 1997a ; Sreekumar, 2010). La seconde transition, dite α, qui intervient vers 13 °C pour la farine plastifiée non chargée, est la transition de la phase riche en amidon, associée ici à la transition vitreuse de la farine thermoplastifiée. Cette transition est fortement dépendante du taux de plastifiant dans le cas des matrices non chargées (Sreekumar, 2010). L'ajout des fibres modifie beaucoup plus significativement cette transition que la première, avec un décalage vers de plus hautes températures : à 23, 48 et 73 °C avec respectivement 10, 20 et 40 % de fibres. Les interactions fortes entre la farine et les fibres sont sûrement responsables de ce décalage de la transition α, liée à la transition vitreuse du matériau (Avérous, 2001). Le facteur d'amortissement tan δ diminue sur l'ensemble de la gamme de température. Cette diminution ne peut pas s'expliquer uniquement par une diminution du taux de glycérol comme c'est le cas dans les matrices non chargées. Elle témoigne plutôt de la réduction de la mobilité des chaînes polymères en présence de fibres, comme cela avait été observé avec le PLA. Ainsi, lors du refroidissement en injection (18 °C) et du stockage (25 °C), la farine plastifiée non chargée est dans son état caoutchoutique, qui conduit à une mobilité accrue des chaînes. Cette mobilité entraine un fort retrait thermique. Les composites sont eux dans un état semi-vitreux et semi-caoutchoutique, la transition n'étant pas complète à ces

températures. Les chaînes sont moins mobiles et le retrait thermique disparait. Ceci entraine aussi une diminution plus faible du module de conservation. Après la transition du glycérol, le module de conservation reste donc de plus en plus élevé lorsque le taux de fibres augmente. A 25 °C, le module de conservation est de 35,0, 80,2, 174,4 et 641,3 MPa avec respectivement 0, 10, 20 et 40 % de fibres. Ceci confirme la rigidification et le renforcement observés en sollicitation mécanique statique.

IV.II.2.a.iii. Conclusion sur les composites TPF/MIS

En conclusion, l'ajout de fibres de miscanthus dans la farine plastifiée a provoqué des changements importants dans le matériau. La similarité chimique de l'amidon et des polysaccharides pariétaux de la fibre que sont la cellulose et les hémicelluloses entraine des interactions fortes, conduisant à un décalage de la transition vitreuse de l'amidon thermoplastifié vers de plus hautes températures. La capacité d'absorption d'eau des constituants de la fibre étant plus faible que celle de l'amidon, celle-ci diminue la reprise en eau du matériau quelque soit sa température de stockage. En contrepartie, l'ajout de fibres cause une augmentation de viscosité, rendant plus difficile le procédé de compoundage en extrudeur bi-vis à des taux de 40 % de fibres et augmentant le cisaillement de la matière. Ce dernier point pourrait engendrer des coupures de chaînes d'amylose et d'amylopectine plus nombreuses. Les fibres absorbent aussi une faible portion du glycérol destiné à plastifier la farine. Du point de vue des propriétés mécaniques, ces modifications (interactions matrice/fibre, reprise en eau, quantité de glycérol plus faible) vont dans le sens d'un renfort et d'une rigidification importante de la matrice amylacée. L'absorption d'eau étant plus faible, le matériau gonfle moins et est plus stable dimensionnellement. Les chaînes polymères sont moins mobiles, faisant disparaître le retrait thermique post-injection. Toutefois, le matériau reste très sensible à l'humidité à laquelle il est soumis et de gros écarts de propriétés mécaniques sont observés en fonction de la teneur en eau du matériau.

IV.II.2.b. Les charges ligno-cellulosiques : les rafles de maïs

Les fractions RG et RF de rafles de maïs, dont les caractéristiques ont été présentées dans la partie § II.II.2.a., sont les modèles de charge ligno-cellulosique retenus pour la comparaison avec les fibres courtes.

IV.II.2.b.i. Compoundage et mise en forme des composites TPF/rafles de maïs

La configuration de l'extrudeur bi-vis pour le compoundage avec la farine thermoplastifiée des charges complexes, comparées ici au miscanthus (lot n°1), est celle présentée en Figure IV-1,. Les problèmes inhérents à chaque fibre (limite du doseur, valeurs de couple et de pression matière en

filière trop élevées), ont nécessité l'adaptation des vitesses de rotation de vis et de débit matière pour permettre une production stable des granulés de compound composites (Tableau IV-4).

	Débit (kg/h)	Vitesse de rotation des vis (rpm)	Couple (%)	P_{mat} (bars)	T_{mat} (°C)	EMS (W.h/kg)
TPF (75/25)	50	450	53	63	140	163
20% RF	50	450	56-60	78-93	142	172-231
40% RF	40	450	59	116-126	154	227
20% RG	50	450	63	90-102	142	184
40% RG	50	500	79	131-142	161	215
20% MIS	50	500	59	90	145	198
40% MIS	40	500	67	140-200	173	286

Tableau IV-4 – Consignes d'extrusion, couple, EMS, pression et température de la matière en filière des productions TPF/RF, TPF/RG et TPF/MIS

Comme précédemment pour le miscanthus, l'ajout de rafle provoque généralement des augmentations importantes de couple et de pression matière en filière. Dans ces conditions conduisant à une production élevée (40 à 50 kg/h, 450-500 rpm), la température matière des compounds chargés à 40 % s'élève, en cours de production, par rapport à la consigne en filière (140 °C), de 14 °C pour RF, de 21 °C pour RG et de 33 °C pour MIS. Cet échauffement rend compte d'un plus grand cisaillement de la matière lors de son passage en filière, imposant un plus fort travail de la matière et pouvant provoquer une dégradation des chaînes d'amidon. L'ajout de la fraction « feeds » (RF) pose moins de problème à l'extrusion que la fraction « grits » (RG), et que le miscanthus. En effet, la viscosité du mélange TPF/RG à 40 % est bien plus élevée que celle du mélange TPF/RF (Figure IV-8).

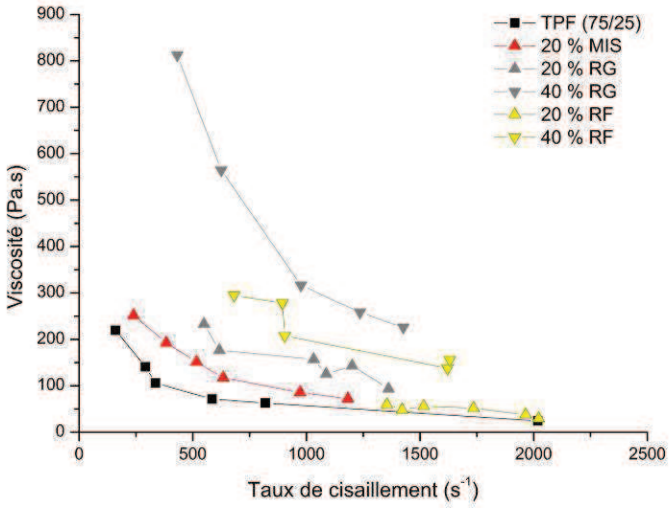


Figure IV-8 - Viscosités Rheomex en fonction du taux de cisaillement pour une farine plastifiée (75/25) non chargée et chargée de miscanthus (MIS) et des rafles de maïs (RG et RF)

L'injection des granulés stabilisés en enceinte climatique à 60 % HR et 25 °C, a révélé peu de différences entre les compounds avec RG et RF : à 20 % de fibres, la pression de commutation est autour de 1000 bars et à 40 % de fibres, l'injection est plus difficile et les pressions de commutation atteignent 1500-1800 bars. Les viscosités plus élevées associées à une moindre humidité des granulés équilibrés (4-5 % au lieu de 7 % avec 20 % de fibres) expliquent ces résultats.

IV.II.2.b.ii. Propriétés des composites TPF/rafles de maïs

Les charges ligno-cellulosiques (RG et RF) apportent moins de rigidité et de renfort à la matrice amylacée que le miscanthus (Figure IV-9), ce qui rejoint les résultats obtenus dans le PLA (§ II.II.2.c.ii). La résistance en traction du matériau est diminuée (RF) ou faiblement augmentée (RG). Cette différence de comportement avec le miscanthus ne peut pas s'expliquer uniquement sur une différence d'affinité entre les fibres et la matrice liée à la composition chimique des fibres. En effet, les teneurs en polysaccharides pariétaux sont du même ordre de grandeur dans les fractions de rafles (83,6 % pour RF et 75,7 % pour RG) que dans le miscanthus (84,4 %), ce qui devrait être aussi favorable aux interactions amidon/fibre. Plusieurs hypothèses doivent donc être avancées :

- La forme particulaire des rafles n'apporte pas autant de renfort que la forme en « bâtons » des fibres courtes. En effet, et conformément aux résultats obtenus dans le PLA, la forme des fibres est un facteur prépondérant pour l'augmentation du module (§ II.II.2.e.ii).
- La plus faible teneur en cellulose (35-40 % pour les rafles contre 60 % pour MIS) pour une teneur en hémicellulose plus élevée (40-43 % pour les rafles contre 23 % pour MIS), confère une moins bonne résistance intrinsèque aux rafles de maïs par comparaison aux fibres de miscanthus, et donc un moindre apport sur la résistance mécanique du matériau.
- De la dégradation de la matrice ou des hémicelluloses des fibres (moins stables thermiquement) peut aussi intervenir lors du compoundage, effectué dans des conditions de couples élevés et de fortes pressions. Ajouté à une résistance intrinsèque déjà plus faible des rafles, ceci pourrait pencher en la faveur d'une baisse de résistance mécanique du composite.

Ce faible renfort, apporté par les charges ligno-cellulosiques RG et RF, est accompagné d'une forte diminution de l'allongement du matériau. Toutefois, le matériau peut s'allonger jusqu'à plus de 30 % par rapport à sa taille initiale en présence de 20 % et de 40 % de rafles, tandis qu'il ne s'allonge pas de plus de 15-16 % avec le miscanthus.

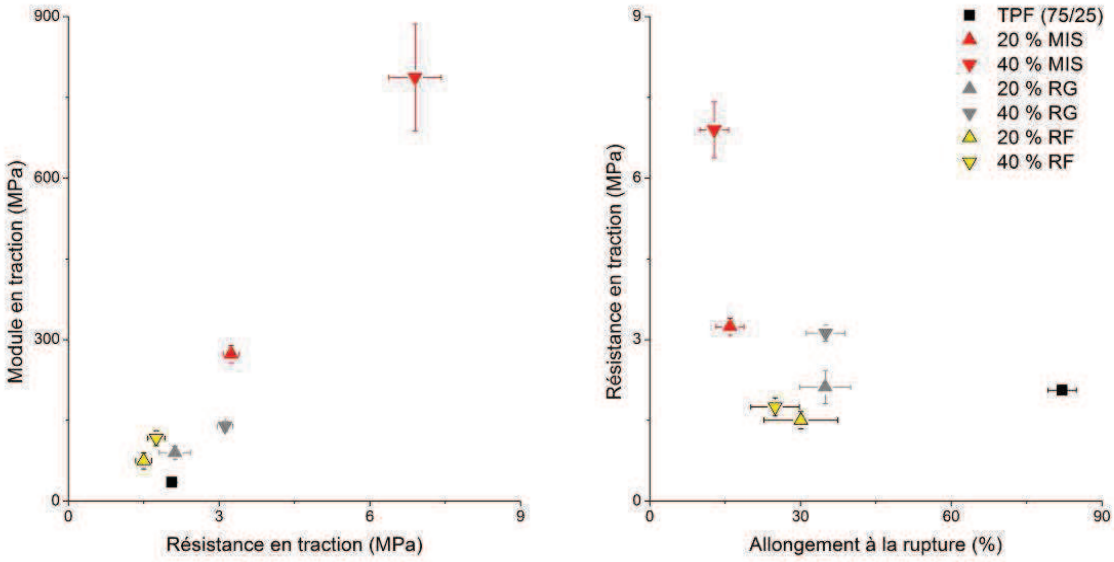


Figure IV-9 - Propriétés mécaniques en traction des composites TPF plastifiés au glycérol au ratio 75/25 en fonction du taux de fibres de miscanthus et de rafles de maïs

Comme pour le miscanthus, la présence de charges ligno-cellulosiques diminue la sensibilité à l'eau du matériau mais en moindre proportion (Figure IV-10). Des teneurs en cellulose et en lignines moins élevées dans les rafles (4,5 % de lignines contre 7,0 % pour MIS) au profit d'une teneur en hémicelluloses plus élevée pourraient l'expliquer. Il faut d'ailleurs rappeler ici que le « feeds » est notamment vendu pour ses propriétés absorbantes. En conséquence, il n'est donc pas surprenant que la rafle diminue moins la reprise en eau du matériau. Cependant, la baisse de sensibilité observée est suffisante pour réduire le gonflement du matériau après injection et conditionnement des éprouvettes injectées en enceinte climatique (Tableau IV-5), tout particulièrement à 40 % d'incorporation.

Le retrait thermique post-injection est également diminué avec l'ajout des charges ligno-cellulosiques. Ce phénomène est toujours présent avec 20 % de charges, notamment en présence de « feeds », alors qu'il n'est déjà plus présent dans le cas du miscanthus. Lorsque le taux est augmenté à 40 %, le retrait disparait pour toutes les charges.

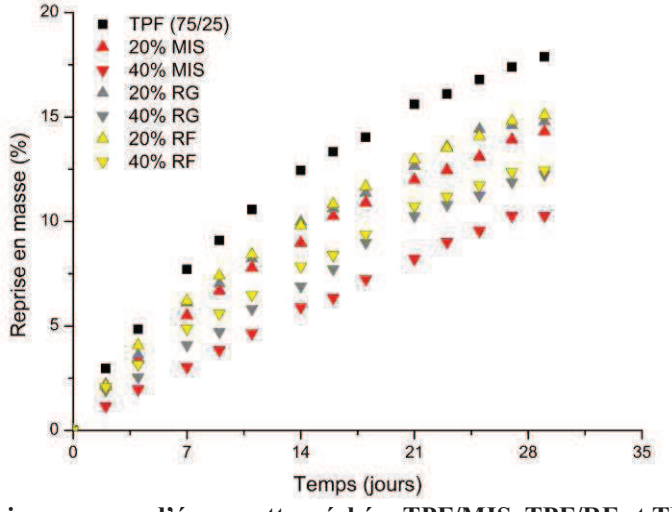


Figure IV-10 – Reprise en masse d'éprouvettes séchées TPF/MIS, TPF/RF et TPF/RG dans une enceinte à 85 % HR

Formulation	Retrait thermique post-injection	Gonflement après conditionnement en enceinte climatique (60 % HR)	
	ΔL (%)	Δl (%)	Δe (%)
TPF (75/25)	-6,8 ±1,1	+3,1 ±1,0	+5,9 ±2,5
20 % MIS	+0,3 ±0,5	+2,4 ±1,1	+3,1 ±0,8
40 % MIS	+0,8 ±0,5	+2,7 ±1,0	+1,8 ±0,4
20 % RG	-0,6 ±0,4	+2,2 ±1,5	+3,4 ±1,1
40 % RG	+0,5 ±0,1	+1,8 ±1,1	+1,7 ±1,1
20 % RF	-2,2 ±0,4	+2,8 ±1,0	+5,6 ±0,5
40 % RF	+1,4 ±1,3	+2,8 ±1,1	+3,6 ±1,1

Tableau IV-5 – Variations dimensionnelles (longueur L, largeur l et épaisseur e) d'éprouvettes de farine plastifiée au glycérol et chargée de fibres de miscanthus ou de charges ligno-cellulosiques, par rapport aux dimensions exactes de l'empreinte du moule

IV.II.2.b.iii. Conclusion sur les composites TPF/rafles de maïs

En conclusion, et comme cela était déjà le cas dans le PLA, les rafles sont des charges moins intéressantes que le miscanthus pour le renfort de la farine plastifiée au glycérol. En plus d'une tenue mécanique plus faible et d'une sensibilité à l'eau plus élevée que pour les composites TPF/MIS, ces composites sont aussi difficiles à produire que ceux chargés en miscanthus, du fait de la viscosité plus élevée des mélanges composites.

IV.II.2.c. Les charges complexes : le son de blé et la coque de cacao

Les charges complexes modèles retenues pour la comparaison avec les fibres de miscanthus sont les sons de blés (SB) et les coques de cacao (CC). Rappelons qu'elles se caractérisent, en plus de leur composition en fibres pariétales, par la présence d'autres constituants susceptibles d'être thermoplastifiés dans les conditions de l'extrusion (Tableau II-4).

IV.II.2.c.i. Compoundage et mise en forme des composites TPF/charges complexes

Ces charges ont été comparées au miscanthus (lot n°2) pour un taux d'incorporation dans la farine plastifiée de 20 %. La configuration de l'extrudeur est celle décrite précédemment (Figure IV-1) mais deux modes d'incorporation des charges sont testés :

- **Mode 1** : dans la farine déjà plastifiée via le gaveur latéral.
- **Mode 2** : avec la farine non plastifiée, c'est-à-dire avant même l'ajout de glycérol, afin de tester le passage de la zone de plastification de ce type de charge.

Les essais sont réalisés avec un débit entrant de 40 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 400 rpm. Pour le miscanthus, l'introduction via le mode 2 a causé des montées de couple trop importantes pour être en mesure de produire dans ces conditions. La Figure IV-11 présente l'évolution

du couple, de l'EMS et des pressions matières en filière pour les trois types de fibres et les deux modes d'introduction testés.

L'ajout des charges selon le mode 1 (introduction par le gaveur latéral après plastification de la farine) provoque une augmentation du couple et de l'EMS (Figure IV-11), bien plus importante pour la coque de cacao que pour les autres fibres (267 W.h/kg contre 195-200 W.h/kg pour les deux autres fibres et seulement 157 W.h/kg pour TPF).

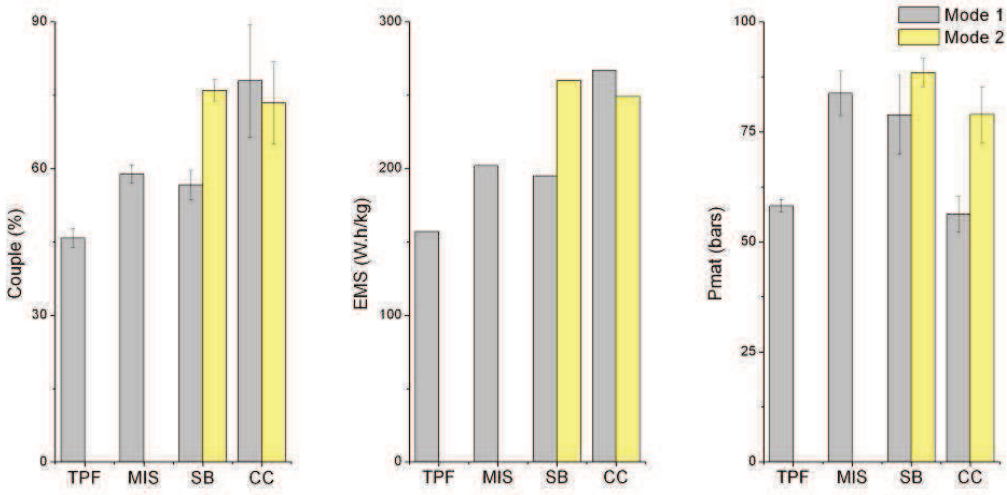


Figure IV-11 – Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière en fonction du type de fibre incorporée à 20 % dans la farine plastifiée et selon le mode d'introduction de la fibre (Débit : 40 kg/h et vitesse de rotation des vis : 400 rpm)

Le minimum des pressions de la matière en filière pour les mélanges chargés est obtenu avec la coque de cacao (56 bars), très proche de celle obtenue pour TPF (58 bars), et le maximum avec les fibres de miscanthus (84 bars). Une fois stabilisés à 60 % d'humidité relative, les granulés obtenus avec les différentes charges présentent peu de différences de viscosité mesurée au viscosimètre Rhéomex (Figure IV-12). Les écarts de pression matière en filière d'extrusion ne sont donc pas liés à des différences de comportement rhéologique, mais probablement au dégazage plus ou moins important des mélanges en fonction de leur teneur en eau.

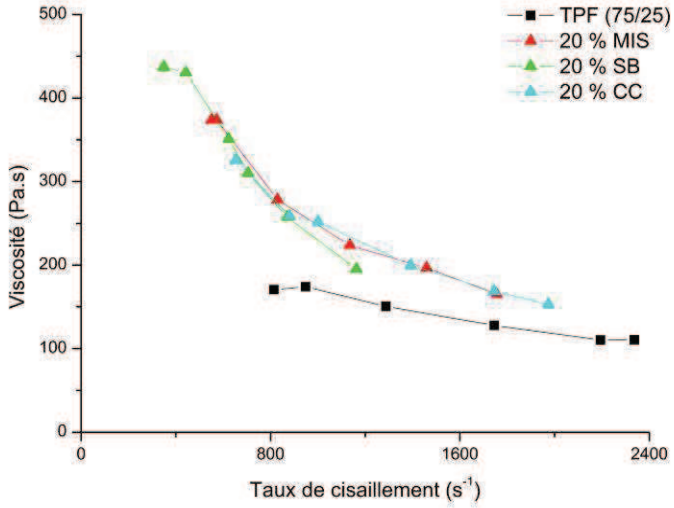


Figure IV-12 – Viscosités Rhéomex en fonction du taux de cisaillement pour une farine plastifiée (75/25) non chargée et chargée de miscanthus et des charges complexes (SB et CC) selon le mode 1

Dans le cas du mode de compoundage 2, l'introduction des fibres en même temps que la farine provoque également une augmentation de couple, plus importante dans le cas des sons de blé et équivalente pour la coque de cacao par comparaison à celle enregistrée à partir du mode 1. Dans d'autres conditions d'extrusion également testées (débit et température plus faibles, absence de pompe à vide), l'introduction du miscanthus avec la farine provoque une augmentation du couple de 60 à 90 %, entre les modes 1 et 2 respectivement. La thermoplastification de la farine en présence de charge se fait donc avec une augmentation du couple de l'extrudeur.

Par ailleurs, la pression de la matière en filière augmente dans tous les cas. Elle est cependant plus élevée avec le mode 2 que le mode 1. Un travail plus long de la matière et des fibres, dans le mode 2, pourrait favoriser son dégazage, augmentant la viscosité des mélanges au passage en filière. De plus, l'ajout des fibres avec la farine pourrait favoriser l'absorption d'une partie du glycérol par les fibres, résultant en une moins bonne plastification de la farine et en une fluidité du mélange diminuée.

Si l'ajout de fibres de miscanthus réduit l'expansion des joncs en sortie de filière, l'effet est moins visible avec le son de blé et la coque de cacao. Le phénomène d'expansion de la farine thermoplastifiée en présence du son de blé n'a pu être diminué dans des conditions plus favorables dans lesquels nous reviendrons par la suite (§ IV.III.1.a). Les granulés expansés sont plutôt difficiles à doser en injection. À leur état d'équilibre avant injection (60 % HR et 25 °C), les granulés chargés de fibres de miscanthus ont une teneur en eau de 5,1 % tandis que ceux chargés en son de blé et en coque de cacao contiennent respectivement 9,7 et 7,7 % d'eau. Il en résulte des différences sur les pressions de commutation à l'injection : 1465±178 bars avec MIS, 1130±157 bars avec SB et 971±146 bars pour CC, bien qu'aucune différence significative de viscosité mesurée au Rhéomex n'ait été constatée pour ces charges.

IV.II.2.c.ii. Propriétés des composites TPF/charges complexes

L'apport des charges complexes sur le module d'Young est faible, tout comme celui sur la résistance en traction (Figure IV-13). Par contre, l'ajout de ces charges permet de conserver plus de souplesse, avec des allongements pouvant atteindre 70 %, contre 25 % pour le miscanthus. La forme et la composition de ces charges, moins riches en fibres cellulosiques, seraient, comme dans le cas des composites à matrice PLA (§ II.II.2.d.ii), responsables d'un pouvoir rigidifiant plus faible que celui des fibres de miscanthus.

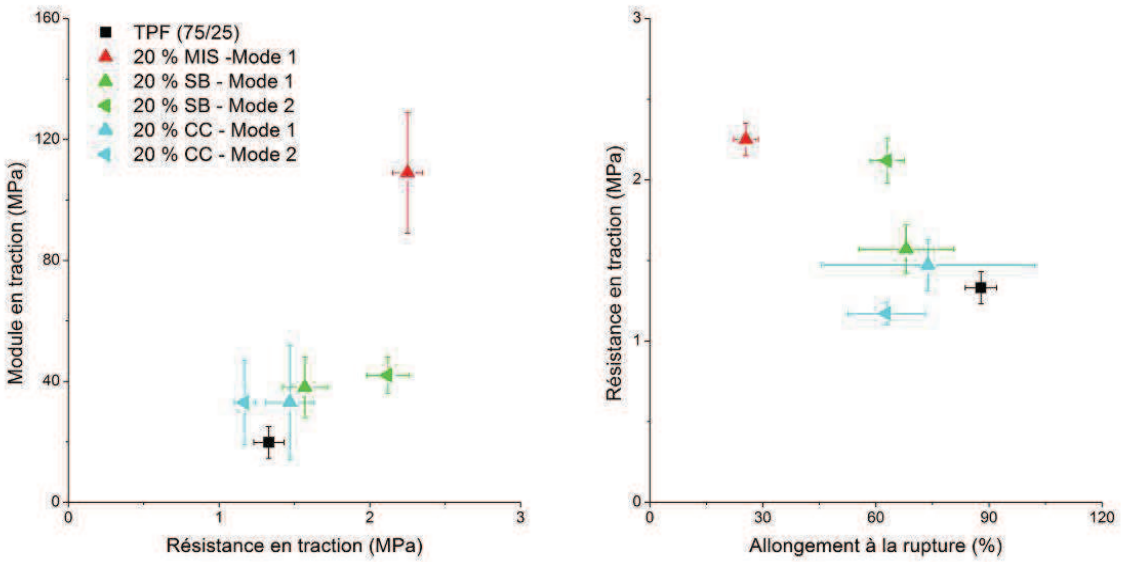


Figure IV-13 - Propriétés mécaniques en traction des composites TPF plastifiés au glycérol au ratio 75/25 en fonction du taux de fibres de miscanthus et des charges complexes

Dans le cas des sons de blé, la légère amélioration de la résistance en traction, observée en particulier pour le mode 2 de l'extrusion des mélanges (introduction de SB avec la farine) pourrait être attribuée à la présence d'une proportion importante d'amidon (18 $\%_{MS}$) et de protéines de blé (15 $\%_{MS}$) dans cette charge. En effet, ces deux biopolymères sont thermoplastifiables en présence de glycérol dans les conditions de l'extrusion. Ainsi à titre d'exemple, un gluten de blé plastifié à 30 % de glycérol présente une résistance en traction comprise entre 2 et 3 MPa (Kunanopparat, 2008). Il faut cependant noter que si du gluten résiduel peut être conservé dans le son de blé, les protéines des enveloppes sont principalement du type prolamine, globuline et albumine (Jones, 1923). L'albumine d'œuf ou les globulines de tournesol ont déjà été plastifiées au glycérol pour l'obtention de matériaux plastiques (Orliac, 2003 ; Li, 2012). Dans le dernier cas, des films d'isolat protéique de tournesol plastifiés avec 50 % de glycérol donnent des contraintes maximales de 8 MPa. La plastification de l'amidon et potentiellement des protéines du son avec le glycérol est favorisée lorsque le son de blé est introduit avec la farine lors du compoundage : temps de séjour plus élevé, cisaillement plus intense et mélange au glycérol plus élevé. Il est donc cohérent d'observer une plus importante augmentation de résistance en traction ainsi qu'un mélange plus homogène dans ce cas. La présence de 33 $\%_{MS}$ de ces constituants non fibreux modifie significativement le taux de glycérol par rapport aux biopolymères thermoplastifiables (25 % de glycérol par rapport à la seule farine de blé devient 23 % de glycérol par rapport à l'ensemble farine de blé/amidon et protéines du son). Cependant, cela diminue aussi significativement le taux réel de fibres ligno-cellulosiques incorporé dans le mélange (20 % de charge en son correspond 9 % de charge en fibres). La contribution à une amélioration de la résistance du composite sera donc limitée puisque les contraintes maximales en traction des biopolymères thermoplastifiés sont du même ordre de grandeur, voire légèrement plus élevées, que celle de la matrice TPF. Ceci est aussi valable pour la coque de cacao contenant 16 % de protéines,

principalement des albumines (Serra Bonvehí, 1998), et seulement 42 % de fibres brutes. Les pectines, contenues dans la coque (Mollea, 2007), sont aussi miscibles dans l'amidon plastifié au glycérol (Fishman, 2000).

Rappelons aussi qu'un travail en extrusion plus long dans un mélange plus visqueux provoque un cisaillement plus important du mélange et donc plus de ruptures des chaînes d'amidon (Barron, 2001), ce qui est défavorable à la résistance mécanique de matrice amylacée. C'est ce qui peut expliquer la tendance à la baisse de résistance mécanique constatée lors de l'ajout de la coque de cacao par le mode 2.

Outre le facteur de forme de ces fibres qui est moins favorable que celui des fibres de miscanthus, leur plus faible proportion en lignines, hémicelluloses et cellulose, expliquerait leur moindre contribution à la rigidification du matériau composite.

L'incorporation de son de blé et de coque de cacao dans la farine plastifiée permet de diminuer la sensibilité à l'eau du composite dans les mêmes proportions que les fibres de miscanthus (Figure IV-14). Comme pour les rafles de maïs, l'absorption d'eau est toutefois plus élevée d'environ 1 % par rapport au miscanthus avec les charges complexes.

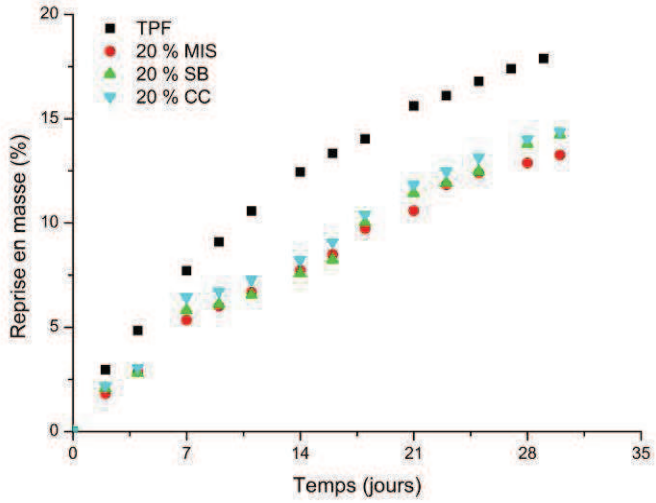


Figure IV-14 - Reprise en masse d'éprouvettes séchées TPF/MIS, TPF/SB et TPF/CC dans une enceinte à 85 % HR

Les variations dimensionnelles post-injection des composites obtenus montrent que le gonflement de l'éprouvette après son conditionnement en enceinte climatique est légèrement réduit avec la coque de cacao, comme pour le miscanthus (Tableau IV-6). Il l'est beaucoup moins avec le son de blé, notamment dans le sens de l'épaisseur. Les différences entre les fibres sont nettement plus significatives sur le retrait thermique post-injection. Les charges complexes, qui permettent de conserver un matériau ductile, réduisent bien le retrait thermique qui est divisé par trois. Mais, le phénomène n'en demeure pas moins toujours présent alors qu'il a totalement disparu dans le cas du miscanthus.

Formulation	Retrait thermique post-injection	Gonflement après conditionnement en enceinte climatique (60 % HR)	
	ΔL (%)	Δl (%)	Δe (%)
TPF (75/25)	-6,8 ±1,1	+3,1 ±1,0	+5,9 ±2,5
20 % MIS	+0,1 ±0,1	+2,5 ±0,5	+4,6 ±0,1
20 % SB	-2,0 ±0,1	+2,7 ±1,1	+6,3 ±2,2
20 % CC	-1,7 ±0,4	+2,6 ±1,1	+4,4 ±0,9

Tableau IV-6 - Variations dimensionnelles (longueur L, largeur l et épaisseur e) d'éprouvettes de farine plastifiée au glycérol et chargée de fibres de miscanthus et de charges complexes, par rapport aux dimensions exactes de l'empreinte du moule

IV.II.2.c.iii. Conclusion sur les composites TPF/charges complexes

En conclusion, les charges complexes présentent un faible intérêt comme renfort de la farine plastifiée. Cependant, ce sont des charges qui ont l'avantage de mieux conserver le caractère ductile de la farine tout en diminuant sa sensibilité à la reprise en eau dans des conditions humides et en limitant le retrait thermique post-injection. De plus, bien que la dépense énergétique à l'extrusion soit plus importante, ces charges sont des co-produits agricoles ou agro-alimentaires, largement disponibles, et peu couteux. En raison de sa teneur en amidon et en protéines, la présence du son de blé ne perturbe pas les caractéristiques mécaniques de la matrice TPF, ce qui permettrait d'envisager l'utilisation de farines de blés moins pures et donc moins couteuses, voire moins concurrentes à l'utilisation agro-alimentaire.

IV.II.2.d. Nature de la farine thermoplastifiée

Comme pour la matrice polyester, les fibres de miscanthus sont les fibres apportant les modifications les plus importantes et les plus bénéfiques à la farine plastifiée. Cependant, dès que le taux de fibres devient trop important, les mélanges sont difficiles à mettre en œuvre, le couple et les pressions devenant alors très élevées, en extrusion comme en injection. D'autres travaux rapportent qu'il est nécessaire d'augmenter le taux de plastifiant de la matrice au-delà d'un certain taux d'incorporation en fibres dans le composite (Ma, 2005). Afin de pouvoir incorporer les fibres à un taux de 40 %, trois voies ont donc été testées :

- Augmenter la fraction de glycérol dans la farine plastifiée en faisant passer le ratio farine/glycérol de 75/25 à 70/30.
- Remplacer une partie du glycérol par un agent déstrusturant de la farine : l'acide citrique (Chabrat, 2012a). Se présentant sous une forme solide, l'acide citrique a dans ce cas été pré-mélangé à la farine et introduit avec elle. Les mélanges farine/glycérol/acide citrique testés sont aux ratios 75/20/5 et 75/14/11.

- Ajouter de l'eau lors du procédé d'extrusion afin de fluidifier le mélange. Pour cet ajout, les ratios farine/glycérol/miscanthus ont été conservés et une quantité d'eau supplémentaire a été ajoutée au niveau du module d'introduction des fibres (2,9 % pour la formulation avec 40 % de fibres).

IV.II.2.d.i. Compoundage et mise en forme en fonction de la nature de la matrice

Les essais sont réalisés dans les deux premiers cas (taux de glycérol et d'acide citrique) dans la configuration d'extrusion en Figure IV-1, avec un débit de 40 kg/h et le lot n°1 des fibres de miscanthus :

- L'augmentation du taux de glycérol a effectivement permis d'incorporer plus facilement les fibres à 40 %. Le couple descend alors de 60 % à 45 %, faisant passer l'EMS de 286 à 192 W.h/kg, pour une vitesse de rotation des vis de 500 rpm. La température matière à la filière, qui est de 173 °C avec le ratio farine/glycérol 75/25, signe d'un échauffement conséquent, est de seulement 146 °C avec le ratio 70/30. De plus, la pression matière en filière, supérieure à 140 bars et très instable dans le premier cas, descend à 95 bars et varie moins lorsque le glycérol est ajouté à 30 %.

- La substitution d'une partie du glycérol par l'acide citrique n'a par contre pas permis d'incorporer plus facilement 40 % de fibres. L'action plastifiante de l'acide citrique est confirmée par une chute conséquente de la pression matière en filière (pour le ratio 75/20/5, de 58 à 32 bars pour la farine plastifiée non chargée d'une part, et de 84 à 57 bars avec 20 % de fibres de miscanthus d'autre part). Cependant, son ajout, à une vitesse de rotation des vis de 400 rpm, entraîne une augmentation du couple de 46 à 62 et 66 % pour la farine plastifiée non chargée, avec les ratios 75/20/5 et 75/14/11, respectivement. Avec 20 % de fibres, le couple augmente de 59 à 62 et 72 % pour ces mêmes ratios. L'ajout d'acide citrique solide à la place d'une partie du glycérol avant la plastification de la farine diminue le ratio liquide/solide dans les premières zones de mélange, ce qui provoquerait cette augmentation de couple.

- L'ajout d'eau a été réalisé sur les mêmes configurations de fourreau et de vis que précédemment mais dans des conditions adaptées pour limiter le dégazage de la matière (§ IV.III.1.a), c'est-à-dire pour une vitesse de rotation des vis et des températures plus basses (températures de 90 °C, débit de 30 kg/h et vitesse de rotation des vis de 240 rpm) et le lot n°3 de fibres de miscanthus. L'ajout d'eau permet de réduire le couple de 89 à 68 % et, par voie de conséquence, l'EMS de 243 à 186 W.h/kg, dans le cas d'un taux d'incorporation de 40 %. De telles conditions d'extrusion

limitant le dégazage de la matière, celle-ci conserve l'eau ajoutée, permettant de fluidifier le mélange jusqu'à son passage en filière. La pression matière en filière est alors abaissée de 120 à 76 bars.

Les diminutions de pression matière en filière dues à l'augmentation du taux de glycérol ou à la substitution d'une partie du glycérol par l'acide citrique sont confirmées en partie lors de l'injection par l'évolution de la pression de commutation. En effet, celle-ci baisse de 1580 bars pour la farine plastifiée au glycérol dans le ratio 75/25 à 1142 bars dans le cas du ratio 70/30, lorsque le composite contient 40 % de fibres. Avec l'acide citrique, la baisse de pression est constatée avec la formulation de farine plastifiée au ratio 75/20/5 (de 1000 à 880 bars avec 20 % de fibres) mais la pression réaugmente lorsque le taux d'acide citrique augmente dans le ratio 75/14/11 (de 880 à 1190 bars). Cela est dû à une forte diminution de la teneur en eau du granulé à son équilibre à 60 % d'humidité relative (6,6 % pour le ratio 75/25/0, 5,0 % pour le ratio 75/20/5 et seulement 3,1 % pour le ratio 75/14/11). Il y a donc, concernant la viscosité, compétition entre le caractère plastifiant de l'acide citrique d'une part, et une teneur en eau du granulé équilibré moins importante d'autre part. De plus, lorsque la quantité d'acide citrique est trop forte, des fissures tendent à se former dans les éprouvettes, celles-ci devenant également fortement collantes.

Dans notre procédé, la présence d'eau dans les granulés est en effet nécessaire à une bonne fluidité de la matière lors de l'injection. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les granulés sont mis à stabiliser dans une enceinte à 60 % d'humidité relative jusqu'à obtention d'un poids constant. Les granulés de farine plastifiée au glycérol dans un ratio 75/25 et chargés à 20 % de fibres ont une humidité d'équilibre oscillant entre 6,6 et 9,0 % en fonction de leur densité. Lors de l'ajout d'un supplément d'eau, effectué dans des conditions de températures et de vitesse de rotation des vis adaptées pour limiter le dégazage de la matière et générer ainsi un granulé dense, la quantité d'eau ajoutée est en partie conservée. Le temps nécessaire au stockage du granulé avant injection est alors limité. En effet, les granulés produits sans eau supplémentaire mettent 21 jours pour reprendre 3,9 % de leur masse en eau et atteindre ainsi leur humidité d'équilibre. Ceux produits avec un ajout d'eau lors du compoundage en extrudeur bi-vis mettent seulement 12 jours à reprendre les 0,4 % d'eau manquants pour être équilibrés à 60 % d'humidité relative. La teneur en eau de ces granulés avant injection est proche (8,6±0,2 % sans ajout d'eau et 8,8±0,1 % avec un supplément d'eau), et aucune différence n'est constatée lors de l'injection sauf pour le mélange contenant 40 % de fibres. En effet, pour ce mélange, la pression de commutation est plus faible lorsque de l'eau a été ajoutée lors de l'extrusion (1583±88 bars avec ajout d'eau contre 1759±100 bars sans eau ajoutée). Lorsque l'eau est ajoutée lors de l'extrusion, elle se répartit plus facilement entre les chaînes d'amidon, améliorant sa plastification par rapport à l'eau absorbée par simple diffusion à partir de l'atmosphère stabilisée à 60 % HR. Celle-ci peut très bien aussi être absorbée par les nombreuses fibres. Cependant, il est à

noter que l'ajout d'eau à l'extrusion ne facilite pas le démoulage de ces pièces fortement chargées en fibres, qui manquent de retrait.

IV.II.2.d.ii. Propriétés des composites en fonction de la nature de la matrice

La Figure IV-15 présente l'évolution des propriétés mécaniques des composites injectés avec l'augmentation du taux de glycérol ou l'ajout d'acide citrique.

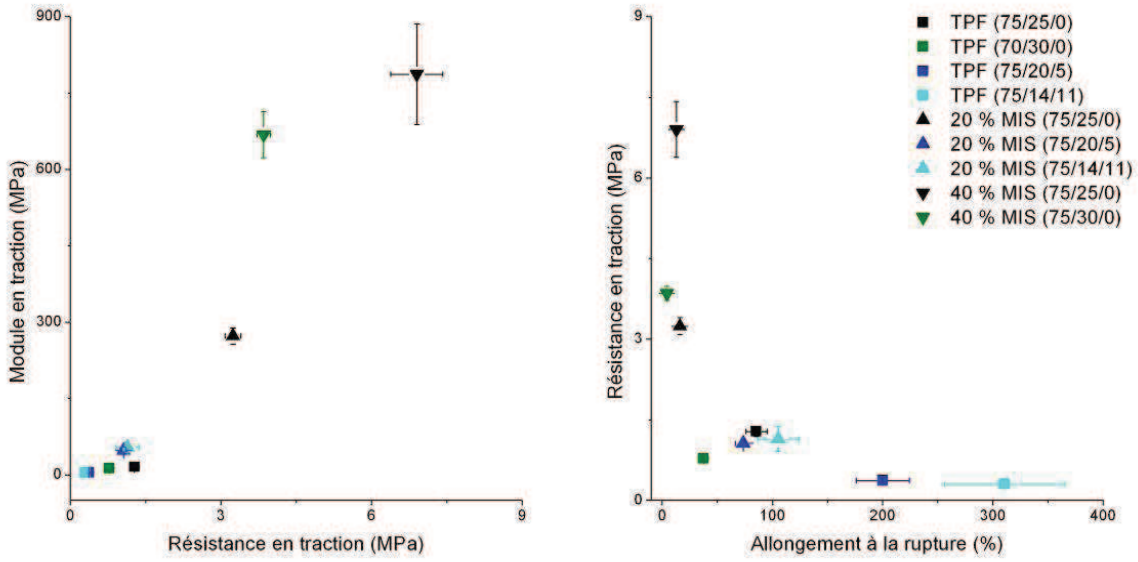


Figure IV-15 - Propriétés mécaniques en traction des matrices composées de farine de blé/glycérol/acide citrique à différents ratios et des composites chargés de fibres de miscanthus associés

A 30% de taux de glycérol par rapport à la farine, le module d'Young et la résistance en traction diminuent tous les deux, tout particulièrement dans le cas du composite chargé de 40 % de fibres de miscanthus. Cependant, contrairement à ce qui pouvait être attendu pour une augmentation du taux de plastifiant, l'allongement à la rupture du matériau est abaissé en présence ou non de fibres de miscanthus. Il a été mis en évidence qu'à des taux de plastifiant élevés (>24 %) et pour des humidités relatives élevées (>50 %), des amas d'eau et de glycérol sous forme libre se forment car il y a saturation des unités d'anhydroglucose (Ayadi, 2011). D'après cette étude, un amidon plastifié à 32 % de glycérol atteint son maximum d'allongement à faible humidité de stockage (13,5 %) tandis qu'un amidon plastifié avec 24 % de glycérol l'atteint à une humidité de stockage plus élevée (54,0 %). A cette humidité, c'est l'amidon plastifié à 24 % de glycérol qui s'allonge le plus. Ces observations vont dans le même sens que nos résultats pour la farine plastifiée au glycérol, les éprouvettes étant conditionnées avant analyse à 60 % HR, ce sont les matériaux contenant un taux de glycérol par rapport à la farine de 25 % qui s'allongent plus que ceux avec un taux de 30 %.

La présence d'acide citrique plastifie de manière importante la farine thermoplastifiée, augmentant le caractère ductile de la matrice non chargée et des composites avec 20 % de fibres. L'allongement à la rupture passe ainsi de 16,0±2,7 % avec le ratio 75/25/0 à 73,4±7,0 % avec le ratio 75/20/5, atteignant même une valeur de 105,2±18,6 % avec le ratio 75/14/11 pour le composite chargé

à 20 % de miscanthus. Contrainte maximale et module d'Young sont alors fortement diminués : de 3,2 à 1,1 MPa, d'une part, et de 273 à 48-54 MPa d'autre part. Les travaux de thèse d'Elodie Chabrat (2012a) ont mis en évidence le fait que lors de l'utilisation de l'acide citrique dans des mélanges farine de blé/PLA, son fort caractère plastifiant permettait de réduire la quantité de glycérol et donc le taux global de plastifiant. Un ratio 77,5/15,3/7,2 tiré de ces travaux, et qui sera utilisé dans le chapitre V pour les mélanges farine de blé/PLA, a été testé. Ce ratio apporte autant de ductilité que le mélange 75/20/5 soit un allongement de 79,1±23,0 % pour le composite chargé à 20 % mais avec un module plus élevé (111±17 MPa avec ce ratio contre 48±7 MPa avec le ratio 75/20/5) et une résistance en traction légèrement augmentée (1,29±0,06 MPa contre 1,06±0,04 MPa).

La Figure IV-16 présente l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'ajout ou non d'eau en plus lors de l'extrusion.

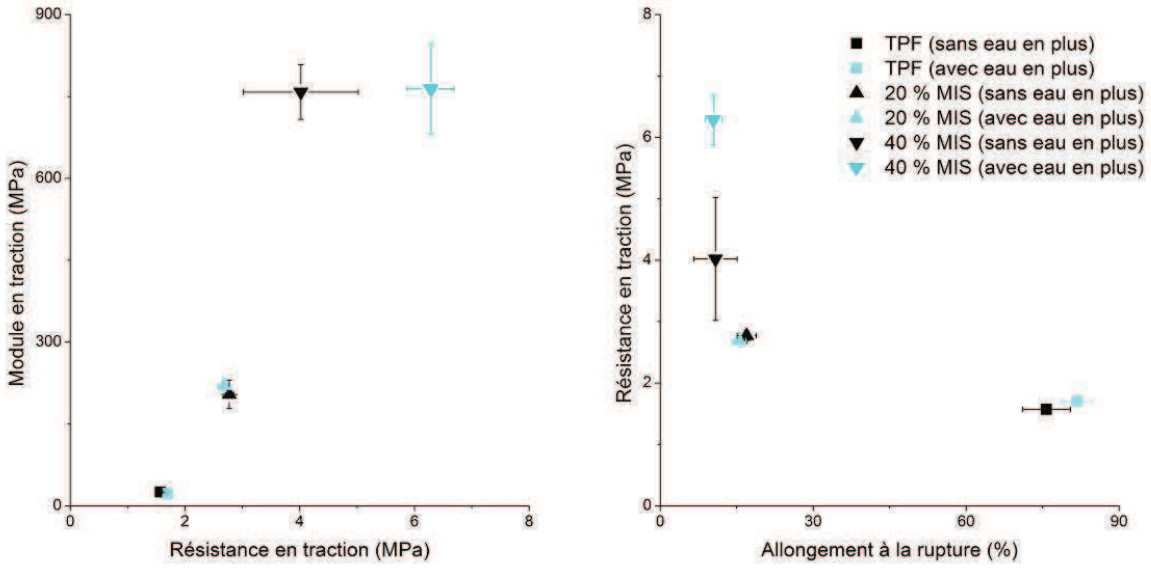


Figure IV-16 - Propriétés mécaniques en traction de la farine plastifiée au glycérol dans le ratio (75/25) et des composites chargés de fibres de miscanthus associés en fonction de l'ajout ou non d'eau lors de l'étape d'extrusion

Il n'est observé aucune différence sur la matrice non chargée et le composite à 20 %. Pour ces formulations, l'eau joue uniquement un rôle d'aide au procédé sans modifier fondamentalement ni le niveau de plastification de la farine (thermoplastifiée avant l'ajout de l'eau) ni le mélange des fibres. Pour le composite chargé à 40 % de fibres, en plus de l'aide au procédé, l'ajout d'eau a permis d'améliorer significativement la résistance en traction du matériau (de 4,0±1,0 à 6,3±0,4 MPa), sans effet sur le module d'Young et sur l'allongement à la rupture.

Ce résultat pourrait avoir deux origines :

- La présence d'eau fluidifiant la farine plastifiée, la matrice fondue a plus facilement mouillé les fibres, améliorant ainsi l'interface matrice/fibre.

- Le mélange moins visqueux est moins cisaillé, se traduisant par une valeur d'EMS réduite de 243 à 186 W.h/kg, et causant moins de ruptures de chaînes d'amidon ou de dépolymérisation des protéines (Chabrat, 2012a).

L'analyse de la reprise en masse dans des conditions d'atmosphère très humides (85 % HR) confirme le fait que le glycérol, fortement hydrophile, est un additif affectant sérieusement la sensibilité à l'eau du matériau (Figure IV-17A). En effet, augmenter la teneur en glycérol en passant d'un ratio massique farine/glycérol 75/25 à 70/30 provoque une augmentation de la masse d'eau absorbée : de 17,8 à 24,7 % pour la farine plastifiée non chargée et de 10,3 à 14,7 % pour le composite chargé à 40 % de fibres de miscanthus, au bout de 29 jours. Comme mentionné précédemment, dans ces conditions, la saturation des fonctions anhydroglucoses de l'amidon de la farine est atteinte, et le glycérol libre en surplus peut se lier à de l'eau. A 80 % RH, le glycérol absorbe plus que sa masse initiale en eau (Ayadi, 2011), soit une molécule de glycérol peut se lier à plus cinq molécules d'eau (masses molaires respectives de 92 et 18 g/mol). Si l'on considère que les 5 % en masse de glycérol ajoutés dans notre cas sont libres, ils causent un gain massique en eau de 6,9 % dans la farine plastifiée non chargée, soit 0,054 moles de glycérol absorbent 0,388 moles d'eau, correspondant à un ratio glycérol/eau de 1/7.

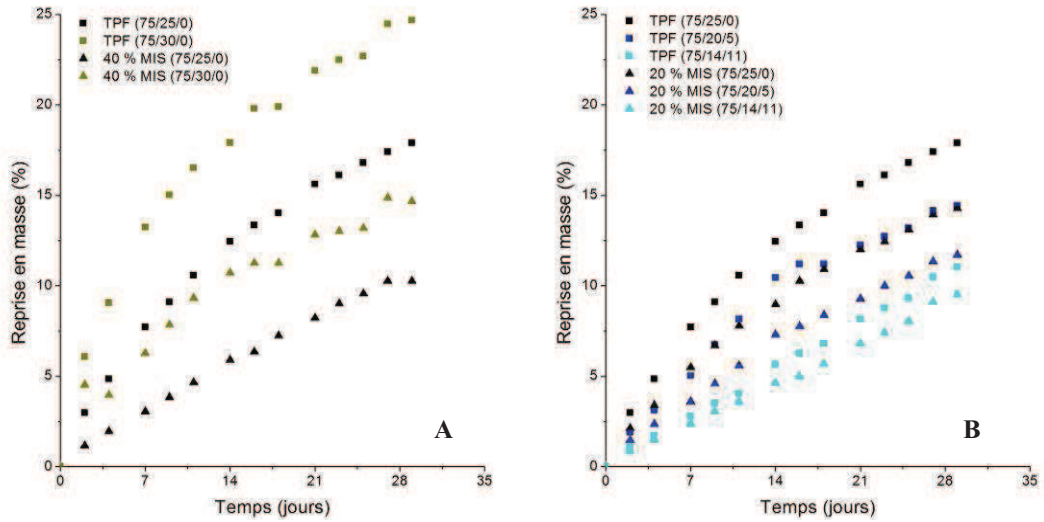


Figure IV-17 – Reprise en masse d'éprouvettes séchées TPF et TPF/MIS dans une enceinte à 85 % HR en fonction du taux de glycérol (A) ou du taux d'acide citrique (B)

Au contraire, l'ajout d'acide citrique diminue significativement la reprise en eau des matériaux (Figure IV-17B), ce qui avait déjà été constaté pour la teneur en eau des granulés conditionnés en enceinte climatique et prêts à être injectés. L'acide citrique venant remplacer une partie du glycérol à l'intérieur du composite, cette baisse peut correspondre à une différence de stœchiométrie des molécules de plastifiants. En effet, 5 g de plastifiant correspond à 0,054 moles de glycérol et 0,023 moles d'acide citrique (masse molaire de 192 g/mol), soit plus de deux fois moins de molécules de plastifiant. Dans ces conditions, les unités d'anhydroglucose de la farine sont moins saturées ou

occupées, et le nombre de molécules libres de plastifiant diminue, ce qui limite l'absorption d'eau. La diminution de la reprise en eau pourrait aussi être due à une estérification de l'amidon. En effet, plusieurs travaux mettent en avant la possible réaction de l'acide citrique avec les groupements hydroxyles de l'amidon (Shi, 2007 ; Wang, 2009).

Les variations dimensionnelles de la farine plastifiée et des composites, en fonction des teneurs en glycérol et en acide citrique utilisées pour sa plastification, sont reportées dans le Tableau IV-7. Augmenter le taux de glycérol accentue le retrait thermique et le gonflement en épaisseur de l'éprouvette. L'augmentation de la sensibilité à l'eau du matériau, s'expliquant par une teneur plus élevée en glycérol, est sûrement responsable de ce fait. Dans le sens de la largeur, on observe une légère diminution qui pourrait être due à un double phénomène de retrait thermique et de gonflement, penchant dans ce cas en la faveur du retrait. La substitution d'une partie du glycérol (5 %) par de l'acide citrique diminue au contraire le retrait thermique et limite le gonflement, en concordance avec la diminution de la sensibilité à l'eau du matériau observée précédemment. Cependant, quand le taux d'acide citrique devient trop important (11 % au lieu de 5 % dans le cas précédent), et bien que la sensibilité à l'eau diminue encore davantage dans ce cas, le phénomène de gonflement redevient important, dépassant même celui observée dans le cas de la farine plastifié avec 25 % de glycérol uniquement. Les mêmes observations sur le gonflement sont constatées dans le cas des composites, mais les fibres de miscanthus font disparaître le retrait thermique quelque soit leur taux ou le plastifiant utilisé.

Formulation	Retrait thermique post-injection	Gonflement après conditionnement en enceinte climatique (60 % HR)	
	ΔL (%)	Δl (%)	Δe (%)
TPF (75/25/0)	-6,8 ±1,1	+3,1 ±1,0	+5,9 ±2,5
TPF (70/30/0)	-7,8 ±0,9	+1,5 ±1,7	+11,4 ±1,9
TPF (70/20/5)	-4,2 ±0,1	+0,3 ±3,1	+1,2 ±0,8
TPF (70/14/11)	-4,7 ±0,6	+2,9 ±2,3	+6,9 ±0,2
20 % MIS (75/25/0)	+0,3 ±0,5	+2,4 ±1,1	+3,1 ±0,8
20% MIS (75/20/5)	+0,6 ±0,4	+0,2 ±0,9	+1,8 ±0,5
20% MIS (75/14/11)	+0,8 ±0,2	+1,7 ±0,7	+3,6 ±0,9
40 % MIS (75/25/0)	+0,8 ±0,5	+2,7 ±1,0	+1,8 ±0,4
40 % MIS (70/30/0)	+1,2 ±0,3	+2,1 ±0,5	+2,4 ±0,7

Tableau IV-7 - Variations dimensionnelles (longueur L, largeur l et épaisseur e) d'éprouvettes de farine plastifiée au glycérol et à l'acide citrique à différents ratios et des composites associés, par rapport aux dimensions exactes de l'empreinte du moule

Pour expliquer la diminution du retrait thermique en présence d'acide citrique, les formulations ayant pour matrice des mélanges farine de blé/glycérol/acide citrique aux ratios 75/25/0 et 77,5/15,3/7,3, sans fibres et avec 20 % de fibres, ont été comparées en AMD (Figure IV-18). La plus faible teneur en glycérol conduit à l'atténuation de la transition la plus basse en température, liée à la phase riche en glycérol, et une première chute du module de conservation. La transition α liée à la phase riche en amidon est aussi dans ce cas plus étalée en température, le module de conservation

chutant brusquement vers 25 °C en présence d'acide citrique. Cette transition traduit une plus forte mobilité des chaînes, avec une hauteur du pic de tan δ plus élevée. La température au maximum du pic de cette transition est d'ailleurs décalée vers de plus hautes températures (28 °C pour la formulation sans fibres et avec acide citrique contre 23 °C pour celle sans fibres et avec uniquement du glycérol). Dans les deux cas, l'ajout de 20 % de fibres de miscanthus décale encore plus cette température vers de plus hautes valeurs, comme cela avait déjà été en l'absence d'acide citrique (Figure IV-7). Ces résultats confirment donc que le retrait thermique est lié à la température de la transition α du matériau puisque l'acide citrique et les fibres, qui décalent cette transition vers des températures plus élevées, réduisent le retrait thermique (Tableau IV-7). Le retrait thermique semble moins lié à la mobilité des chaînes polymères au niveau de cette transition puisque celle-ci est accrue en présence d'acide citrique alors que le retrait thermique diminue. Dans le cas des formulations testées en AMD, la variation longitudinale est de -9,3±0,5 % avec uniquement du glycérol et de -7,5±0,2 % avec l'acide citrique sans fibres d'une part, et de +0,1±0,4 % avec uniquement du glycérol et de +0,7±0,5 % avec l'acide citrique pour 20 % de fibres d'autre part.

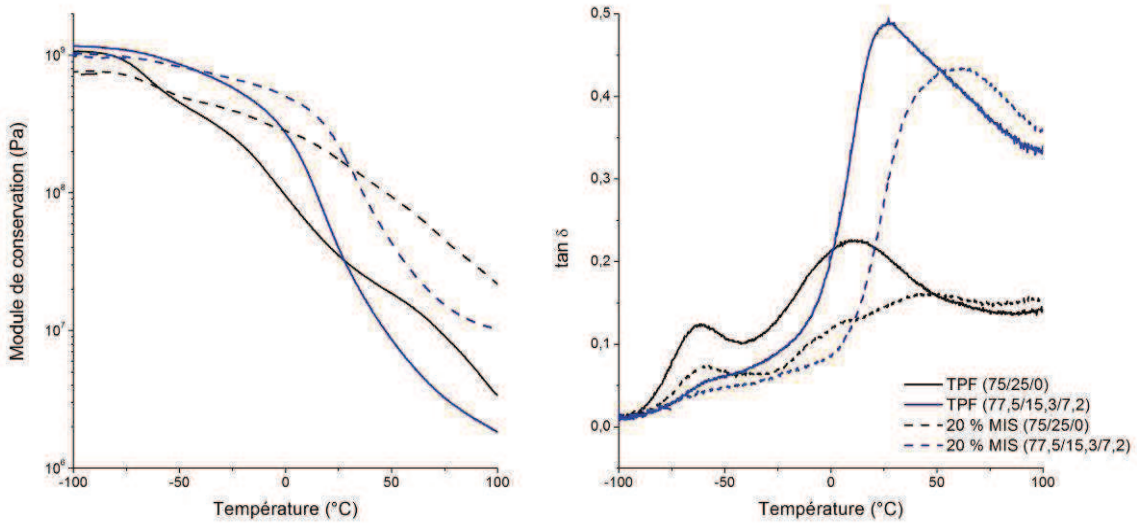


Figure IV-18 – Propriétés viscoélastiques de deux formulations de farine plastifiée avec ou sans acide citrique, chargée ou non à 20 % de fibres de miscanthus

L'ajout d'eau en plus lors de l'extrusion ne modifie ni le retrait ni le gonflement du matériau, quelque soit le taux de fibres. L'analyse des propriétés viscoélastiques, comme pour les propriétés mécaniques, révèle peu de différences entre l'ajout d'eau ou non sur la farine plastifiée et sur le composite avec 20 % de fibres (Figure IV-19). Les différences apparaissent pour la formulation chargée à 40 % de fibres. Le comportement viscoélastique des deux matériaux est similaire, mais dans le cas de celui produit avec de l'eau ajoutée à l'extrusion, le module de conservation est plus faible sur la gamme de température. Cependant, la chute de celui-ci lors de la deuxième transition est plus douce, les deux courbes se rapprochant sans toutefois se rejoindre (jusqu'à l'arrêt de l'analyse à 160 °C). Le signal de tan δ est plus élevé pour le matériau produit avec de l'eau en plus jusqu'à la seconde

transition à partir de laquelle la tendance s'inverse. Les différences observées semblent donc principalement liées à la transition de la phase riche en glycérol.

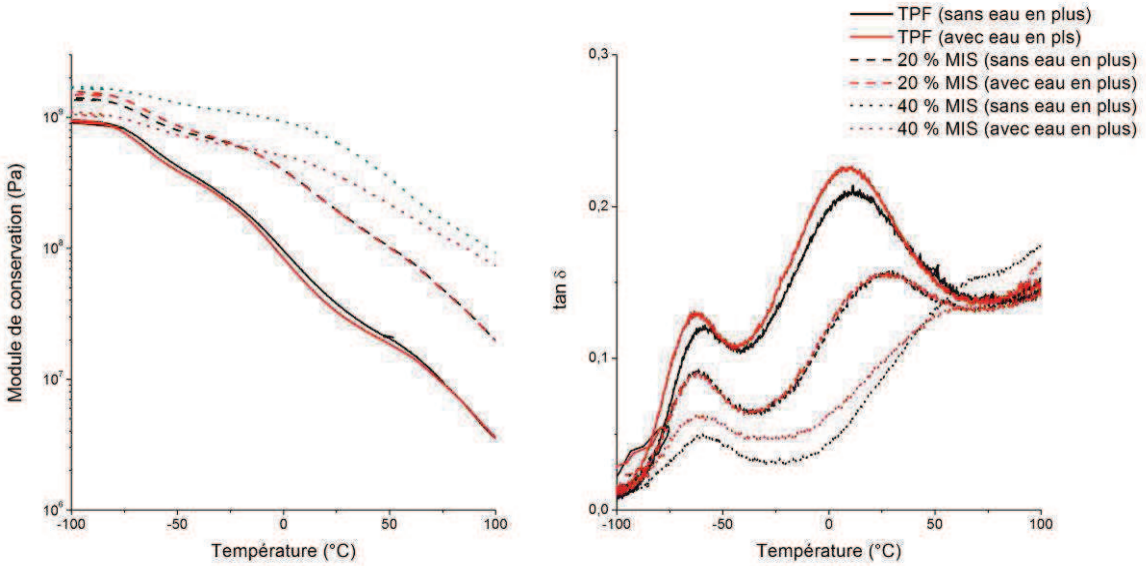


Figure IV-19 – Propriétés viscoélastiques de la farine plastifiée au glycérol au ratio 75/25 , chargée ou non de fibres de miscanthus, en fonction de l'ajout d'eau lors de l'extrusion

IV.II.2.d.iii. Conclusion sur les différentes farines plastifiées testées

Cette étude a permis de tester plusieurs plastifiants de la farine de blé et de vérifier si leur nature ou leur taux permettait ou non de faciliter l'incorporation de fibres de miscanthus jusqu'à des taux de 40 % :

- Si l'augmentation du taux de glycérol est viable d'un point de vue pratique, elle a trop de conséquences sur les propriétés du matériau : baisse de toutes les propriétés en traction, sensibilité à l'eau accrue, retrait thermique et gonflement accentués.
- L'ajout d'acide citrique solide provoque une augmentation de couple, rendant plus difficile l'incorporation de fibres à des taux élevés. Cependant, ce plastifiant permet d'accroitre fortement la ductilité de la farine plastifiée tout en réduisant sa sensibilité à l'eau et son retrait thermique. Étant plus efficace comme plastifiant que le glycérol, il est possible de diminuer la teneur de ce dernier en sa présence, ce qui limite donc les effets négatifs du glycérol tout en conservant un niveau de souplesse bien plus élevé. L'augmentation de couple à l'extrusion étant liée à une diminution du rapport liquide/solide dans l'extrudeur, elle pourrait être compensée par un ajout de l'acide citrique en solution dans de l'eau.
- L'eau est un composé essentiel au procédé. Présente dans la farine incorporée, elle participe à la plastification. Étant volatile lors du procédé (dégazage, expansion), les granulés sont conditionnés à 60 % d'humidité relative afin qu'ils reprennent en eau, facilitant ainsi l'étape de mise en forme. Les éprouvettes sont aussi stabilisées à humidité contrôlée, la teneur d'eau absorbée modifiant les propriétés du matériau (§ IV.II.2.a.ii). Cette variabilité de la teneur en eau dans les pièces injectées

a justifié le fait que celle-ci n'ait pas été utilisée comme seul plastifiant de l'amidon et de la farine (Peyrat, 2000). Cependant, utiliser l'eau comme un plastifiant secondaire et volatile s'avère être une méthode efficace et donc une aide au procédé. Ajoutée en faible quantité, l'eau ne modifie pas les propriétés des matériaux les moins chargés. Pour les composites fortement chargés et difficiles à mettre en œuvre, l'eau diminue la viscosité et l'énergie mécanique appliquée à la matière, permettant de limiter sa dégradation et ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques. D'un point de vue du procédé global, l'ajout d'eau dans une configuration d'extrusion favorable à une limitation du dégazage permet de rapprocher la teneur en eau du granulé de celle d'équilibre. Le temps de stockage avant injection peut donc être réduit de près d'une semaine.

IV.III. Influence du compoundage et de la mise en forme sur les composites farine plastifiée/miscanthus

Comme dans le cas des composites avec le PLA, les fibres de miscanthus ont donc été sélectionnées comme meilleur renfort de la farine plastifiée, pour lesquelles l'impact du procédé d'extrusion et d'injection va pouvoir être étudié maintenant. Pour simplifier, l'étude est réalisée sur une farine plastifiée au glycérol dans le ratio 75/25, et le taux de fibres pour les composites a été gardé égal à 20 %. L'étude sur l'extrusion sera divisée en deux parties : l'optimisation du réglage des conditions opératoires (températures, vitesse de rotation des vis…) et l'influence du profil de vis. Celle sur l'injection reprend l'étude des réglages similaire à celle déjà réalisée dans le PLA (§ II.III.3).

IV.III.1. Influence de l'étape d'extrusion bi-vis

IV.III.1.a. Influence des paramètres d'extrusion

L'effet des principaux facteurs sur l'extrusion de la farine plastifiée et de ses composites est réalisée pour la configuration de vis et de fourreau décrite précédemment (Figure IV-1). Deux points permettront de juger de la qualité des réglages :

- Qualitativement, l'aspect des granulés ; leur dosage est rendu plus difficile par une expansion plus importante des joncs à l'extrusion, ce qui peut causer l'irrégularité de cycle et requiert une surveillance permanente par l'opérateur du dosage en trémie.
- Quantitativement, les propriétés mécaniques en traction.

Les variables opératoires étudiées sont :

- Les consignes de température des modules du fourreau de l'extrudeur (Tableau IV-8).
- La vitesse de rotation des vis (N= 250-325-400 rpm).
- Le débit de production (Q= 30-40-50 kg/h), à rapport Q/N constant.
- Le dégazage sous vide des vapeurs de dégazage à l'avant dernier module avant passage de la filière (dépression de -200 bars).

	Modules											Filière
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Profil de température n°1	-	60	80	90	90	90	90	90	90	90	90	140
Profil de température n°2	-	60	80	100	100	120	120	120	120	120	120	140

Tableau IV-8 – Profils de température de fourreau testés

L'effet des vitesses de rotation des vis est étudié pour un débit de 40 kg/h avec les deux profils de température et le dégazage sous vide. La vitesse de rotation des vis et la température sont des facteurs influençant la forme du granulé et l'expansion des joncs (Photo IV-2). Plus la température est basse, moins l'eau contenue dans la matière est vaporisée, ce qui réduit l'expansion. Et plus la vitesse de rotation des vis est élevée et la matière cisaillée, plus elle dégage de vapeur, augmentant ainsi l'expansion.

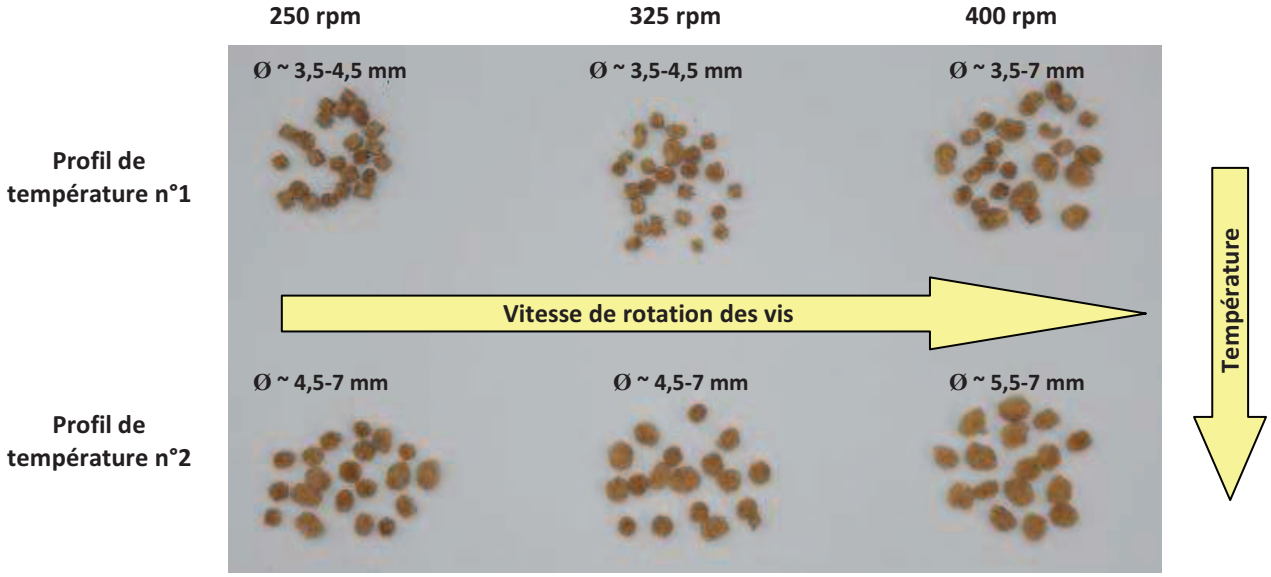


Photo IV-2 – Granulés obtenus en extrusion et leur diamètre Ø en fonction de la vitesse de rotation des vis et du profil de température

Comme pour le PLA, augmenter la vitesse de rotation des vis diminue le remplissage de la machine et fluidifie le mélange fondu thermoplastique, provoquant une baisse de couple. Mais, dans le calcul final de l'EMS dépensée, celle-ci augmente (Figure IV-20). Le couple est plus élevé avec le profil de température le moins chaud (profil n°1). L'augmentation des températures de consignes du fourreau fluidifie la matière le long du profil.

Néanmoins, les pressions matières sont plus élevées avec le profil le plus chaud (profil n°2), bien que la température de la matière en filière soit du même ordre de grandeur pour les deux profils (130 °C avec le profil n°1 et 134 °C avec le profil n°2). A plus haute température de fourreau, la matière étant plus chauffée le long de l'extrudeur, elle perd des quantités plus importantes d'eau et s'expanse plus. Cette perte d'eau pourrait ainsi conduire à une augmentation de la viscosité en aval du puits de dégazage situé en fin de profil de vis, et notamment au niveau de la filière. La présence de vapeur piégée dans le mélange au niveau de la filière peut aussi provoquer une augmentation de

pression dans la filière. La pression matière évolue peu en fonction de la vitesse de rotation des vis. En effet, si plus de vapeurs de dégazage sont dégagées par la matière, à vitesse de rotation des vis élevée, cette dernière est aussi plus cisaillée en amont de la filière par cette rotation plus rapide des vis et donc fluidifiée en raison de son caractère thermoplastique.

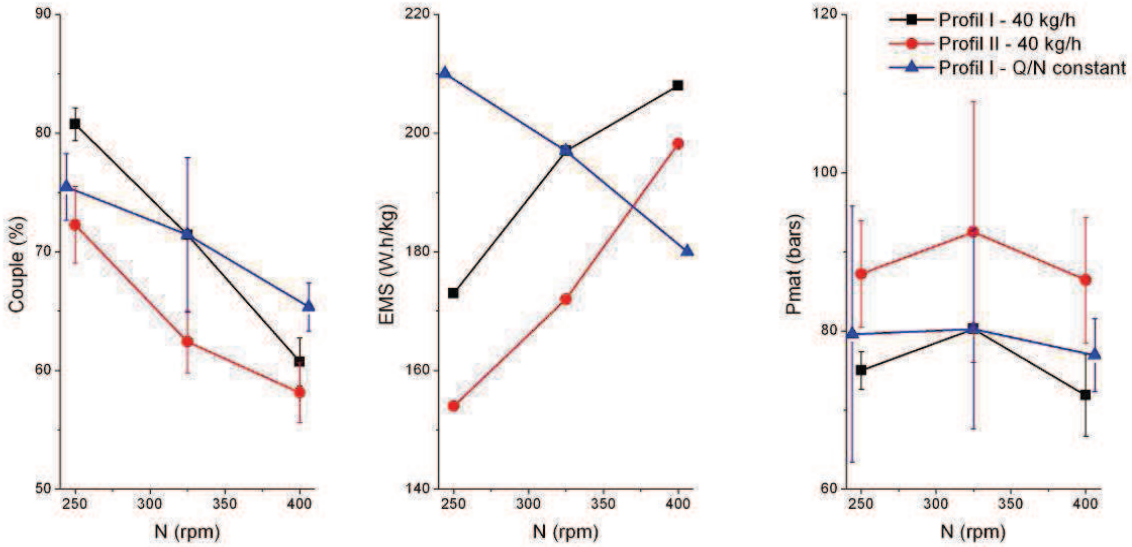


Figure IV-20 - Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière en fonction de la vitesse de rotation des vis N, du profil de température et du débit (30 kg/h pour 244 rpm, 40 kg/h pour 325 rpm et 50 kg/h pour 406 rpm pour un rapport Q/N constant)

A taux de remplissage constant (Q/N=0,123 kg/h.rpm), contrairement à ce qui avait été observé dans le PLA (§ II.III.1.b.ii.), augmenter conjointement le débit et la vitesse de rotation des vis (30 kg/h-244 rpm, 40 kg/h-325 rpm et 50 kg/h-406 rpm) tend à diminuer le couple et donc l'EMS. La vitesse de rotation des vis augmentant, elle provoque une fluidification de la matière le long de la vis, se traduisant, dans la farine plastifiée, par une diminution de couple. Dans les conditions étudiées pour le PLA (débits de 20 à 40 kg/h, Q/N=0,133 kg/h.rpm), l'augmentation du taux de remplissage local des zones restrictives prédominait sur la fluidification du mélange avec une rotation des vis plus rapide, et le couple augmentait avec le débit. A 50 kg/h, un retour de l'expansion des granulés en sortie de filière est observé. Cependant, comme lorsque la vitesse de rotation des vis est la seule variable opératoire modifiée, la pression matière en filière ne varie pas significativement sur la gamme de débit étudiée.

L'intérêt d'un dégazage, à l'aide d'une pompe à vide, de la matière avant passage de la filière a été étudié pour trois conditions opératoires :

- Conditions I : 40 kg/h, 400 rpm et profil de température n°2 (expansion forte).
- Conditions II : 40 kg/h, 325 rpm et profil de température n°1 (expansion faible).
- Conditions III : 40 kg/h, 250 rpm et profil de température n°1 (expansion la plus faible).

Dans les conditions I, l'utilisation de la pompe à vide permet de réduire l'expansion, qui reste cependant très importante. Pour les autres conditions, l'expansion est réduite en raison de la baisse des températures et de la vitesse de rotation des vis, mais aucun changement n'est constaté avec l'utilisation de la pompe à vide. Dans tous les cas, la pompe à vide, qui retire de l'eau de la matière et augmente donc la viscosité, entraine une forte augmentation de la pression matière en filière, notamment dans les cas où l'expansion est faible (Figure IV-21). Dans les conditions II, les valeurs de pression sont même moins stables avec la pompe à vide. Il en résulte une augmentation du couple et de l'EMS dans tous les cas.

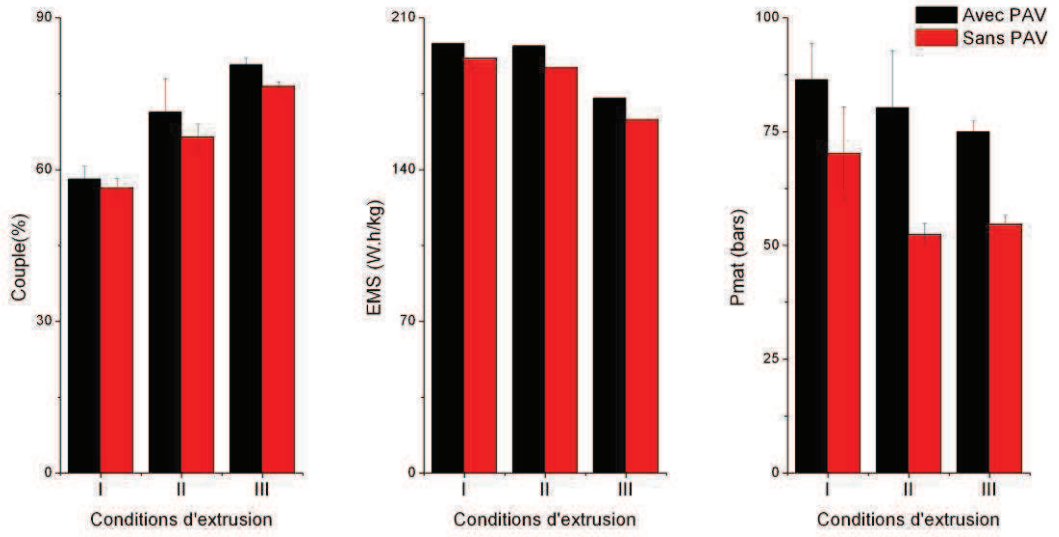


Figure IV-21 – Comparaison du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière en fonction de l'utilisation ou non de la pompe à vide PAV dans différentes conditions d'extrusion (I : 400 rpm et profil de température n°2, II : 325 rpm et profil de température n°1, III : 250 rpm et profil de température n°1)

La densité du granulé a une double importance pour l'étape d'injection : pour la teneur en eau du granulé et son dosage. Tout d'abord, la teneur en eau du granulé à l'état d'équilibre est différente selon que le jonc ait été expansé à l'extrusion ou non. Ainsi, les granulés obtenus avec le profil de température n°1 et qui sont dons moins expansés ont des teneurs en eau à l'état d'équilibre (25 °C, 60 % HR) de 9,7, 8,6 et 8,0 % pour des vitesses de rotation des vis à l'extrusion de 250, 325 et 400 rpm, respectivement. Pour rappel, plus la vitesse de rotation des vis est élevée, plus il y a d'expansion. Pour le profil de température n°2, l'écart est encore plus flagrant avec des teneurs en eau à l'état d'équilibre de 8,9, 6,9 et 5,1 %, respectivement. Dans des conditions d'injection similaires, des granulés avec 5,1 % d'eau donnent une pression à la commutation de 1371±113 bars alors que ceux à 8,0 % donnent une pression de seulement 1172±175 bars.

Une fois encore, et comme pour les charges complexes (Figure IV-12), il n'est pourtant pas noté de différences significatives de viscosités au Rhéomex entre ces différents compounds (Figure IV-22). Dans le cas du Rhéomex, la mesure est effectuée en filière et il n'est pas impossible que la teneur en eau du jonc en filière ne soit pas dépendante de celle du granulé en entrée, mais du travail de la matière en amont de la filière. Il est en effet constaté dans chaque cas des différences d'expansion

du jonc entre les consignes de vitesse de rotation des vis basses et élevées. Les granulés étant aussi difficilement avalés par la vis, il peut être envisagé que celle-ci n'est pas pleine, ce qui permet l'évacuation de vapeurs de dégazage.

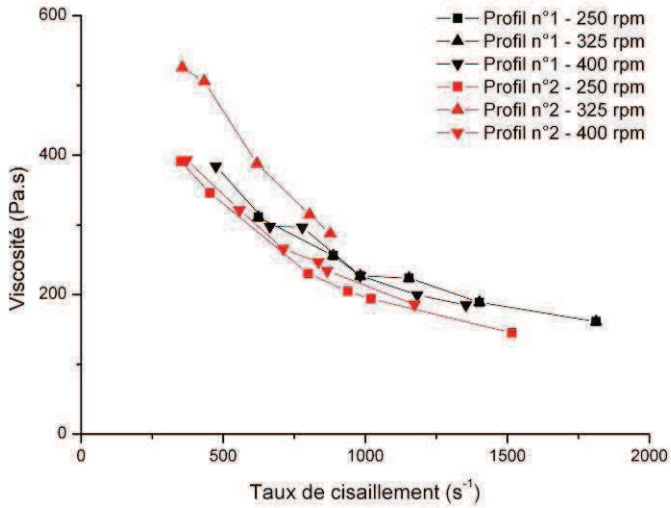


Figure IV-22 - Viscosités Rheomex en fonction du taux de cisaillement pour une farine plastifiée (75/25) chargée à 20 % de fibres de miscanthus en fonction des conditions d'extrusion

L'autre point important à l'injection est le dosage des granulés et la compression de la matière en bout de vis d'injection. Plus légers et moins réguliers dans leur forme, les granulés expansés ont plus de mal à s'écouler en trémie et à être avalés par la vis de plastification. De plus, une fois la course de dosage atteinte, il apparaît que le niveau de compressibilité de la matière diffère. En effet, il faut adapter le volume de dosage pour remplir convenablement l'empreinte du moule. Pour les granulés les plus expansés, ce volume est de 42 mm en distance de vis alors qu'il n'est que de 29 mm pour les granulés les plus denses.

La Figure IV-23 présente l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la vitesse de rotation des vis et du profil de température. L'allongement à la rupture passe par un minimum dans toutes les conditions à 225 rpm, avec des écart-types plus faibles dans ces conditions, alors qu'ils sont très larges pour les autres. Il se peut donc que la répartition des fibres soit plus homogène dans ces conditions de remplissage (Q/N = 0,123 kg/h.rpm). Néanmoins, lorsque l'on conserve ce rapport pour les autres débits (30 ou 50 kg/h), l'allongement à la rupture et les écart-types sont aussi réaugmentés. Les maximums du module d'Young et de la résistance en traction sont obtenus avec les vitesses de rotation des vis les plus élevées (325-400 rpm) dans le cas du profil de température le moins chaud (profil n° 1) d'une part, et avec la vitesse de rotation des vis la plus faible (250 rpm) dans le cas du profil le plus chaud (profil n° 2) d'autre part. Si l'on fait varier le débit à taux de remplissage constant, la résistance en traction augmente avec le couple débit/vitesse de rotation des vis.

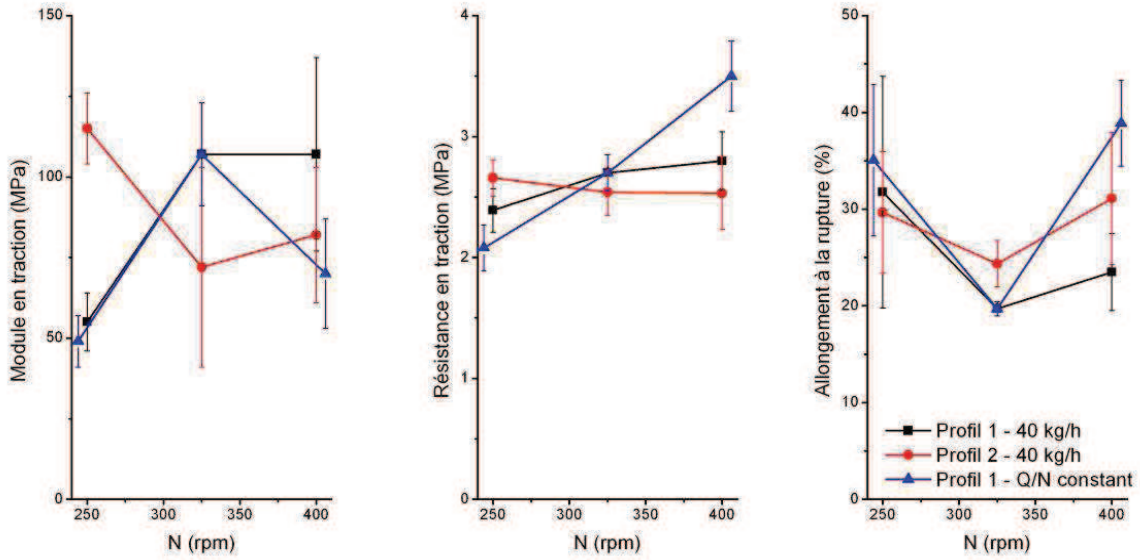


Figure IV-23 – Evolution des propriétés mécaniques en fonction du profil de température, de la vitesse de rotation des vis N et du débit total (30 kg/h pour 244 rpm, 40 kg/h pour 325 rpm et 50 kg/h pour 406 rpm pour un rapport Q/N constant) utilisés à l'extrusion

Plusieurs points peuvent expliquer ces résultats :

- Le **temps de séjour** de la matière : à 50 kg/h, correspondant à la vitesse de rotation des vis la plus élevée (406 rpm), le temps de séjour dans l'extrudeur est diminué, ce qui pourrait limiter la dégradation thermique de la matière.
- L'**énergie thermique** fournie à la matière : il peut être supposé que lorsque les températures de consigne sont plus élevées, davantage d'énergie thermique est transférée à la matière.
- L'**énergie mécanique** fournie à la matière : comme vu sur la Figure IV-20, plus la vitesse de rotation des vis est élevée, plus l'énergie mécanique transmise est faible.
- Le **cisaillement** plus important imposé à la matière : l'augmentation de la vitesse de rotation des vis peut fluidifier la matière et favoriser le mouillage des fibres, à remplissage constant.

D'après les résultats observés sur les variations de débit, l'utilisation d'un débit élevé pour limiter le temps de séjour de la matière, sensible thermiquement, doit être préconisée. Pour les consignes de températures et de vitesses de rotation des vis, il apparait que lorsque davantage d'énergie thermique est apportée au mélange, l'énergie mécanique fournie est alors réduite, et vice versa. Si les températures et la vitesse de rotation des vis sont trop élevées, il y a un excès d'énergie fournie à la matière pouvant conduire à une dégradation thermomécanique. Au contraire, à basses températures et vitesse de rotation des vis faible, l'énergie apportée est insuffisante pour assurer un bon mélange.

Dans ce dernier cas (conditions III : profil n° 1 et 250 rpm), il semble qu'un dégazage de la matière par l'utilisation de la pompe à vide soit très influent sur les propriétés mécaniques (Figure IV-24). Une forte perte en propriétés mécaniques dans ces conditions d'extrusion, est observée : de 3,1 MPa sans pompe à vide à 2,4 MPa avec pompe à vide pour la résistance en traction, et de 116 à 55 MPa pour le module d'Young. Il est possible qu'il soit plus difficile d'incorporer correctement les

fibres dans ce cas car la matière est plus visqueuse (température et cisaillement bas d'une part, et élimination partielle de l'eau dans le mélange en fin de profil de vis d'autre part). En densifiant le jonc, la pompe à vide peut accentuer cette difficulté à introduire les fibres dans la matrice fondue et/ou aspirer les fibres mal mélangées. Le cisaillement plus important subi dans la filière peut aussi être une explication. En effet, dans les conditions II (profil n°1 et 325 rpm), les propriétés mécaniques sont aussi améliorées par l'arrêt de la pompe à vide mais le changement n'est pas aussi significatif que dans les conditions III. Pour les conditions où la matière s'expanse le plus (conditions I : profil n°2 et 400 rpm), l'utilisation de la pompe à vide n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques.

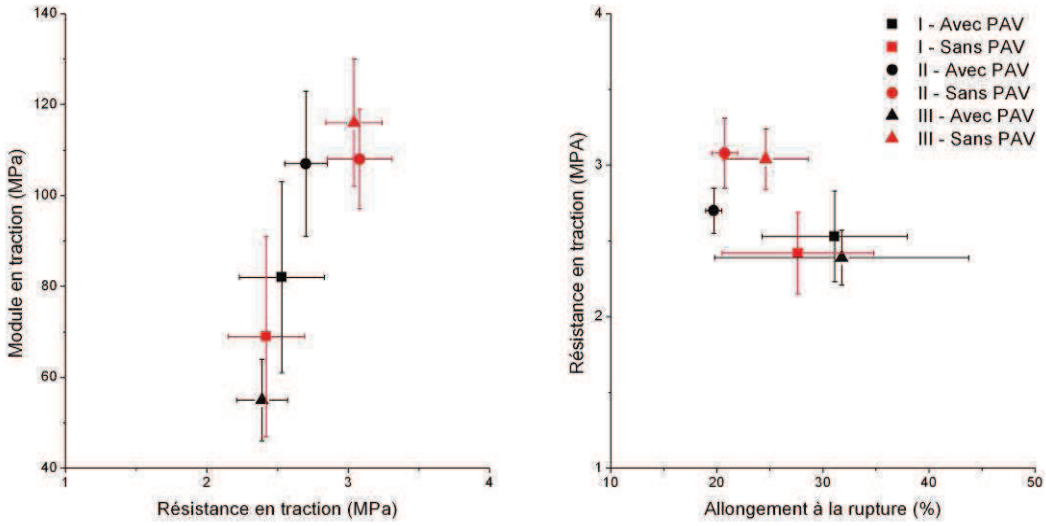


Figure IV-24 - Comparaison des propriétés mécaniques en fonction de l'utilisation de la pompe à vide

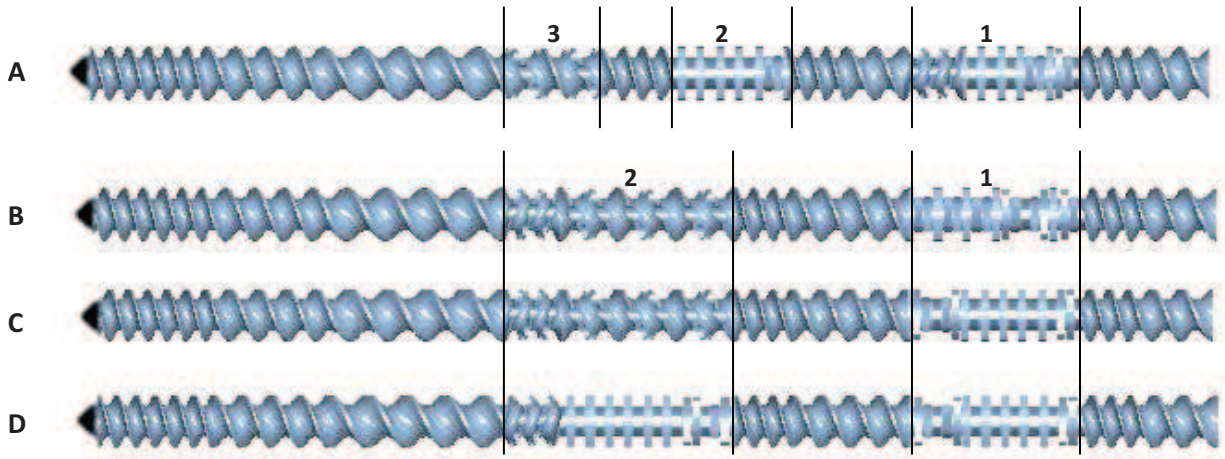
Cette étude a permis de mettre en avant le fait que les consignes de température du fourreau et le choix de la vitesse de rotation des vis peuvent être optimisés afin d'obtenir des granulés denses, plus faciles à doser à l'injection. Pour cela, des températures basses permettant d'éviter la vaporisation de l'eau et un cisaillement plus faible de la matière sont conseillés. Des différences sur les propriétés mécaniques, dues à la vitesse de rotation des vis et à la température, sont observées, et il apparaît qu'il ne faut pas apporter trop d'énergie thermique et mécanique à la matière et ainsi compenser l'augmentation de l'un par la baisse de l'autre. Le profil de température n° 1 avec une vitesse de rotation des vis de 325 rpm (Q/n = 0,123 kg/h.rpm) a été jugé comme le meilleur compromis entre l'aspect des granulés et les propriétés mécaniques. Par la suite, la température en filière a été réduite de 140 à 110 °C, ce qui a stabilisé encore plus la production, sans conséquence sur les propriétés du matériau.

L'utilisation du dispositif de pompe à vide ne s'est pas révélée aussi efficace que l'adaptation de ces paramètres pour la densification du jonc. Au contraire, la pompe à vide augmente excessivement la viscosité et cause d'importantes variations de pression matière en filière lors de la production. Dans le cas de consignes de températures et de vitesse de rotation des vis optimisées pour la densification des granulés, elle a aussi des effets négatifs sur les propriétés mécaniques.

Contrairement au PLA, faire varier les débits de production a une conséquence sur les propriétés mécaniques. La farine plastifiée est plus thermosensible et il faut privilégier un temps de séjour court dans l'extrudeur.

IV.III.1.b. Influence du profil de vis

L'influence du profil de vis est étudiée, comme précédemment dans le PLA, avec trois nouveaux profils (B, C et D) comportant deux zones de mélanges au lieu de trois pour le profil A utilisé jusqu'à maintenant (Figure IV-25). Ces deux zones ont été configurées de sorte à accentuer le caractère distributif ou dispersif de la zone de mélange. Les profils B à D sont classés dans l'ordre d'une restriction et d'un cisaillement croissant. Ils sont différents des profils β à δ utilisés pour le PLA car certains éléments tels que les malaxeurs bilobes larges ont été jugés trop restrictifs pour le cas de la farine plastifiée, qui est plus sensible au traitement thermomécanique.



	Zone de mélange n° 1	Zone de mélange n° 2	Zone de mélange n° 3	
A	15 mm de bilobes (30°) + 15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de contre-filet	15 mm de bilobes (60°) + 30 mm de bilobes (90°)	60 mm d'éléments de mélange distributif	
B	30 mm de bilobes fins (30°) + 30 mm de bilobes fins (60°)	90 mm d'éléments de mélange distributif + 30 mm de contre-filet		**Mélange plus distributif**
C	15 mm de bilobes fins (60°) + 45 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de bilobes moyens (-30°)	90 mm d éléments de mélange distributif + 30 mm de contre-filet		**Mélange intermédiaire**
D	15 mm de bilobes fins (60°) + 45 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de bilobes moyens (-30°)	15 mm de bilobes fins (30°) + 15 mm de bilobes fins (60°) + 60 mm de bilobes fins (90°) + 30 mm de contre-filet		**Mélange plus dispersif**

Figure IV-25 - Représentation et description des profils de vis étudiés sur l'extrudeur Leistritz en fonction de la nature plus ou moins distributive ou dispersive des zones de mélanges

Ces profils sont comparés pour une farine plastifiée au glycérol dans le ratio 75/25 et sur cette même base chargée à 20 % de fibres de miscanthus. Le profil de température n° 1 (Tableau IV-8) et une consigne en filière de 110 °C ont été utilisés. Le débit a été fixé à 30 kg/h car une filière avec 3 joncs remplace pour cette étude celle de 5 joncs utilisée précédemment, et la vitesse de rotation des vis a été fixée à 240 rpm.

Dans le cas de la farine plastifiée non chargée, le couple et l'EMS augmentent avec le caractère restrictif du profil (Figure IV-26). Ainsi, le couple est le plus faible avec le profil B (55 %) et le plus élevé avec le profil D (65 %). Cette même observation est toujours vraie dans le cas du composite chargé de 20 % de miscanthus, le couple augmentant dans ce cas de 61 % pour le profil B à 77 % pour le profil D. En terme de restriction, il semble que les profils A et C soient comparables. Donc, contrairement aux mélanges PLA/fibres où l'augmentation de la restriction était compensée par la baisse de viscosité du mélange fondu, les mélanges TPF/fibres ont plus de difficultés à passer ces zones restrictives. Au niveau de la pression matière en filière, les comportements sont différents entre le mélange chargé et la matrice seule. Pour la farine plastifiée, les profils les plus restrictifs pour lesquels la matière est plus travaillée conduisent à une pression matière en filière plus basse. La matière arrive plus fluide au niveau de la filière. Dans le cas du composite, les différences ne semblent pas liées au caractère restrictif du profil mais plutôt à la configuration de la dernière zone de mélange. En effet, pour le profil A, cette dernière zone est constituée uniquement d'éléments de mélange distributifs sans élément à pas inverse terminant la zone. La matière est donc moins mise en pression dans cette zone, avant la zone de détente qui suit, ce qui limite le dégazage de la matière. Il a été observé effectivement que les joncs s'expansent moins en sortie de filière.

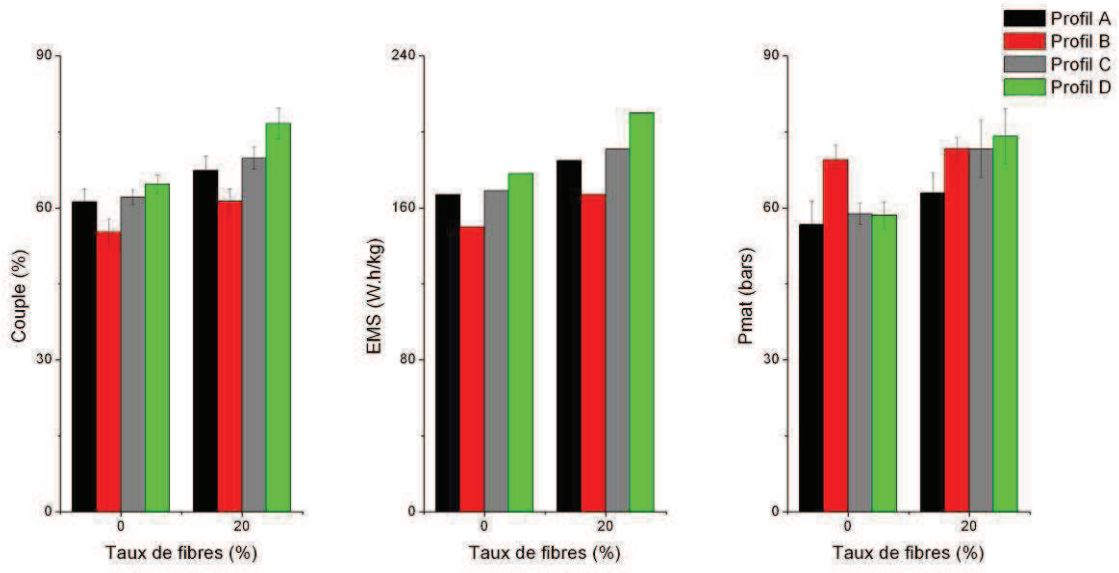


Figure IV-26 – Comparaison du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière en fonction du profil de vis utilisé

Avant injection, la teneur en eau des granulés chargés de fibres et produits à l'aide du profil A est d'ailleurs plus élevée à leur état d'équilibre (10,7 % avec le profil A contre 9,1%, 9,8 % et 8,2 % avec les profils B, C et D, respectivement). Cela se répercute sur les pressions relevées à la commutation en injection : seulement 1072±15 bars pour le profil A contre 1131±52 bars pour le profil B, 1267±34 bars pour le profil C et 1231±55 bars pour le profil D.

La comparaison des propriétés mécaniques des compounds produits à l'aide des quatre profils montre que les profils intermédiaires (profils A et C), avec des zones de mélange autant distributives que dispersives, donnent les meilleures propriétés mécaniques pour la matrice ainsi que pour le composite (Figure IV-27). Le profil plus distributif (B) donne aussi de bonnes propriétés, mais légèrement inférieures à celles obtenues à l'aide des profils A et C. Au contraire, et notamment pour le cas du mélange composite, l'utilisation du profil D, qui est le plus cisaillant, doit provoquer une dégradation de la matrice et/ou davantage de ruptures de fibres, qui conduisent à une chute du module d'Young (de 173-204 à 117 MPa), et à une baisse moins sensible de la résistance en traction et de l'allongement à la rupture. C'est d'ailleurs pour ce profil que l'EMS est la plus élevée.

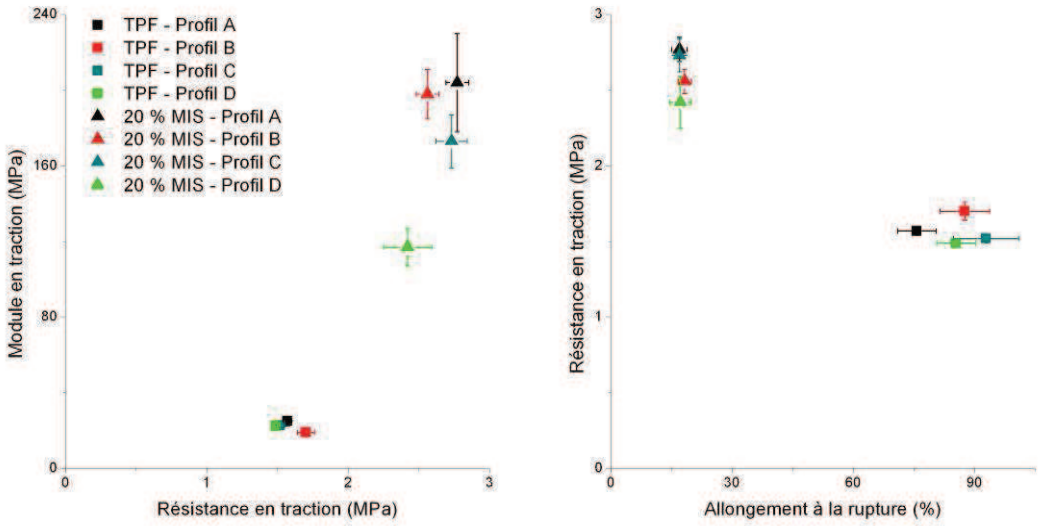


Figure IV-27 - Comparaison des propriétés mécaniques en traction en fonction du profil de vis utilisé pour la farine plastifiée au glycérol au ratio 75/25 et le composite chargé à 20 % de fibres

Cette étude a donc permis de mettre en avant le fait que les mélanges TPF/fibres, plus visqueux que les mélanges PLA/fibres, ont plus de difficultés à traverser les zones restrictives en extrusion. Plus le profil sera cisaillant, plus l'énergie mécanique spécifique dépensée lors du compoundage sera élevée. Il ne faudra d'ailleurs pas utiliser de profil de vis trop restrictif afin d'avoir de bonnes propriétés mécaniques car ces mélanges TPF/fibres sont nettement plus sensibles au traitement thermomécanique que les mélanges PLA/fibres. Le profil A utilisé dans la première partie de ce chapitre semble le plus adapté. En effet, en plus de conduire à de bonnes propriétés mécaniques du composite, sa dernière zone de mélange peu restrictive évite une détente trop forte de la matière qui conduit à l'expansion du jonc.

IV.III.2. Influence de l'étape d'injection

Comme précédemment pour les matériaux PLA/MIS (§ II.III.2), l'étude des différents réglages de la presse d'injection est menée sur une farine plastifiée au glycérol dans le ratio 75/25 et chargée à 20 % de fibres de miscanthus (Tableau IV-9). Les réglages liés au dosage, à l'injection, au maintien des pièces et à leur refroidissement ont été modifiés, et leur influence sur le procédé de mise en forme (temps de cycle, pression de commutation, matelas) ainsi que sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques des composites a été étudiée.

La température du moule n'a pas été modifiée dans le cas des mélanges TPF/MIS. En effet, il a été constaté au cours de nos études que ces matériaux nécessitaient un refroidissement plus important que les matériaux PLA/MIS pour permettre le démoulage des pièces. Si les pièces ne sont pas assez refroidies, leur tenue est trop faible et les éjecteurs peuvent transpercer les pièces sans les démouler, et ce, même si leur vitesse de sortie est réduite. Le volume de dosage a parfois dû être adapté en fonction de l'expansion du jonc (§ IV.III.1.a), le point INJ8 permet donc d'évaluer l'effet du volume de dosage pour un même type de granulé.

Le Tableau IV-10 répertorie les moyennes du temps de dosage, du temps d'injection, du temps cycle, de la pression de commutation et du matelas.

Certaines observations faites dans le cas du PLA sont retrouvées :

- Augmenter la vitesse de dosage (INJ2 et surtout INJ3 et INJ18) diminue le temps de dosage qui reste un temps masqué sur l'ensemble du cycle, le dosage se faisant simultanément au refroidissement de la pièce injectée lors du cycle précédent, qui nécessite un temps plus long.
- Le temps d'injection n'est contrôlé que par le réglage de la vitesse d'injection, le réglage INJ9, associé à la vitesse d'injection la plus faible, conduisant au temps d'injection le plus long (1,4 s) et le réglage INJ10, associé à la vitesse d'injection la plus élevée, au temps d'injection le plus court (0,5 s).
- Le temps de cycle global dépend des consignes fixées pour la vitesse d'injection, le temps de maintien et surtout celui de refroidissement
- La pression de commutation est principalement dépendante de la vitesse d'injection et des températures du fourreau, les deux valeurs les plus élevées ayant été obtenues pour le réglage INJ10, associé à une vitesse d'injection plus élevée, et pour le réglage INJ16, associé aux températures les plus basses le long du fourreau et à la buse : 1415±18 bars et 1184±18 bars, respectivement.

Réglages	Dosage				Vitesses d'injection (mm/s)			Maintien		Refroidissement	
	Vitesse de dosage (rpm)	Contre-pression (bars)	Course de dosage* (mm)	Température de fourreau (°C)	Course (-> 38 mm)	Course (-> 22 mm)	Course (-> 18 mm)	Temps de maintien (s)	Pression (bars)	Température du moule (°C)	Temps de refroidissement (s)
INJ1	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ2	**225**	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ3	**300**	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ4	150	**30**	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ5	150	**70**	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ6	150	50	**50 (26)**	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ7	150	50	**62 (38)**	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ8	150	50	**62 (24)**	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ9	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	**20**	**30**	**20**	4,0	500 à 400	18	20
INJ10	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	**70**	**100**	**70**	4,0	500 à 400	18	20
INJ11	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	**15**
INJ12	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	500 à 400	18	**25**
INJ13	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	**2,5**	500 à 400	18	20
INJ14	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	4,0	**800 à 500**	18	20
INJ15	150	50	42 (18)	100-110-120-120-120	40	50	40	**2,5**	**800 à 500**	18	20
INJ16	150	50	42 (18)	**100-110-110-110-110**	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ17	150	50	42 (18)	**100-110-120-130-140**	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20
INJ18	**300**	50	42 (18)	**100-110-120-130-140**	40	50	40	4,0	500 à 400	18	20

* Les chiffres entre parenthèses correspondent à la distance à la commutation correspondante.

Tableau IV-9 - Paramètres d'injection testés pour les mélanges TPF/MIS

Réglages	Temps de dosage (s)	Temps d'injection (s)	Temps de cycle (s)	Pression à la commutation (bars)	Matelas (mm)
INJ1	6,8 ±0,7	0,8	30,0	977 ±23	16,5 ±0,3
INJ2	4,5 ±0,2	0,8	30,0	985 ±43	16,6 ±0,1
INJ3	3,7 ±0,1	0,8	30,0	997 ±28	16,7 ±0,3
INJ4	6,2 ±0,3	0,8	30,0	1024 ±27	16,7 ±0,1
INJ5	6,6 ±0,3	0,8	30,0	1008 ±20	16,8 ±0,1
INJ6	6,6 ±0,4	0,8	30,0	1106 ±24	24,3 ±0,4
INJ7	6,3 ±0,7	0,8	30,0	1084 ±18	35,9 ±0,4
INJ8	6,7 ±0,2	0,8	30,0	1170 ±33	35,2 ±0,4
INJ9	7,0 ±0,2	1,4	30,5	881 ±57	17,1 ±0,2
INJ10	6,8 ±0,5	0,5	29,7	1415 ±18	15,8 ±0,2
INJ11	7,2 ±0,5	0,8	25,0	991 ±35	16,6 ±0,2
INJ12	6,5 ±0,2	0,8	35,0	1029 ±35	16,6 ±0,4
INJ13	6,5 ±0,2	0,8	28,5	1086 ±17	16,5 ±0,1
INJ14	6,7 ±0,3	0,8	30,0	1025 ±16	16,0 ±0,2
INJ15	6,7 ±0,5	0,8	28,5	1037 ±25	16,3 ±0.1
INJ16	6,0 ±0,4	0,8	30,0	1184 ±18	16,3 ±0,3
INJ17	6,0 ±0,4	0,8	30,0	969 ±29	16,8 ±0,2
INJ18	3,9 ±0,1	0,8	30,0	887 ±16	16,6 ±0,2

Tableau IV-10 - Influence des conditions d'injection sur les temps de dosage, d'injection et de cycle, sur la pression de commutation et sur le matelas

Concernant le matelas, il avait été observé pour le mélange PLA/MIS que les conditions de maintien permettaient de modifier le matelas. Cela est moins significatif dans le cas du mélange TPF/MIS où, hormis les réglages de course de la vis, le matelas semble cette fois plus dépendant de la vitesse d'injection. Plus la vitesse d'injection est rapide, plus faible sera le matelas. Il est intéressant de voir qu'entre les réglages INJ7 et INJ8, réglage pour lequel le volume à injecter est augmenté, le matelas reste identique. D'ailleurs, pour ce dernier réglage, le matelas (35,2 mm) est supérieur à la distance à la commutation (24 mm) et le temps d'injection reste inchangé (0,8 s), preuve que le maintien a commencé dès la fin du remplissage de l'empreinte, à savoir pour une course de la vis de plastification bien supérieure à la distance à la commutation rentrée par l'opérateur, et qui n'est logiquement pas atteinte. Ainsi, dans nos conditions d'injection, sur un même type de granulé, augmenter le volume de matière à injecter au-delà du volume nécessaire pour remplir l'empreinte du moule n'a pas entraîné de bavures. La matière qui n'a pu être injectée est restée en bout de vis. La force exercée par la vis pour injecter dans les conditions du réglage INJ8 a par contre causé une augmentation de la pression de commutation (de 1084 à 1170 bars).

La Figure IV-28 présente le module d'Young et l'allongement à la rupture des composites selon leurs conditions d'injection. Pour simplifier la lecture des résultats, les résistances en traction n'ont pas été ajoutées sur cette figure car les variations sont faibles. En effet, ces résistances sont toutes comprises entre 2,8 et 3,2 MPa, et il n'a pas été possible de relier les faibles variations aux conditions d'injection testées.

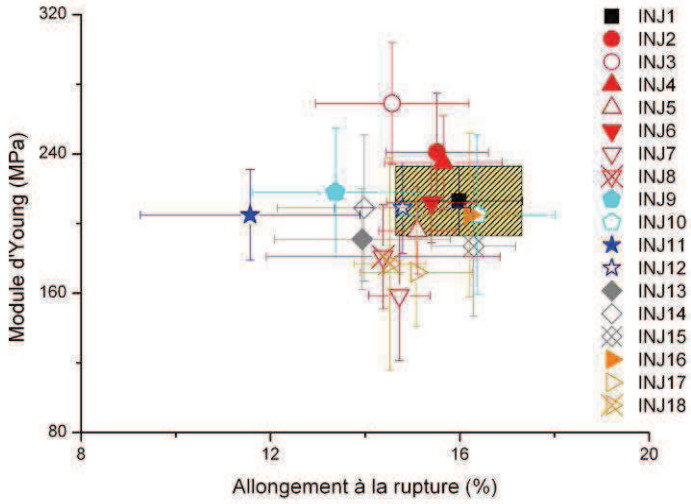


Figure IV-28 – Module d'Young et allongement à la rupture des composites selon les conditions d'injection (le carré vert représente les limites du réglage INJ1)

Le Tableau IV-11 répertorie les caractéristiques viscoélastiques obtenues en AMD, à savoir les valeurs du module de conservation à -100 °C et à 25 °C d'une part, et les températures et hauteurs des pics de tan δ de la transition T_1 de la phase riche en plastifiant (liée au taux de glycérol) et de la transition T_2 de la phase riche en amidon (liée à la transition vitreuse du matériau) d'autre part.

Réglages	E' à -100 °C (10^8 Pa)	E' à 25 °C (10^8 Pa)	T_1 (°C)	tan δ à T_1	T_2 (°C)	tan δ à T_2
INJ1	11,3	2,1	-59,6	0,086	32,4	0,144
INJ2	10,3	2,0	-59,6	0,089	31,3	0,141
INJ3	17,1	2,7	-59,4	0,080	35,3	0,137
INJ4	11,8	2,0	-60,0	0,086	31,6	0,144
INJ5	11,1	2,0	-59,6	0,085	32,2	0,141
INJ6	13,6	2,0	-60,1	0,084	30,9	0,142
INJ7	13,7	2,1	-59,7	0,083	30,4	0,146
INJ8	10,0	2,1	-57,2	0,068	34,0	0,144
INJ9	11,3	2,0	-59,7	0,081	31,6	0,144
INJ10	7,6	1,8	-56,7	0,074	40,6	0,151
INJ11	7,1	1,9	-56,0	0,079	37,0	0,146
INJ12	13,0	2,4	-58,7	0,075	36,4	0,140
INJ13	12,9	2,4	-59,0	0,075	33,1	0,138
INJ14	10,4	2,4	-58,5	0,081	44,1	0,140
INJ15	11,9	2,8	-56,0	0,071	49,3	0,140
INJ16	11,6	2,4	-56,0	0,082	37,1	0,140
INJ17	9,3	1,7	-58,5	0,074	37,2	0,144
INJ18	7,2	1,5	-58,3	0,072	32,3	0,150

Tableau IV-11 – Propriétés viscoélastiques en AMD (module de conservation E' à -100 °C et à 25 °C, températures et hauteurs des pics de la transition T_1 liée à la phase riche en plastifiant et de la transition T_2 liée à la phase riche en amidon) en fonction des conditions d'injection du matériau

- Le module d'Young est modifié par plusieurs réglages. Augmenter la vitesse de dosage (de 150 rpm pour INJ1 à 225 rpm pour INJ2 et 300 rpm pour INJ3) permet d'améliorer la rigidité du matériau (de 213 MPa à 242 et 269 MPa). En faisant tourner la vis plus vite, la matière est plus rapidement fondue et fluidifiée, ce qui tend à préserver la matrice comme les fibres. Le module d'Young est par contre affecté négativement par l'augmentation de la course de dosage à 62 mm (INJ7 et INJ8) et par l'augmentation des températures du fourreau (INJ17 et INJ18) : 159 et 181 MPa d'une part, et 172 et 177 MPa d'autre part. Dans les deux cas, la sensibilité thermique de la matière peut être en cause et sa dégradation peut intervenir en raison d'un temps de séjour plus long de la matière fondue en bout du fourreau du groupe de plastification ou d'un apport calorifique plus grand.
- L'allongement à la rupture est quant à lui soit peu affecté par les réglages, soit diminué. Les diminutions les plus sensibles sont causées par un temps de refroidissement trop faible (INJ11) et par une vitesse d'injection trop basse (INJ9). Dans le premier cas, comme mentionné précédemment, les pièces trop molles peuvent être endommagées lors de l'éjection. Pour le cas de la vitesse d'injection trop basse, le mélange est plus visqueux lors du passage de la buse. Il est donc possible que la matière soit plus cisaillée et/ou dégradée à cet endroit, ou que le remplissage de l'empreinte du moule ne soit pas idéal. L'influence de la vitesse d'injection est confirmée par le point INJ10 (vitesse d'injection plus élevée) qui est associé à la seule formulation pour laquelle ont été mesurés des allongements légèrement plus longs que pour le point de référence (INJ1) : 16,4±1,6 % au lieu de 16,0±1,3 %.
- Le module de conservation en AMD à 25 °C est très peu influencé par les réglages d'injection. Néanmoins, l'augmentation des températures du fourreau cause des diminutions significatives du module E' de 240 MPa pour le profil le moins chaud (INJ16), à 210 et 170 MPa pour les réglages INJ1 et INJ17, respectivement. Ces observations rejoignent celle déjà faite sur le module d'Young. Augmenter la vitesse de dosage augmente également le module de conservation dans le cas de consignes de températures basses (INJ3), ce qui va aussi dans le sens des observations faites précédemment en sollicitation statique.
- La hauteur du pic de tan δ de la transition T_1 de la phase riche en plastifiant a été observée pour rendre compte de l'éventuelle migration de plastifiant. La hauteur la plus basse, qui pourrait témoigner d'une perte de plastifiant, est obtenue pour le point correspondant à une course de dosage et un volume d'injection plus élevés (INJ8). La combinaison d'un temps de séjour plus long dans la presse conjointement à une densification plus forte dans le moule peut entraîner une fuite de plastifiant. La pression à la commutation semble jouer un rôle puisque les points pour lesquels elle est la plus élevée (INJ8 et INJ10) présentent des hauteurs de pic plus basses. La température de fourreau trop élevée (INJ17 et INJ18) ou un temps de maintien trop court (INJ13 et INJ15) sont d'autres facteurs favorisant la migration du plastifiant.

- La transition vitreuse du matériau, associée ici à la transition T_2, est le plus significativement augmentée par deux paramètres : l'augmentation de la vitesse d'injection (INJ10) et l'augmentation de la pression de maintien (INJ14 et INJ15). Pour deux de ces réglages, une baisse de la hauteur du pic de la transition T_1 avait été constatée (INJ10 et INJ15). La densification du matériau peut aussi favoriser la mise en contact fibre/matrice et les interactions à l'interface, ce qui décale cette transition.

Il apparaît donc que certains réglages d'injection affectent les propriétés des matériaux TPF/MIS. Un dosage rapide est conseillé pour préserver le mélange. Il faudra limiter, pour les mélanges TPF/fibres, le temps de séjour de la matière dans la presse à injecter et les températures de chauffe du fourreau, ce qui rejoint les conclusions faites précédemment pour le cas des mélanges PLA/fibres (§ II.III.2). Le refroidissement des pièces doit être suffisamment long pour éviter de les endommager au démoulage. La vitesse d'injection ne doit pas être trop lente car cela affecte l'allongement à la rupture. Une vitesse d'injection ou une pression de maintien plus élevées densifient mieux le matériau et décalent favorablement la transition vitreuse de la phase riche en amidon. En conclusion, le réglage INJ10 apparaît dans ce cas comme un bon compromis pour garantir des valeurs élevées du module d'Young et de l'allongement à la rupture, ainsi qu'une transition vitreuse plus haute en température.

IV.IV. Conclusion sur les mélanges TPF/MIS

L'ajout de fibres végétales dans la farine plastifiée a permis de minimiser le nombre des défauts observés pour cette matrice. La rigidité est considérablement augmentée, tout en gardant pour le mélange le plus fragile, contenant 40 % de fibres, un allongement d'environ 10 %. La similitude chimique entre l'amidon et les polysaccharides pariétaux de la fibre favorise les interactions entre la matrice et la charge. Ces interactions se traduisent par une augmentation de la résistance en traction du matériau et par un décalage important de la transition α liée à la phase riche en amidon. Ce décalage a pour conséquence positive une diminution du retrait thermique post-injection, bien que le manque de retrait pour les pièces les plus chargées pose des problèmes de démoulage en injection. En contrepartie, la viscosité du mélange est aussi fortement augmentée, ce qui rend difficile l'incorporation de taux importants de fibres. La modification des propriétés n'est pas due aux simples interactions entre la farine plastifiée et les fibres. Les fibres agissent sur les propriétés en absorbant une faible quantité du plastifiant mais surtout en réduisant considérablement la teneur en eau du matériau. Or, l'eau absorbée dans le matériau influence de manière importante les propriétés mécaniques de celui-ci. Elle cause un gonflement des pièces, qui est réduit en présence de fibres. Malheureusement, les propriétés des composites produits restent très sensibles à l'humidité ambiante.

Ces observations ont pu être confirmées dans plusieurs farines plastifiées, différentes par le taux et la nature des plastifiants utilisés.

Les fibres de miscanthus se sont avérées être les plus efficaces des charges testées. Les différents grades de rafles de maïs rigidifient et renforcent peu la farine plastifiée en comparaison de la perte de souplesse qu'elles apportent. Par contre, le son de blé et la coque de cacao rigidifient et renforcent peu la matrice mais permettent de conserver une bonne ductilité de l'ensemble tout en limitant, de manière moins importante tout de même que le miscanthus, le retrait thermique et l'absorption d'eau par le matériau. La teneur élevée en composés thermoplastifiables de ces charges explique ces propriétés mécaniques du composite puisqu'elle modifie le ratio matrice/fibre brute vers un taux de charge plus faible. Cette plastification des co-constituants des charges complexes a été favorisée, pour le son de blé, par une alimentation de la farine et de la charge dès le premier module de l'extrudeur, ce qui laisse entrevoir la possible utilisation d'une farine de blé moins raffinée.

Contrairement au PLA, les mélanges TPF/Fibres sont plus sensibles aux conditions d'extrusion et d'injection. Lorsque le taux de fibres est trop important, les limites de capacité des machines (extrusion, injection) peuvent être atteintes. Pour ce dernier point, l'ajout d'eau en plus lors de l'extrusion facilite le procédé de compoundage et diminue également le temps de stockage entre l'extrusion et l'injection, sans modifier ou en améliorant les propriétés du matériau. L'injection de ces composites pose plus de problèmes. Le dosage devient difficile dès que les granulés s'expansent en sortie de bi-vis, ce qui peut être évité par des réglages de températures et de vitesse de rotation des vis en extrusion adéquats. Le démoulage des pièces injectées chargées de fibres peut lui aussi être délicat, notamment avec 40 % de fibres dans le matériau.

V. Incorporation de fibres végétales dans un mélange PLA/farine plastifiée

V.I. INCORPORATION DES FIBRES DE MISCANTHUS DANS LE MELANGE TPF/PLA PRE-EXTRUDE 262

V.I.1. COMPOSITION DU MELANGE TPF/PLA 262
V.I.2. PRESENTATION DES DEUX ETAPES D'EXTRUSION 263
V.I.3. COMPOUNDAGE ET MISE EN FORME DES COMPOSITES TPF/PLA/MIS 264
V.I.4. PROPRIETES DES COMPOSITES TPF/PLA/MIS 266
V.I.4.a. Propriétés mécaniques 266
V.I.4.b. Morphologie des mélanges TPF/PLA/MIS 268
V.I.4.c. Sensibilité à l'eau 271
V.I.4.d. Propriétés thermiques 272
V.I.5. CONCLUSIONS SUR LES MELANGES TPF/PLA/MIS PRODUITS EN DEUX ETAPES D'EXTRUSION 275

V.II. ETUDE D'UN PROCEDE DE COMPOUNDAGE DU MELANGE TPF/PLA/MIS EN UNE SEULE ETAPE D'EXTRUSION 275

V.II.1. CONFIGURATION DE L'EXTRUDEUR BI-VIS 276
V.II.2. CONDITIONS OPERATOIRES DU COMPOUNDAGE PAR UNE ETAPE D'EXTRUSION ET MISE EN FORME DES MATERIAUX 278
V.II.3. PROPRIETES DES MATERIAUX 282
V.II.3.a. Propriétés mécaniques des matériaux 282
V.II.3.b. Propriétés viscoélastiques des matériaux 284

V.III. CONCLUSION SUR LES MELANGES TPF/PLA/MIS 285

V.IV. CONCLUSION SUR LA PRODUCTION DE MATERIAUX BIOCOMPOSITES CHARGES DE FIBRES DE MISCANTHUS 286

L'étude de l'influence de l'incorporation de charges fibreuses comme renfort de matrices polymère biosourcées et biodégradables, avec d'une part un polyester synthétique, le PLA, et d'autre part une agroressource transformée, la farine de blé thermoplastifiée, nous a permis de sélectionner les fibres de miscanthus. Les conditions opératoires d'un procédé de compoundage par extrusion bi-vis, propices au moulage des matériaux composites par injection thermoplastique et conduisant à des propriétés mécaniques et de stabilité thermique améliorées, ont été définies dans ces deux cas. Notre objectif dans ce chapitre est maintenant d'étudier l'apport de l'incorporation de ces fibres de miscanthus dans les mélanges TPF/PLA, obtenus par extrusion bi-vis en présence d'agent plastifiant et compatibilisant (glycérol, acide citrique) (Chabrat, 2012a). Ces mélanges conduisent à des matériaux plus rigides et plus résistants que la farine thermoplastifiée seule, tout en conservant une ductilité significative et une moins grande sensibilité à l'eau. Dans une première partie de ce travail, nous étudierons l'influence de l'ajout des fibres de miscanthus par compoundage en extrusion bi-vis avec les mélanges TPF/PLA à différents taux de PLA, obtenus eux même par mélange préalable en exttrudeur bi-vis. Puis nous décrirons la mise au point d'un procédé de compoundage TPF/PLA/fibres en une seule étape d'extrusion en vue de réaliser dans le même appareillage les trois étapes : la plastification de la farine de blé puis son mélange et sa compatibilisation avec le PLA et enfin l'incorporation des fibres.

V.I. Incorporation des fibres de miscanthus dans le mélange TPF/PLA pré-extrudé

V.I.1. Composition du mélange TPF/PLA

La formulation TPF/PLA de référence retenue pour cette étude parmi celles développées au cours de la thèse d'Elodie Chabrat (2012a) l'a été au regard des deux critères suivants :

- Son caractère ductile, la présence des fibres de miscanthus conduisant à une rigidification du matériau accompagnée d'une perte en allongement.
- Un nombre d'additifs limité dans la formulation et dont les effets sur les composites ont précédemment été étudiés : étude du glycérol et de l'acide citrique dans les mélanges TPF/MIS (§ IV.II.5).

La composition de la formulation TPF/PLA de référence est détaillée dans le Tableau V-1. Le glycérol et l'acide citrique sont introduits lors de la phase de plastification de la farine de blé (phase TPF), puis mélangés au PLA en extrudeur bi-vis. Dans cette première partie de l'étude, nous avons fait varier le ratio TPF/PLA, à partir de 80/20, en augmentant la teneur en PLA jusqu'au ratio 20/80 par tranche de 10 %.

Constituants	Teneur massique (%)
Farine de blé	61,6
Glycérol	12,2
Acide Citrique	5,7
PLA	20,5

Tableau V-1 – Composition du mélange de référence TPF/PLA utilisé dans cette partie

V.I.2. Présentation des deux étapes d'extrusion

Le mélange de polymère TPF/PLA est effectué dans les conditions d'extrusion décrites par Chabrat (2012a) (Figure V-1). Le débit est fixé à 40 kg/h pour une vitesse de rotation des vis de 350 rpm.

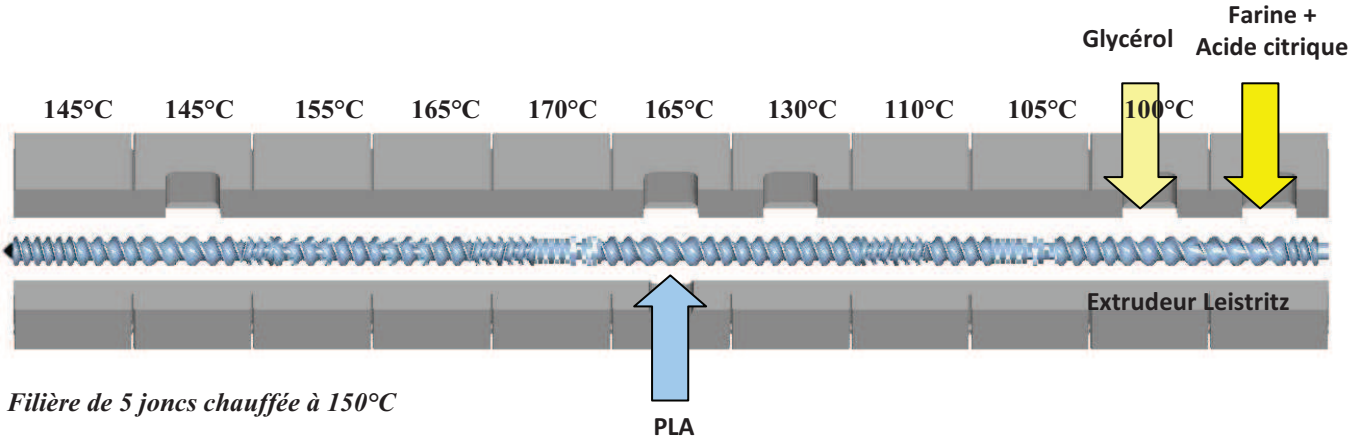


Figure V-1 - Configuration de fourreau, et profils de vis et de température pour le compoundage des mélanges TPF/PLA

L'incorporation des fibres, à un taux de 20 % (lot n°3 de MIS), est menée, à partir des compounds TPF/PLA, dans une seconde étape d'extrusion pour laquelle à été reprise la configuration d'extrusion mise au point pour l'incorporation des fibres dans le PLA (Figure V-2). Les granulés des mélanges TPF/PLA sont au préalable stockés à 25 °C et à 60 % HR jusqu'à équilibre afin que la phase TPF contienne de l'eau, facilitant ainsi sa seconde extrusion. Lors de cette seconde étape, les granulés sont d'abord fondus (jusqu'au module 5). Puis, les fibres sont incorporées dans la matrice fondue, via le gaveur latéral, au niveau du module 6. Le débit est fixé à 20 kg/h pour une vitesse de rotation des vis basse de 100 rpm afin de préserver les mélanges riches en farine plastifiée.

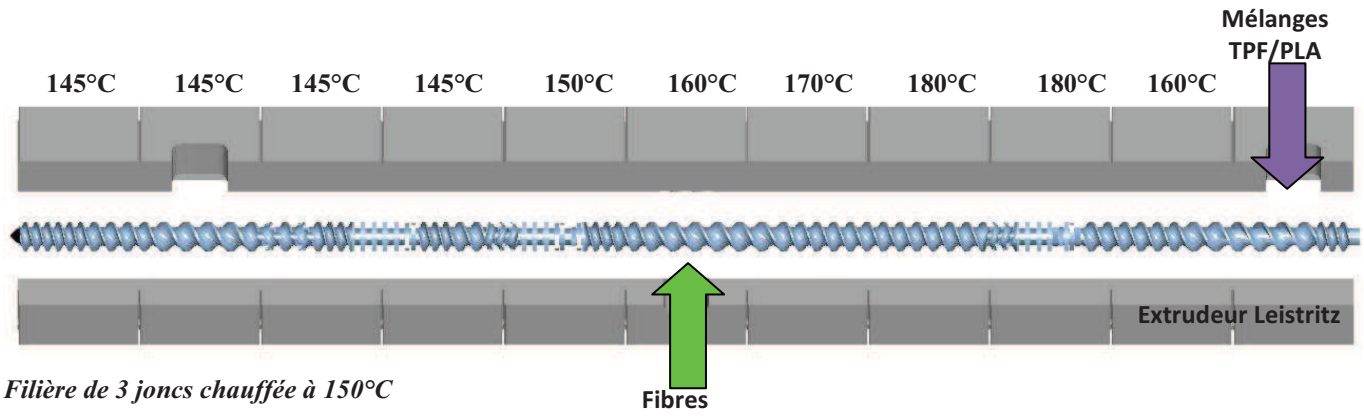


Figure V-2 - Configuration de fourreau, et profils de vis et de température pour l'ajout de fibres aux mélanges TPF/PLA

Le PLA et la farine plastifiée ont également été extrudés séparément dans ces deux étapes à titre de point de référence. Les conditions opératoires d'extrusion ont été conservées à l'exception du profil de température qui a été adapté pour chacune de ces matrices en fonction des études réalisées au chapitre II et au chapitre IV. Pour pouvoir réaliser la seconde extrusion de la farine plastifiée, il a cependant été nécessaire d'utiliser des températures de 140 °C le long de l'extrudeur au lieu de 90 °C lors de la première extrusion.

V.I.3. Compoundage et mise en forme des composites TPF/PLA/MIS

Aucune difficulté de mise en œuvre du procédé n'a été rencontrée lors des deux étapes d'extrusion pour les mélanges de polymères (TPF/PLA), chargés ou non de fibres de miscanthus, ainsi que pour le PLA seul. Par contre, comme déjà évoqué dans le Chapitre IV, la deuxième extrusion de la farine plastifiée, non mélangée au PLA et non chargée de fibres, est plus difficile avec un couple de l'extrudeur élevé (70 %). Dans ce cas, les capacités de la machine n'ont pas permis d'incorporer 20 % de fibres de miscanthus comme dans les mélanges TPF/PLA et le PLA. En effet, avec seulement 10 % de fibres, le couple s'élève déjà à 85-86 %.

Lors de la première extrusion de plastification de la farine et de mélange au PLA, le couple et l'EMS diminuent lorsqu'on augmente le taux de PLA jusqu'à 40 % (Figure V-3). Puis, ils augmentent de nouveau pour des taux plus élevés, même si les variations sont globalement faibles (entre 50 et 54 % pour le couple). La pression matière en filière varie peu également (entre 26 et 29 bars). Dans ces conditions d'extrusion, la différence de viscosité entre les phases est probablement faible, le changement du ratio n'influençant donc pas (ou peu) la viscosité globale du mélange.

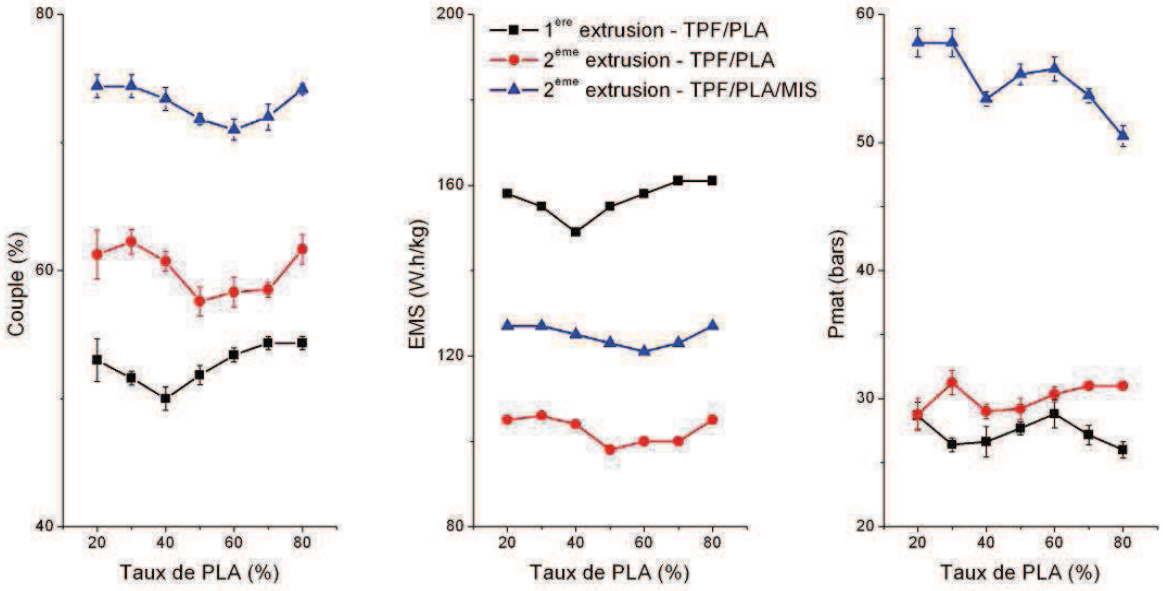


Figure V-3 – Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière lors des deux extrusions des mélanges TPF/PLA en fonction du taux de PLA, et de l'ajout ou non de 20 % de miscanthus

Les valeurs de couple, d'EMS et de pression matière ne sont pas directement comparables entre la première et la seconde extrusion. En effet, la configuration de vis est différente ainsi que le couple débit total/vitesse de rotation des vis et les consignes de températures. Lors de la deuxième extrusion, les faibles variations en fonction du taux de PLA sont aussi présentes, tant pour le couple et l'EMS que pour la pression matière en filière, mais le minimum de couple et d'EMS intervient à de plus forts taux de PLA (50-70 % au lieu de 40 %). Pour les mélanges où la phase TPF la plus sensible thermo-mécaniquement est majoritaire, un brunissement de la matière est observé jusqu'à un taux de PLA de 40 %, qui s'atténue ensuite. Le couple et l'EMS sont alors plus élevés qu'à des taux de PLA plus grands, excepté pour le ratio TPF/PLA (20/80). Une dégradation de la phase TPF pourrait expliquer ces valeurs de couple plus élevées. Pour le mélange à 80 % de PLA, l'apport thermique est peut-être insuffisant pour correctement fluidifier le PLA fortement majoritaire. En effet, dans les Chapitres II et III, le PLA et ses composites ont été extrudés à plus fortes températures que celles utilisées pour ces mélanges.

Les variations constatées entre première et deuxième extrusion sont donc dues à des conditions différentes d'extrusion, mais des variations importantes sont observées en fonction de la présence ou non de fibres. Comme pour ce qui avait été observé dans chacune des matrices prises séparément (chapitres II et IV), le couple, l'EMS et la pression matière en filière augmentent tous les trois fortement par rapport à une deuxième extrusion sans fibres. L'augmentation de la pression matière en filière est la plus pour les deux mélanges les plus riches en TPF, puis baisse à des taux de PLA plus importants. L'augmentation de la viscosité en présence de fibres est liée aux interactions formées avec la matrice et celles-ci étant plus fortes avec la phase TPF que le polyester (§ II.II.2.b et § IV.II.2.a), il est donc logique que les mélanges plus riches en farine plastifiée et chargés de fibres soient plus visqueux que ceux contenant majoritairement du PLA.

Pour le moulage par injection des mélanges de polymères et de leur composites, la vitesse de rotation de la vis au dosage a été réglée à 150 rpm, la contre-pression à 20 bars, la vitesse d'injection à 40 mm/s, la course de dosage à 42 mm et la distance à la commutation à 18 mm, comme pour les mélanges PLA/MIS. Les températures du fourreau (30-145-150-155-160-165 °C, de l'alimentation à la buse), le temps de maintien (3 s) et le temps de refroidissement (18 s avec un moule à 18 °C) sont fixés, à des conditions intermédiaires de celles fixées pour les mélanges TPF/MIS et PLA/MIS. Les pressions de maintien diminuent de 500 à 400 bars comme pour les mélanges TPF/MIS. L'avalement des granulés par la vis est assez irrégulier, provoquant une difficulté lors du dosage et, par voie de conséquence, une variabilité importante du temps de dosage (de 3 à 25 s). De plus, alors que le démoulage des mélanges non chargés n'entraine aucune difficulté particulière, il en est tout autrement pour le démoulage des mélanges chargés. Le composite ayant pour matrice le mélange TPF/PLA 80/20 accroche au moule et, à l'image des éprouvettes de farine plastifiée chargée de fibres de miscanthus (§ IV.II.2), les éprouvettes ont du mal à être éjectées. Pour le ratio 70/30, le démoulage est grandement amélioré et, à partir d'un ratio 50/50, plus aucune difficulté au démoulage n'est rencontrée. Il est à noter que pour les conditions d'injection utilisées, des retassures apparaissent à la surface des éprouvettes du mélange non chargé. Dans ces mêmes conditions, les retassures disparaissent grâce à la présence des fibres.

V.I.4. Propriétés des composites TPF/PLA/MIS

V.I.4.a. Propriétés mécaniques

La Figure V-4 présente l'évolution comparée des propriétés mécaniques des mélanges TPF/PLA obtenus à l'issue de la première extrusion, de la seconde extrusion en l'absence de fibres et de la seconde extrusion avec l'incorporation de 20 % de miscanthus. L'augmentation du module d'Young et de la résistance en traction est régulière en fonction du taux de PLA et le deuxième passage en extrusion n'influence pas ces propriétés. Au regard de ces deux propriétés, il pourrait donc être conclu que ce second passage n'aurait pas d'effet néfaste sur la matrice TPF/PLA, quel que soit le taux de PLA considéré.

Cependant il est en est autrement sur l'allongement à la rupture. La perte en allongement à la rupture est déjà très importante entre la farine plastifiée et le mélange TPF/PLA 80/20 extrudé une seule fois (de 620 % à 47 %). Il baisse de manière inattendue à 9 % avec 30 % de PLA avant de remonter à 18 % pour 40 % de PLA, et se stabilise autour de 7-9 % pour des taux plus élevés, comme pour le PLA seul. Au-delà de 50 % de PLA, la farine plastifiée n'apporte donc plus suffisamment de ductilité au matériau. La seconde extrusion provoque une diminution supplémentaire de l'allongement à la rupture. Il n'est plus que de 440 % pour la farine plastifiée non mélangée au PLA (chute de -29 %). La baisse est de -35 % et -30 % pour les mélanges TPF/PLA avec les ratio 80/20 et 60/40, puis

devient très faible (de -1 à -2 %) pour les taux plus élevés de PLA, pour lesquels l'allongement est faible. Remarquons que l'anomalie observée pour le mélange avec le ratio TPF/PLA 70/30 à la première extrusion, disparait après la seconde (allongement à la rupture de 21 %). Au-delà d'un problème ponctuel de mesure sur ce point, l'effet d'un mélange inadéquat des deux phases, limitant le potentiel de déformation de la phase TPF, ne serait plus visible après la deuxième étape d'extrusion.

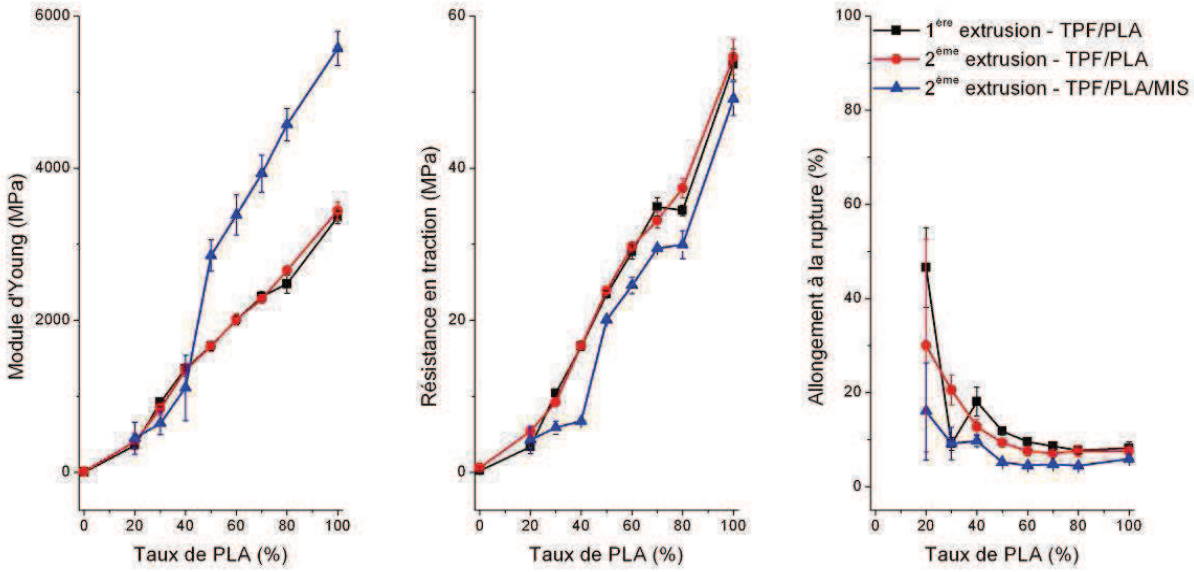


Figure V-4 – Propriétés mécaniques en traction des matrices TPF, PLA et de leurs mélanges à différents ratios TPF/PLA en fonction de l'étape d'extrusion et de l'ajout ou non de fibres de miscanthus

En présence de fibres, le comportement est différent. À partir de 50 % de PLA ajouté, la forte augmentation du module d'Young est caractéristique de l'ajout de fibres dans une matrice PLA. Dans le même temps, la résistance en traction et l'allongement à la rupture sont plus faibles qu'en l'absence de fibres. En revanche, lorsque la phase TPF est majoritaire (>60 %), le comportement est différent de celui observé pour les mélanges TPF/fibres (§ IV.II.2.a.ii), à savoir une augmentation du module d'Young et de la résistance à la contrainte ainsi qu'une baisse de l'allongement. L'ajout de 10 % de fibres de miscanthus dans la farine plastifiée lors de la seconde extrusion confirme ces observations : le module et la résistance en traction augmentent de 8 à 100 MPa et de 0,8 à 1,8 MPa, respectivement, tandis que l'allongement à la rupture tombe de 440 à 54 %. Par contre, pour le ratio TPF/PLA de 80/20, l'incorporation de 20 % de fibres ne fait que diminuer l'allongement (de 30 à 16 %), sans modifier significativement ni la rigidité du matériau (448 MPa pour le module d'Young au lieu de 406 MPa sans fibres ajoutée) ni sa résistance à la contrainte (4,3 MPa au lieu de 5,7 MPa). Les modules d'Young diminuent même légèrement, pour les ratios TPF/PLA 70/30 et 60/40 en présence de fibres, et les résistances en traction diminuent fortement pour ces composites (baisse de -36 et -60 % respectivement, alors qu'elle est inférieure à -20 % pour des taux de PLA supérieurs à 50 %). Il y a donc pour les composites un basculement du comportement mécanique entre les ratios massiques TPF/PLA 60/40 et 50/50. Si on considère les ratios volumiques (densités de la farine plastifiée et du

PLA de 1,5 et 1,24 g/cc respectivement), le ratio volumique TPF/PLA 50/50 correspond à un ratio massique 55/45, situé au niveau du basculement du comportement mécanique des composites.

Lorsque la phase TPF est majoritaire en volume, la deuxième étape d'extrusion est préjudiciable aux propriétés du mélange de polymères, tout particulièrement en présence de fibres. La présence de fibres augmentant la viscosité du mélange, la matière est plus cisaillée au cours du procédé, notamment dans les zones restrictives où elle s'écoule moins bien. De plus, l'acide citrique, utilisé comme plastifiant et agent compatibilisant du mélange TPF/PLA, a une action dépolymérisante plus forte de l'amidon et du PLA sous cisaillement (Chabrat, 2012b). La distribution de taille du PLA dans ces matériaux a été caractérisée par CES (Tableau V-2). Ces analyses confirment bien qu'il y a réduction de la longueur des chaînes après la deuxième extrusion, surtout lorsque les fibres sont ajoutées. Les ruptures de chaînes sont les plus nombreuses pour le ratio TPF/PLA 60/40 chargé de fibres, formulation pour laquelle le composite a des propriétés mécaniques bien plus faibles que la matrice seule. Le PLA est mieux préservé lorsqu'il est majoritaire.La quantité d'acide citrique est, au global, beaucoup plus faible dans ces mélanges, ce qui peut expliquer qu'il y ait moins de diminution de taille des chaînes de PLA.

Ratio TPF/PLA	1ère extrusion		2ème extrusion – Sans fibres		2ème extrusion – 20 % MIS	
	Mw (kDa)	Ip	Mw (kDa)	Ip	Mw (kDa)	Ip
80/20	70,9	1,71	68,3	1,77	64,5	1,68
60/40	68,5	1,78	62,9	1,84	59,8	1,90
40/60	73,2	1,75	67,1	1,82	65,9	1,88
20/80	72,3	1,73	71,5	1,78	68,8	1,72

Tableau V-2 – Masses molaires moyenne en poids du PLA et indices de polydispersité en fonction du ratio TPF/PLA, du nombre d'extrusions et de l'ajout de fibres

V.I.4.b. Morphologie des mélanges TPF/PLA/MIS

La répartition des phases polymère immiscibles, polyester et amylacée, a été analysée par microscopie électronique à balayage (Figure V-5). D'une part, pour les ratios TPF/PLA 80/20 et 60/40, la phase polyester, minoritaire, a été dissoute au chloroforme. D'autre part, pour les ratios 40/60 et 20/80, c'est la phase amylacée qui a été dissoute au diméthyl sulfoxide (DMSO). Les observations sont réalisées sur des surfaces d'éprouvettes, cassées après refroidissement à l'azote liquide, des matériaux non chargés et chargés de fibres de miscanthus, obtenus dans les deux cas après la seconde extrusion.

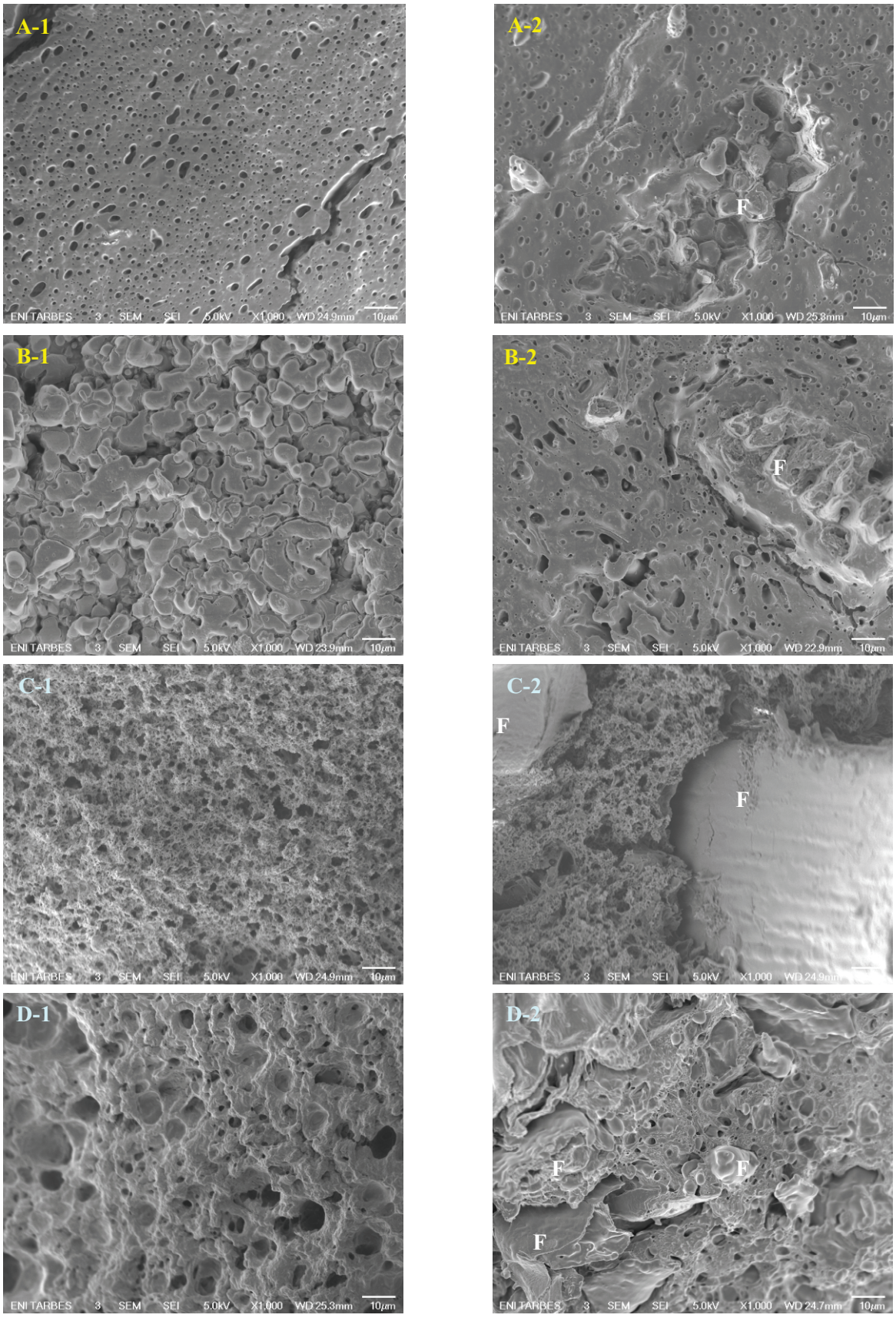


Figure V-5 – Images MEB de la répartition de la phase minoritaire dans les mélanges TPF/PLA avec les ratios 80/20 (A), 60/40 (B), 40/60 (C) et 20/80 (D), après la deuxième extrusion, sans (1) ou avec (2) fibres (F). Pour A et B, le PLA est extrait au chloroforme (jaune), pour C et D, la TPF est extraite au DMSO (bleu).

Pour le ratio 80/20, on constate que la phase polyester (représentée par les pores issus de la dissolution du PLA) est dispersée dans la phase TPF, sous forme de gouttelettes de forme oblongue et de taille allant de 0,5 à 5 µm (Figure V-5, A-1). Cette morphologie n'est pas homogène. En parcourant la surface, des zones sans PLA dispersé sont observables, ce qui explique bien que le comportement mécanique tende vers celui de la phase TPF (ductilité, rigidité plus faible). En présence de fibres (Figure V-5, A-2), la répartition du PLA n'est pas modifiée. Des zones avec des gouttelettes de PLA et d'autres de farine plastifiée sans PLA dispersé à l'intérieur sont toujours observées. Dans ce matériau, des fibres apparaissent enrobées dans la matrice TPF.

Deux phases co-continues (Figure I-33) sont observées dans la matrice avec le ratio 60/40 (Figure V-5, B-1). En effet, à ce ratio, le PLA n'est pas dispersé dans la phase amylacée. La présence d'une phase continue de farine plastifiée permet de conserver de l'allongement au matériau, qui est tout de même réduit par une occupation de plus en plus importante par la phase PLA. Une observation intéressante est faite sur le composite (Figure V-5, B-2), la présence des fibres ayant modifié localement la répartition de ces phases de polymères l'une par rapport à l'autre. En effet, sur cette image, le PLA se retrouve dispersé dans la phase TPF et ne forme plus une phase continue. Le cisaillement plus important apporté au mélange, qui est plus visqueux en présence de fibres, peut avoir été favorisé la dispersion du PLA. Les fibres y apparaitraient préférentiellement enrobées par la matrice TPF, en raison de leur plus grande affinité pour cette phase. Ce changement de morphologie peut, en plus de l'hypothèse de la dégradation de la phase TPF, expliquer qu'en présence de fibres, les propriétés mécaniques (module d'Young et résistance à la contrainte) diminuent, le renfort du PLA se trouvant amoindri lorsqu'il est dispersé. Il sera vu par la suite que cela influence les propriétés viscoélastiques du matériau (§ V.I.4.d).

Pour les ratios 40/60 (Figure V-5, C-1) et 20/80 (Figure V-5, D-1), la phase TPF minoritaire (représentée par les pores issus de la dissolution de l'amidon) est dispersée dans la phase PLA. Le fait que la farine plastifiée ne forme plus une phase continue explique que cette phase n'apporte plus suffisamment de capacité d'allongement au matériau. L'ajout des fibres dans ces cas ne modifie pas significativement la morphologie du mélange.

Dans le composite avec le ratio TPF 40/60 (Figure V-5, C-2), des vides sont observables autour de la surface des fibres. Ceci confirme qu'à ce taux de PLA, la phase TPF tend toujours à enrober la fibre. Ceci a été moins visible pour le ratio 20/80 (Figure V-5, D-2) car la phase PLA est largement majoritaire par rapport à la phase TPF.

V.I.4.c. Sensibilité à l'eau

Pour de nombreuses applications impliquant une durabilité des matériaux dans leur usage, la sensibilité à l'eau peut être considérée comme un défaut des matériaux à base de farine plastifiée. En effet, après 32 jours de conditionnement à 85 % HR, la farine plastifiée a absorbé presque 9 % de sa masse en eau tandis que le PLA en absorbe moins de 0,5 % (Figure V-6). L'augmentation de la teneur en PLA dans les mélanges de polymères a un effet très marqué sur la sensibilité à l'eau. Elle diminue fortement entre 0 et 20 % de PLA, puis progressivement, par la suite, au fur et à mesure que le taux de PLA augmente dans les mélanges TPF/PLA.

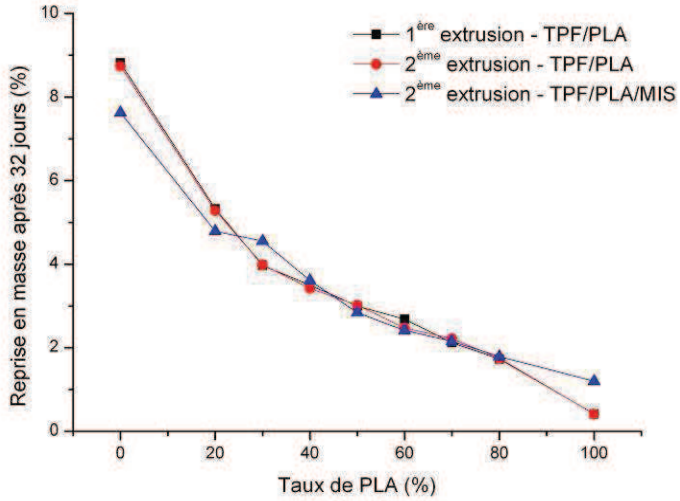


Figure V-6 – Reprise en eau des matériaux dans une enceinte à 85 % HR après 32 jours (en % du poids sec du matériau)

Comme observé précédemment (Figure IV-6), l'ajout de fibres de miscanthus dans la farine plastifiée réduit la quantité d'eau absorbée par celle-ci. Dans le PLA seul, qui est plus hydrophobe que les fibres de miscanthus, ces dernières augmentent au contraire la sensibilité à l'eau du matériau, ce qui rejoint les observations faites pour de nombreux composites PLA/fibres (Lee, 2009 ; Sykacek, 2010). Dans le ratio 80/20, la contribution des fibres à la diminution de la sensibilité à l'eau est encore visible. À l'inverse, pour le ratio 70/30, une reprise en eau plus élevée dans le composite est observée, qui pourrait provenir d'une dégradation de la matrice ainsi que du changement de morphologie des phases de matrices. À partir de 40 % de PLA et jusqu'à 80 %, l'effet de l'ajout des fibres n'est plus visible. Leur effet sur la diminution de la reprise en eau dans la phase TPF serait compensé par une augmentation de la reprise en eau dans la phase PLA.

V.I.4.d. Propriétés thermiques

Les mélanges de polymères sont étudiés en AMD, en l'absence de fibres, en fonction du taux de PLA (Figure V-7). Il est ainsi possible de distinguer le comportement des deux phases. Pour rappel, la farine plastifiée est caractérisée par deux transitions : celle d'une phase riche en plastifiant vers -60 °C et celle de la phase riche en amidon vers 20 °C. La transition vitreuse du PLA apparaît quant à elle vers 60 °C pour les mélanges et vers 70 °C pour le PLA seul. Pour la farine plastifiée, le module de conservation diminue fortement sur l'ensemble de la gamme de température. Pour le PLA, il chute brusquement au moment de la transition α. Pour le mélange extrudé au ratio TPF/PLA 80/20, le comportement viscoélastique de la farine plastifiée est prépondérant. C'est pour le ratio 70/30 que le comportement des deux phases est représenté à part égales. Au-delà, le comportement de la phase TPF est peu à peu masqué par la transition de la phase PLA, ce qui rejoint les observations faites en traction et sur la reprise en eau sur la prédominance de la phase polyester.

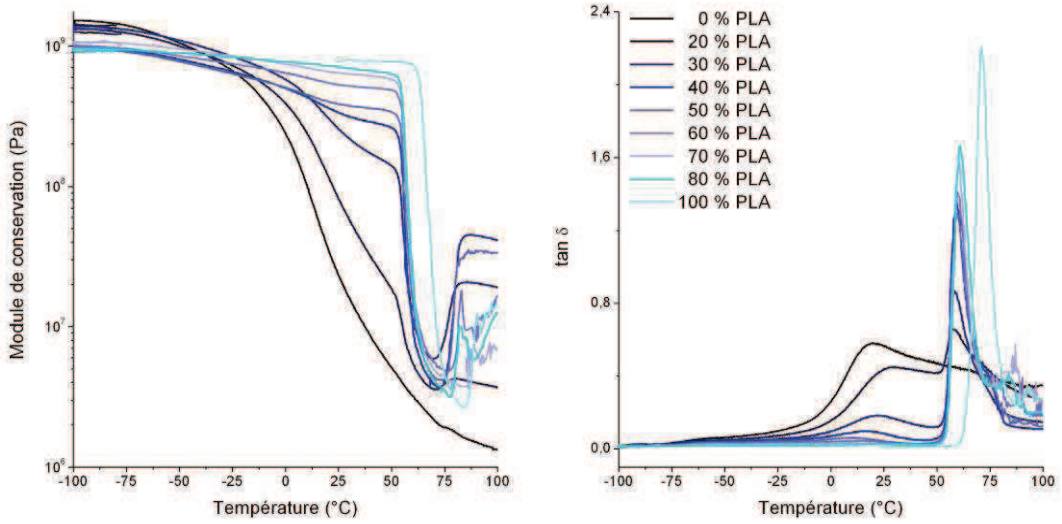


Figure V-7 – Propriétés viscoélastiques des mélanges TPF/PLA non chargés, après la première extrusion, en fonction du taux de PLA

La Figure V-8 présente l'évolution des propriétés viscoélastiques après la seconde extrusion et ajout de 20 % de fibres, pour les ratios TPF/PLA 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50. Au-delà, les observations sont les mêmes que pour le ratio 50/50.

Pour le ratio 80/20, la seconde extrusion modifie le comportement viscoélastique. La transition de la phase riche en amidon est décalée vers de plus hautes températures. Cela peut-être dû à une perte de la plastification en raison de la dégradation de la phase TPF lors de cette seconde extrusion. Ce décalage est aussi observé pour le ratio 70/30, conjointement à une baisse globale du module de conservation. A partir du ratio 60/40, les différences de propriétés viscoélastiques après la première et la seconde extrusion sont bien moindres. Ceci rejoint les observations faites en traction, témoignant que les deux premiers ratios, les plus riches en TPF, sont les plus affectés par ce procédé en deux étapes.

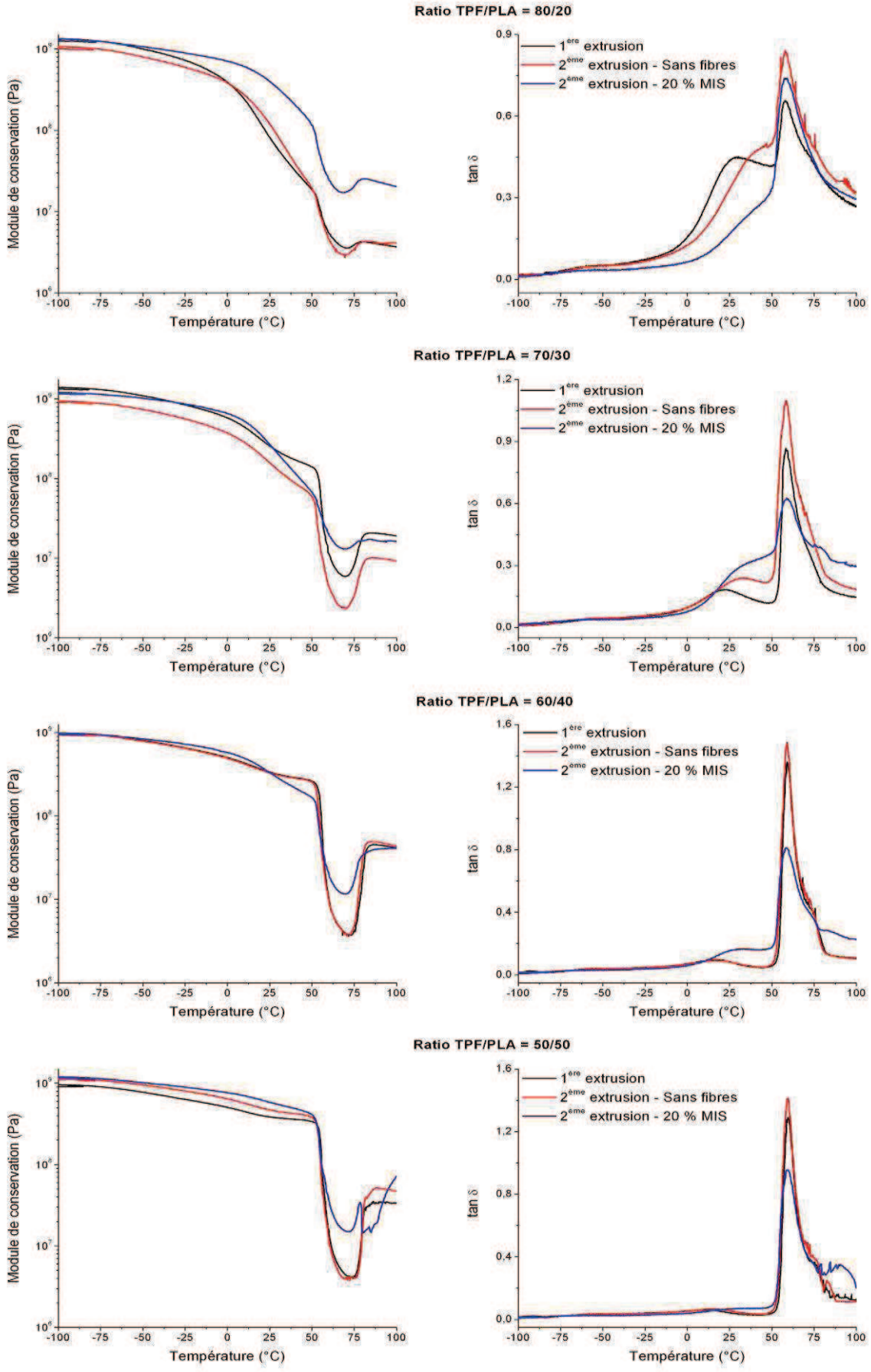


Figure V-8 – Propriétés viscoélastiques des mélanges de polymères en fonction du nombre d'étapes d'extrusion, du ratio farine/PLA et de la présence ou non de fibres de miscanthus

Pour les ratios 70/30 et 60/40, des écarts au comportement décrit précédemment sont observés, notamment sur la transition de la phase riche en amidon. Lors de cette transition, la chute du module de conservation du composite est bien plus importante que pour le mélange des polymères non chargé. Les valeurs de tan δ sont aussi plus élevées pour le composite. Les changements de morphologie de répartition des phases, observés précédemment (§ V.I.4.b), expliqueraient l'accentuation du comportement de la phase riche en amidon. En effet, dans la matrice 60/40 non chargée, les deux phases sont co-continues et la transition α du PLA prédomine sur celle de la farine plastifiée. En présence de fibres, la phase polyester se retrouve par endroits dispersée dans la phase amylacée, ce qui doit accentuer le comportement viscoélastique de cette phase par rapport au PLA.

La déformation en étuve à 80 °C est principalement liée à la phase PLA. En effet, de 25 à 80 °C, la farine plastifiée est déjà dans son état caoutchoutique et elle n'a pas de tenue. Dans la mesure où l'éprouvette ne peut alors conserver sa position horizontale, le matériau se « déforme » donc déjà à température ambiante. La Figure V-9 représente l'évolution de la déformation en étuve à 80 °C dans les mélanges en fonction du taux de PLA. Pour les mélanges où la farine plastifiée est majoritaire, la déformation en étuve est moins importante : de 46 % en moyenne pour le ratio TPF/PLA 80/20, elle passe à 53-54 % pour les ratios 70/30 et 60/40 puis est comprise entre 55 et 61 % pour les taux de PLA plus élevés. Après la seconde extrusion, la déformation des matériaux suit à peu près la même évolution, cette dernière augmentant de 48 à 58 % avec un taux croissant (de 20 à 80 %) de PLA dans le mélange TPF/PLA. Un palier est toutefois observé dès que le taux de PLA atteint 40 % et jusqu'au ratio TPF/PLA 30/70, la déformation étant alors d'environ 55 %.

Comme déjà observé dans le PLA (§ II.II.2.b.iii), l'ajout de 20 % de fibres de miscanthus dans les mélanges TPF/PLA permet d'atténuer cette déformation, d'autant plus que le taux de PLA est élevé. Le ratio 80/20, pour lequel la déformation de la matrice seule est la plus basse fait exception, la présence de fibres n'améliorant pas la stabilité thermique de ce mélange. Pour les autres matrices, la déformation est réduite de 50-60 % à 38-43 %. Cette diminution significative est toutefois plus faible que celle observée dans le PLA comme unique matrice où l'ajout de 20 % de fibres permet de réduire la déformation jusqu'à une valeur de 30 % en moyenne. La dispersion des fibres dans le PLA ainsi que l'état de l'interface PLA/fibre avaient alors été évoquées comme origines possibles de cette amélioration de la stabilité thermique. Or, si dans les mélanges TPF/PLA/fibres, les fibres sont réparties dans les deux phases, la phase TPF se situe préférentiellement à l'interface fibre-matrice. Ceci pourrait réduire la capacité des fibres à minimiser la déformation de la phase PLA.

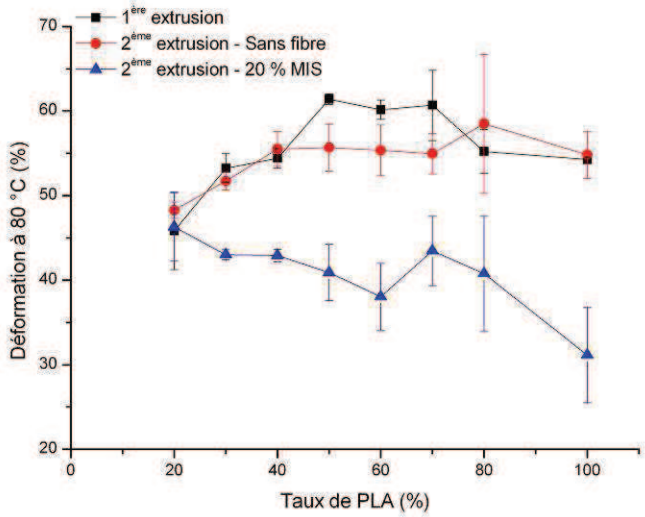


Figure V-9 – Evolution de la déformation en étuve en fonction du taux de PLA dans le ratio TPF/PLA, du nombre d'extrusions et de l'ajout de fibres de miscanthus

V.I.5. Conclusions sur les mélanges TPF/PLA/MIS produits en deux étapes d'extrusion

Cette étude a permis de mettre en évidence le fait que certains résultats obtenus pour les composites à base PLA ou à base TPF sont confirmés dans le cas des mélanges. La rigidification importante et la diminution de la déformation en étuve des formulations riches en PLA sont confirmées. Au contraire, pour les matrices à dominante TPF, des différences sont constatées pour deux raisons : la présence des fibres peut modifier la morphologie de répartition des phases, et la farine plastifiée, plus sensible au traitement thermomécanique, résiste mal à une deuxième étape d'extrusion. C'est pourtant dans ces mélanges, de plus faible rigidité et de plus faible résistance, initialement plus ductiles et sensibles à l'eau, que le potentiel de renfort des fibres apparaît le plus important. En effet, pour des taux majoritaires de PLA, l'action de la farine plastifiée est masquée par le comportement du PLA et l'intérêt de tels mélanges comme matrice de composites peut être remis en cause. Comme dans le cas de la farine plastifiée, il apparaît nécessaire d'effectuer l'incorporation des fibres en une même étape d'extrusion que le mélange des polymères afin de préserver la phase TPF.

V.II. Etude d'un procédé de compoundage du mélange TPF/PLA/MIS en une seule étape d'extrusion

L'incorporation des fibres de miscanthus dans le même extrudeur bi-vis directement après plastification de la farine et mélange au PLA nécessite l'adaptation de sa configuration et son profil de vis. Elle est étudiée dans le cas d'un ratio TPF/PLA 80/20, en présence de glycérol et d'acide citrique (Tableau V-1).

V.II.1. Configuration de l'extrudeur bi-vis

Le choix de la configuration de l'extrudeur bi-vis pour la plastification de la farine, le mélange au PLA et l'incorporation des fibres doit répondre à plusieurs contraintes :

- La farine doit être introduite seule avec ses plastifiants en début d'extrudeur car la présence de PLA perturbe la plastification de la farine par les plastifiants et ne permet pas une répartition adéquate des phases polymères entre elles (Chabrat, 2012a). D'autre part, la présence des fibres de miscanthus génère des difficultés d'extrusion, contribuant à dégrader la matrice (§ IV-II-4).
- Il est préférable d'introduire les fibres après le mélange avec le PLA car l'augmentation de la viscosité causée par les fibres peut gêner la bonne répartition de la phase polyester (Manas-Zlockower, 2009).

Suivant ces considérations, une première configuration a été testée (Figure V-10) dans laquelle les quatre premiers modules sont consacrés à l'introduction de la farine de blé et de ses plastifiants puis à la thermoplastification de l'amidon contenu dans la farine. Les deux modules suivants sont dédiés à l'introduction des granulés de PLA, par alimentation gravitaire, à leur fonte et au mélange de la phase polyester dans la farine plastifiée. Trois modules permettent ensuite l'incorporation des fibres, par gaveur latéral, et leur mélange dans la matrice TPF/PLA. Comme pour tous les profils d'extrusion testés jusqu'à présent, un module de dégazage (module 10) et un module pour la compaction de la matière immédiatement avant la filière ont été ajoutés.

En pratique, avec cette configuration, l'incorporation des fibres n'a pu être réalisée. En effet, pour assurer la fonte du PLA, la température est montée de 125 °C au module 4 à 165 °C au module 5. Cette augmentation de température provoque la génération d'un volume important de vapeurs d'eau, provenant de la farine plastifiée, qui remontent par le gaveur latéral et le conduit d'alimentation des fibres, entravant leur incorporation dans l'extrudeur. Pour en limiter les conséquences, le module 7 où sont incorporées les fibres a alors été ouvert dans sa partie supérieure pour permettre l'évacuation des vapeurs par une autre voie. Bien qu'ayant aidé à résoudre une partie du problème, cette modification n'a pas permis de réduire suffisamment le flux de vapeurs passant par le gaveur latéral, et les fibres réussissant à être introduites sont entraînées par les vapeurs sortant par cette ouverture. Enfin, au bout d'un certain temps de production, une partie des vapeurs se condensent dans le gaveur latéral, refroidi par une circulation d'eau en double enveloppe, et de l'eau liquide s'y accumule.

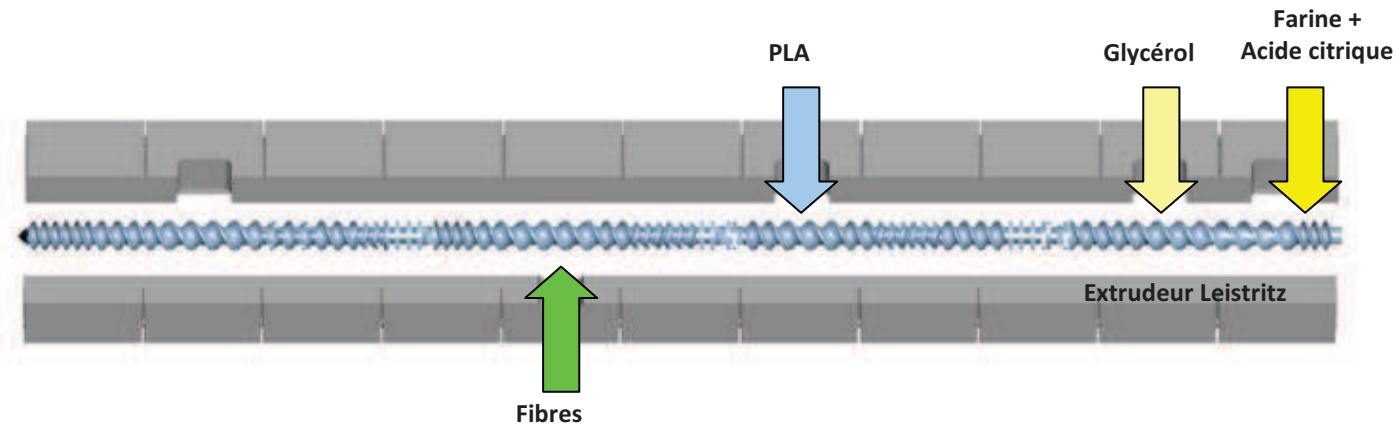


Figure V-10 – Configuration d'extrusion avec ajout du PLA et des fibres séparément et dégazage avant la filière

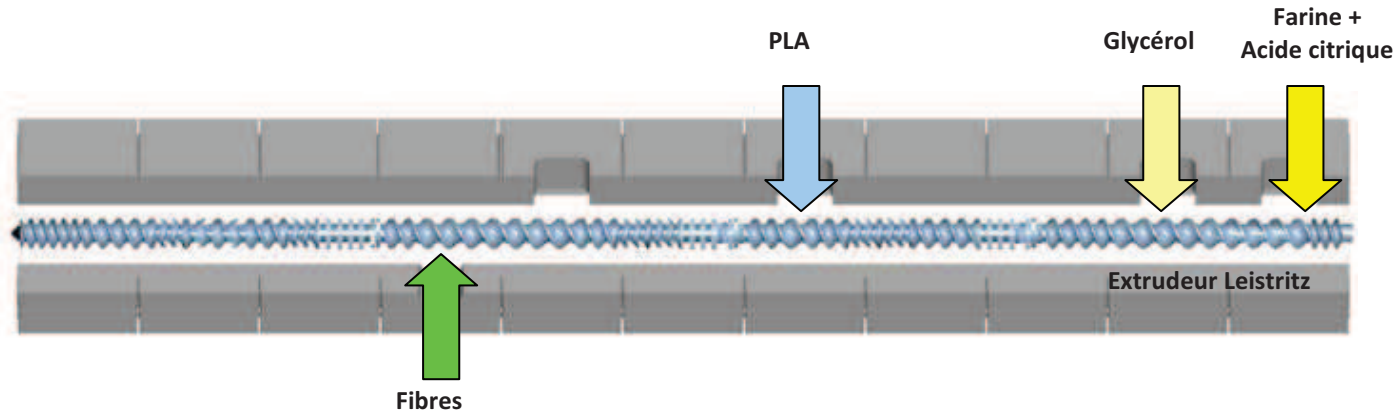


Figure V-11 – Configuration d'extrusion avec ajout du PLA et des fibres séparément et dégazage avant l'ajout des fibres

Une nouvelle configuration a alors été envisagée dans laquelle le module consacré au dégazage a été placé au niveau du module 7, c'est-à-dire entre l'incorporation du PLA et celle des fibres (Figure V-11), et non pas en dixième position comme c'était le cas pour la configuration précédente. Malgré cette modification, le problème de dégazage par le gaveur latéral subsiste. L'accumulation d'eau dans le gaveur ne permet pas non plus d'envisager l'incorporation des fibres sous leur forme compressée (pellets).

La seule configuration qui a permis d'introduire avec succès les fibres dans l'extrudeur a consisté en une incorporation simultanée via le gaveur latéral des granulés de PLA et des fibres de miscanthus, dosés séparément au préalable (Figure V-12). Ainsi, les fibres sont incorporées en même temps que le début de la montée en température pour la fonte du PLA. La farine plastifiée n'a alors pas encore atteint ces températures élevées et le dégazage s'effectue majoritairement au niveau du module 10. C'est donc cette configuration qui a été retenue pour la suite de notre étude.

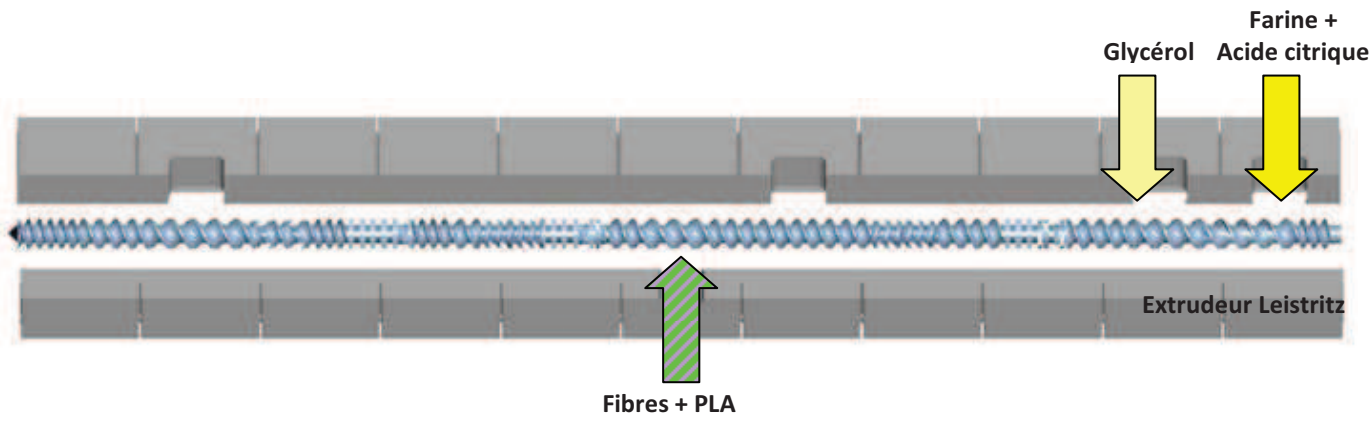


Figure V-12 – Configuration d'extrusion avec ajout du PLA et des fibres conjointement via le gaveur latéral et dégazage avant la filière

V.II.2. Conditions opératoires du compoundage par une étape d'extrusion et mise en forme des matériaux

Dans la configuration de l'extrudeur bi-vis ainsi adaptée (Figure V-12), deux profils de vis (A et B) ont été testés pour le mélange de la fibre et du PLA à la farine plastifiée (Figure V-13). La première partie du profil de vis, consacrée à la plastification de la farine, n'a pas été modifiée.

Les deux profils de vis se composent de trois zones. Pour le profil A, la première zone reprend celle utilisée lors de la première extrusion des mélanges TPF/PLA précédemment décrits (Figure V-1). Elle consiste en un enchaînement de 15 mm de malaxeurs bilobes montés à + 30°, de 15 mm de malaxeurs bilobes montés à + 60°, de 30 mm de malaxeurs bilobes montés à + 90° et de 60 mm de contre-filet. Dans le profil B, les contre-filets, qui représentaient 60 mm de longueur, ont été remplacés par des malaxeurs bilobes montés à - 30° sur 45 mm. Dans ce dernier cas, les 15 premiers millimètres de malaxeurs montés à + 30° ont été enlevés pour compenser la différence de longueurs entre les éléments de contrefilets et les bilobes montés à pas inverse, ainsi que celles liée à la modification de la dernière zone. Cette première zone est au final plus courte que pour le profil A.

La seconde zone est la même pour les deux profils, et reprend celle choisie précédemment pour l'incorporation des fibres (Figure V-2) : 15 mm de malaxeurs bilobes montés à + 60° et 45 mm de malaxeurs bilobes montés à + 90 °.

La dernière zone du profil A consiste en une zone de mélange distributif de 60 mm de long. Pour le profil B, l'effet restrictif de cette dernière zone a été augmenté par l'ajout de 30 mm de contre-filet en fin de zone, comme dans le cas de la dernière zone du profil de vis de la première extrusion des mélanges (Figure V-1).

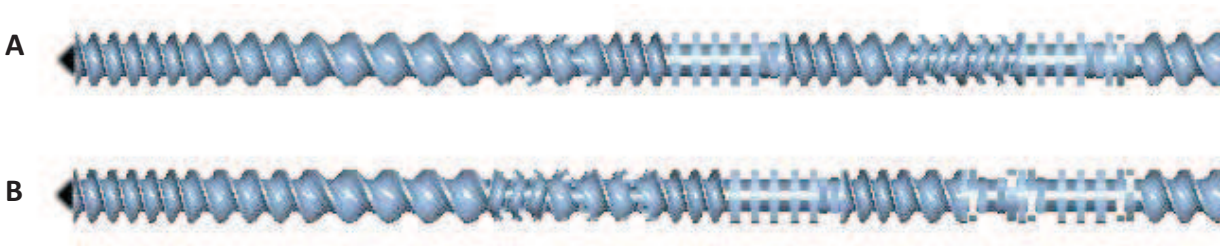


Figure V-13 – Profils de vis utilisés pour le mélange des fibres et du PLA à la TPF (modules 7 à 11)

La principale difficulté rencontrée lors de ces essais a été de trouver des conditions opératoires de consignes de température et vitesse de rotation des vis, permettant de fondre correctement le PLA dans le cas des matrices non chargées. Le débit a été fixé à 40 kg/h pour l'ensemble des essais. Une vitesse de rotation des vis de 400 rpm, a été utilisée, pour tous les essais de consignes de températures. Pour chaque profil de température, la vitesse de rotation des vis minimale pouvant être atteinte, tout en évitant l'apparition de morceaux infondus de PLA, a été aussi utilisée. Les profils de température étudiés sont rassemblés dans le Tableau V-3.

	Modules											Filière
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Profil n° 1	-	95	95	95	110	155	165	155	150	140	145	150
Profil n° 2	-	95	95	100	120	165	170	165	155	150	150	160
Profil n° 3	-	95	95	100	125	170	180	165	155	150	150	160
Profil n° 4	-	95	95	100	125	170	190	175	160	160	160	160

Tableau V-3 – Profils de température testés pour le mélange des fibres et du PLA à la farine plastifiée

En l'absence de fibres, avec le profil de vis A, le profil de température n° 1 s'est avéré insuffisamment chaud dans la zone de fonte du PLA pour permettre une diminution de la vitesse de rotation des vis. Pour le profil n° 2, la vitesse a pu être diminuée de 400 à 300 rpm. Néanmoins, bien qu'aucun morceau infondu de PLA n'ait pu être observé au cours de la production à 300 rpm, des zones d'infondus ont finalement été observées dans les matériaux injectés.

Dans le cas du profil de vis B, cette première modification des consignes de température n'a pas permis d'améliorer la fonte du PLA. En effet, dans ce profil de vis, pour pouvoir allonger la dernière zone de mélange, la première a dû être raccourcie. Or, c'est cette zone qui est chauffée à la température de fusion du PLA. Ainsi, il n'a pas été possible d'obtenir des mélanges de polymères sans infondus avec le profil de température n° 2, et ce, même avec une vitesse de rotation des vis de 400 rpm. La température des modules 5 à 9 a donc été augmentée pour le profil de vis B (profils de température n°3 et 4), et les vitesses de rotation des vis ont été fixées à 350 et 400 rpm et à 300 et 400 rpm, respectivement. En présence de fibres, la mauvaise fonte du PLA n'a pas été observée dans les mélanges composites. En effet, la présence des fibres augmente la viscosité du mélange, il s'ensuit

une plus grande difficulté pour le mélange à s'écouler dans les zones restrictives. L'augmentation du temps de séjour dans ces zones permet alors un meilleur transfert thermique et un plus fort cisaillement de l'ensemble, assurant la fonte du PLA. Remarquons que si le PLA a bien été apparemment fondu dans ces cas, rien n'indique a priori que la fonte a été suffisante pour assurer un bon mélange en phase fondue des deux matrices.

Pour chacune de ces conditions d'extrusion, les fibres de miscanthus ont été incorporées à 20 % dans le mélange. Dans certains cas, l'incorporation de 30 % de fibres a pu être testée. La Figure V-14 et la Figure V-15 rassemblent les évolutions du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière lors de l'extrusion que les profils de vis A et B, respectivement.

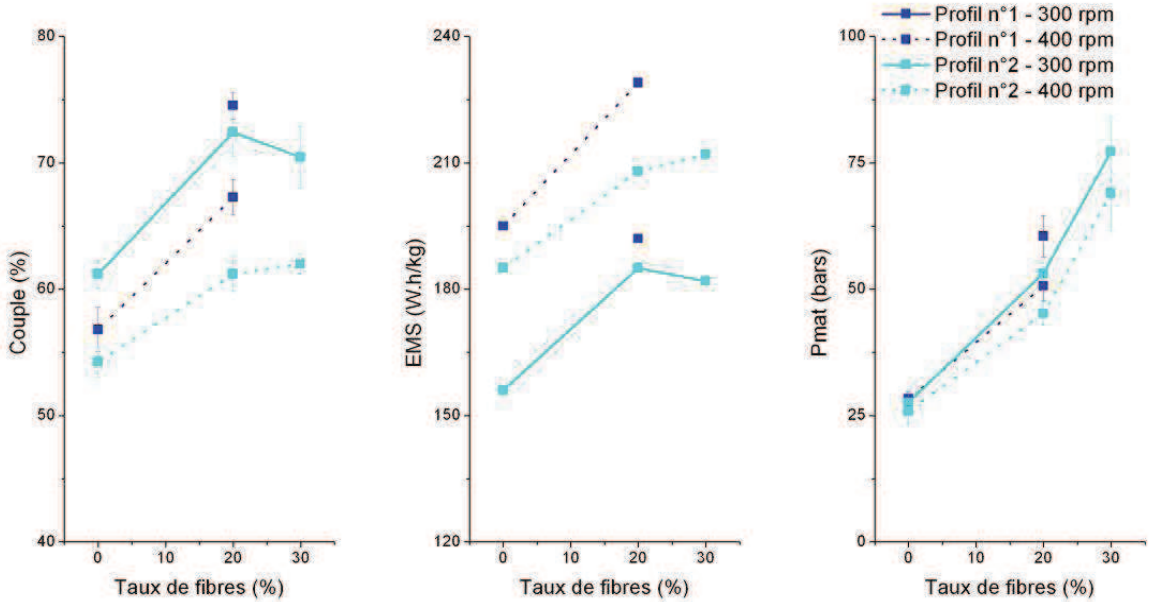


Figure V-14 – Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière avec le profil de vis A en fonction du taux de fibres incorporées ainsi que des températures et de vitesse de rotations des vis utilisées

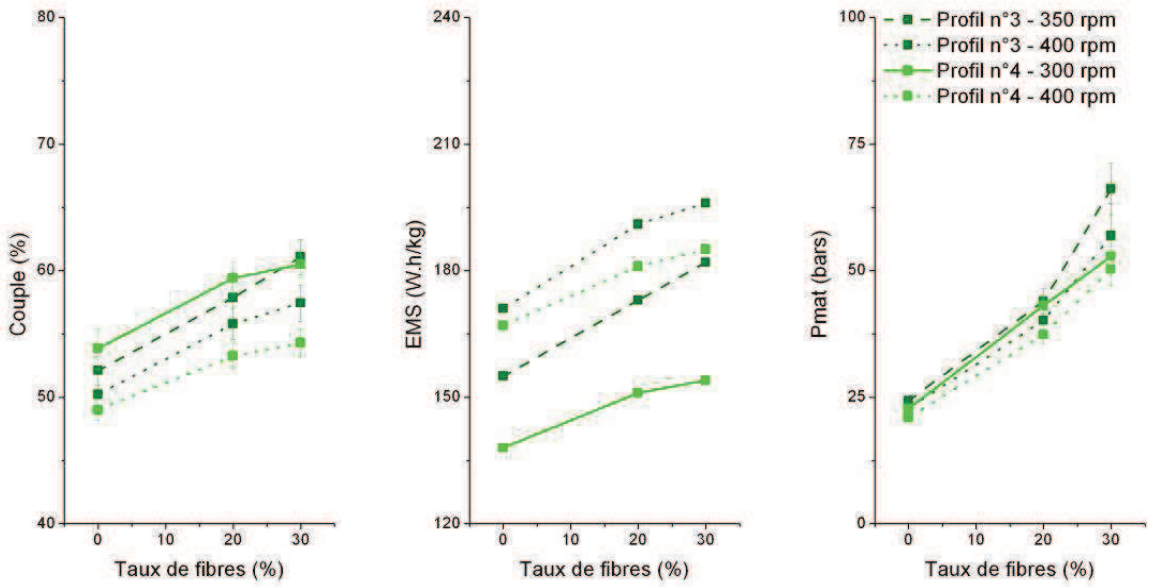


Figure V-15 – Evolution du couple, de l'EMS et de la pression matière en filière avec le profil de vis B en fonction du taux de fibres incorporées ainsi que des températures et de vitesse de rotation des vis utilisées

Des températures plus basses ayant été utilisées avec le profil de vis A (profils de température n° 1 et 2) qu'avec le profil de vis B (profils de température n° 3 et 4), il n'est pas étonnant que les valeurs de couple, d'EMS et de pression matière en filière soient globalement plus élevées. En effet, à ces températures plus basses, les polymères sont moins fluides. Dans les deux cas, l'ajout de fibres augmente le couple, l'EMS et la pression matière en filière, comme cela a d'ailleurs déjà été constaté à plusieurs reprises tant pour les composites PLA/MIS que pour les composites TPF/MIS. L'influence de la vitesse de rotation des vis est aussi confirmée pour les mélanges. L'augmenter abaisse le couple mais augmente l'EMS. Le mélange fondu, qui est dans ce cas plus cisaillé en amont de la filière et donc plus fluide, conduit également des pressions en filière plus basses.

Deux nouveaux points doivent être soulignés dans le cas des mélanges TPF/PLA avec les fibres :

- L'augmentation du taux de fibres de 20 à 30 % n'augmente pas la valeur de couple de manière significative, notamment avec le profil de vis A, pour lequel on constate une diminution (de 72,5 à 70,5 %) avec le profil de température n° 2 et pour une vitesse de rotation des vis de 300 rpm. La présence des fibres favorisant la fonte du PLA, l'augmentation du couple normalement constatée avec l'augmentation du taux de fibres est compensée par une fonte plus rapide et/ou plus efficace du polyester. Il n'en demeure pas moins que les fibres augmentent bien la viscosité du composite puisqu'une augmentation plus importante de la pression matière en filière est tout de même relevée lorsque leur taux d'incorporation dans le mélange TPF/PLA est augmenté de 20 à 30 %.
- Plus les conditions d'extrusion vont dans le sens d'une fluidification du mélange (vitesse de rotation des vis et températures élevées), moins l'ajout des fibres augmente les valeurs de couple. En effet, avec le profil de vis A, l'augmentation de couple imputée à l'ajout des fibres est de +19 % pour le profil de température n° 1 à une vitesse de rotation des vis de 400 rpm, et de +18 % pour le profil de température n° 2 à une vitesse de rotation des vis de 300 rpm. De même, pour le profil de température n° 2 à une vitesse de rotation des vis de 400 rpm, cette augmentation chute à +13%. Enfin, avec le profil de vis B, où les températures sont plus élevées, le couple augmente de +11 % lors de l'ajout des fibres pour le profil de température n° 3 à une vitesse de rotation des vis de 350 rpm, et de seulement +3 % avec ce même profil de température à une vitesse de rotation des vis augmentée à 400 rpm.

Le fait d'extruder ces mélanges en une seule étape d'extrusion n'a pas permis d'améliorer les conditions d'injection des composites, et notamment le démoulage qui avait déjà posé problème dans l'étude précédente (§ V.I.3). À l'image de l'injection des formulations TPF/MIS avec un taux de fibres de 40 %, il a été là encore difficile d'injecter les formulations avec 30 % de fibres. Le dosage est gêné par le dégazage de la matière, pourtant moins humide que la matrice seule (5-6 % d'eau dans les composites TPF/PLA/MIS au lieu de 6-7 % pour les matrices). Le démoulage des pièces est complexe

et les pressions de commutation s'élèvent de 800-900 à 1000-1200 bars. Un démontage de la buse nous a également permis de constater que la matière, très visqueuse, tapissait les parois du fourreau et se solidifiait, formant peu à peu une gaine de matière brulée et diminuant ainsi le passage disponible pour la matière fondue. Des essais complémentaires ont montré que l'injection pouvait être améliorée par le mélange à sec des granulés avec du stéarate de magnésium, ajouté à un taux de 0,5 % en masse. Les propriétés de ces matériaux n'ont pas été approfondies mais il est constaté que le stéarate de magnésium abaisse la résistance à la contrainte et le module d'Young du composite, accroissant son allongement à la rupture. Son ajout n'est donc pas neutre sur le matériau, ce qui avait déjà été constaté par ailleurs (Mondragón, 2008 ; Chabrat, 2012a).

V.II.3. Propriétés des matériaux

V.II.3.a. Propriétés mécaniques des matériaux

L'étude des propriétés mécaniques des composites obtenus après extrusion sur le profil de vis A (Figure V-16) et sur le profil de vis B (Figure V-17) montre que l'ajout de 20 % et de 30 % de fibres de miscanthus, via une extrusion en une seule étape, modifie toutes les propriétés en traction du mélange. Cependant, lors du procédé en deux étapes d'extrusion, pour ce ratio TPF/PLA (80/20), l'ajout de 20 % de fibres ne faisait que diminuer l'allongement à la rupture, sans modifier ni la résistance à la contrainte ni le module d'Young de la matrice TPF/PLA 80/20 seule (Figure V-4).

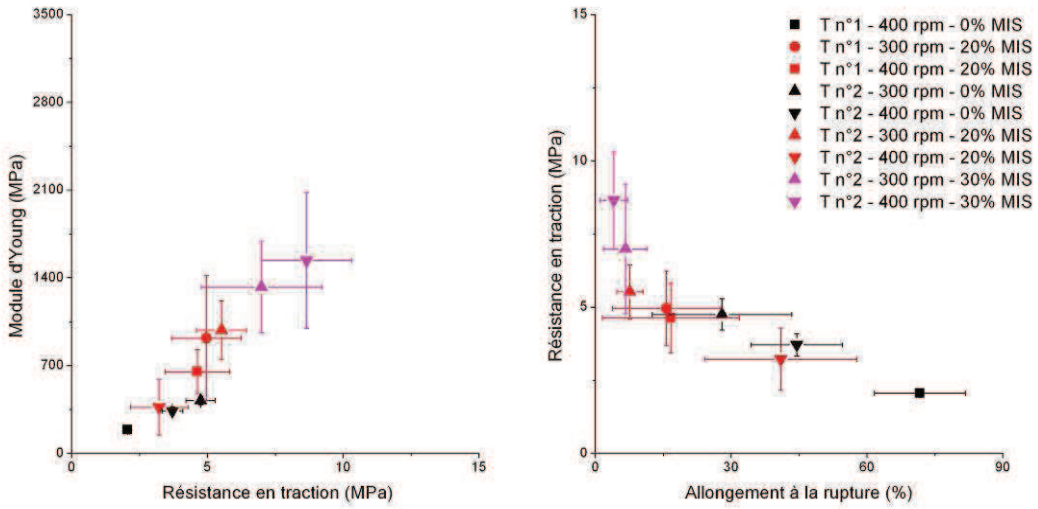


Figure V-16 – Propriétés mécaniques en traction des mélanges TPF/PLA et des composites obtenus sur le profil de vis A en fonction du taux de fibres, du profil de température T et de la vitesse de rotation des vis

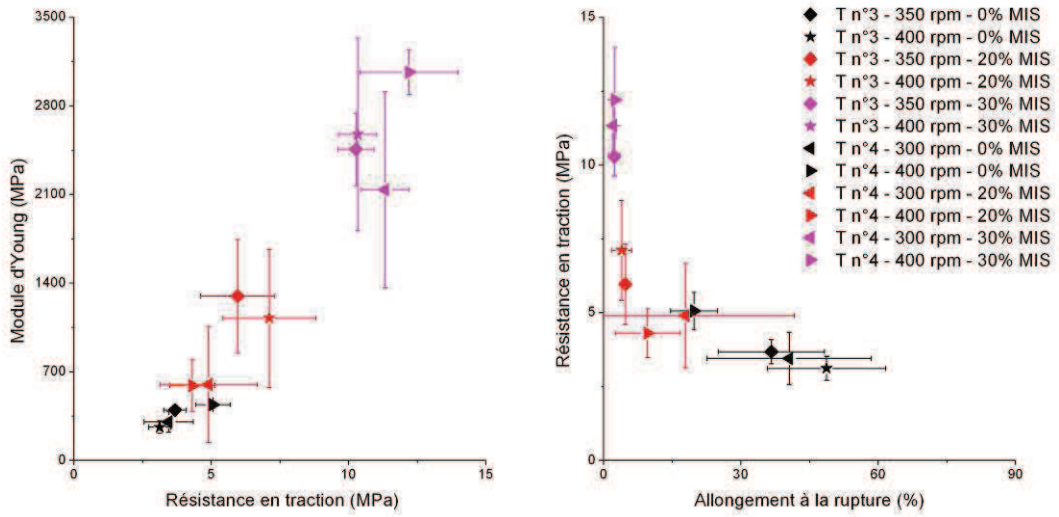


Figure V-17 - Propriétés mécaniques en traction des mélanges TPF/PLA et des composites obtenus sur le profil de vis B en fonction du taux de fibres, du profil de température T et de la vitesse de rotation des vis

Avec une extrusion en une seule étape, la rigidité de la matrice est clairement améliorée : de +9 à +330 % avec 20 % de fibres d'une part, et de +220 à +880 % avec 30 % de fibres d'autre part. L'amélioration de la résistance mécanique est aussi observée dans la majorité des cas : de -15 à +128 % avec 20 % de fibres d'une part, et de +47 à +254 % avec 30 % de fibres d'autre part. Généralement, comme attendu, l'allongement à la rupture est aussi réduit par la présence de fibres : de -8 à -90 % avec 20 % de fibres d'une part, et de -75 à -95 % avec 30 % de fibres d'autre part.

De multiples différences sont constatées selon les conditions utilisées :

- La majorité des mélanges non chargés en fibres se situe dans une même gamme de propriétés mécaniques (résistance en traction de 3 à 3,5 MPa, module d'Young de 200 à 400 MPa et allongement à la rupture de 40 à 50 %). Trois cas de mélanges font tout de même exception. Le premier est le mélange compoundé avec le profil A à 300 rpm et le profil de température n° 2, qui est moins ductile (allongement à la rupture de seulement 28 %). Ce changement est clairement dû à un problème de fonte du PLA car des morceaux d'infondus sont observés à l'issue des tests mécaniques en traction à la surface de rupture des éprouvettes, provenant de cette formulation. Deux autres mélanges diffèrent du comportement mécanique moyen :
  - celui obtenu à l'aide des consignes de températures les plus faibles (profil de température n° 1, profil de vis A à 400 rpm) ayant des propriétés plus ductiles que la moyenne des points (allongement à la rupture atteignant 72 %),
  - celui obtenu à l'aide des consignes de températures les plus élevées, sous fort cisaillement (profil de température n° 4, profil de vis B à 400 rpm) qui est plus fragile (allongement à la rupture de seulement 20 %).

  Ces différences sont liées à la sensibilité de la phase TPF au traitement thermomécanique, mais aussi à la dispersion de la phase PLA dans celle-ci. Dans le premier cas, les conditions de

contrainte thermo-mécanique plus douces pourraient préserver la phase TPF, mais aussi limiter le renfort du PLA par une moins bonne dispersion. Dans le second cas, un apport thermique et un cisaillement plus élevés pourraient dégrader la phase TPF.

- Pour chaque profil de vis, dans les conditions les plus contraignantes de températures et de vitesse de rotation de vis, l'ajout de 20 % de fibres de miscanthus ne renforce pas ou peu la matrice (profil de température n° 2 pour le profil de vis A à 400 rpm d'une part, et profil de température n° 4 pour le profil B à 300 et 400 rpm). Les matériaux sont très hétérogènes, ce qui se traduit par des écart-types sur l'allongement à la rupture très élevés. L'apport thermique et le cisaillement important, cumulés à l'augmentation de la viscosité en présence de fibres, provoqueraient des dégradations importantes et irrégulières à la matrice.

- Les composites obtenus dans les conditions du profil B sont généralement plus rigides et plus résistants que ceux obtenus dans les conditions du profil A, tout particulièrement ceux chargés à 30 % de fibres de miscanthus.

V.II.3.b. Propriétés viscoélastiques des matériaux

Pour compléter l'étude des propriétés mécaniques, les propriétés viscoélastiques des composites chargés avec 20 % de fibres sont analysées en AMD (Figure V-18). Le comportement des matériaux, quelles que soient les conditions de compoundage, présente un comportement similaire avec trois transitions, celle de la phase riche en plastifiant vers -56-60 °C, non reportée sur la figure, celle de la phase riche en amidon vers 40 °C et celle du PLA vers 60 °C.

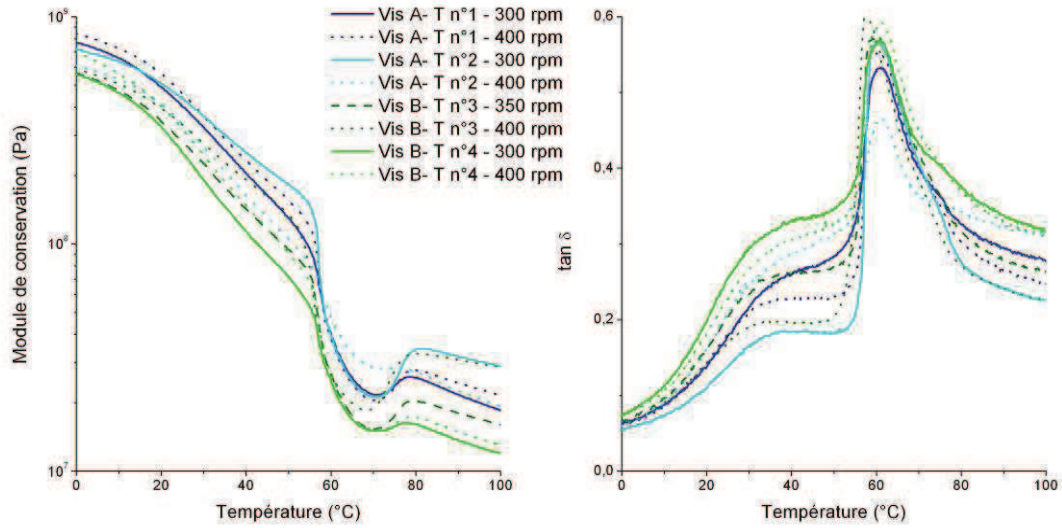


Figure V-18 – Propriétés viscoélastiques des mélanges de polymères TPF/PLA au ratio 80/20 chargés de 20 % de fibres de miscanthus en fonction des conditions d'extrusion (profil de vis, profil de température et vitesse de rotation des vis)

Pour le facteur de perte, la principale différence entre les composites est constatée sur la transition de la phase riche en amidon. Pour quatre des conditions (A - n° 1 - 400 rpm ; A - n° 2 – 300 rpm ; B - n° 3 - 350 rpm, B - n° 3 - 400 rpm), la transition de phase est comprise entre 38,0 et 40,9 °C et est bien distincte de celle du PLA. En effet, on constate pour ces quatre formulations une légère diminution du facteur de perte avant que celui-ci n'augmente à nouveau en raison de la transition de la phase polyester. Pour les quatre autres conditions (A - n° 1 - 300 rpm ; A - n° 2 - 400 rpm ; B - n° 4 - 300 rpm, B - n° 4 - 400 rpm), la transition est étendue sur une gamme de température plus large et le facteur de perte continue d'augmenter jusqu'au pic de transition du PLA. Trois de ces conditions (A - n° 2 - 400 rpm ; B - n° 4 - 300 rpm, B - n° 4 - 400 rpm) correspondent à celles pour lesquelles les composites produits ne sont ni renforcés, ni rigidifiés par rapport à la matrice seule. Rappelons que la matrice n'a pu être produite pour le quatrième point (A - n° 1 - 300 rpm).

Cet élargissement de la transition de la phase riche en amidon vers de plus hautes températures dans ces cas peut être dû à une dégradation entrainant une perte de plastification de cette phase. Le comportement viscoélastique des composites obtenus par deux étapes d'extrusion était similaire (Figure V-8).

V.III. Conclusion sur les mélanges TPF/PLA/MIS

La production de composites TPF/PLA/MIS a d'abord été étudiée selon un procédé en deux étapes d'extrusion dans lequel l'incorporation de fibres de miscanthus est réalisée dans les mélanges TPF/PLA déjà compoundés, et avec des ratios des phases polyester et amylacée différents. Lorsque le PLA est majoritaire, l'action des fibres dans le mélange est similaire à leur action dans le PLA seul. Elles augmentent fortement le module d'Young et diminuent la résistance à la contrainte ainsi que l'allongement à la rupture. Elles limitent la déformation thermique en étuve. Cependant, la présence de farine plastifiée à la surface des fibres restreint leur action en comparaison du PLA seul chargé. La répartition des phases est peu modifiée pour ces mélanges.

Les mélanges riches en PLA supportent mieux la deuxième étape d'extrusion que les mélanges riches en farine plastifiée. Plus sensible aux contraintes thermo-mécaniques, la farine plastifiée est dégradée au cours de cette deuxième étape d'extrusion et ce qui est visible sur les propriétés du matériau. Les mélanges riches en farine plastifiée perdent en ductilité. En présence de fibres, augmentant la viscosité du mélange et donc sa difficulté à traverser les zones restrictives de l'extrudeur, cette dégradation peut être accentuée. Ajoutée aux modifications de répartition des phases en présence de fibres, ceci entraîne une baisse significative des propriétés mécaniques (résistance, rigidité, allongement) lorsque les fibres sont ajoutées lors d'une deuxième étape d'extrusion. Les composites avec un ratio TPF/MIS 80/20 sont aussi plus difficiles à démouler lors de l'étape d'injection, ce qui est limitant pour leur utilisation.

Pour que l'action des fibres dans les mélanges avec une phase amylacée prédominante soit similaire à leur action dans la farine plastifiée, il est préférable de ne faire subir à la matière qu'une seule étape d'extrusion. La succession des étapes de plastification de la farine, de son mélange au PLA fondu puis de l'incorporation des fibres n'a pu être réalisée en trois zones séparées. En effet, les températures nécessaires pour fondre le PLA provoquent un fort dégazage de la farine plastifiée, ce qui perturbe fortement l'introduction des fibres. Il a donc été nécessaire d'introduire les granulés de PLA et les fibres ensemble dans la farine plastifiée, et de combiner l'action de fonte et de mélange du PLA à celle de dispersion des fibres, avec un gradient de température et de cisaillement contrôlé.

Les essais réalisés, à partir de cette configuration de compoundage en un seul appareil, ont montré que la présence des fibres favorise la fonte du PLA. Cependant, il est nécessaire d'apporter une énergie thermique et/ou un cisaillement suffisant afin de correctement fondre le polyester, sans toutefois être trop contraignant au risque de dégrader la matière, ce qui masquerait le pouvoir rigidifiant des fibres ou créerait de fortes dispersions des propriétés. Des matériaux très rigides (module d'Young de 3000 MPa) peuvent être obtenus avec 30 % de fibres dans un mélange TPF/PLA 80/20, ce qui peut être intéressant d'un point de vue économique, car la teneur en PLA est faible dans ce cas (seulement 14 %), limitant ainsi le coût des matières premières. Néanmoins, il faudra rechercher des solutions pour faciliter l'injection de telles formulations, sans modifier considérablement les propriétés mécaniques.

V.IV. Conclusion sur la production de matériaux biocomposites chargés de fibres de miscanthus

Les travaux réalisés dans notre étude nous ont conduit à sélectionner les fibres de miscanthus comme modèle de charge pour deux matrices thermoplastiques différentes, toutes deux d'origine renouvelable : le poly(acide lactique) (PLA) et la farine thermoplastifiée (TPF). Pour chacune d'elles et pour leurs mélanges (TPF/PLA) en différentes proportions, le procédé de compoundage aux fibres a été mis au point en extrudeur bi-vis, et l'effet de l'incorporation des fibres de miscanthus sur les propriétés des composites moulés par injection thermoplastique a été étudié, en relation aussi avec les conditions de l'injection.

De plus, ces composites sont biosourcés et biodégradables. En effet, des études ont démontré la biodégradation en conditions de compost de l'amidon thermoplastique (Longieras, 2005) de même que celle du PLA (Agarwal, 1998 ; Amass, 1998 ; Lunt, 1998). Les cinétiques de dégradation, obtenues selon la norme ISO 14855 (§ E.III.15) et représentées en quantité de CO_2 dégagée (Figure V-19), de trois composites modèles issus de notre étude ont été comparées à partir d'éprouvettes injectées (matériaux denses). Les profils de dégradation sont très différents selon la matrice. Le composite TPF/MIS a un profil de dégradation semblable à celui de la cellulose, se dégradant

rapidement sur les 45 premiers jours puis de manière bien plus lente au-delà. Pour le composite PLA/MIS, il faut noter que le démarrage de la dégradation est nettement plus lent, cette dernière ne commençant réellement qu'au bout d'environ 45 jours dans les réacteurs. Cela est lié à une première phase d'hydrolyse et de réduction de chaînes de PLA, les pertes de masses intervenant à partir de masses molaires de 15 000 g/mol (Agarwal, 1998). Pour une matrice composée à 50 % de TPF et 50 % de PLA, le profil de dégradation est une combinaison des deux précédents : une dégradation qui démarre immédiatement jusqu'à atteindre un palier vers 45 jours (fin de la dégradation de la phase TPF) puis qui continue selon le profil de dégradation du composite PLA/MIS. Selon la rapidité de décomposition du composite désirée, l'une ou l'autre des matrices pourra donc être choisie, le composite PLA/MIS mettant plus de temps à se dégrader que les autres.

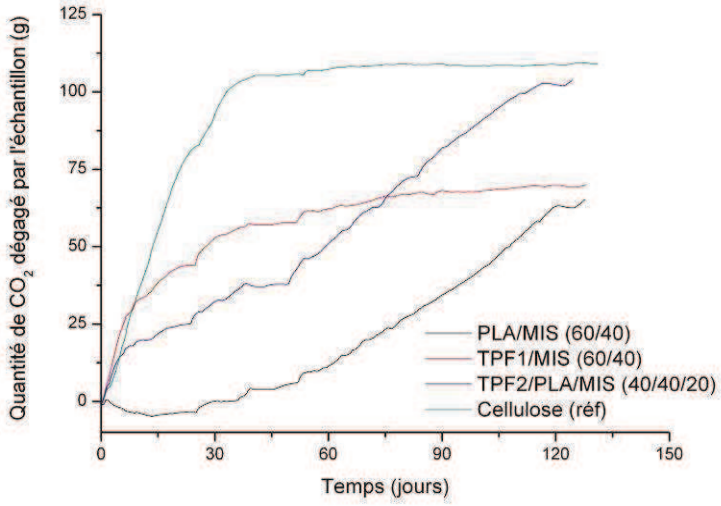


Figure V-19 – Cinétiques de biodégradation dans des conditions contrôlées de compostage de composites ayant comme matrices le PLA et la TPF chargés à 40 % de fibres de miscanthus et un mélange 50/50 des deux matrices chargé à 20 % de fibre de miscanthus (la quantité de CO_2 dégagée par 50g d'échantillon représente celle des blancs soustraite à celles des réacteurs contenant l'échantillon)

En fonction des objectifs d'amélioration des propriétés des matériaux, permettant d'atteindre des cibles d'application pour l'usage des pièces moulées, plusieurs orientations de formulation des composites peuvent être proposées. Elles vont être comparées à partir des résultats obtenus avec des formulations choisies dans le domaine de notre étude, et des contraintes de leur production :

- Le composite PLA/MIS 60/40.
- Un composite plastifié à la triacétine : PLA/MIS/TA 54/36/10.
- Deux composites TPF1/MIS, avec les ratios 80/20 et 60/40.
- Un mélange majoritairement amylacé : TPF2/PLA/MIS (64/16/20).
- Un mélange pour lequel la part de la phase polyester est plus élevée : TPF2/PLA/MIS (48/32/20).

La farine plastifiée TPF1 est une farine plastifiée au glycérol dans le ratio 75/25, et la farine plastifiée TPF2 est plastifiée au glycérol et à l'acide citrique selon la composition utilisée dans ce chapitre (Tableau V-1). Les composites seront aussi confrontés aux matrices associées non chargées.

La Figure V-20 compare les propriétés mécaniques de ces formulations. Parmi les matrices choisies, le PLA seul représente la matrice avec la rigidité et la résistance à la contrainte les plus fortes (3600 MPa et 59,3 MPa, respectivement). À l'opposé, la farine (TPF1) et le PLA plastifiés sont les modèles fortement ductiles, avec des allongements à la rupture de 89 % et 550 %, respectivement. Les mélanges TPF/PLA étudiés précédemment (Chabrat, 2012a) ont quant à eux permis d'atteindre de meilleurs compromis entre résistance à la contrainte, module d'Young et allongement à la rupture. Par rapport aux matrices, l'ajout de fibres a principalement permis, d'un point de vue mécanique, d'élargir la gamme atteignable des modules d'Young (de 200 à 8000 MPa dans le cas des composites plutôt que de 20 à 3600 MPa pour les matrices associées). En contrepartie, la déformation en présence de plus de 20 % de fibres de miscanthus ne dépasse pas 15-17 %.

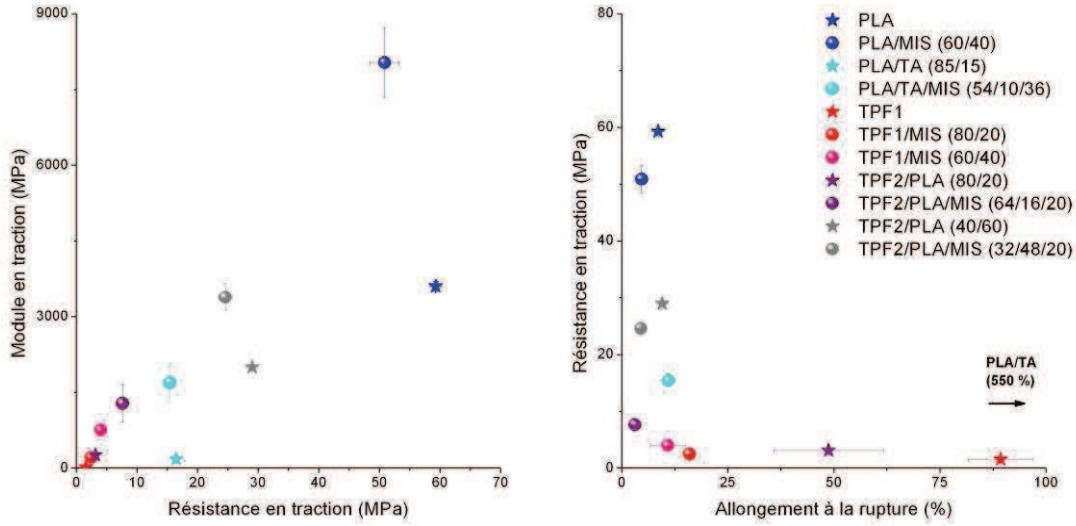


Figure V-20 – Comparaison des propriétés mécaniques de différents composites (sphère) et la matrice associée (étoile)

Dans le PLA, en l'absence de compatibilisation, les fibres abaissent la résistance en traction. Elles permettent d'améliorer celle-ci dans les matériaux majoritairement à base TPF. Cependant, cette augmentation est modérée et elle ne permet pas d'obtenir des valeurs de résistance mécanique supérieures à celles obtenues par l'ajout de PLA dans la farine plastifiée dans le même ratio que l'ajout de fibres. Le cas de la farine plastifiée TPF2, dont la résistance à la contrainte est de 0,3 MPa, en fournit un exemple. L'ajout de 20 % en masse de fibres dans cette matrice TPF augmente la résistance en traction à 1,3 MPa alors que le mélange de 20 % en masse de PLA avec cette même base TPF l'augmente à 3-4 MPa.

Hormis leur rôle de renfort mécanique dans les matériaux composites, les fibres présentent d'autres intérêts (coût, stabilité des pièces en température) et limites (processabilité au compoundage et à la mise en forme, sensibilité à l'eau des pièces), qui sont comparés dans le Tableau V-4.

Formulation	Coût MP	Procédé de mélange	Injection	Aspect des pièces	Résistance thermique	Sensibilité à l'eau
PLA	--	++++	+++	+	--	+++
PLA/MIS (60/40)	-	+	+++	+++	++	++
PLA/TA (85/15)	--	+++	+++	+	++	+++
PLA/MIS/TA (54/36/10)	-	+++	+++	++	+++	++
TPF1	++	+	+	---	n.d.*	---
TPF1/MIS (80/20)	++	-	-	++	n.d.*	--
TPF1/MIS (60/40)	++	---	---	++	n.d.*	-
TPF2/PLA (80/20)	+	+	++	+	-	-
TPF2/PLA/MIS (64/16/20)	++	-	-	++	-	+
TPF2/PLA (40/60)	-	--- (2 étapes)	++	+	--	+
TPF2/PLA/MIS (32/48/20)	+	--- (2 étapes)	++	+++	-	+

Tableau V-4 – Comparaison des différentes formulations entre elles sur des critères de coût des matières premières (MP), de processabilité au compoundage et à la mise en forme, de stabilité des pièces injectées et de leur sensibilité à l'eau (* n.d. : non déterminé).

- Le coût des matières premières est un aspect important dans la production de pièces plastiques. En effet, l'industrie de la plasturgie est un secteur d'activité très concurrentiel et de haut tonnage. Le PLA a des propriétés intéressantes (rigide, résistant, peu sensible à l'eau) mais son prix est encore élevé sur le marché et évolue selon les volumes achetés (2-5 €/kg). Pour comparaison, les polymères les plus courants (PEhd, PP, PVC…), pour la grande majorité issus de ressources fossiles, se situent autour de 1-1,5 €/kg (Ucaplast, 2011). Au contraire, la farine de blé est beaucoup moins coûteuse (< 1 €/kg). Les plastifiants se situant dans une gamme de prix allant de 1 à 2 €/kg selon leur nature, la farine plastifiée est donc un plastique à faible coût de matières premières mais aux propriétés limitées. Les fibres de miscanthus sont également peu coûteuses (< 1 €/kg). Leur incorporation permet donc d'alléger les coûts des matières premières si elles remplacent une partie du PLA contenu dans les formulations.

- Suite aux nombreuses mises au point technologiques au niveau de l'extrusion, l'incorporation de fibres par ce procédé de compoundage ne pose pas de problème particulier dans les matrices PLA et TPF. L'évaluation est relative à deux critères : l'énergie mécanique spécifique dépensée pour la production et la stabilité de la production. La puissance calorifique dépensée sur la configuration Leistritz n'a pu être évaluée pour le calcul d'un bilan énergétique total. Cependant, à partir des premiers essais effectués sur une configuration Clextral de type Evolum 25, il a été possible de comparer cette puissance calorifique pour des composites PLA/RF et TPF1/RF, pour un débit de 50 kg/h et un taux d'incorporation des fibres de 20 % dans le composite. Les puissances de chauffage étaient de - 61±28 W.h/kg et - 21±25 W.h/kg, respectivement, pour des EMS de

+ 158±7 W.h/kg et + 178±25 W.h/kg. Au final, l'extrusion est moins énergivore pour les mélanges PLA/fibres que pour les mélanges TPF/fibres (énergie totale consommée au cours de la production de 95-100 W.h/kg et 155-160 W.h/kg, respectivement). Pour les mélanges TPF/PLA/fibres, la faisabilité d'un compoundage en une seule étape est confirmée. Ceci supprime donc une étape d'extrusion coûteuse. A l'inverse, le mélange TPF2/PLA au ratio 60/40 et son composite chargé de 20 % de fibres de miscanthus n'ont été produits que selon ce procédé en deux étapes. Il est fort probable que ces mêmes formulations produites selon le procédé en une étape représentent des consommations énergétiques plus raisonnables. Le coût énergétique est toutefois largement inférieur au coût de la matière première : 0,01-0,02 €/kg de matière produite pour la dépense énergétique (sur la base d'un coût de l'énergie évalué à 0,125 €/kW.h environ) contre 1-3 €/kg en coût de matière première. Ces considérations ne sont cependant pas exhaustives puisqu'elles ne tiennent pas compte d'autres dépenses, pourtant inhérentes au procédé : coût de la main d'œuvre, amortissement des équipements (extrudeur bi-vis, étuve, enceinte climatique…), consommables (eau de ville, compression d'air pour le refroidissement…), production de rebuts et leurs coûts de recyclage éventuel et/ou d'évacuation, coût de conditionnement des granulés avant mise en forme (étuvage, stockage à humidité contrôlée…).

- Dans l'évaluation de l'injection, c'est surtout la possibilité d'effectuer des cycles continus (dosage et démoulage automatiques) qui a été prise en compte. Ceci n'a été réalisable qu'avec les matériaux à base majoritaire de PLA. Les granulés à base TPF se collent entre eux, rendant plus difficile leur dosage. Cependant, un brassage régulier des granulés, dans la trémie de la presse à injecter par exemple, pourrait résoudre ce problème. Le fait que les éprouvettes se collent au moule, ne permettant pas un démoulage automatique, est plus problématique. Cela peut exiger la présence d'un opérateur retirant les pièces mal éjectées et des temps de cycle qui deviennent alors plus longs. Pour les formulations posant de réelles difficultés, il reste la possibilité d'incorporer dans la formulation ou en mélange sec à l'injection un agent démoulant tel que du stéarate de magnésium.

- Le retrait thermique, le gonflement par absorption d'eau ou la formation de retassures affectent l'aspect des pièces. Les deux premiers points sont principalement observés dans le cas de la farine plastifiée. L'ajout de fibres ou de PLA dans la farine plastifiée réduit fortement son retrait. Les fibres réduisent aussi le gonflement, mais de manière moins importante que le mélange au même taux dans le PLA. La formation de retassures est liée aux conditions d'injection mais aussi à la matière. Celles-ci ont été observées principalement dans le cas du PLA et des mélanges TPF/PLA. Dans des conditions d'injection faisant apparaître des retassures pour la matrice, la présence de fibres à des taux supérieurs ou égaux à 20 % supprime de facto leur apparition.

- L'incorporation de fibres a eu un effet important sur la stabilité thermique du PLA et des mélanges TPF/PLA à 80 °C. L'ajout de 40 % de fibres réduit fortement cette déformation. Un mélange PLA/MIS plastifié se déforme encore moins car le plastifiant favorise alors la formation de zones cristallines.

- L'ajout de fibres hydrophiles va accroître la sensibilité à l'eau de la matrice polyester, qui est beaucoup plus hydrophobe. Dans la farine plastifiée, elles vont réduire cette capacité d'absorption d'eau mais dans une moindre mesure tout de même en comparaison de l'effet que peut avoir l'ajout de PLA à la formulation.

Les fibres, de miscanthus dans notre cas, sont donc des additifs permettant de diversifier et d'ajuster les formulations de plastiques biosourcés et biodégradables, en agissant fortement sur la rigidité ainsi que sur la stabilité thermique des matériaux. Elles permettront d'accroitre la résistance aux contraintes mécaniques et à l'absorption d'eau des farines plastifiées, de manière moins importante que pour l'ajout de PLA, mais pour un coût de matière première bien inférieur. Cependant, l'utilisation des fibres se limite à la production de matériaux dits « fragiles », s'allongeant peu sous contrainte mécanique. Lorsque leur concentration devient trop élevée, notamment dans les farines plastifiées, les viscosités importantes en phase fondue entravent également le procédé de production des composites.

Conclusion générale et perspectives

Les plastiques se sont imposés dans notre vie en trouvant leur place dans de nombreuses applications, de l'objet quotidien à la technologie de pointe. Leur production mondiale représentait 280 millions de tonnes en 2011, contre seulement 1,7 millions de tonnes en 1950 (PEMRG, 2012). Cependant, suite au développement rapide de ces matériaux, deux problématiques relatives à l'utilisation des plastiques ont été mises en exergue : l'utilisation de ressources non renouvelables pour leur conception d'une part, et la gestion de leur fin de vie d'autre part. C'est pourquoi les travaux de recherches se font actuellement nombreux sur la compréhension et l'utilisation de ressources renouvelables dans la fabrication de plastiques, sur le contrôle de leur fin de vie (recyclage, dégradation naturelle) et sur des outils permettant d'apporter un regard critique sur le développement de ces nouveaux types de matériau plastique (analyse de cycle de vie). Le développement de matériaux biodégradables et/ou biosourcés s'inscrit dans une démarche de progrès éco-responsable du marché des plastiques, qui focalise les travaux de nombreuses équipes de recherche depuis les dernières décennies. Les bioplastiques représentaient en 2011 une capacité de production de 1,1 millions de tonnes et les prévisions pour 2016 s'élèvent à 5,8 millions de tonnes (European Bioplastics, 2013). Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont orientés par ce développement des bioplastiques. Ils s'inscrivent aussi dans la continuité de travaux de thèse déjà menés au LCA, de 1997 à 2000 sur l'utilisation du maïs plante entière comme base d'agromatériaux d'une part (Peyrat, 2000), et de 2008 à 2011 sur le développement de formulations intégrant des matières premières céréalières et des polyesters issus de ressources renouvelables d'autre part (Chabrat, 2012a). L'ensemble de ces trois études sont fortement liées aux activités de la société Vegeplast, spécialisée dans la confection de pièces plastiques biosourcées et biodégradables, moulées par injection.

L'objectif de notre étude était l'intégration de charges végétales fibreuses dans les formulations composées de farine de blé et/ou de PLA. Elle s'est organisée selon deux axes :

- La sélection de ces charges ou fibres végétales selon des critères chimiques ou de forme.
- La mise au point et l'optimisation du procédé permettant leur mélange aux polymères.

1. Sélection des charges :

Dans ce projet, plusieurs catégories de charges ont été étudiées :

- Un modèle de « faisceaux » de fibres ligno-cellulosiques filiformes, les fibres de miscanthus.

- Un modèle de fibres unitaires raffinées et cellulosiques, les fibres de pâte à papier issues de pin.
- Deux modèles de particules ligno-cellulosiques de différentes granulométries, le « feeds » et le « grits », tous les deux issus de la rafle de maïs.
- Deux modèles particulaires de fibres, dites alimentaires ou complexes, avec une composition chimique non exclusivement ligno-cellulosique, la coque de fève de cacao et le son de blé.

Les études dans les différentes matrices ont mis en évidence le potentiel de modification des propriétés mécaniques des matrices de ces différentes charges. La rigidité du composite est toujours plus élevée que celle de la matrice, atteignant au maximum 9 GPa dans le PLA et 0,9 MPa à 60 % HR dans la TPF. Néanmoins, sa capacité de déformation sous contrainte mécanique s'en trouve réduite : 4-5 % d'allongement à la rupture dans le PLA et 5 à 70 % dans la TPF selon le type et le taux de charge. Le renforcement de la matrice dépend principalement des interactions pouvant s'établir à l'interface entre la fibre et la matrice, mais aussi du mode de sollicitation mécanique. Dans une matrice polyester, la faible compatibilité chimique de la charge végétale avec ladite matrice conduit à une baisse de la résistance en traction, de 55-60 MPa à moins de 40 MPa dans le cas extrême. Cependant, dans le cas d'une sollicitation en flexion, les fibres qui disposent d'un facteur de forme élevé (fibres de miscanthus et de pâte à papier) présentent une capacité de renforcement, la résistance pouvant augmenter de 74 à 79 MPa. Dans la farine de blé plastifiée, la similitude chimique entre fibre et matrice permet des interactions nettement plus importantes que dans le cas précédent, se traduisant par un renforcement global du matériau avec des résistances mécaniques pouvant augmenter de 1,5 à 4 MPa.

La présence de fibres solides dans un matériau polymère abaisse la mobilité des chaînes polymères. Le volume libre nécessaire à leur mouvement se retrouve réduit du fait de la gêne stérique induite par la présence des charges, des interactions qui s'établissent entre la matrice et la fibre et de la réorganisation des chaînes polymères en zones cristallines. Il en résulte des modifications au niveau du comportement thermique du matériau. En particulier, sa transition vitreuse, déterminée en AED, peut se retrouver décalée vers de plus hautes températures, en fonction de l'intensité des interactions fibre/matrice. Ses propriétés dynamiques peuvent aussi être renforcées dans son état caoutchoutique. Il en résulte des changements de comportement vis-à-vis de la température. Le PLA, qui se déforme lorsque les températures s'élèvent au dessus de sa transition vitreuse, est plus résistant à ce phénomène de déformation lorsqu'il est chargé. Sa déformation en fonction de la température lorsqu'il est soumis à une charge (HDT), n'est que faiblement améliorée en présence de fibres, la température à laquelle commence la déformation étant seulement décalée de 2 à 3 °C. Cependant, nous avons mis au point une méthode de détermination de la déformation du PLA et de ses composites hors charge soumise. Le

matériau est ainsi soumis à une température de 80 °C, au-delà de sa transition vitreuse au cours de la laquelle ses propriétés viscoélastiques chutent. Ces analyses ont permis de mettre en évidence une forte réduction de la déformation du PLA (de 60 % à 4-5 %) grâce à l'incorporation de fibres. Dans le cas de la farine plastifié, la transition α, obtenue en AMD et liée à la transition vitreuse de la matrice, se décale vers de plus hautes températures avec les interactions matrice/fibres, ce qui fait disparaître, dans de nombreux cas, le retrait thermique des matériaux.

L'influence des fibres sur la sensibilité à l'absorption d'eau du composite dépend de la différence de capacité d'absorption de la fibre par rapport aux matrices. Dans le PLA, qui est beaucoup plus hydrophobe, les fibres accroissent cette sensibilité : le matériau peut reprendre de 1 à 4 % de sa masse sèche en eau à 85 % HR pendant 30 jours. À l'inverse, dans la farine plastifiée, elle est réduite : jusqu'à 14 % de reprise en eau au bout de 30 jours à 85 % HR contre 22 % pour la matrice non chargée. Malgré cela, les composites TPF/fibres voient leurs propriétés mécaniques fortement varier en fonction de l'humidité environnante.

Parmi les charges testées, les fibres de miscanthus se sont révélées être les plus efficaces à provoquer les changements évoqués précédemment, et ce pour deux raisons :

- Leur composition chimique, qui est essentiellement ligno-cellulosique (91-93 $\%_{MS}$) et majoritairement cellulosique (52-62 $\%_{MS}$), confère à la fibre des propriétés intrinsèques plus importantes, qui se reportent sur celles du composite.
- Leur facteur de forme, le plus élevé (5-6 dans le composite), et leur aspect longitudinal (0,7-1,0 mm en longueur dans le composite) confèrent dans le PLA rigidité, renfort en flexion, perte de résistance en traction faible et stabilité thermique. De très courtes fibres améliorent ce dernier point tandis que, pour un renfort efficace en flexion, des longueurs plus élevées sont nécessaires.

Dans le PLA, un effet nucléant de la pâte à papier et du son de blé a été mis en évidence en AED pour des refroidissements lents. Seulement, seules les cristallites des composites PLA/pâte à papier sont plus stables thermiquement, décalant les transitions vers de plus hautes températures. La forme particulaire des autres charges diminue fortement la résistance à la contrainte, en flexion comme en traction. La composition ligno-cellulosique des rafles de maïs a l'avantage de mieux améliorer la stabilité thermique que le son de blé et la coque de cacao. En effet, les co-constituants (amidon, protéines) de ces charges complexes ont une capacité à être thermoplastifiés sous l'effet du traitement thermomécanique, procurant ainsi moins de gêne stérique.

Il est possible de tirer profit de cette dernière propriété en utilisant les charges complexes dans la farine plastifiée. La ductilité du matériau est ainsi mieux conservée tout en réduisant dans le même

temps les sensibilités au retrait thermique et à l'absorption d'eau. Dans les mélanges TPF/PLA, l'influence des fibres est proche de celle dans la phase majoritaire. Quelques exceptions sont toutefois observées : les fibres n'augmentent pas la sensibilité à l'eau des mélanges dont la phase majoritaire est le polyester et réduisent également la déformation thermique dès 30 % de PLA.

2. Mise en œuvre :

L'incorporation des fibres végétales dans l'extrudeur est difficile par alimentation gravitaire. En effet, les flux d'air chaud ou, pire encore, de vapeurs d'eau, dans le cas de mélanges à base de farine plastifiée, s'échappent par les ouvertures et entravent leur introduction. L'utilisation d'un gaveur latéral convoyant les fibres par des vis volumétriques dans l'extrudeur, en circuit fermé au niveau de la jonction gaveur-extrudeur, permet l'introduction de volumes importants de fibres, se traduisant par des taux d'incorporation de fibres atteignant 50 % en masse du mélange composite dans le meilleur des cas. Cependant, lorsque les dégagements de vapeurs deviennent trop importants dans l'extrudeur, ces vapeurs peuvent malgré tout remonter par le gaveur latéral et de nouveau bloquer l'introduction des fibres qui, après leur dosage, sont introduites gravitairement dans la trémie située à la base du gaveur. C'est notamment le cas quand la farine plastifiée est soumise à des températures très élevées (150-170 °C), ce qui provoque un dégazage important de l'eau qu'elle contient. C'est aussi le cas lorsque la zone du profil de vis qui suit l'introduction de fibres non séchées ne forme pas un bouchon de matière suffisant, permettant ainsi la remontée de vapeurs d'eau dans le sens opposé au sens de convoyage de la matière. Il est en effet préférable de conserver l'humidité d'équilibre des fibres, même dans le polyester qui est pourtant sensible à l'hydrolyse, pour éviter une étape supplémentaire dans le procédé augmentant son coût.

Pour toutes les matrices, un compoundage ne comprenant qu'une seule étape d'extrusion a été mis au point. Pour le PLA, le polyester est fondu dans une première partie de l'extrudeur. Puis, les fibres sont ajoutées dans la matrice fondue. Pour la farine de blé, celle-ci est d'abord mélangée au(x) plastifiant(s) puis thermoplastifiée dans la première partie, avant incorporation des fibres dans la seconde. Dans ce cas, une seule étape d'extrusion est obligatoire car les couples générés lors de la deuxième extrusion sont trop importants pour permettre une incorporation des fibres à des taux suffisants. Dans le cas des mélanges TPF/PLA, en raison des dégagements importants de vapeurs d'eau de la farine plastifiée, qui bloquent le convoyage des fibres dans l'extrudeur via le gaveur latéral, il n'a pas été possible de séparer l'étape de mélange des polymères de celle du mélange des fibres. La farine est donc thermoplastifiée dans une première partie de l'extrudeur. Puis, le PLA et les fibres sont introduits simultanément et mélangés. Il est aussi préférable d'effectuer l'extrusion en une seule étape pour les mélanges riches en farine plastifiée de façon à éviter de dégrader la matière et ainsi masquer l'action des fibres.

L'étape d'extrusion bi-vis a été optimisée dans le cas du PLA et de la TPF. Dans le premier cas, les modifications apportées (profil de vis, températures, vitesse de vis…) se sont avérées de faible portée pour modifier significativement les propriétés des mélanges PLA/MIS. L'optimisation a surtout permis de se placer dans des conditions moins énergivores. Lorsqu'un additif liquide (plastifiant) est ajouté, le profil de mélange apparaît alors comme un paramètre important, ce dernier devant être distributif. Il est également nécessaire dans ce cas de limiter les températures afin d'éviter l'évaporation d'un additif qui serait trop volatil.

La farine plastifiée est plus sensible au traitement thermomécanique. Il faut donc se placer dans des conditions douces : profil de vis peu restrictif, températures basses, vitesse de vis faible. Par ces adaptations, le mélange conserve son eau, ce qui limite l'expansion des joncs et permet d'obtenir des granulés plus facilement dosés lors de l'étape de mise en forme par injection.

Dans les mélanges TPF/PLA, il a été mis en avant la nécessité d'apporter suffisamment d'énergie pour fondre le PLA, soit par le profil de vis, soit par les consignes de températures ou soit par la vitesse de vis, sans toutefois être trop rude et ainsi risquer de dégrader la phase amylacée.

La mise au point du moulage par injection a posé moins de difficultés. Pour les composites à base de PLA, le séchage des granulés avant injection est nécessaire afin de limiter les risques d'apparition de défauts dans les pièces injectées obtenues. Pour ceux à base de farine plastifiée et de mélanges TPF/PLA, les granulés sont conditionnés à 60 % d'humidité relative et 25 °C jusqu'à poids constant. Cette précaution permet de les injecter à leur humidité d'équilibre. L'injection devient de plus en plus difficile lorsque le taux de fibres augmente dans les matrices TPF ainsi que dans les matrices TPF/PLA pour lesquelles la farine plastifiée est majoritaire. Les conditions d'injection ont aussi été étudiées pour le PLA et la TPF. Dans les deux cas, il apparaît nécessaire de limiter la température et le temps de séjour de la matière dans la presse à injecter d'une part, et de refroidir suffisamment les pièces avant éjection afin d'éviter des pertes de propriétés mécaniques d'autre part. Pour les autres consignes, leur changement influence peu les propriétés du composite obtenu.

Dans le cas des composites PLA/MIS, plastifiés ou non, des essais d'injection ont été réalisés sur des formes de pièces plus variées que la forme d'éprouvette normalisée, permettant d'atteindre des formes plus techniques (barquette et pot alimentaire, tee de golf, lumignon) (Photo C-3).



Photo C-3 – Objets injectés à partir de mélange PLA/MIS plastifiés ou non

3. Autres aspects de formulation :

Les plastifiants sont des additifs intéressants à incorporer dans les formulations composites. Fondamentaux pour la thermoplastification de la farine de blé, ils déterminent ses propriétés initiales. L'un d'eux, le glycérol, fluidifie la farine plastifiée en phase fondue. Cependant, ce plastifiant est fortement hydrophile et il accroit donc la sensibilité à l'eau de la farine plastifiée ainsi que son retrait thermique. De plus, lorsque le taux de glycérol devient trop important dans la farine plastifiée (au-delà de 25 %), le matériau perd à la fois sa capacité à se déformer sous contrainte mécanique et sa tenue. Il faut donc limiter sa concentration au maximum (inférieur ou égal à 25 %). L'acide citrique a également été utilisé au cours de ce travail comme plastifiant de la farine. Il présente un pouvoir plastifiant beaucoup plus élevé que le glycérol, permettant d'accroître la ductilité de la farine plastifiée. De plus, il réduit sa sensibilité à l'eau ainsi que son retrait thermique.

D'autres additifs peuvent également être utilisés pour augmenter la processabilité des mélanges TPF/Fibres ou TPF/PLA/Fibres. L'eau, ajoutée en faibles quantités (jusqu'à 3 %), joue le rôle de plastifiant secondaire à l'extrusion, limitant la dégradation du mélange. Le temps de conditionnement en enceinte climatique des granulés ainsi obtenus avant injection s'en trouve également réduit. De plus, l'injection peut être améliorée par un mélange sec des granulés avec du stéarate de magnésium, cet additif étant ajouté afin de faciliter le démoulage des pièces en fin de cycle. Cependant, il réduit la rigidification et le renforcement des fibres dans la farine plastifiée, en modifiant les propriétés de base de la matrice.

Dans le PLA, les plastifiants permettent d'obtenir des plastiques très souples et d'accroître la cristallinité du PLA. Plus cristallins, les matériaux ainsi obtenus sont également plus résistants à la déformation. Cette propriété, combinée à l'apport des fibres qui permettent une réduction de la déformation à 80 °C, permet d'obtenir des composites encore plus stables. La capacité d'allongement du composite est augmentée au-delà d'une dizaine de pourcents avec un taux de fibres élevé (40 %).

La triacétine, les esters de citrate et un monoglycéride acétylé se sont avérés efficaces à la plastification du PLA et de ses composites, mais à des niveaux différents. Le monoglycéride acétylé est le plus efficace dans les deux cas. Les esters de citrate ont une action plastifiante moins efficace. La triacétine est très efficace dans le PLA seul mais son faible poids moléculaire et sa volatilité rendent plus incertaine son action dans les composites. Plusieurs facteurs aggravants ont été identifiés lors de son incorporation : utilisation d'un profil de vis trop dispersif, de températures trop élevées ou de fibres non séchées. Ceux-ci contribuent à diminuer la teneur effective en triacétine dans les composites PLA/MIS, réduisant ainsi son action de plastification sur le PLA.

Des composés amphiphiles, les esters de cellulose et les alkylpolypentosides, ont aussi été ajoutés afin d'étudier leur capacité à compatibiliser les fibres avec le PLA. Cependant, s'il apparaît que ces composés agissent bien sur la résistance à la contrainte du matériau, ils ont un effet contraire à l'objectif initial de leur incorporation.

4. Perspectives :

- Les études de compatibilisation dans ce projet se sont révélées infructueuses pour améliorer l'interface PLA/fibres. Une recherche de méthodes de compatibilisation efficaces et transposables industriellement pourrait être envisagée, en visant les propriétés qui n'ont pu être améliorées significativement : la résistance en traction et la résistance à la déformation thermique sous charge. L'interface matrice/fibre apparait comme un paramètre clé contrôlant le transfert de la contrainte de la matrice à la fibre, mais aussi les propriétés thermiques du matériau. Les caractérisations de l'interface pourraient être approfondies pour caractériser cette interface et comprendre son rôle : observation des zones cristallines sous lumière polarisée, tensions de surface des deux phases en chromatographie en phase gazeuse inversée, détermination de la topographie de surface des fibres en microscopie à force atomique…

- Parmi les différentes fibres testées au cours du projet, les fibres de miscanthus ont été retenues comme étant les plus efficaces. Nos résultats ont établi un lien entre la composition chimique (composition ligno-cellulosique avec un taux de cellulose élevé) et la forme (larges faisceaux longitudinaux) de ces fibres d'une part, et leur efficacité de renfort mécanique des matrices utilisées (PLA, TPF et mélanges TPF/PLA) d'autre part. Il faudra exercer un contrôle sur le développement de cette culture en France ainsi que sur la régularité des fibres fournies dans la durée, et donc s'assurer de la pérennité du gisement sur le long terme. Une comparaison pourrait être envisagée avec d'autres fibres connues pour présenter les mêmes avantages et dont les filières de production sont déjà développées (lin, chanvre) mais aussi avec de

nouvelles matières premières à fort potentiel (pailles de plantes céréalières ou oléagineuses, « switchgrass »).

- D'autres charges telles que la coque de fève de cacao et le son de blé ont montré des capacités à être en partie thermoplastifiées. À partir de ces deux charges, il pourrait être envisagé de thermoplastifier les composants pouvant l'être dans la première partie de l'extrudeur et d'ajouter le polyester dans un second temps, à l'image du procédé mis au point pour les mélanges TPF/PLA.

- Si les plastifiants du PLA ont apporté des propriétés intéressantes aux composites PLA/Fibres, des compléments sont à apporter quant à la stabilité des formulations et à la reproductibilité des productions, notamment avec le monoglycéride acétylé. Combiner l'action des plastifiants avec le pouvoir nucléant des fibres de pâte à papier ou de charges minérales comme le talc, réputées nucléantes, est une voie de recherche également envisageable.

- Les mélanges TPF/PLA/Fibres ont un fort potentiel puisqu'ils permettent d'obtenir une plus large gamme de propriétés et de coût des matières premières. Cependant, nos essais se sont limités à une seule formulation TPF/PLA, avec plusieurs taux de charges. Sur la base des résultats déjà obtenus au cours de la thèse d'Elodie Chabrat concernant les mélanges et des nouveaux additifs mis en avant dans ce projet (plastifiants du PLA), de nouvelles formulations pourraient être étudiées et développées avec un objectif majeur : l'amélioration du procédé de production de ces composites, notamment leur mise en forme.

- Les résultats de ces travaux de thèse apportent de nombreux résultats sur l'aspect technologique des différentes étapes de procédé (énergie mécanique dépensée en extrusion, temps de cycle d'injection) qui pourraient servir de bases à de futures analyses de cycle de vie sur les biocomposites préparés par extrusion bi-vis et moulés par injection.

- Ces travaux de thèse ont été réalisés sur des extrudeurs appartenant aux gammes les plus petites en dimensionnement des fabricants. Des débits pouvant aller jusqu'à 50 kg/h ont tout de même pu être atteints. Il convient maintenant d'étudier la transposition de ces résultats à de plus gros volumes de production (jusqu'à 200 kg/h), en mettant en œuvre des machines de plus gros dimensionnement.

E Partie expérimentale

E.I. Caractérisation des matières premières

E.I.1. Origine des matières premières

- Le PLA est un grade d'injection de Natureworks (USA).
- La farine de blé T55 est fournie par Gers Farine (Gers, France).
- Les différents grades de miscanthus sont fournis par Miscanthus Green Power (Saône-et-Loire, France), les grades de bambou par Bamboo Fibre Technology (Pyrénées Atlantiques, France), le son de blé par Sud Ouest Aliment (Landes, France), les rafles de maïs par Eurocob (Hautes-Pyrénées, France), la coque de cacao par Eden Agro Technologie (Hautes-Pyrénées, France) et la pâte à papier de pin par Tembec (Bouches-du-Rhône, France).
- La triacétine, les esters de citrate et l'acide citrique sont fournis par Sigma Aldrich (USA), le glycérol par Gâches Chimie (France), le Radia 7909 par Oléon (France), les alkylpolypentosides par Wheatoleo (France) et les esters de cellulose par Eastman (USA).

E.I.2. Composition chimique

E.I.2.a. Teneur en eau et en matières volatiles

Il existe deux méthodes pour déterminer la quantité d'eau présente dans une matière végétale ou dans un matériau formé : une mesure normée faite en étuve ventilée ou une mesure, plus rapide, faite à l'aide d'une balance infrarouge.

E.I.2.a.i. En étuve ventilée

La teneur en eau et en matières volatiles est déterminée par la perte de masse d'un échantillon d'environ 5 g d'une matière ayant subi un séchage à 105 °C dans une étuve ventilée jusqu'à poids constant (norme française NF V 03-921). Une attention particulière doit être portée aux échantillons contenant du glycérol, susceptible de s'échapper lui aussi de l'échantillon analysé.

E.I.2.a.ii. A la balance infrarouge

L'échantillon est séché à 105 °C pendant une trentaine de minutes dans une balance à infrarouge de type Sartorius (Allemagne) MA 45. Cette méthode est souvent utilisée dans le cas où une valeur est rapidement nécessaire. Idéalement, elle nécessite un échantillon finement broyé.

Cependant, certaines mesures peuvent aussi être réalisées sur des échantillons plus denses tels que des granulés issus de l'étape d'extrusion.

E.I.2.a.iii. Calcul

La teneur en eau et en matières volatiles *H* (%) d'une part, ou en matière sèche *MS* (%) d'autre part, est calculée à partir de l'équation suivante :

$$H = 100 - MS = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-1}$$

Avec m_i, la masse initiale de la matière (g) et m_f, la masse de la matière après séchage (g).

E.I.2.b. Teneur en cendres

La teneur en matières minérales, ou cendres, est déterminée par la perte de masse d'un échantillon d'environ 5 g de matière (préalablement séchée), ayant subi une combustion de 5 h dans un four, appelé four à minéralisation ou four à cendres, à 550 °C (norme française NF V 03-922). Le calcul de *MM*, la teneur en matières minérales, en $\%_{MS}$, est le suivant :

$$MM = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-2}$$

Avec m_i, la masse initiale de matière sèche (g) et m_f, la masse finale de matière après calcination (g).

E.I.2.c. Teneur en lipides

La détermination de la teneur en lipides d'une matière végétale est réalisée par extraction au Soxhlet selon la norme française NF ISO 734-1 (ou NF V 03-924), en utilisant le cyclohexane comme solvant d'extraction plutôt que l'hexane pour des raisons de plus forte toxicité de ce dernier. La quantité de lipides est calculée par pesée après extraction des lipides au Soxhlet à l'aide du cyclohexane pendant 7h, puis évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif et ensuite séchage de l'échantillon à 105 °C en étuve ventilée jusqu'à poids constant :

$$L_i = \frac{m_{Li}}{m_i \times MS} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-3}$$

Avec L_i, la teneur en lipides par rapport à la matière sèche de l'échantillon ($\%_{MS}$), m_{Li}, la masse de l'extrait lipidique sec (g), m_i, la masse de la prise d'essai (g) et MS, le pourcentage de matière sèche de la prise d'essai (%).

E.I.2.d. Teneur en fibres

La détermination de la teneur en fibres est réalisée par la méthode de Van Soest & Wine (Van Soest, 1967 et 1968), également appelée dosage ADF-NDF. Il s'agit d'une détermination par gravimétrie de la composition en hémicelluloses, lignines et cellulose de la matière végétale. Elle

consiste à soumettre l'échantillon à l'action successive de deux détergents anioniques et cationiques, puis du permanganate de potassium en milieu tamponné (Figure E-1). Les attaques sont réalisées sur de la matière délipidée, obtenue à l'issue de l'analyse de la teneur en lipides (§ E.I.2.c), ceci afin d'éviter la formation de mousse par la mise en émulsion des lipides.

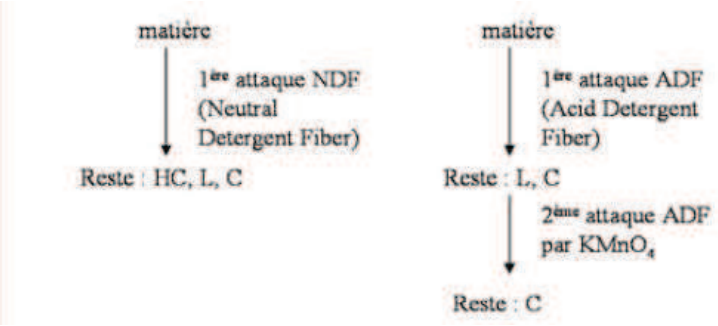


Figure E-1 – Principe de l'analyse ADF-NDF

L'attaque de la matière végétale avec un réactif NDF (Neutral Detergent Fiber) permet de déterminer la fraction de composés pariétaux (cellulose + hémicelluloses + lignines). Pour éviter le colmatage des frittés par l'amidon gélatinisé, l'attaque NDF est réalisée en présence d'une α -amylase thermostable qui permet l'hydrolyse enzymatique de l'amidon pour les matières en contenant.

Par action du réactif ADF (Acid Detergent Fiber), on obtient la fraction ligno-cellulosique. L'attaque par du permanganate de potassium du résidu obtenu après action du réactif ADF permet d'obtenir ensuite la fraction de cellulose, par élimination des lignines.

Les dosages NDF et ADF sont réalisés dans un appareil de type Foss (Danemark) Fibertec System, muni d'un système de chauffe et de filtration des échantillons. L'attaque au permanganate de potassium est réalisée sur un module filtrant du Fibertec System, sans système de chauffe.

Après l'attaque NDF et calcination du résidu ainsi obtenu, la composition en composés pariétaux est déterminée :

$$(H_c + L + C) = \frac{m_2 \times (1 - MM)}{m_1 \times \frac{MS}{1 - L_i}} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-4}$$

Avec H_c, la teneur en hémicellulose ($\%_{MS}$), L, la teneur en lignines ($\%_{MS}$), C, la teneur en cellulose ($\%_{MS}$), m_1, la masse de la prise d'essai avant l'attaque NDF (g), m_2, la masse du résidu après l'attaque NDF et séchage (g), MM, la teneur en cendres du résidu de l'attaque NDF ($\%_{MS}$), MS, la teneur en matière sèche de la prise d'essai (%) et L_i, la teneur en lipides de la matière analysée ($\%_{MS}$).

Après les deux attaques ADF et calcination du résidu ainsi obtenu, la composition en lignines et en cellulose est déterminée :

$$(L + C) = \frac{m_4 \times (1 - MM')}{m_3 \times \frac{MS'}{1 - L_i}} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-5}$$

et, $(C) = \frac{m_5 \times (1 - MM')}{m_3 \times \frac{MS'}{1 - L_i}} \times 100$ Équation E-6

Avec m_3, la masse de la prise d'essai avant la première attaque ADF (g), m_4, la masse du résidu après la première attaque ADF et séchage (g), m_5, la masse du résidu après la seconde attaque ADF et séchage (g), MM', la teneur en cendres du résidu de la seconde attaque ADF ($\%_{MS}$) et MS', la teneur en matière sèche de la prise d'essai (%).

Les teneurs en hémicelluloses et en lignines sont ensuite déterminées par soustraction.

E.I.2.e. Teneur en protéines

La détermination de la teneur en protéines s'effectue à partir du dosage de l'azote total par la méthode Kjeldahl (norme française NF V 18-100). Cette analyse s'effectue en deux étapes : la minéralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique concentré en présence de $CuSO_4$, $5H_20$ (catalyseur) d'une part, et la titration de l'ammoniac d'autre part. La titration de l'ammoniac dans le distillat est réalisée par une solution d'acide chlorhydrique de normalité N_{HCl} = 0,05 ou 0,1 M, selon la teneur en protéines estimée de l'échantillon. Le volume utilisé pour la titration, noté $V_{HCl(eq)}$ (mL), correspond au volume de virage quand la solution dans l'erlenmyer passe du rose-violacé au rose-orangé, auquel est soustrait le volume de virage d'un blanc, noté $V_{HCl(blanc)}$. L'analyse est réalisée sur la matière délipidée, obtenue à l'issue de l'analyse de la teneur en lipides (§ E.I.2.c). Le pourcentage d'azote %N ($\%_{MS}$) est calculé comme suit :

$$\%N = \frac{(V_{HCl(eq)} - V_{HCl(blanc)}) \times N_{HCl} \times 14{,}007}{m_i \times \frac{MS}{1 - L_i}} \times 100$$ **Équation E-7**

où m_i est la masse de la prise d'essai (g), MS, sa teneur en matière sèche (%) et L_i, la teneur en lipides de la matière analysée.

Afin de remonter à la quantité de protéines %P ($\%_{MS}$) à partir de la quantité d'azote, il est nécessaire de connaître le facteur de conversion F de l'azote en protéines. Celui-ci est égal à 6,25, excepté pour les protéines du blé où il vaut 5,7 (Mosse, 1990).

$$\%P = \%N \times F$$ **Équation E-8**

E.I.2.f. Teneur en composés hydrosolubles

Les composés extractibles à l'eau chaude, ou composés hydrosolubles, sont déterminés par le chauffage à reflux de la matière à analyser dans de l'eau distillée, portée à ébullition pendant 1 h, dans un appareil de type Foss (Danemark) Fibertec System. L'analyse est réalisée sur la matière délipidée, obtenue à l'issue de l'analyse de la teneur en lipides (§ E.I.2.c), ceci afin d'éviter la formation de

mousse. Après filtration et séchage du résidu solide, la teneur en composés hydrosolubles HS ($\%_{MS}$) est déterminée par la relation suivante :

$$HS = \frac{(m_i \times MS) - m_f}{m_i \times \frac{MS}{100 - L_i}} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-9}$$

où m_i est la masse de la prise d'essai (g), m_f, la masse du résidu solide sec après extraction (g), MS, la teneur en matière sèche de la prise d'essai (%) et L_i, la teneur en lipides de la matière analysée ($\%_{MS}$). Pour éviter le colmatage des frittés par l'amidon gélatinisé, l'analyse est réalisée en présence d'une α-amylase thermostable qui permet l'hydrolyse enzymatique de l'amidon pour les matières en contenant.

E.I.2.g. Teneur en amidon

Le dosage de l'amidon, notamment dans la farine de blé et dans le grain de blé broyé, est réalisé à l'aide d'un kit de dosage de l'amidon total (Megazyme International, Irlande). Deux enzymes sont utilisées : l' α-amylase thermostable d'une part, et l'amyloglucosidase d'autre part. La procédure utilisée est celle recommandée par le fabricant et repose sur les étapes suivantes :

1) L' α-amylase thermostable hydrolyse l'amidon en maltodextrines solubles, ramifiées ou non.

$$\textbf{Amidon + eau} \xrightarrow{\alpha - amylase, pH = 5, 100°C} \textbf{Maltodextrines}$$

2) L'amyloglucosidase hydrolyse quantitativement les maltodextrines en D-glucose.

$$\textbf{Maltodextrines} \xrightarrow{Amylo\,glucosidase} \textbf{D-glucose}$$

3) Le D-glucose est oxydé en D-gluconate avec la production d'une mole de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est quantitativement mesuré par une réaction colorée utilisant du peroxidase et la production d'un chromogène oxydé coloré, la quinone-imine.

$$\textbf{D-glucose + } O_2 + H_20 \xrightarrow{Glucose\,oxidase} \textbf{D-gluconate + } H_2O_2$$

$$\textbf{2 } H_2O_2 \textbf{ + acide p-hydroxybenzoïque + 4-aminoantipyrine} \xrightarrow{Peroxidase} \textbf{Quinone-imine + 4 } H_2O$$

Le calcul de la teneur en amidon Am ($\%_{MS}$) repose ensuite sur l'équation suivante :

$$Am = \Delta A \times F \times \frac{V_F}{0{,}1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W \times MS} \times \frac{162}{180} \qquad \textbf{Équation E-10}$$

Avec ΔA, l'absorbance mesurée de l'échantillon, F, la conversion d'absorbance en µg (100 µg/absorbance pour 100 µg de glucose), V_F, le volume final (mL), 0,1 mL, le volume d'échantillon analysé, W, la masse (mg) de l'échantillon analysé, MS, sa teneur en matière sèche (%), 100/W, le facteur pour exprimer le pourcentage d'amidon par rapport à la farine et 162/180, un facteur d'ajustement pour passer du D-glucose libre à l'anhydro-D-glucose.

E.I.3. Distributions de taille

E.I.3.a. Tamisage

La répartition granulométrique de la farine est effectuée sur un tamiseur vibrant de type Retsch (Allemagne) AS 300, et ce à l'aide de tamis normalisés. Les tamis sont superposés, du plus grand maillage en haut au plus fin en bas. Les échantillons de 500 g sont tamisés pendant 10 min à une amplitude de 10 mm / « *g* », avec *g* l'accélération de la pesanteur (1 *g* = 9,81 m/s²). A la fin de la manipulation, chaque tamis est pesé et une distribution granulométrique est alors obtenue. La mesure est répétée deux fois.

E.I.3.b. Mesures sur cliché binoculaire

Pour la détermination de tailles de fibres, des clichés ont été pris à l'aide d'une loupe binoculaire de type Nachet (France) Rubis, avec un grossissement de ×5,5 (excepté pour les fibres très fines de bambou BA où le grossissement est de ×10), et du logiciel d'acquisition Archimed 4.0 (France). Dans de telles conditions, la résolution des images est de 14 µm/pixel et de 7 µm/pixel, respectivement, ce qui est suffisant pour observer un grand nombre de fibres sur un même cliché et un large panel de tailles. Les dimensions inférieures à 30 µm sont toutefois dures à mesurer dans ce cas.

Les mesures de longueur et de diamètre ont été réalisées, manuellement, grâce au logiciel de traitement d'image ImageJ (USA). Pour une même buchette dont les dimensions peuvent être variables en longueur et en diamètre, la plus grande longueur et le plus large diamètre ont été considérés. Deux cent fibres par échantillon ont été analysées, en prenant soin d'identifier les fibres mesurées afin d'éviter les doublons. Les moyennes présentées dans ce manuscrit sont les moyennes arithmétiques sur les deux cent mesures de la longueur L, du diamètre d et du facteur de forme (rapport L/d) correspondant.

E.I.3.c. Analyse MorFi

Les analyses de tailles de fibres par l'analyseur MorFi ont été réalisées par le Centre Technique du Papier (Grenoble, France). Les mesures sont réalisées sur des fibres mises en suspension et qui passent dans une veine de mesure où un système optique composé d'une caméra CDD haute résolution et d'une source lumineuse permet l'acquisition des images, immédiatement traitées par un calculateur. Les résultats présentés sont la moyenne de deux ou trois analyses pour un même échantillon.

E.I.4. Autres propriétés

E.I.4.a. Analyse thermogravimétrique

Le profil de dégradation thermique des matières premières a été obtenu via un analyseur thermogravimétrique de type Shimadzu (Japon) TGA-50. Entre 2 et 5 mg de matière brute, non séchée, sont pesés dans un creuset en platine, qui est placé sur une nacelle reliée à un module de pesée, dans un four dont la température augmente à la vitesse de 5 °C/min, jusqu'à calcination complète (masse résiduelle constante et correspondant à la teneur en cendres de l'échantillon analysé). L'analyse est réalisée sous gaz inerte (azote) et dupliquée. L'acquisition de la masse de matière dans le creuset et de la température du four est réalisée toutes les cinq secondes. Le thermogramme est ensuite traité avec le logiciel TA Work Station (Shimadzu, Japon) afin de déterminer la température de début de dégradation (ou décomposition thermique) des différentes familles de molécules présentes dans l'échantillon analysé.

E.I.4.b. Densité tapée

Les déterminations de densité tapée ont été effectuées sur un appareil de mesure de type Granuloshop (France) Densitap, qui réalise automatique le tassement de la matière, contenue dans une éprouvette graduée de 250 mL, en assénant une série de coups à celle-ci. L'éprouvette est remplie de matière et la masse introduite est relevée. Une masse de 100 g est conseillée pour l'analyse. Cependant, il est difficile d'atteindre cette masse avec les fibres. Entre 30 et 90 g de matière ont donc été incorporés selon la matière analysée.

Après chaque série de coups, le volume occupé par la matière est relevé sur les graduations de l'éprouvette. Une première série de 500 coups puis une seconde de 750 coups sont imposées à l'éprouvette. Puis, si nécessaire, des séries supplémentaires de 1250 coups sont imposées jusqu'à ce que la différence de volume occupé par la matière entre deux séries consécutives soit inférieure à 2 %.

La densité est alors déterminée par la relation suivante :

$$d_{tapée} = \frac{m}{V_f} \qquad \textbf{Équation E-11}$$

Où m est la masse de matière analysée et V_f, le volume final occupé par la matière tassée à son maximum.

E.II. Procédé

E.II.1. Broyage de la coque de cacao

La coque de cacao, fournie entière (Photo I-1), est broyée avec un broyeur à marteaux de type Electra (France) F3. Deux étapes de broyage successives sont réalisées, la première avec une grille de 8 mm et la seconde avec une grille de 1,5 mm.

E.II.2. Séchage des fibres

Dans de la toile de nylon, les fibres sont étalées en couches de 3-4 cm d'épaisseur. La toile recouvre parfaitement l'ensemble des fibres afin d'éviter qu'elles ne volent au cours du séchage. Elles sont séchées une nuit complète (environ 15 h) à 80 °C dans une étuve ventilée de type France Etuves (France) XL 2520.

E.II.3. Compoundage par extrusion

Le principe de l'extrusion bi-vis ayant été largement discuté tout au long de ce manuscrit et les deux lignes utilisées au cours de cette étude ainsi que les périphériques associés ayant déjà été présentés (Tableau II-1), nous nous attarderons ici principalement sur les caractéristiques techniques des deux extrudeurs bi-vis utilisés (Tableau E-1).

Caractéristiques	Evolum 25 (Clextral, France)	ZSE 27 MAXX (Leistritz, Allemagne)
Rapport L/D	40	44
Diamètre des vis (mm)	25,0	28,3
Longueur d'un module (mm)	100	125,4
Nombre de modules	10	11
Puissance maximale du moteur (kW)	27	41
Vitesse maximale des vis (rpm)	1200	1200
Système de chauffe des modules	Colliers chauffants	Crayons chauffants
Système de chauffe du convergent	Crayons chauffants	Collier chauffant

Tableau E-1 - Caractéristiques des deux extrudeurs bi-vis utilisés au cours de cette étude

Pour les deux extrudeurs, les vis sont co-rotatives et co-pénétrantes. Les modules sont régulés en température, une circulation d'eau pilotée par des électrovannes assurant leur refroidissement. Chaque module est équipé d'un thermocouple afin de suivre la température. Le convergent est pour sa part seulement équipé d'un système de chauffe.

L'extrudeur Clextral Evolum 25 est équipé d'un capteur de pression et de trois capteurs mobiles de température, ce qui permet de mesurer la pression et la température de la matière dans les zones restrictives. L'extrudeur Leistritz ZSE 27 MAXX possède lui un couple de capteurs pression/température pour le suivi de la matière en filière. Les données d'extrusion sont relevées toutes les minutes de production ou exportées selon le cas.

E.II.4. Mise en forme par injection

La presse à injecter utilisée pour l'étude est une presse de type Arburg (Allemagne) Allrounder 470 C, de 150 tonnes de force de fermeture, avec une vis de 40 mm de diamètre extérieur, de 400 cm^3 de volume d'injection maximal et de 2400 bars de pression maximale sur la matière.
Le cycle complet de mise en forme par injection se décompose en plusieurs étapes :

- Le dosage, la fonte et la compression de la matière : la vis va tourner à une certaine vitesse, appelée **vitesse de rotation**, pour se remplir de granulés qui, sous l'effet du cisaillement, de la rotation et de l'apport thermique du fourreau chauffé à certaines **consignes de température**, vont fondre. En tournant, la vis va reculer jusqu'à atteindre la **course de dosage**, la matière fondue s'accumulant dans l'espace libre, en bout de fourreau.
- L'étape d'injection, où se succèdent plusieurs opérations : le verrouillage du moule, le remplissage du moule, le maintien de la matière fondue sous pression dans le moule, le refroidissement de la pièce et son éjection. Lors de l'étape de remplissage, la vis va agir comme un véritable piston en opérant un mouvement d'avancée à une certaine vitesse, appelée **vitesse d'injection,** jusqu'à une certaine distance, appelée **course à la commutation**. La commutation représente le passage de la phase d'injection à la phase de maintien. Dans cette dernière, on exerce sur la matière fondue une **pression de maintien,** décroissante sur une certaine durée, appelée **temps de maintien**. Le **temps de refroidissement** est alors contrôlé dans un moule thermorégulé à une certaine **température**, par circulation d'eau.

Selon l'empreinte du moule, de nombreuses pièces peuvent être moulées par injection. Dans notre étude, la plupart des pièces moulées étaient des éprouvettes normalisées, de type 1A (norme française ISO 527-2), utilisées pour la réalisation des tests de propriétés mécaniques notamment.

Avant injection, les granulés ayant le PLA comme matrice sont séchés au moins 4 h à 60 °C. Les granulés ayant la farine plastifiée et les mélanges de polymères comme matrice sont conditionnés en enceinte climatique (Viessmann, Allemagne) à 25 °C et 60 % HR, en les brassant régulièrement jusqu'à équilibre.

E.III. Caractérisation du composite

E.III.1. Rhéologie en phase fondue

E.III.1.a. MiniLab

Les mesures de viscosité relative pour les mélanges PLA/Fibres ont été réalisées dans un micro-compoundeur de type Thermo-Haake (Allemagne) MiniLab. Cet appareil a une configuration d'extrudeur bi-vis avec deux vis co-rotatives (Figure E-2). Pour les mesures rhéologiques, la matière

est introduite à la base des vis et fondue. Elle recircule en boucle pendant que, par modification de la vitesse de rotation des vis (**n**), plusieurs taux de cisaillement sont atteints (de 177 à 889 s^{-1}). Les débits volumiques $\dot{\mathbf{V}}$ de matière traversant la zone de recirculation ne sont pas mesurés mais estimés en fonction de la vitesse de vis par la relation suivante :

$$\dot{V} = 8.10^{-7} n \qquad \textbf{Équation E-12}$$

Deux capteurs mesurent les pressions à l'entrée et à la sortie de la zone de recirculation. La viscosité est déterminée à partir de cette différence de pressions **ΔP** par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \left(\frac{w.h^3}{12.\Delta L} \right).\frac{\Delta P}{\dot{V}} \qquad \textbf{Équation E-13}$$

Avec **τ**, la contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement, **ΔL**, l'espacement entre les capteurs (égal à 64 mm), **h**, la profondeur de la zone de recirculation (égale à 1,5 mm) et **w**, sa largeur (égale à 10 mm). Le volume libre des vis et la zone de recirculation représente un volume de 7 cm^3.

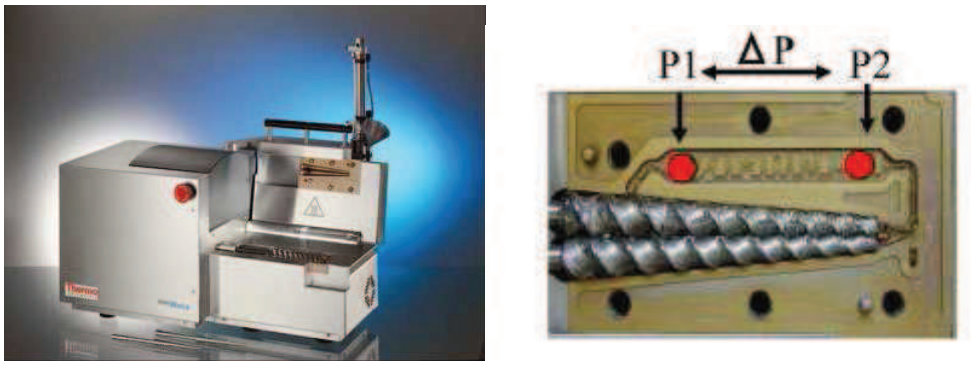


Figure E-2 – Appareil de mesure Thermo-Hakke MiniLab (à gauche) et présentation de la zone de recirculation (à droite)

Dans nos conditions de mesure, des mesures seulement comparatives peuvent être réalisées car la co-rotation des vis crée des effets de glissement aux parois ou de flux inverse de matière qui décalent les valeurs de viscosité par rapport aux mesures de viscosité absolue.

Les mesures sont réalisées sur les granulés de compounds obtenus après extrusion bi-vis. Le MiniLab possède un couple maximum de 5 N.m, ce qui est trop faible pour caractériser les granulés TPF/Fibres. Les granulés PLA/Fibres sont séchés dans les mêmes conditions qu'avant la mise en forme par injection. Dix vitesses de vis (de 50 à 250 rpm) ont été testées en suivant, avec un temps fixe d'une minute et demi entre chaque changement de vitesse. Cette régularité permet de garder un temps d'analyse constant pour tous les échantillons, la recirculation de la matière rendant l'analyse dépendante de ce temps.

E.III.1.b. Rheomex

Les essais ont été réalisés sur un système de type Thermo-Haake (Allemagne) Rheomex, qui se compose d'une extrudeuse mono-vis (19 mm pour le diamètre de la vis, 525 mm pour sa longueur

taillée et 1,8 pour son taux de compression) équipée d'une filière capillaire (2 mm pour le diamètre du capillaire et 20 pour son ratio longueur/diamètre). Le fourreau de cet appareil est thermorégulé grâce à des colliers chauffants et un système de refroidissement par circulation d'air. La filière est régulée en température par un collier chauffant. Les différents capteurs de température et de pression en bout de cylindre et dans la filière permettent de relever des données essentielles au calcul de la viscosité du matériau en phase fondue. Selon la matière analysée, les consignes de température sont les suivantes :

- 170 °C du module d'alimentation à la filière pour les granulés PLA/Fibres, le module d'alimentation devant être suffisamment chaud pour éviter que des granulés non « ramollis » ne bloquent la rotation de la vis.
- 80-120-120 °C pour les consignes de température du fourreau et 140 °C en filière pour les granulés TPF/Fibres.

Le débit massique est déterminé par une balance qui intègre la masse sur la durée de la mesure. Ce débit massique est ensuite converti en un débit volumique par le logiciel PolyLab Capillary Analyze à l'aide de la densité du matériau, déterminée à partir de la masse et des dimensions d'un morceau de jonc dense prélevé en sortie de filière. Puis, il effectue les calculs, donnant accès à la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement. Le logiciel PolyLab Monitor donne à la fois les consignes d'analyse et acquièrent les données qui sont ensuite traitées par le logiciel PolyLab Capillary Analyze. Les paramètres de mesures sont les suivants : six paliers logarithmiques (de 50 à 200 rpm).

Les granulés PLA/Fibres sont séchés pendant 4 h à une température de 60 °C avant analyse et les granulés TPF/Fibres sont équilibrés à 25 °C et 60 % HR pour se placer dans le conditionnement pré-injection. Pour les granulés TPF/Fibres, ceux-ci peuvent nécessiter d'être remués manuellement en alimentation pour éviter leur agrégation.

E.III.2. Conditionnement des éprouvettes d'essai

Les éprouvettes d'essai sont stockées à 25 °C et 60 % HR dans une enceinte régulée (Viessmann, Allemagne) jusqu'à équilibre avant analyse. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque la masse des échantillons varie de moins de 0,05 % en 24 h.

En cas d'invasion des locaux et de l'enceinte climatique par des charançons du blé issus de la farine, les matériaux TPF/Fibres sont susceptibles d'être attaqués dans ces conditions de stockage. Les œufs sont pondus dans les grains de culture, ainsi que dans les matériaux à base de farine de blé plastifiée, et les larves s'y développent. Arrivés à l'âge adulte, les charançons creusent des canaux à l'intérieur des éprouvettes injectées, endommageant ainsi sérieusement le matériau (Photo E-1). Le charançon peut multiplier par 100 sa population en 20 jours. Le développement est maximal dans les conditions suivantes : de 12 à 32 °C pour la température, 45 % pour l'humidité relative et 11-12 % pour celle de la matière (Source Prophy Végétal). En enceinte climatique, où la température est

maintenue à 25 °C, le cycle de croissance des larves dure 26 jours. Des températures inférieures à 12 °C pourraient bloquer le développement des charançons. La présence de fibres (surtout MIS et CC) retarde le développement de ces charançons dans les composites, ceux-ci se logeant préférentiellement dans la farine plastifiée non chargée ou dans les composites peu chargés.



Photo E-1 – Développement de charançons du blé dans une éprouvette de farine plastifiée au glycérol

Pour les gammes d'humidité plus larges, les éprouvettes sont placées dans des enceintes contenant des solutions salines saturées permettant d'obtenir des atmosphères d'humidité relative constante, selon la norme française NF X 15-014. Dans le cas de l'enceinte à 85 % HR, l'équilibre étant difficilement atteint, les éprouvettes ont été caractérisées au bout de 21 jours de stockage dans cette enceinte.

E.III.3. Variations dimensionnelles des éprouvettes

Les dimensions des éprouvettes équilibrées sont mesurées avec un pied à coulisse ayant une précision de 0,01 mm. Pour les matériaux mous, il est important de simplement mettre en contact le pied à coulisse avec l'éprouvette, c'est-à-dire sans l'enfoncer. Plusieurs mesures sont effectuées par éprouvette et trois éprouvettes sont analysées pour chaque formulation.

Les calculs de variation dimensionnelle des éprouvettes injectées ont été effectués à partir des côtes du moule (longueur, largeur & épaisseur) : L = 150 mm, l = 10 mm et e = 4 mm.

E.III.4. Essais mécaniques

Les essais de traction et de flexion ont été réalisés sur un appareil de test universel de type Tinius Olsen (USA). Les essais ont été réalisés selon les normes françaises NF EN ISO 527 et NF EN ISO 178, respectivement. Une cellule de force de 5 kN a été utilisée en traction pour les matériaux à base de PLA d'une part, et une cellule de force de 2,5 kN a été utilisée en traction pour ceux à base de TPF et de TPF/PLA ainsi que pour tous les essais de flexion d'autre part. Pour chaque échantillon, au minimum six éprouvettes ont été testées.

Les essais de traction ont été réalisés à une vitesse de déplacement des mors de 5 mm/min jusqu'à rupture, permettant la détermination de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture. La détermination du module d'Young (ou module d'élasticité en traction) a été faite à l'aide d'un dispositif d'extensomètre, pour une vitesse de déplacement des mors de 1 mm/min.

Les essais de flexion ont été réalisés sur un dispositif de flexion trois points avec un espace de 64 mm entre les deux appuis. Située à égale distance de ces deux appuis, la pointe centrale s'enfonce à une vitesse de 2 mm/min jusqu'à rupture.

E.III.5. Analyses enthalpiques différentielles (AED)

Les analyses AED ont été réalisées sur les éprouvettes PLA/Fibre conditionnées avec un calorimètre de type Mettler Toledo (Suisse) DSC821^e. Les flux de chaleur sont mesurés et comparés entre une capsule en aluminium contenant l'échantillon à analyser et une capsule de référence vide et percée, ces deux capsules étant placées dans un seul et même four. Entre 10 et 20 mg de morceaux d'éprouvette d'essai, découpés à la pince coupante, après conditionnement en enceinte climatique, sont placés dans la capsule qui est ensuite sertie. Le cycle d'analyse se fait en trois rampes de température et une phase isotherme :

- Une rampe de chauffe de 25 à 200 °C à la vitesse de 10 °C/min, pour effacer l'histoire thermique du matériau.
- Une rampe de refroidissement de 200 à 25 °C à la vitesse de 15 °C/min.
- Une isotherme à 25 °C pendant 10 min pour assurer un retour réel à 25 °C de la capsule, l'appareil n'étant pas équipé d'un groupe froid.
- Une seconde rampe de chauffe, identique à la première, qui servira à l'analyse des transitions.

Les déterminations des températures de changement de phase du PLA et les intégrations des pics ont été réalisées sur les thermogrammes à l'aide du logiciel STAR^e SW 9.30 (Mettler Toledo, Suisse). La température de transition vitreuse a été prise comme le milieu de la déflexion de la ligne de base, caractéristique de cette transition. Les valeurs des températures de cristallisation froide et de fusion correspondent aux températures au sommet des pics associés. Les enthalpies ont été déterminées à partir de l'intégration des pics, en considérant la ligne de base « spline ». Un exemple d'intégration est montré sur la Figure E-3. Les enthalpies de cristallisation froide ΔH_{cc} et de fusion ΔH_f mesurées, données en J/g, sont ensuite ramenées à la masse réelle de PLA présent dans l'échantillon analysé. Le taux de cristallinité après l'étape de refroidissement χ_{init} et le taux de cristallinité total χ_{total} sont calculés par les formules suivantes :

$$\chi_{init} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f\,th}} \times 100 \text{ et } \chi_{total} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\,th}} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-14 et Équation E-15}$$

Avec $\Delta H_{f\,th}$, l'enthalpie théorique de fusion d'un PLA ayant un taux de cristallinité de 100 %, égal à 93,6 J/g (Fisher, 1973).

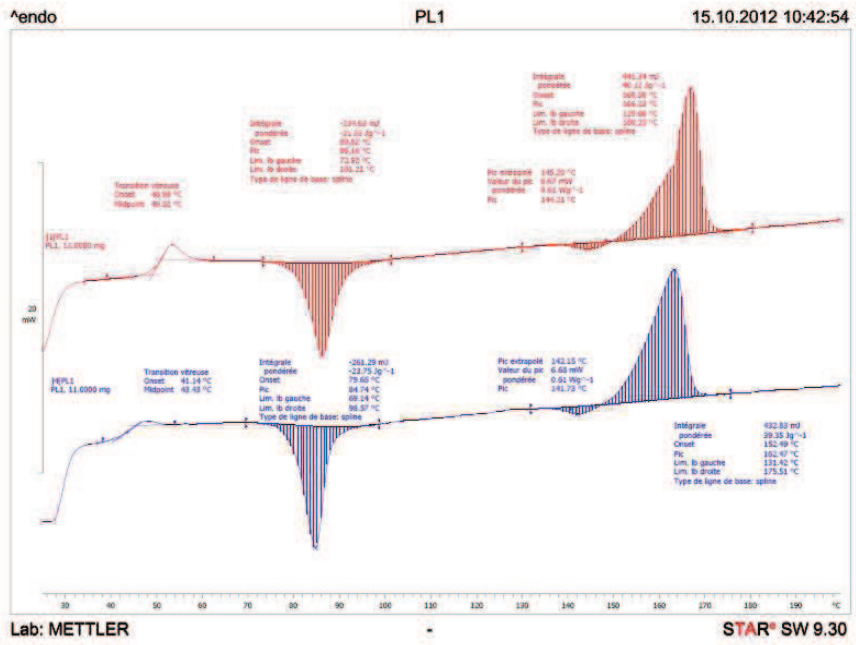


Figure E-3 – Exemple de traitement et d'intégration des pics (zone rayée) d'un thermogramme AED

E.III.6. Analyses mécaniques dynamiques (AMD)

Les propriétés viscoélastiques des matériaux ont été déterminées sur un appareil de type TTDMA (Triton Technology, UK ; Mettler Toledo, Suisse). Les essais ont été réalisés en simple encastrement, avec une distance de 25 mm entre les pinces. Les échantillons découpés dans les éprouvettes d'essai font environ 30 mm de longueur, 10 mm de largeur et 4 mm d'épaisseur.

Le PLA et ses composites ont été analysés avec une déformation de fréquence d'1 Hz, pour une amplitude de 20 µm. La rampe de chauffe a été réglée à une vitesse de 2 °C/min pour atteindre 160 °C depuis la température ambiante. Les échantillons sont placés entre les pinces qui sont serrées à température ambiante.

Pour les matériaux à base de TPF et de TPF/MIS, une déformation de fréquence d'1 Hz pour une amplitude de 10 µm a été appliquée. Les échantillons sont placés entre les pinces avec un serrage minimum. La chambre est refroidie intensivement jusqu'à -110 °C avec de l'azote liquide. La chambre est ouverte et les pinces sont serrées. Une électrovanne est alors mise en place pour réguler l'apport en azote liquide pour la mise à la température de départ et la chauffe. Le four est chauffé de -100 °C à 150-160 °C à une vitesse de 2 °C/min.

E.III.7. Teneur et reprise en eau

La reprise en eau à 85 % HR est réalisée en plaçant des éprouvettes dans une enceinte fermée contenant une solution saturée de chlorure de potassium (norme française NF X 15-014). L'humidité est contrôlée régulièrement avec un hygromètre électronique. Au départ de l'analyse, les éprouvettes

sont séchées à une température de 60 °C pendant trois jours. Ces conditions de séchage ont été choisies pour éviter un séchage brutal pouvant causer l'exsudation des plastifiants. La reprise en eau R_{eau} (%) est calculée par :

$$R_{eau} = \frac{m - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-16}$$

Avec m, la masse de l'éprouvette en enceinte fermée (g) et m_{sec}, la masse de l'éprouvette sèche (g).

E.III.8. Déformation en étuve

Les éprouvettes d'essai, parfaitement droites, sont placées 1 h dans une étuve ventilée de type France Etuves (France) XL 2520, portée à 80 °C, et maintenues dans l'air en position horizontale à l'aide d'une pince. Après refroidissement, une photographie de côté des éprouvettes est réalisée, sur laquelle est mesuré à l'aide du logiciel ImageJ (USA) l'angle formé par les deux extrémités de l'éprouvette.

E.III.9. Température de fléchissement sous charge (HDT)

Les mesures ont été réalisées par le Pôle Européen de Plasturgie, sur des appareillages de type HDT/Vicat (CEAST, Italie), selon la norme européenne ISO 75-2. Les éprouvettes d'essai, de dimension 80 mm × 10 mm × 4 mm, sont conditionnées au moins 24 h à 23 °C et 50 % d'humidité relative avant analyse. L'analyse consiste en l'application d'une contrainte de 1,80 MPa à l'éprouvette dans un montage de flexion trois points, de 64 mm d'écartement entre les appuis (poinçon situé à égale distance des deux appuis), dans un fluide caloporteur (huile silicone) et à des températures augmentant à la vitesse de 2 °C/min.

La température de fléchissement sous charge est la température pour laquelle est atteint un fléchissement normalisé de 0,34-0,36 mm selon l'épaisseur de l'éprouvette. Deux éprouvettes sont testées pour chaque lot analysé.

E.III.10. Séparation matrice/fibre

Afin de caractériser séparément le PLA et les fibres dans le composite injecté, les deux phases sont séparées en dissolvant la phase polyester dans le chloroforme. Pour cela, un montage de type Soxhlet est utilisé, et l'extraction est effectuée sur une durée de 7 h. Ce mode de séparation a été comparé à une dissolution à froid sous agitation du mélange dans le chloroforme puis filtration sur Büchner. Les deux méthodes donnent des distributions de masse du PLA identiques. Cependant, les cartouches en cellulose du Soxhlet retiennent mieux les fines de la fraction fibreuse.

La phase polyester (avec les additifs solubles le cas échéant) est récoltée dans le ballon après évaporation du chloroforme à l'évaporateur rotatif et séchage en étuve pendant au moins 10 h à 80 °C.

Les fibres sont récoltées dans la cartouche après évaporation du solvant résiduel sous hotte aspirante et séchage pendant 10 h à 80 °C.

Pour les composites TPF/Fibres, l'extraction des fibres est réalisée, sans récupération de la matrice, par hydrolyse de celle-ci dans l'eau bouillante en présence d' α-amylase thermostable dans un appareil de type Foss (Danemark) Fibertec System.

E.III.11. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La CES utilisée dans notre étude est une Dionex (France) équipée d'un détecteur à indice de réfraction Iota2 pour mesurer la distribution de masse molaire des échantillons.

La phase PLA est extraite via la méthode de séparation fibre/matrice (§ E.III.10). Les échantillons sont dissous dans le THF à des concentrations d'environ 5-6 mg/mL, la masse d'échantillon étant déterminée par pesée sur une balance précise au centième de mg. Les vials contenant le solvant et l'échantillon sont placés dans une étuve à 60 °C jusqu'à dissolution complète de ce dernier.

Pour l'analyse, sont montées en série une précolonne de porosité 3 µm et deux colonnes PLgel 3 µm Mixed-E. La température de ces colonnes est maintenue à 30 °C. L'éluant est le THF. Des étalons de PS sont utilisés pour la calibration. Le temps d'analyse est de 30 minutes dans les deux cas, le volume injecté est de 100 µL et le débit est fixé à 0,8 mL/min.

Pour le dosage des plastifiants, une gamme de concentrations des plastifiants purs dissous dans le THF est réalisée et les solutions ainsi obtenues sont injectées dans les mêmes conditions. Les aires des pics A_{pic} de réponse sont déterminées par intégration via le logiciel OriginPro 8 et reliées à la concentration C_{plast} par une relation linéaire :

$$A_{pic} = K \times C_{plast} \qquad \textbf{Équation E-17}$$

La concentration dans l'échantillon de PLA plastifié est obtenue à partir de la détermination de l'aire du pic de l'additif. Les pourcentages d'additif dans les matériaux sont déterminés par la relation suivante :

$$\%_{plast} = \frac{C_{plast}}{C_{échantillon}} \times \%_{PLA+Plast} = \frac{A_{pic} / K}{m_{ech} \times V_{sol}} \times \%_{PLA+Plast} \qquad \textbf{Équation E-18}$$

où C_{plast} est la concentration en plastifiant (mg/mL), déterminée à partir de l'aire du pic A_{pic} obtenu sur le chromatogramme et du coefficient directeur K (mL/mg) de la courbe d'étalonnage de l'additif considéré, $C_{échantillon}$, la concentration de l'échantillon (mg/mL), obtenue à l'aide de la masse de PLA plastifié m_{ech} (mg) et le volume de solvant ajouté V_{sol} (mL), et $\%_{PLA+Plast}$, la teneur massique de la phase PLA + Plastifiant dans le composite (%).

E.III.12. Extraction à l'éthanol des additifs

Les extractions sont réalisées à partir des éprouvettes injectées et broyées à l'aide d'un broyeur à couteaux de type Retsch (Allemagne) Pulverisette. L'extraction est réalisée pendant 7 h via un montage de type Soxhlet avec comme solvant d'extraction de l'éthanol (96 % vol.). Le solvant d'extraction est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif puis l'extrait sec est récolté après séchage pendant au moins 10 h à 80 °C.

Le pourcentage d'extrait éthanolique $\%_{extrait}$ ($\%_{MS}$) est déterminé par la relation :

$$\%_{extrait} = \frac{m_{extrait}}{m_i \times MS} \times 100 \qquad \textbf{Équation E-19}$$

Où $m_{extrait}$ est la masse d'extrait sec (g), m_i la masse de la prise d'essai (g) et MS sa teneur en matière sèche (%).

Pour les plastifiants, la teneur en plastifiant $\%_{plastifiant}$ est estimée en retirant la teneur en extrait éthanolique obtenu à partir du composite chargé sans additif $\%_{extrait0}$, tous les deux exprimés en $\%_{MS}$:

$$\%_{plastifiant} = \%_{extrait} - \%_{extrait\,0} \qquad \textbf{Équation E-20}$$

E.III.13. Chromatographie en phase gazeuse

La fraction liquide de l'extrait éthanolique (§ E.III.11) a été analysée sur une chromatographie en phase gazeuse de type Varian (USA) CP 3800 GC. Le prélèvement est dissous dans l'éthanol absolu à la concentration de 10 mg/mL. La colonne utilisée est une colonne polaire de type Restek (USA) Stabilwax, de 15 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre interne, pour une taille de particule de 1 µm. Le gaz porteur est l'hélium. Le volume d'injection est égal à 1 µL. L'échantillon est vaporisé à 250 °C et le débit de gaz est de 1,7 mL/min.

E.III.14. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Plusieurs observations microscopiques de précision ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type JEOL (Japon) JSM-700F, avec une tension d'accélération de 5 kV. Trois modes de préparation des échantillons ont été réalisés :

- Les éprouvettes, après rupture en essai de traction (§ E.III.4), sont séchées en étuve à 105 °C et sont découpées à 1 cm de hauteur et maintenues au support d'observation par de l'adhésif de carbone et de l'adhésif métallique. Seule la surface de rupture est laissée dégagée.
- Les éprouvettes de mélange de polymères sont cassées après refroidissement à l'azote liquide. La phase minoritaire est alors dissoute : dans le chloroforme lorsqu'il s'agit du PLA, ou dans le DMSO lorsqu'il s'agit de la TPF. Comme précédemment, les éprouvettes traitées sont séchées, découpées à 1 cm de hauteur et placées sur le support d'observation avec les adhésifs adéquats.

- Les fibres brutes sont séchées et collées au support d'observation à l'aide d'un adhésif double face de carbone.

Les échantillons sont ensuite métallisés sous vide avec du palladium afin d'éviter le chargement de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Pour les fibres brutes, cette étape est réalisée deux fois. Pour les trous de phase dissoute dans les mélanges, les diamètres des inclusions sont déterminés à l'aide du logiciel ImageJ (USA).

E.III.15. Biodégradabilité en condition de compostage

L'évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques a été réalisée dans des conditions contrôlées de compostage selon la norme française ISO 14855. Le schéma de fonctionnement des réacteurs est présenté en Figure E-4.

L'inoculum est un compost tamisé (0,5-1 cm), d'humidité relative comprise entre 50 et 55 % et de pH compris entre 7 et 9. Pour que les essais soient validés, 70 % du matériau de référence (cellulose) doit être dégradé au bout de 45 jours (72,46 % dans notre cas), avec moins de 20 % d'écart sur trois réacteurs (0,8 % dans notre cas), et les blancs doivent produire entre 50 et 150 mg de CO_2/g de solides volatils au bout de 10 jours d'essai (70,88 mg/g de solides volatils dans notre cas).

Le compost est mélangé à des morceaux d'éprouvettes d'essai, coupés grossièrement, dans un ratio 6/1 en matière sèche, la masse en matière d'échantillon dans le réacteur devant représenter au moins 50 g (ou 20 g en carbone organique théorique total). Trois réacteurs sont lancés par échantillon à une température de 58 ± 2 °C. Le mélange est agité une fois par semaine, pour une durée d'analyse maximale de six mois. La quantité de dioxyde de carbone libéré par chaque récipient est mesurée à intervalles de temps réguliers (toutes les quatre heures) dans l'air de sortie, directement au moyen d'un analyseur infrarouge.

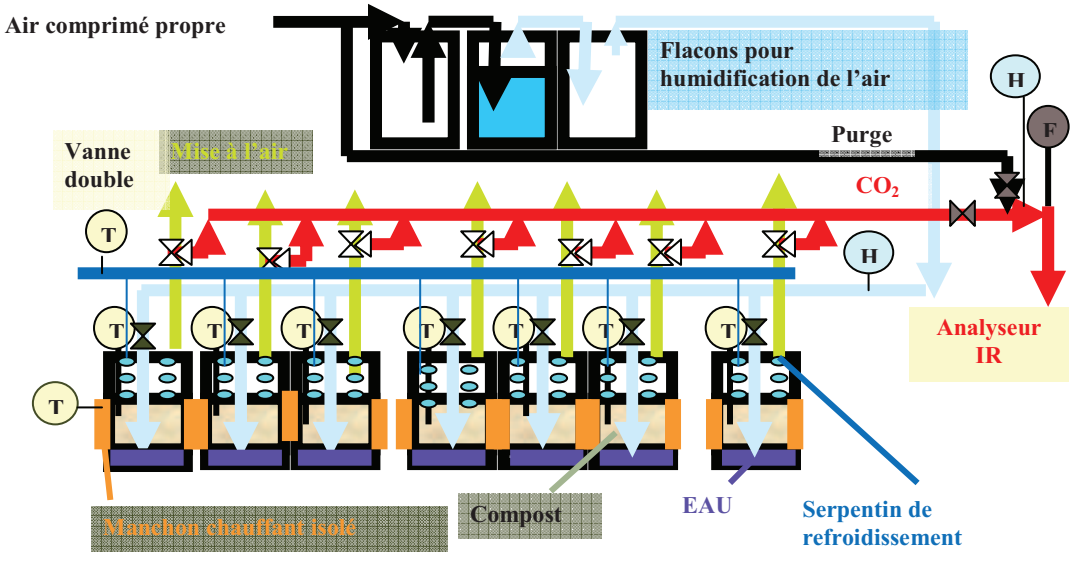


Figure E-4 - -Schéma du banc de test de biodégradation en condition de compostage

Références bibliographiques

Agarwal, M., Koelling, K.W., Chalmers, J.J., **1998**. Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment. Biotechnology Progress 14, 517–526.

Åkerholm, M., Salmén, L., **2003**. The Oriented Structure of Lignin and its Viscoelastic Properties Studied by Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy. Holzforschung 57, 459–465.

Alvarez, V.A., Terenzi, A., Kenny, J.M., Vázquez, A., **2004**. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. Polym. Eng. Sci. 44, 1907–1914.

Amass, W., Amass, A., Tighe, B., **1998**. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. Polymer International 47, 89–144.

Anvoh, K.Y.B., Bi, A.Z., Gnakri, D., **2009**. Production and characterization of juice from mucilage of cocoa beans and its transformation into marmalade. Pakistan Journal of Nutrition 8, 129–133.

Aranberri-Askargorta, I., Lampke, T., Bismarck, A., **2003**. Wetting behavior of flax fibers as reinforcement for polypropylene. Journal of Colloid and Interface Science 263, 580–589.

Arvalis. **2007** Opération pilote Miscanthus: de la récolte à la combustion. http://lot-et-garonne.chambagri.fr/fileadmin/documents/docs/territoires/pole_energie/Operation_Miscanthus_2007.pdf

Ashori, A., Nourbakhsh, A., **2010**. Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. Bioresource Technol. 101, 2515–2519.

Atalla, R., VanderHart, D.., **1999**. The role of solid state 13C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 15, 1–19.

Avérous, L., Moro, L., Dole, P., Fringant, C., **2000**. Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. Polymer 41, 4157–4167.

Avérous, L., Fringant, C., Moro, L., **2001**. Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. Polymer 42, 6565–6572.

Avérous, L., **2004a**. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews 44, 231–274.

Avérous, L., Boquillon, N., **2004b**. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. Carbohydrate Polymers 56, 111–122.

Ayadi, F., Dole, P., **2011**. Stoichiometric interpretation of thermoplastic starch water sorption and relation to mechanical behavior. Carbohydrate Polymers 84, 872–880.

Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E., **2003**. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). Journal of Applied Polymer Science 90, 1731–1738.

Baley, C., **2002**. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. Compos. Part A-Appl. S. 33, 939–948.

Baley, C., **2013**. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Techniques de l'ingénieur Éco-conception.

Balnois, E., Busnel, F., Baley, C., Grohens, Y., **2007**. An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres. Composite Interfaces 14, 715–731.

Barron, C., Bouchet, B., Della Valle, G., Gallant, D.J., Planchot, V., **2001**. Microscopical Study of the Destructuring of Waxy Maize and Smooth Pea Starches by Shear and Heat at Low Hydration. Journal of Cereal Science 33, 289–300.

Bataillon, M., Mathaly, P., Nunes Cardinali, A.-P., Duchiron, F., **1998**. Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale. Industrial Crops and Products 8, 37–43.

Beaugrand, J., Berzin, F., **2013**. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science 128, 1227–1238.

Belgacem, M.N., Bataille, P., Sapieha, S., **1994**. Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites. Journal of Applied Polymer Science 53, 379–385.

Belgacem, M.N., Gandini, A., **2005**. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. Composite Interfaces 12, 41–75.

Belhassen, R., Méndez, J.A., Boufi, S., López, J.P., Puig, J., Pèlach, A., Mutjé, P., **2009**. Preparation and properties of biocomposites based on jute fibers and blend of plasticized starch and poly(beta-hydroxybutyrate). J. Appl. Polym. Sci. 114, 313–321.

Bergmans, M.E.F., Beldman, G., Gruppen, H., Voragen, A.G.J., **1996**. Optimisation of the Selective Extraction of (Glucurono)arabinoxylans from Wheat Bran: Use of Barium and Calcium Hydroxide Solution at Elevated Temperatures. Journal of Cereal Science 23, 235–245.

Bhardwaj, R., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., Pourboghrat, F., Misra, M., **2006**. Renewable Resource-Based Green Composites from Recycled Cellulose Fiber and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bioplastic. Biomacromolecules 7, 2044–2051.

Bhatti, S.A., Firkins, J.L., **1995**. Kinetics of hydration and functional specific gravity of fibrous feed by-products. Journal of Animal Science 73, 1449–1458.

Bismarck, A., Aranberri-Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I., Limbach, H.-H., **2002**. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. Polym. Compos. 23, 872–894.

Bledzki, A.., Gassan, J., **1999**. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science 24, 221–274.

Bledzki, A.K., Letman, M., Viksne, A., Rence, L., **2005**. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites. Compos. Part A-Appl. S. 36, 789–797.

Bos, H.L., Oever, M.J.A.V.D., Peters, O.C.J.J., **2002**. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. Journal of Materials Science 37, 1683–1692.

Bourban, P.-E., Carlsson, L., Mercier, J.-P., Månson, J.-A.E., **2004**. Traité des matériaux: Tome 15, Matériaux composites à matrices organiques : constituants, procédés, propriétés. PPUR presses polytechniques.

Bourmaud, A., Pimbert, S., **2008**. Investigations on mechanical properties of poly(propylene) and poly(lactic acid) reinforced by miscanthus fibers. Compos. Part A-Appl. S. 39, 1444–1454.

Bourmaud, A., Baley, C., **2009a**. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. Polymer Degradation and Stability 94, 297–305.

Bourmaud, A., Riviere, J., Le Duigou, A., Raj, G., Baley, C., **2009b**. Investigations of the use of a mussel-inspired compatibilizer to improve the matrix-fiber adhesion of a biocomposite. Polymer Testing 28, 668–672.

Bourmaud, A., Baley, C., **2010a**. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. Polymer Degradation and Stability 95, 1488–1494.

Bourmaud, A., Morvan, C., Baley, C., **2010b**. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. Industrial Crops and Products 32, 662–667.

Braun, B., Dorgan, J., Knauss, D., **2006**. Reactively Compatibilized Cellulosic Polylactide Microcomposites. J. Polym. Environ. 14, 49–58.
Cao, Y., Shibata, S., Fukumoto, I., **2006**. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. Compos. Part A-Appl. S. 37, 423–429.

Chabrat, E., **2012a**. Développement de nouvelles formulations d'agromatériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bivis de céréales et de polymères issus de ressources renouvelables. Thèse, INP Toulouse.

Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A., Rigal, L., **2012b**. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. Industrial Crops and Products 37, 238–246.

Charlet, K., Baley, C., Morvan, C., Jernot, J.P., Gomina, M., Bréard, J., **2007**. Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38, 1912–1921.

Charlet, K., Eve, S., Jernot, J.P., Gomina, M., Breard, J., **2009a**. Tensile deformation of a flax fiber. Procedia Engineering 1, 233–236.

Charlet, K., Jernot, J.P., Gomina, M., Bréard, J., Morvan, C., Baley, C., **2009b**. Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. Composites Science and Technology 69, 1399–1403.

Chen, L., Qiu, X., Xie, Z., Hong, Z., Sun, J., Chen, X., Jing, X., **2006**. Poly(l-lactide)/starch blends compatibilized with poly(l-lactide)-g-starch copolymer. Carbohydrate Polymers 65, 75–80.

Chen, F., Liu, L., Cooke, P.H., Hicks, K.B., Zhang, J., **2008**. Performance Enhancement of Poly(lactic acid) and Sugar Beet Pulp Composites by Improving Interfacial Adhesion and Penetration. Industrial & Engineering Chemistry Research 47, 8667–8675.

Colonna, P., Mercier, C., **1983**. Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. Carbohydrate Polymers 3, 87–108.

Cousins, W.J., **1978**. Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content. Wood Sci.Technol. 12, 161–167.

Crowson, R.J., Folkes, M.J., Bright, P.F., **1980a**. Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding I. Fiber motion and viscosity measurement. Polym. Eng. Sci. 20, 925–933.

Crowson, R.J., Folkes, M.J., **1980b**. Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding. II. The effect of material parameters. Polym. Eng. Sci. 20, 934–940.

DEFRA Publications, **2001**. Planting and Growing Miscanthus – Best Practice Guidelines

Desaeger, M., Verpoest, I., **1993**. On the use of the micro-indentation test technique to measure the interfacial shear strength of fibre-reinforced polymer composites. Composites Science and Technology 48, 215–226.

Da Róz, A.L., Carvalho, A.J.F., Gandini, A., Curvelo, A.A.S., **2006**. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. Carbohydrate Polymers 63, 417–424.

Da Róz, A.L., Zambon, M.D., Curvelo, A.A.S., Carvalho, A.J.F., **2011**. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. Industrial Crops and Products 33, 152–157.

Demir, H., Atikler, U., Balköse, D., Tıhmınlıoğlu, F., **2006**. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37, 447–456.

Domon, J.-M., Baldwin, L., Acket, S., Caudeville, E., Arnoult, S., Zub, H., Gillet, F., Lejeune-Hénaut, I., Brancourt-Hulmel, M., Pelloux, J., Rayon, C., **2013**. Cell wall compositional modifications of Miscanthus ecotypes in response to cold acclimation. Phytochemistry 85, 51–61.

Donald, A.M., **2001**. Plasticization and Self Assembly in the Starch Granule. Cereal Chemistry 78, 307–314.

Donovan, J.W., **1979**. Phase transitions of the starch–water system. Biopolymers 18, 263–275.

Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M.R., **2000**. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. J. Appl. Polym. Sci. 76, 2080–2092.

Edgar, K.J., Buchanan, C.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C., Tindall, D., **2001**. Advances in cellulose ester performance and application. Progress in Polymer Science 26, 1605–1688.

EPA, **2000**. EPA Comments on Chemical RTK Challenge Submission: Aminosilanes. http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/aminosil/c12560ct.pdf

European Bioplastics, **2013.** Bioplastics facts and figures.

Evon, P., **2008**. Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis : étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage. Thèse, INP Toulouse.

Evon, P., Vandenbossche, V., Pontarlier, P.-Y., Rigal, L., **2010**. La technologie d'extrusion bi-vis, une solution originale et performante pour le bioraffinage du tournesol plante entière. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. 17, 404–17.

Evon, P., Vandenbossche, V., Rigal, L., **2012**. Manufacturing of renewable and biodegradable fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in twin-screw extruder: Influence of thermo-pressing conditions. Polymer Degradation and Stability 97, 1940–1947.

Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P., Sain, M., **2012**. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Prog. Polym. Sci.

Famá, L., Gerschenson, L., Goyanes, S., **2009**. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. Carbohydrate Polymers 75, 230–235.

Feillet, P., **2000**. Le Grain de blé: composition et utilisation. Editions Quae.

Fishman, M., Coffin, D., Konstance, R., Onwulata, C., **2000**. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. Carbohydrate Polymers 41, 317–325.

Freeman, J.E., Kramer, N.W., Watson, S.A., **1968**. Gelatinization of Starches From Corn (Zea mays L.) and Sorghum (Sorghum bicolor (L.) Moench): Effects of Genetic and Environmental Factors. Crop Science 8, 409–413.

Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Belgacem, M.N., Gandini, A., **2006**. Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. Journal of Applied Polymer Science 100, 1093–1102.

Fritz, H.G., Schroeter, J., **1994**. Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials. European Commission, Directorate-General for Science, Research and Development.

Gardea-Hernández, G., Ibarra-Gómez, R., Flores-Gallardo, S.G., Hernández-Escobar, C.A., Pérez-Romo, P., Zaragoza-Contreras, E.A., **2008**. Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol. Carbohydrate Polymers 71, 1–8.

Garlotta, D., **2001**. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment 9, 63–84.

Gassan, J., Bledzki, A.K., **1999**. Alkali treatment of jute fibers: Relationship between structure and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science 71, 623–629.

Gassan, J., Bledzki, A.K., **2001**. Thermal degradation of flax and jute fibers. Journal of Applied Polymer Science 82, 1417–1422.

Gaudin, S., Lourdin, D., Le Botlan, D., Ilari, J.L., Colonna, P., **1999**. Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films. Journal of Cereal Science 29, 273–284.

Geneau, C., **2006**. Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion vivis et injecion moulage de tourteau de tournesol. Thèse, INP Toulouse.

George, J., Janardhan, R., Anand, J., Bhagawan, S., Thomas, S., **1996**. Melt rheological behaviour of short pineapple fibre reinforced low density polyethylene composites. Polymer 37, 5421–5431.

George, J., Sreekala, M.S., Thomas, S., **2001**. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. Polym. Eng. Sci. 41, 1471–1485.

Godin, B., Ghysel, F., Agneessens, R., Schmit, T., Gofflot, S., Lamaudière, S., Sinnaeve, G., Goffart, J.-P., Gerin, P.A., Stilmant, D., Delcarte, J., **2010**. Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 14, 549–560.

Greffeuille, V., Abecassis, J., Lapierre, C., Lullien-Pellerin, V., **2006**. Bran Size Distribution at Milling and Mechanical and Biochemical Characterization of Common Wheat Grain Outer Layers: A Relationship Assessment. Cereal Chemistry 83, 641–646.

Griffin, G.J.L., **1994**. Starch polymer blends. Polymer Degradation and Stability 45, 241–247.

Guo, R., Azaiez, J., Bellehumeur, C., **2005**. Rheology of fiber filled polymer melts: Role of fiber-fiber interactions and polymer-fiber coupling. Polym. Eng. Sci. 45, 385–399.

Halpin, J.C., Kardos, J.L., **1976**. The Halpin-Tsai equations: A review. Polymer Engineering & Science 16, 344–352.

Hardy, F., **1960**. Cacao Manual. IICA Biblioteca Venezuela.

Harmaen, A.S., Khalina, A., Faizal, A.R., Jawaid, M., **2013**. Effect of Triacetin on Tensile Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibre Reinforced Polylactic Acid Composites. Polymer-Plastics Technology and Engineering

Hearle, J.W.S., **1963**. The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers. Journal of Applied Polymer Science 7, 1207–1223.

Hodgson, E.M., Nowakowski, D.J., Shield, I., Riche, A., Bridgwater, A.V., Clifton-Brown, J.C., Donnison, I.S., **2011**. Variation in Miscanthus chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical bio-refining for fuels and chemicals. Bioresource Technology 102, 3411–3418.

Huda, M.S., Drzal, L.T., Misra, M., Mohanty, A.K., Williams, K., Mielewski, D.F., **2005**. A Study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly(lactic acid). Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 5593–5601.

Huda, M.S., Drzal, L.T., Misra, M., Mohanty, A.K., **2006**. Wood-fibre-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties. J. Appl. Polym. Sci. 102, 4856–4869.

Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M., **2008**. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. Composites Science and Technology 68, 424–432.

Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M., **2008**. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. Composites Science and Technology 68, 424–432.

Huneault, M.A., Li, H., **2007**. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. Polymer 48, 270–280.

Ibrahim, N.A., Wan Md Zin, W.Y., Othman, M., Abdan, K., Hadithon, K.A., **2009**. Poly(Lactic Acid) (PLA)-reinforced Kenaf Bast Fiber Composites: The Effect of Triacetin. Journal of Reinforced Plastics and Composites 29, 1099–1111.

Iris Santé-Nature : http://www.iris-santenature.com/Son-de-ble.html

Jacquemin, L., **2012**. Production d'hémicelluloses de pailles et sons de blé à une échelle pilote - Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé. Thèse, INP Toulouse.

Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Jacquot, M., Desobry, S., **2010**. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Compr. Rev. Food Sci. F. 9, 552–571.

Jenkins, P.J., Donald, A.M., **1995**. The influence of amylose on starch granule structure. International Journal of Biological Macromolecules 17, 315–321.

Johnson, M., Tucker, N., Barnes, S., Kirwan, K., **2005**. Improvement of the impact performance of a starch based biopolymer via the incorporation of Miscanthus giganteus fibres. Ind. Crop. Prod. 22, 175–186.

Jones, D.B., Gersdorff, C.E.F., **1923**. Proteins of Wheat Bran I. Isolation and Elementary Analyses of a Globulin, Albumin; and Prolamine. J. Biol. Chem. 58, 117–131.

Jun, C.L., **2000**. Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch. Journal of Polymers and the Environment 8, 33–37.

Khan, M.A., Kopp, C., Hinrichsen, G., **2001**. Effect of Vinyl and Silicon Monomers on Mechanical and Degradation Properties of Bio-Degradable Jute-Biopol® Composite. Journal of Reinforced Plastics and Composites 20, 1414–1429.

Kalaprasad, G., Mathew, G., Pavithran, C., Thomas, S., **2003**. Melt rheological behavior of intimately mixed short sisal-glass hybrid fiber-reinforced low-density polyethylene composites. I. Untreated fibers. J. Appl. Polym. Sci. 89, 432–442.

Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I., **2009**. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. Polym. Eng. Sci. 49, 1253–1272.

Kamal, M.R., Mutel, A.T., Utracki, L.A., **1984**. Elongational behavior of short glass fiber reinforced polypropylene melts. Polymer Composites 5, 289–298.

Kato, K., Vasilets, V.N., Fursa, M.N., Meguro, M., Ikada, Y., Nakamae, K., **1999**. Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 37, 357–361.

Kausch, H.H., Heymans, N., Plummer, C.J., Decroly, P., **2001**. Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques. PPUR presses polytechniques.

Ke, T., Sun, X., **2000**. Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios. Cereal Chemistry 77, 761–768.

Ke, T., Sun, X.S., **2003**. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate. Journal of Applied Polymer Science 88, 2947–2955.

Kim, C.-H., Choi, E.-J., Park, J.-K., **2000**. Effect of PEG molecular weight on the tensile toughness of starch/PCL/PEG blends. Journal of Applied Polymer Science 77, 2049–2056.

Kleinert, J., **1985**. Brevet EP0068229B1 - Procédé d'obtention de fibres alimentaires pour l'amélioration de la propriété digestive de produits alimentaires et de friandises.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A., **2005**. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie International Edition 44, 3358–3393.

Koenig, M.F., Huang, S.J., **1995**. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. Polymer 36, 1877–1882.
Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C., Jerome, R., **1998**. Strategies for compatibilization of polymer blends. Progress in Polymer Science 23, 707–757.

Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M.-H., Guilbert, S., **2008**. Plasticized wheat gluten reinforcement with natural fibers: Effect of thermal treatment on the fiber/matrix adhesion. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 39, 1787–1792.

Kymäläinen, H.-R., Sjöberg, A.-M., **2008**. Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations. Building and Environment 43, 1261–1269.

Labrecque, L.V., Kumar, R.A., Davé, V., Gross, R.A., McCarthy, S.P., **1997**. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). J. Appl. Polym. Sci. 66, 1507–1513.

Lai, S.-M., Don, T.-M., Huang, Y.-C., **2006**. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends. Journal of Applied Polymer Science 100, 2371–2379.

Lanzillotta, C., Pipino, A., Lips, D., **2002**. New functional biopolymer natural fiber composite from agricultural resources, in: Proceedins of the IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry. Budapest, Hungary.

Le Duc, A., Vergnes, B., Budtova, T., **2011**. Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics. Compos. Part A-Appl. S. 42, 1727–1737.

Le Duigou, A., Davies, P., Baley, C., **2010a**. Analyse du cycle de vie d'un biocomposite. Matériaux & Techniques 98, 143–150.

Le Duigou, A., Davies, P., Baley, C., **2010b**. Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites. Composites Science and Technology 70, 231–239.

Le Moigne, N., van den Oever, M., Budtova, T., **2011**. A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres. Compos. Part A-Appl. S. 42, 1542–1550.

Leblanc, N., Saiah, R., Beucher, E., Gattin, R., Castandet, M., Saiter, J.-M., **2008**. Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials. Carbohydrate Polymers 73, 548–557.

Lebo, S.E., Gargulak, J.D., McNally, T.J., **2000**. Lignin, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.

Lee, H.-L., Chen, G.C., Rowell, R.M., **2004**. Thermal properties of wood reacted with a phosphorus pentoxide–amine system. Journal of Applied Polymer Science 91, 2465–2481.

Lee, S.-H., Wang, S., **2006**. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. Compos. Part A-Appl. S. 37, 80–91.

Lee, S.-H., Wang, S., Pharr, G.M., Xu, H., **2007**. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38, 1517–1524.

Lee, S.-Y., Kang, I.-A., Doh, G.-H., Yoon, H.-G., Park, B.-D., Wu, Q., **2008**. Thermal and Mechanical Properties of Wood Flour/Talc-filled Polylactic Acid Composites: Effect of Filler Content and Coupling Treatment. Journal of Thermoplastic Composite Materials 21, 209–223.

Lee, B.-H., Kim, H.-S., Lee, S., Kim, H.-J., Dorgan, J.R., **2009**. Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. Composites Science and Technology 69, 2573–2579.

Lewandowski, I., Clifton-Brown, J.C., Scurlock, J.M.O., Huisman, W., **2000**. Miscanthus: European experience with a novel energy crop. Biomass and Bioenergy 19, 209–227.

Lezak, E., Kulinski, Z., Masirek, R., Piorkowska, E., Pracella, M., Gadzinowska, K., **2008**. Mechanical and Thermal Properties of Green Polylactide Composites with Natural Fillers. Macromol. Biosci. 8, 1190–1200.

Li, S., Garreau, H., Vert, M., **1990**. Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(α-hydroxy acids) in aqueous media. J Mater Sci: Mater Med 1, 198–206.

Li, X., Bhushan, B., McGinnis, P.B., **1996**. Nanoscale mechanical characterization of glass fibers. Materials Letters 29, 215–220.

Li, H., Huneault, M.A., **2007**. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). Polymer 48, 6855–6866.

Li, H., Huneault, M.A., **2011**. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. Journal of Applied Polymer Science 119, 2439–2448.

Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V., Celzard, A., **2012**. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. Industrial Crops and Products 37, 389–393.

Liu, F.P., Rials, T.G., Simonsen, J., **1998**. Relationship of Wood Surface Energy to Surface Composition. Langmuir 14, 536–541.

Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., Li, L., **2009**. Thermal processing of starch-based polymers. Progress in Polymer Science 34, 1348–1368.

Longieras, A., **2005**. Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost. Thèse, Université de Reims Champagne Ardenne.

López, D.E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., **2005**. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. Applied Catalysis A: General 295, 97–105.

Lourdin, D., Bizot, H., Colonna, P., **1997a**. Correlation between static mechanical properties of starch-glycerol materials and low-temperature relaxation. Macromolecular Symposia 114, 179–185.

Lourdin, D., Bizot, H., Colonna, P., **1997b**. "Antiplasticization" in starch-glycerol films? Journal of Applied Polymer Science 63, 1047–1053.

Lucas, P., Zanella, G., **2007**. Mise en œuvre des composites TP: Compounds à fibres courtes et longues. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites AM4.

Lundquist, L., Marque, B., Hagstrand, P.-O., Leterrier, Y., Månson, J.-A.., **2003**. Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites. Composites Science and Technology 63, 137–152.

Lundquist, L., Arpin, G., Leterrier, Y., Berthold, F., Lindström, M., Månson, J. -a. E., **2004**. Alkali–methanol–anthraquinone pulping of Miscanthus x giganteus for thermoplastic composite reinforcement. Journal of Applied Polymer Science 92, 2132–2143.

Lunt, J., **1998**. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Polymer Degradation and Stability 59, 145–152.

Ly, E.H.B., **2008**. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. Thèse, INP Grenoble

Lybeer, B., Koch, G., **2005**. Lignin distribution in the tropical bamboo species Gigantochloa levis. IAWA JOURNAL, 26(4), 443-456.

Ma, X., Yu, J., **2004**. The plastcizers containing amide groups for thermoplastic starch. Carbohydrate Polymers 57, 197–203.

Manas-Zloczower, I., 2009. Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice. Hanser Verlag.

Maréchal, P., **2001**. Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis – Obtention d'agro-matériaux. Thèse, INP Toulouse.

Martin, O., Averous, L., **2001**. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. Polymer 42, 6209–6219.

Martucci, J.F., Ruseckaite, R.A., **2009**. Tensile properties, barrier properties, and biodegradation in soil of compression—Molded gelatin-dialdehyde starch films. Journal of Applied Polymer Science 112, 2166–2178.

Massacrier, L., **2006**. Materiau biodegradable a base de polymeres et de matieres cerealieres plastifiees, son procédé de fabrication et ses utilisations. Brevet EP1636308 A1

Mathew, A.P., Oksman, K., Sain, M., **2006**. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. J. Appl. Polym. Sci. 101, 300–310.

Meijer, H.E.H., Elemans, P.H.M., **1988**. The modeling of continuous mixers. Part I: The corotating twin-screw extruder. Polymer Engineering & Science 28, 275–290.

Meirhaeghe, C., Bewa, H., **2011**. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. Etude réalisée pour le compte de l'ADEME par Fibres Recherche Développement®

Mishra, S., Mohanty, A., Drzal, L., Misra, M., Parija, S., Nayak, S., Tripathy, S., **2003**. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. Composites Science and Technology 63, 1377–1385.

Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., **2000**. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromolecular Materials and Engineering 276-277, 1–24.

Mollea, C., Chiampo, F., Conti, R., **2007**. Extraction and characterization of pectins from cocoa husks: A preliminary study. Food Chemistry.

Mondragón, M., Arroyo, K., Romero-García, J., **2008**. Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. Carbohydrate Polymers 74, 201–208.

Mooney, C., Stolle-Smits, T., Schols, H., De Jong, E., **2001**. Analysis of retted and non retted flax fibres by chemical and enzymatic means. Journal of Biotechnology 89, 205–216.

Morot-Gaudry, J.F., Jolivet, E., **1982**. Assimilation photosynthetique du carbone chez le mais, A. Gallais. ed. INRA.

Morrison III, W., Archibald, D., Sharma, H.S., Akin, D., **2000**. Chemical and physical characterization of water- and dew-retted flax fibers. Industrial Crops and Products 12, 39–46.

Mosse, J., **1990**. Nitrogen-to-protein conversion factor for ten cereals and six legumes or oilseeds. A reappraisal of its definition and determination. Variation according to species and to seed protein content. J. Agric. Food Chem. 38, 18–24.

Mukherjee, P.S., Satyanarayana, K.G., **1984**. Structure and properties of some vegetable fibres. Part 1 Sisal fibre. J Mater Sci 19, 3925–3934.

Munch, T., **2009**. Presses à injecter - Fonctions et solutions constructives. Techniques de l'ingénieur Procédés d'injection des thermoplastiques.

Müssig, Jör., Martens, R., **2003**. Quality Aspects in Hemp Fibre Production—Influence of Cultivation, Harvesting and Retting. Journal of Industrial Hemp 8, 11–32.

Nairn, J.A., Liu, C.-H., Mendels, D.A., Zhndarov, S., **2001**. Fracture mechanics analysis of the single-fiber pull-out test and the microbond test including the effects of friction and thermal stresses, in: Proc. 16th Ann. Tech. Conf. of the Americ. Soc. Composites, VPI. Blacksburg VA. September 9-12, 2001.

Nicolais, L., Narkis, M., **1971**. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. Polymer Engineering & Science 11, 194–199.

Nyambo, C., Mohanty, A.K., Misra, M., **2010**. Polylactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids. Biomacromolecules 11, 1654–1660.

Ohta, M., Obuchi, S., Yoshida, Y., Yoshida, Y., **1994**. Process for the preparation of lactic acid polyesters. EP0603889 (A2)

Oksman, K., Skrifvars, M., Selin, J.-F., **2003**. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. Compos. Sci. Technol. 63, 1317–1324.

Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D., Kvien, I., **2006**. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. Compos. Sci. Technol. 66, 2776–2784.

Oksman, K., Mathew, A.P., Långström, R., Nyström, B., Joseph, K., **2009**. The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene. Compos. Sci. Technol. 69, 1847–1853.

Olkku, J., Rha, C., **1978**. Gelatinisation of starch and wheat flour starch—A review. Food Chemistry 3, 293–317.

Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., **2002**. Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. Polymer 43, 5417–5425.

Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., **2003**. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. Industrial Crops and Products 18, 91–100.

Ouajai, S., Shanks, R.A., **2005**. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. Polymer Degradation and Stability 89, 327–335.

Park, J.W., Im, S.S., Kim, S.H., Kim, Y.H., **2000**. Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. Polymer Engineering & Science 40, 2539–2550.

Parker, R., Ring, S.G., **2001**. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. Journal of Cereal Science 34, 1–17.

Parulekar, Y., Mohanty, A.K., **2007**. Extruded Biodegradable Cast Films from Polyhydroxyalkanoate and Thermoplastic Starch Blends: Fabrication and Characterization. Macromolecular Materials and Engineering 292, 1218–1228.

PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), **2012**. Plastics – The Facts 2012

Peyrat, E., **2000**. Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage. Thèse, INP Toulouse

Pillin, I., Montrelay, N., Grohens, Y., **2006**. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? Polymer 47, 4676–4682.

Plackett, D., **2004**. Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites. J. Polym. Environ. 12, 131–138.

Pogue, R.T., Ye, J., Klosterman, D.A., Glass, A.S., Chartoff, R.P., **1998**. Evaluating fiber–matrix interaction in polymer–matrix composites by inverse gas chromatography. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 29, 1273–1281.

Prophy Végétal http://www.prophy-vegetal.fr/iso_album/bes_charancon.pdf

Pude, R., Treseler, C.H., Trettin, R., Noga, G., **2005**. Suitability of Miscanthus genotypes for lightweight concrete. Bodenkultur 56, 61–69.

Qiabi, A., **1994.** Valorisation de la rafle de maïs: hydrolyse acide et extraction alcaline des hémicelluloses. Thèse INP Toulouse.

Qiu, W., Endo, T., Hirotsu, T., **2006**. Interfacial interaction, morphology, and tensile properties of a composite of highly crystalline cellulose and maleated polypropylene. Journal of Applied Polymer Science 102, 3830–3841.

Raj, G., Balnois, E., Baley, C., Grohens, Y., **2008**. Colloid force measurements between cellulose and polylactic acid. Revue des composites et des matériaux avancés 18, 177–183.

Raj, G., Balnois, E., Baley, C., Grohens, Y., **2011**. Role of Polysaccharides on Mechanical and Adhesion Properties of Flax Fibres in Flax/PLA Biocomposite. International Journal of Polymer Science 2011, 1–11.

Rao, K.M.M., Rao, K.M., **2007**. Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. Composite Structures 77, 288–295.

Reis, D., Vian, B., Bajon, C., **2006**. Le monde des fibres, Belin. ed.

Rettemoy : www.rettemoy.com

Raynal, R., **1996**. Procédé de fractionnement des sons de blé – Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes. Thèse, INP Toulouse.

Rigal, L., Peyrat, E., Pluquet, V., Gaset, A., **2000**. Vegetable material from cereal plants and process for making the same. EP19990402274

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., Rigal, L., **2001**. DSC study on the thermal properties of sunflower proteins according to their water content. Polymer 42, 10111–10117.

Rouilly, A., **2002**. Nouveaux agro-matériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique : étude du fractionnement, de la transformation et de la mise en forme par extrusion et par injection-moulage de la pulpe de betterave et du tourteau de tournesol. Thèse, INP Toulouse.

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., Rigal, L., **2003**. Thermal denaturation of sunflower globulins in low moisture conditions. Thermochimica Acta 398, 195–201.

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., Rigal, L., **2006a**. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. Bioresource Technology 97, 553–561.

Rouilly, A., Jorda, J., Rigal, L., **2006b**. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. Carbohydrate Polymers 66, 81–87.

Rouilly, A., Jorda, J., Rigal, L., **2006c**. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. Carbohydrate Polymers 66, 117–125.

Rouilly, A., Geneau-Sbartaï, C., Rigal, L., **2009**. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. Bioresource Technology 100, 3076–3081.

Rowell, R.M., Esenther, G.R., Youngquist, J.A., Nicholas, D.D., Nilsson, T., Imamura, Y., Kerner-Gang, W., Trong, L., Deon, G., **1988**. Wood modification in the protection of wood composites, in: Proceedings of the IUFRO Division 5 Forest Products Subject Group S.5.03: Wood Protection ; 1987 May 16-17. Honey Harbour, ON, Can., pp. 239–266.

Rowell, R.M., **1992**. Opportunities for Lignocellulosic Materials and Composites, in: Rowell, R.M., Schultz, T.P., Narayan, R. (Eds.), Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 12–27.

Saiah, R., **2007**. Propriétés physiques et comportement dans le temps des agro-matériaux vitreux issus de la farine de blé. Thèse, Université de Rouen.

Salmén, L., Burgert, I., **2009**. Cell wall features with regard to mechanical performance. A review COST Action E35 2004–2008: Wood machining – micromechanics and fracture. Holzforschung 63.

Sakurada, I., Nukushina, Y., Ito, T., **1962**. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. Journal of Polymer Science 57, 651–660.

Serra Bonvehí, J., Aragay Benería, M., **1998**. Composition of dietary fibre in cocoa husk. Z Lebensm Unters Forsch 207, 105–109.

Shah, B.L., Selke, S.E., Walters, M.B., Heiden, P.A., **2008**. Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide. Polymer Composites 29, 655–663.

Shanks, R.A., Hodzic, A., Ridderhof, D., **2006**. Composites of poly(lactic acid) with flax fibers modified by interstitial polymerization. J. Appl. Polym. Sci. 99, 2305–2313.

Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., **2009**. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. PRO-BIP 2009. Final report. European Polysaccharide Network of Excellence EPNOE and European Bioplastics.

Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, W., **2007**. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. Carbohydrate Polymers 69, 748–755.

Shibata, M., Ozawa, K., Teramoto, N., Yosomiya, R., Takeishi, H., **2003**. Biocomposites Made from Short Abaca Fiber and Biodegradable Polyesters. Macromol. Mater. Eng. 288, 35–43.

Shon, K., White, J.L., **1999**. A comparative study of fiber breakage in compounding glass fiber-reinforced thermoplastics in a buss kneader, modular Co-rotating and counter-rotating twin screw extruders. Polymer Engineering & Science 39, 1757–1768.

Sinclair, R.G., **1996**. The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic. Journal of Macromolecular Science, Part A 33, 585–597.

Sreekumar, P.A., Gopalakrishnan, P., Leblanc, N., Saiter, J.M., **2010**. Effect of glycerol and short sisal fibers on the viscoelastic behavior of wheat flour based thermoplastic. Compos. Part A-Appl. S. 41, 991–996.

Singh, S., Mohanty, A.K., Sugie, T., Takai, Y., Hamada, H., **2008**. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. Compos. Part A-Appl. S. 39, 875–886.

Stade, K., **1977**. Techniques for compounding glass fiber-reinforced thermoplastics. Polymer Engineering & Science 17, 50–57.

Stein, T.M., Greene, R.V., **1997**. Amino Acids as Plasticizers for Starch-based Plastics. Starch - Stärke 49, 245–249.

Stepto, R., **2009**. Thermoplastic Starch. Macromolecular Symposia 279, 163–168.

Sun, S., Song, Y., Zheng, Q., **2007**. Morphologies and properties of thermo-molded biodegradable plastics based on glycerol-plasticized wheat gluten. Food Hydrocolloids 21, 1005–1013.

Sykacek, E., Schlager, W., Mundigler, N., **2010**. Compatibility of softwood flour and commercial biopolymers in injection molding. Polym. Compos. 31, 443–451.

Takatani, M., Ikeda, K., Sakamoto, K., Okamoto, T., **2008**. Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly(lactic acid) composite. Journal of Wood Science 54, 54–61.
Taubner, V., Shishoo, R., **2001**. Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. Journal of Applied Polymer Science 79, 2128–2135.

Terrié, C., Dobircau, L., Gopalakrishnan, P., Galandon, A., Saiah, R., Gattin, R., Leblanc, N., Saiter, J.M., **2010**. Biodegradable Materials from Agro-Based By-Products. Macromol. Symp. 290, 132–136.

Terrié, C., Constantinescu, V., Leblanc, N., Saiter, J.-M., **2010**. Influence of Proteins on the Mechanical Properties of Agro-Based Materials. Macromolecular Symposia 296, 617–621.

Tester, R.F., Karkalas, J., Qi, X., **2004**. Starch—composition, fine structure and architecture. Journal of Cereal Science 39, 151–165.

Thiebaud, S., Borredon, M.E., **1995**. Solvent-free wood esterification with fatty acid chlorides. Bioresource Technology 52, 169–173.

Thunwall, M., Boldizar, A., Rigdahl, M., Banke, K., Lindström, T., Tufvesson, H., Högman, S., **2008**. Processing and properties of mineral-interfaced cellulose fibre composites. J. Appl. Polym. Sci. 107, 918–929.

Tokoro, R., Vu, D., Okubo, K., Tanaka, T., Fujii, T., Fujiura, T., **2008**. How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. J. Mater. Sci. 43, 775–787.

Torres, F.G., Cubillas, M.L., **2005**. Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. Polymer Testing 24, 694–698.

Ucaplast, 2011. http://www.ucaplast.fr/presentation-ucaplast/plasturgie/economie-2/evolution-du-prix-des-matieres-plastiques-vierges-et-recycles.html

Utracki, L.A., Fisa, B., **1982**. Rheology of fiber- or flake-filled plastics. Polymer Composites 3, 193–211.

Utracki, L.A., **2002**. Polymer Blends Handbook. Kluwer Academic Pub.

Van Hulle, S., Roldán-Ruiz, I., Bockstaele, E., Muylle, H., **2010**. Comparison of Different Low-Input Lignocellulosic Crops as Feedstock for Bio-ethanol Production, in: Huyghe, C. (Ed.), Sustainable Use of Genetic Diversity in Forage and Turf Breeding. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 365–368.

Van Soest, P.J., Wine, R.H., **1967**. Use of detergents in the analysis of fibrious feeds. IV. Determination of plant cell wall constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem 50, 50–55.

Van Soest, P.J., Wine, R.H., **1968**. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. J. Assoc. Off. Anal. Chem 51, 780–785.

Vaz, C.M., Fossen, M., Van Tuil, R.F., De Graaf, L.A., Reis, R.L., Cunha, A.M., 2003. Casein and soybean protein-based thermoplastics and composites as alternative biodegradable polymers for biomedical applications. Journal of Biomedical Materials Research Part A 65A, 60–70.

Velásquez, J.A., Ferrando, F., Farriol, X., Salvadó, J., **2003**. Binderless fiberboard from steam exploded Miscanthus sinensis. Wood Sci Technol 37, 269–278.

Vergnes, B., Della Valle, G., Delamare, L., **1998**. A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. Polym. Eng. Sci. 38, 1781–1792.

Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P., Santas, R., **2004**. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. Ind. Crop. Prod. 19, 245–254.

Vila, C., Campos, A.R., Cristovão, C., Cunha, A.M., Santos, V., Parajó, J.C., **2008**. Sustainable biocomposites based on autohydrolysis of lignocellulosic substrates. Compos. Sci. Technol. 68, 944–952.

Wang, N., Yu, J., Chang, P.R., Ma, X., **2007**. Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly(lactic acid) Blends. Starch - Stärke 59, 409–417.

Wang, N., Yu, J., Chang, P.R., Ma, X., **2008**. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. Carbohydrate Polymers 71, 109–118.

Wang, N., Zhang, X., Han, N., Bai, S., **2009**. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. Carbohydrate Polymers 76, 68–73.

Willenbücher, R.W., Tomka, I., Müller, R., **1993**. Thermally induced structural transitions in the starch-water system, in: The Glassy State in Foods. J.M.V. Blanshard, P.J. Lillford, Notthingham University Press, pp. 491–498.

Willett, J.L., Kotnis, M.A., O'Brien, G.S., Fanta, G.F., Gordon, S.H., **1998**. Properties of starch-graft-poly(glycidyl methacrylate)–PHBV composites. Journal of Applied Polymer Science 70, 1121–1127.

Wollerdorfer, M., Bader, H., **1998**. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. Ind. Crop. Prod. 8, 105–112.

Wong, S., Shanks, R.A., Hodzic, A., **2003**. Poly(L-lactic acid) composites with flax fibers modified by plasticizer absorption. Polym. Eng. Sci. 43, 1566–1575.

Wood, G.A.R., Lass, R.A., **2008**. Cocoa. Ed. Wiley-Blackwell.

Wu, C.-S., **2009**. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability. Polymer Degradation and Stability 94, 1076–1084.

Younes, H., Cohn, D., **1988**. Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends. European Polymer Journal 24, 765–773.

Yu, J., Chen, S., Gao, J., Zheng, H., Zhang, J., Lin, T., **1998**. A Study on the Properties of Starch/Glycerine Blend. Starch - Stärke 50, 246–250.

Yu, J., Wang, N., Ma, X., **2005**. The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. Starch - Stärke 57, 494–504.

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

Zeitoun, R., **2011**. Procédés de fractionnement de la matière végétale - Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé. Thèse, INP Toulouse

Zhang, L., Deng, X., Zhao, S., Huang, Z., **1997**. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. Polymer International 44, 104–110.

Zhang, J.-F., Sun, X., **2004**. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate. Journal of Applied Polymer Science 94, 1697–1704.

Zini, E., Baiardo, M., Armelao, L., Scandola, M., **2004**. Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers. Macromol. Biosci. 4, 286–295.

Liste des acronymes et des symboles

ABC : Acétate-butyrate de cellulose

AED : Analyse enthalpique différentielle

AFM : Microscopie à force atomique (*Atomic force microscope*)

AMD : Analyse mécanique dynamique

APC : Acétate-proprionate de cellulose

APP : Alkylpolypentosides

ATG : Analyse thermogravimétrique

BB : Bambou

CC : Coque de cacao

CES : Chromatographie d'exclusion stérique

EC : Esters de cellulose

EHA : 2-Ethyl hexylacrylate

EMS : Energie mécanique spécifique

ETS : Energie thermique spécifique

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier transform infrared*)

FV: Fibres végétales

HR : Humidité relative

HDT : Température de fléchissement sous charge (*Heat Deflection Temperature*)

IGC : Chromatographie en phase gazeuse inversée (*Inverse Gas Chromatography*)

LDI : Diisocyate à base de L-Lysine

MA : Monoglycéride acétylé

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique à transmission

MDI : Diphenyl methane diisocyanate

MIS : Miscanthus

PBAT : Polybutylene adipate-co-terephthalate

PCL : Polycaprolactone

PE : Polyéthylène

PEG : Polyéthylène glycol

PHA : Polyhydroxyalcanoates

PHB : Poly(hydroxybutyrate)

PHBV : Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)

PHV : Poly(hydroxyvalérate)

PLA : Poly(acide lactique) (*Poly(lactic acid)*)

PP : Polyprolyplène

PPP : Pâte à papier de pin

PS : Polystyrène

PVC : Polychlorure de vinyle (*Polyvinyl chloride*)

RF : Rafle de maîs « feeds »

RG : Rafle de maîs « grits »

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SB : Son de blé

TA : Triacétine

TBaC : Tributyl-o-acteyl citrate

TEC : Triéthyl citrate

TPF : Farine thermoplastifiée (*Thermoplastic flour*)

TPS : Amidon thermoplastifié (*Thermoplastic starch*)

WPC : Composites bois polymère (*Wood Polymer Composites*)

N : Vitesse de rotation des vis

$\mathbf{P_{mat}}$ **:** Pression de la matière en filière

Q : Débit de production

$\mathbf{T_c}$ **:** Température de cristallisation au rafroidissement

$\mathbf{T_{cc}}$ **:** Température de cristallisation froide (*Cold crystallization*)

$\mathbf{T_f}$ **:** Température de fusion

$\mathbf{T_g}$ **:** Température de transition vitreuse

$\mathbf{T_{mat}}$ **:** Température de la matière en filière

tan δ : Facteur de perte ou d'amortissement en AMD

χ_{init} **:** Taux de cristallinité au départ de la rampe de température en AED

χ_{total} **:** Taux de cristallinité total après fusion en AED

Résumé :

Incorporation de fibres végétales dans des matrices thermoplastiques biosourcées et biodégradables par extrusion bi-vis pour la production de matériaux biocomposites moulés par injection

L'incorporation de fibres végétales, différentes par leur origine, leur nature chimique et leur forme, a été effectuée dans deux matrices thermoplastiques : le poly(acide lactique) et la farine de blé thermoplastifiée. Ces deux matrices biodégradables et biosourcées ont elles aussi des natures chimiques et des propriétés thermo-mécaniques différentes. Des incorporations de fibres jusqu'à 40 % en poids ont permis de modifier considérablement les propriétés de base des matrices et d'améliorer certaines de leurs faiblesses (stabilité thermique, manque de rigidité…). Les fibres de miscanthus ont été sélectionnées comme étant les plus performantes pour l'amélioration des propriétés des deux matrices. Les propriétés des matériaux composites ont été ajustées par un travail sur la formulation du mélange (ajout de plastifiants) et l'optimisation du procédé complet, jusqu'au moulage par injection. L'incorporation des fibres dans un mélange compatibilisé des deux matrices a également été testée et réalisée en une seule étape d'extrusion, comprenant la plastification de la farine, le mélange des polymères et la dispersion des fibres.

Mots clefs : biocomposites ; fibres végétales ; extrusion bi-vis ; moulage par injection

Abstract :

Vegetal fibres incorporation in biobased and biodegradable thermoplastic matrices via twin-screw extrusion for the production of injection-molded biocomposite materials

Incorporation of vegetal fibres, differing by their source, their chemical composition and their shape, have been performed by twin screw extrusion in two thermoplastic matrices: the poly(lactic acid) and the thermoplastified wheat flour. These two biobased and biodegradable matrices have also different chemical character and thermo-mechanical properties. Fibre incorporation up to 40 % in weight considerably modified both matrix properties and improved several weaknesses (thermal stability, lack of stiffness…). Miscanthus fibres have been selected as best improvers for properties of both matrices. Materials properties were adjusted with a formulating work (addition of plasticizers) and whole process optimization, until injection-molding. Fibre incorporation in a compatibilized blend of the two matrices was also tested and performed in a one step extrusion process, including flour thermoplasticization, polymer blending and fibre dispersion.

Keywords: biocomposites; vegetal fibres; twin-screw extrusion; injection-molding