

BIO-COMPOSITES A BASE DE POLYMÈRE BIODÉGRADABLE ET FIBRES CELLULOSIQUES: ÉTUDE DE L'EFFET DU TAUX ET DE LA TAILLE DES FIBRES SUR LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET MÉCANIQUES

Ikram GANETRI^{1,2*}, Ahmed KOUBAA¹, François GODARD¹ et Allal CHALLIOU²

¹ Chaire de recherche du Canada en valorisation, caractérisation et transformation du bois, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue; ²Service de recherche et d'expertise en transformation du bois (SEREX)

Résumé

Pour des considérations environnementales, l'intérêt pour les polymères biodégradables, dont la polycaprolactone (PCL), ne cesse d'augmenter. Toutefois, l'usage de cette matrice plastique est limité par ses faibles propriétés thermiques, puisque ce polymère commence à fondre à une température de fusion de 57,5°C. Dans cette étude, la PCL a été renforcée par différentes proportions massiques (10, 20, 30 et 40%) de fibres de pâte kraft blanchie, très riche en cellulose. Après broyage de la pâte, la farine obtenue a été tamisée et séparée en trois classes de longueur (53, 150 et 250µm) de fibres afin d'étudier leur effet sur les propriétés thermiques et mécaniques des bio-composites. Différents mélanges fibres-polymère ont été obtenus par extrusion à 130°C. Les résultats des tests d'analyse calorimétrique différentielle ont révélé une augmentation de la température de cristallisation et du taux de cristallinité avec l'augmentation de la proportion et de la taille des fibres dans la matrice PCL, par conséquent la température de fusion a augmenté avec l'ajout des fibres cellulosiques. Ceci est attribué à un phénomène de nucléation hétérogène de la matrice à la surface des fibres donnant naissance à des couches transcristallines. Cette structure a été confirmée par les images au microscope électronique à balayage. L'analyse thermogravimétrique confirme que l'ajout de fibre augmente la stabilité thermique des bio-composites réduisant son inflammabilité. Par ailleurs, les essais mécaniques en traction montrent que la rigidité des matériaux augmente avec le taux et la taille des fibres.

CONTEXTE

L'usage intensif des produits plastiques dans la vie quotidienne a généré plusieurs problèmes liés à la gestion et à l'accumulation de grandes quantités de déchets nocifs et non-biodégradables. Les polymères biodégradables sont considérés comme une alternative prometteuse aux plastiques classiques. Toutefois, l'usage de tels matériaux est souvent limité par leurs faibles propriétés mécaniques et thermiques. Il est évident que l'ajout de renfort permettra de remédier à ce désavantage, cependant, le choix du type de renfort est crucial pour préserver le caractère biodégradable de la matrice. Les fibres naturelles riches en cellulose font partie des renforts les plus étudiés.

Dans cette étude, on s'est intéressé à étudier le ε-polycaprolactone (PCL) comme matrice et la pâte Kraft Blanchie comme renfort.

Le PCL est un polyester linéaire biodégradable synthétisé par polymérisation d'ouverture de cycle de la ε-caprolactone catalysé par $(Sn(Oct)_2)$ en présence d'un alcool. Ce polymère est largement utilisé en biomédical comme fil de suture. Malgré la facilité de son usinage les méthodes classiques de transformation des plastiques, le PCL est limité par une faible température de fusion ($T_f = 57,5^\circ C$) ce qui réduit les secteurs de son application. Dans l'optique de surmonter les limitations de ce polymère, on a choisi d'étudier l'effet du renforcement du PCL par les fibres de Pâte Kraft Blanchie (PKB) de différentes longueurs. Cette pâte est le produit du défilage du bois par un procédé chimique en milieu alcalin, sa composition chimique est riche en cellulose (77.08 %). On a varié le pourcentage de fibres (10, 20, 30 et 40%) afin d'étudier son effets sur les propriétés et la stabilité thermiques et les performance mécaniques en traction.

OBJECTIFS

L'objectif général de l'étude est de:

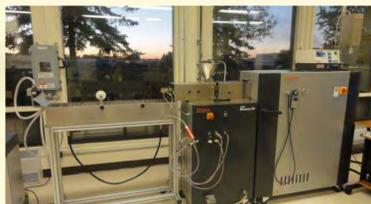
1. Comprendre les interactions entre la PCL et les fibres de PKB;
2. Évaluer l'effet du taux et de la taille des fibres sur les propriétés et la stabilité thermiques et les propriétés mécaniques de la matrice plastique.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Tableau 1: abréviations des différentes composites préparés par extrusion

Pourcentage de fibres	150µm ≤PKB ≤250µm	53µm ≤PKB ≤150µm	PKB ≤53µm	CF-Aldrich (50 µm)
10%	PCL-PKB-250-10	PCL-PKB-150-10	PCL-PKB-53-10	PCL-Cfa-50-10
20%	PCL-PKB-250-20	PCL-PKB-150-20	PCL-PKB-53-20	PCL-Cfa-50-20
30%	PCL-PKB-250-30	PCL-PKB-150-30	PCL-PKB-53-30	PCL-Cfa-50-30
40%	PCL-PKB-250-40	PCL-PKB-150-40	PCL-PKB-53-40	PCL-Cfa-50-40

Préparation des mélanges sous forme de granulés



Préparation des granulés de composites en mélangeant la PCL et le pourcentage adéquat de PKB dans une extrudeuse bivis, réglée à une température de 140°C et à une vitesse de 30 r.p.m

Calorimétrie différentielle à Balayage



Environ 10 mg d'échantillon est placé dans une capsule hermétique en aluminium, et est soumis à deux balayage de -40 à 200°C avec une vitesse de 10°/min sous un flux d'azote de 60ml/min.

Préparation des éprouvettes et Test mécanique en traction



1. Préparation des éprouvettes par compression des granulés (Température de la matrice = 130°C, Température du moule = 35°C)
2. Test mécanique en traction à une vitesse de 10mm/min

Thermogravimétrie



Test entre 25 et 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°/min sous 60ml/min de flux d'azote.

RÉSULTATS

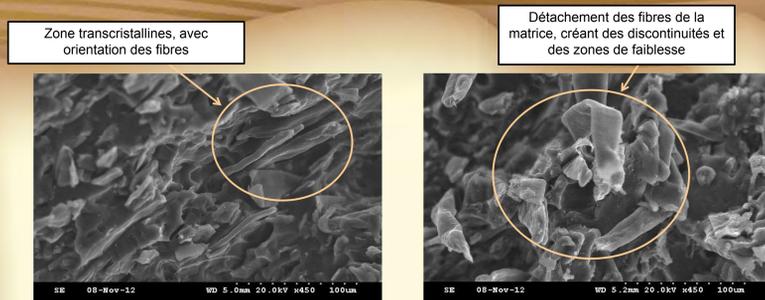


Figure 1: Image du microscope électronique à balayage (MEB) PCL-PKB-53-40(gauche) et PCL-PKB-250-40 (droite).

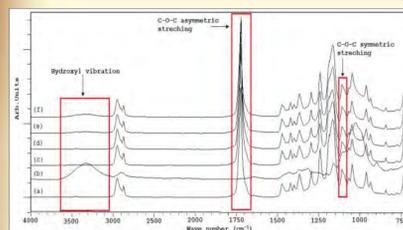


Figure 2: Spectres FTIR du (a) PCL; (b) PKB-50, (c) PCL-PKB-50-10, (d) PCL-PKB-50-20, (e) PCL-PKB-50-30 et (f) PCL-PKB-50-40

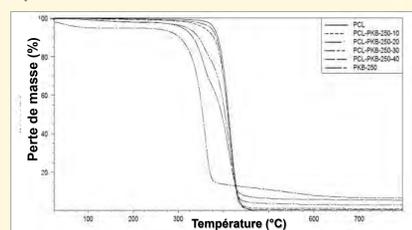


Figure 3: Profil des thermographes ATG de: PCL, PKB-250 et les composites PCL-PKB-250-i

Echantillon	Courbe de refroidissement		Courbe du second cycle de chauffage			
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c	
PCL	22.5	51.42	57.5	59.37	43.62	
PCL-Cfa-50-i	10%	29.5	48.45	57.5	56.99	46.52
	20%	29.0	46.5	57.5	53.67	49.29
	30%	29.5	39.32	59.5	46.09	48.37
	40%	29.0	30.19	59.8	33.59	41.13
PCL-PKB-53-i	10%	28.0	47.26	58.7	56.31	45.97
	20%	29.2	42.83	57.9	49.00	45.00
	30%	28.6	36.72	60.8	42.75	44.87
	40%	29.1	35.1	60.5	39.80	48.73
PCL-PKB-150-i	10%	27.1	43.68	59.2	50.80	41.47
	20%	27.2	40.28	62.8	47.12	43.27
	30%	29.0	44.85	60.8	53.12	55.75
	40%	29.6	32.14	60.7	36.91	45.27
PCL-PKB-250-i	10%	28.8	48.73	59.9	58.34	47.62
	20%	28.1	38.26	60.5	45.70	41.97
	30%	28.7	32.61	61.4	40.70	42.72
	40%	32.1	35.05	60.5	44.16	54.07

Figure 4: Tableau des propriétés thermiques de la PCL et des différents composites déterminées par DSC.

(T_c: Température de cristallisation, ΔH_c: Enthalpie de cristallisation, T_f: température de fusion, ΔH_f: Enthalpie de fusion et X_c: taux de cristallinité)

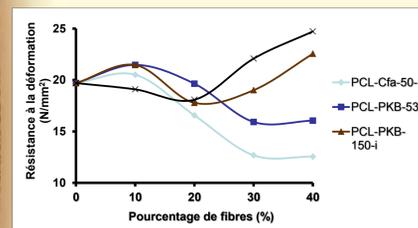


Figure 5: Evolution de la résistance à la déformation en fonction du taux de fibres dans la matrice PCL.

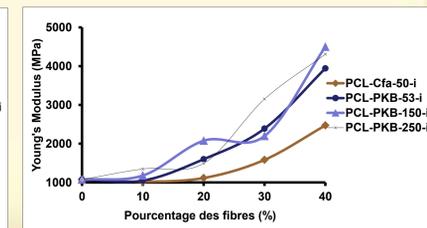


Figure 6: Evolution du module de Young en fonction du taux de fibres dans la matrice PCL.

CONCLUSIONS

- Les images MEB montrent une bonne distribution des fibres de Pâte Kraft Blanchie dans la matrice. En plus, on constate une orientation des fibres dans la matrice. Toutefois, on note des zones de détachement entre les deux phases correspondant à des zones de faiblesse des composites ;
- La stabilité thermique des matériaux augmente avec le taux et la longueur des fibres ($m_R(PCL) = 0.34\%$ et $m_R(PCL-PKB-250-40) = 5.75\%$); (m_R = masse résiduelle)
- La température de fusion et le taux de cristallinité sont améliorés par l'ajout de fibres de PKB riches en cellulose.
- A 10% de renfort, les propriétés mécaniques de tous les composites sont améliorées. Au-delà de ce pourcentage, on note une forte diminution de l'élasticité des matériaux.
- Les bonnes interactions entre les fonctions alcool dans la cellulose des PKB et les fonctions ester de la PCL ont permis l'amélioration des performances mécaniques et thermiques des composites. Le meilleur compromis est obtenu pour des fibres de taille ≤150µm