

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Matériaux Polymères

Par

TOUMI Nora

THÈME

**Réalisation de systèmes hybrides à matrices
biodégradables et à renfort plaquettaire nanométrique:
Etude des effets de la composition et de la biodégradation**

Soutenue le 09/12/2020 devant le Jury:

HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
NEKKA Sorya	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directrice
HELLATI Abdelhak	M.C.A	Univ M. B. El Ibrahimi BBA	Examineur
REFFAS Abdelbaki	M.C.A	Univ Mohamed Boudiaf M'Sila	Examineur
DOUBI Abdelmalek	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre invité

Dédicaces

*A ceux qui ont attendu avec patience le fruit de leurs sacrifices, mes très chers
parents qui ont toujours été une source infaillible d'amour, de tendresse et
d'encouragements*

A mon très cher mari et A mon fils Iyed

*A mes très chères sœurs **Hiba, Noudjoud, Meriem et Khadidja***

*A mes très chers frères **Soufiane et Zoubir***

*A toute ma famille sans oublier ceux qui ont été près de moi en toute période de
joie et de bonheur.*

*A mes très chères amies et collègues surtout **Khaoula, Imen, Meriem, Ilhem et***

Wafa

A tous ceux qui m'aiment et que j'aime

Remerciements

Je rends ma profonde gratitude à Dieu qui m'a donné la force, la santé et surtout la patience de mener ce travail à terme sans perdre le courage malgré toutes les difficultés.

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

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à ma Co-Directrice de Thèse Madame Sorya NEKKAA, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, pour son soutien constant, ses encouragements et sa disponibilité.

Je voudrai remercier vivement Mr. Nacerddine HADDAOUI, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, de m'avoir honoré en acceptant de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr. Abdelbaki REFFAS, Maitre de Conférences A à l'université Mohamed Boudiaf de Msila et à Mr. Abdelhak HELLATI Maitre de Conférences A à l'université Mohamed El Bachir El IBRAHIMI de Bordj Bou Arreridj pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie de mon jury de thèse.

Je ne saurai oublier de remercier vivement Mr. Abdelmalek Douibi, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 pour ses conseils, son aide précieuse et ses encouragements constants.

Mes vifs remerciements vont aussi aux personnels des laboratoires de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) et du Hall des Polymères, plus particulièrement Melle SARROUB Ibtissam.

Je voudrai aussi remercier le personnel des laboratoires de l'unité HALIMI, de l'Unité de Recherche sur les Matériaux Emergents (URME) et de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdès.

Toute ma gratitude va aussi à M^{elle} ZOUAOUI Samia pour m'avoir bien accueillie au laboratoire de l'unité GKPLAST.

Je ne saurai oublier de remercier profondément tout le personnel du département de Génie des Procédés.

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

Je ne saurais oublier de remercier chaleureusement mes très chers parents pour leur soutien, leur aide, leurs encouragements et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude. Sans leurs sacrifices, rien de tout ceci n'aurait été possible; je vous remercie du fond du cœur.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Classification des fibres naturelles.....	07
Figure I.2 Structure de la cellulose.....	08
Figure I.3 Molécule de l'hémicellulose.....	09
Figure I.4 Représentation des trois unités composant la lignine.....	09
Figure I.5 Structure d'une chaîne d'acide uronique.....	10
Figure I.6 Réaction se déroulant lors du traitement des fibres par une solution de soude.....	11
Figure I.7 Modification par les alkyldiméthylchlorosilane.....	11
Figure I.8 Acétylation des fibres à partir de l'anhydride acétique puis transestérification à partir du tétraméthoxysilane.....	12
Figure I.9 Modification chimique de la cellulose par l'anhydride maléique pour compatibilisation avec la matrice PP.....	13
Figure I.10 Schéma d'un palmier dattier <i>Phoenix dactylifera</i> L.....	15
Figure I.11 Comparaison entre les teneurs en cellulose et en lignine dans le palmier dattier et d'autres fibres végétales.....	17
Figure I.12 Comparaison entre les valeurs de densité des fibres de palmier dattier et celles d'autres fibres naturelles.....	18
Figure I.13 Micrographie d'une fibre de pétiole de la variété Deglet Nour.....	19
Figure I.14 Comparaison du module d'Young moyen des fibres de palmier dattier avec ceux d'autres fibres naturelles.....	20
Figure I.15 Cycle de production d'un sac biodégradable à base de l'amidon.....	28
Figure I.16 Structures chimiques du: (a) D-glucopyranose et de (b) l'amylose.....	29
Figure I.17 Structure chimique de l'amylopectine.....	30
Figure I.18 Micrographies électronique de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs.....	31
Figure I.19 Structure du granule d'amidon.....	31
Figure I.20 Vue microscopique sous lumière polarisée de granules de l'amidon de maïs : (a) l'état natif et (b) gélatinisé à 70°C en présence d'un excès	

d'eau.....	33
Figure I.21 Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température.....	33
Figure I.22 Liaisons hydrogènes entre l'eau et l'amidon.....	35
Figure I.23 Liaisons hydrogènes entre le glycérol et l'amidon.....	35

Chapitre II

Figure II.1 Pédicelles recueillis après la récolte des dattes.....	58
Figure II.2 Structure du glycérol.....	58
Figure II.3 Structure chimique du peroxyde de dicumyle.....	58
Figure II.4 Procédure de préparation du TPS, TPS/FPD-AM et du TPS/3% MMT.....	61

Chapitre III

Figure III.1 Spectres IRTF des farines de palmier dattier : (a) FPD brute, (b) prétraitée et (c) traitée par l'anhydride maléique.....	72
Figure III.2 Diagrammes DRX des farines de palmier dattier : (a) brute, (b) prétraitée et (c) traitée par l'anhydride maléique.....	73
Figure III.3 Micrographies MEB de farine de palmier dattier (a) prétraitée et (b) traitée par l'anhydride maléique.....	75
Figure III.4 Valeurs du taux d'humidité des farines de palmier dattier brute, prétraitée et traitée par l'anhydride maléique.....	76

Chapitre IV

Figure IV.1 Spectres IRTF de l'amidon natif, du TPS et des mélanges TPS/FPD-AM.....	80
Figure IV.2 Cristallites de types A et B de l'amidon.....	81
Figure IV.3 Spectres de diffraction des rayons X de l'amidon natif, du TPS et des mélanges de TPS modifiés par FPD-AM.....	82
Figure IV.4 Diffractogrammes RX des amidons de structures A, B et V de l'amidon.....	83
Figure IV.5 Micrographies MEB de (a) l'amidon natif et (b) du TPS.....	84
Figure IV.6 Micrographies MEB de (a) TPS/10%FPD-AM, de (b) TPS/20%FPD-	

AM et (c) de TPS/30%FPD-AM.....	84
---------------------------------	----

Chapitre V

Figure V.1 Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD prétraitée et traitée.....	87
Figure V.2 Variations de la contrainte à la rupture des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée.....	89
Figure V.3 Variations de la déformation à la rupture des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée.....	90
Figure V.4 Variations du module d'élasticité des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée.....	90
Figure V.5 Variations de l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée.....	91
Figure V.6 Thermogrammes (a) du cycle de refroidissement et (b) du second cycle de chauffage des composites PP/TPS/FPD.....	93
Figure V.7 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des composites PP/TPS/FPD.....	97
Figure V.8 Spectres de diffraction des rayons X des composites PP/TPS/FPD.....	98
Figure V.9 Micrographies AFM de (a) PP/TPS, (b) PP/TPS/20% FPD prétraitée et (c) PP/TPS/20% FPD-AM.....	99
Figure V.10 Micrographies MEB de (a) PP/TPS, (b) PP/TPS/20% de FPD prétraitée et (c) PP/TPS/20% de FPD-AM.....	100
Figure V.11 Variations de l'absorption d'humidité des composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM en fonction des taux de charge et d'humidité.....	101
Figure V.12 Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM en fonction du temps.....	103
Figure V.13 Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD après absorption d'eau en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée.....	104
Figure V.14 Variations de la masse résiduelle pour les composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	107
Figure V.15 Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur la	

résilience des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM.....	108
Figure V.16 Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur la contrainte à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM.....	109
Figure V.17 Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur la déformation à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM.....	110
Figure V.18 Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur le module d'élasticité des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM.....	110
Figure V.19 Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM.....	111
Figure V.20 Thermogrammes (a) du cycle de refroidissement et (b) du second cycle de chauffage des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	113
Figure V.21 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	115
Figure V.22 Micrographies AFM des composites (a) PP/TPS/FPD-AM et (b) PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	117
Figure V.23 Micrographies MEB de (a) PP/TPS/FPD-AM et (b) PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	118
Figure V.24 Variations du taux d'absorption d'humidité par les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM en fonction des taux de charge et d'humidité.....	119
Figure V.25 Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM en fonction du taux de charge et du temps.....	120
Figure V.26 Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM avant et après absorption d'eau en fonction du taux	

de charge..... 121

Figure V.27 Variations de la masse résiduelle pour les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM en fonction du temps d'enfouissement dans le sol..... 122

Chapitre VI

Figure VI.1 Effet de l'ordre de dispersion sur la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 125

Figure VI.2 Effet de l'ordre de dispersion sur la contrainte à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 127

Figure VI.3 Effet de l'ordre de dispersion sur la déformation à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 127

Figure VI.4 Effet de l'ordre de dispersion sur le module d'élasticité des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 128

Figure VI.5 Effet de l'ordre de dispersion sur l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 129

Figure VI.6 Micrographies AFM des composites (a) PP/TPS/FPD-AM/MMT, (b) PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et (c) PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM... 130

Figure VI.7 Micrographies MEB de (a) PP/TPS/FPD-AM/MMT, (b) PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et (c) PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM à 20% de FPD-AM..... 131

Figure VI.8 Thermogrammes (a) du cycle de refroidissement et (b) du deuxième cycle de chauffage des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 133

Figure VI.9 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM..... 135

Figure VI.10 Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM en fonction du temps.....	137
Figure VI.11 Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM après absorption d'eau.....	138
Figure VI.12 Variations de la masse résiduelle par les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM.....	139

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Composition des fibres naturelles.....	08
Tableau I.2 Pourcentages massiques donnant la composition chimique des feuilles et du rachis du Phoenix dactylifera L.....	17
Tableau I.3 Valeurs de densité et taux d'absorption d'eau des fibres de palmiers dattier.....	19
Tableau I.4 Comparaison des propriétés mécaniques des fibres palmier dattier avec celles d'autres fibres naturelles.....	20
Tableau I.5 Teneur en amylose et amylopectine des amidons de diverses Sources botaniques.....	29
Tableau I.6 Caractéristiques de l'amidon provenant de différentes origines botaniques	30

Chapitre II

Tableau II.1 Caractéristiques du PP Marlex HGZ-120SP.....	57
Tableau II.2 Compositions des formulations réalisées.....	62

Chapitre III

Tableau III.1 Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites des farines de palmier dattier brute, prétraitée et traitée par l'anhydride maléique.....	73
--	----

Chapitre V

Tableau V.1 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD.....	94
Tableau V.2 Valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD...	96
Tableau V.3 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/PP-g-MA/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	114
Tableau V.4 Valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	116

Chapitre VI

Tableau VI.1 Propriétés thermiques de la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD-	
--	--

Liste des tableaux

AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/ FPD-AM.....	134
Tableau VI.2 Valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM à 20% de FPD-AM.....	136

Sommaire

Sommaire

	Page
Dédicaces.....	I
Remerciements	II
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	X
Sommaire.....	XII
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

Partie théorique

Chapitre I

I. Fibres végétales

I.1. Introduction.....	06
I.2. Classification des fibres végétales.....	06
I.3. Composition chimique des fibres végétales.....	07
I.3.1. Cellulose.....	08
I.3.2. Hémicellulose.....	09
I.3.3. Lignine.....	09
I.3.4. Pectine.....	09
I.4. Avantages et inconvénients des fibres végétales.....	10
I.5. Modification de la surface des fibres végétales.....	10
I.5.1. Traitement alcalin.....	11
I.5.2. Traitement des fibres par les silanes.....	11
I.5.3. Traitement des fibres par estérification.....	12
I.5.4. Traitement des fibres par des polyoléfines maliétés.....	12

II. Fibres de palmier dattier

II.1. Généralités sur le palmier dattier.....	14
II.2. Description du palmier dattier	14
II.3. Le palmier dattier comme source de biomasse.....	15

II.4. Composition et microstructure des fibres du palmier dattier.....	16
II.5. Propriétés physiques des fibres de palmier dattier.....	17
II.6. Propriétés mécaniques des fibres de palmier dattier.....	19
II.7. Renforcement des polymères par les fibres de palmier dattier	21

III. Biopolymères

III.1. Polymères biodégradables.....	25
III.2. Classes des polymères biodégradables.....	25
III.2.1. Biopolymères issus d'agro-ressources	25
III.2.2. Biopolymères issus de micro-organismes.....	25
III.2.3. Biopolymères issus de ressources fossiles	26
III.2.4. Biopolymères issus de biotechnologies.....	26
III.3. Production de polymères biodégradables et leurs applications.....	26
III.3.1. En médecine et pharmacie.....	27
III.3.2. En agriculture.....	27
III.3.3. En emballage.....	28
III.4. Amidon.....	28
III.4.1. Présentation de l'amidon.....	28
III.4.2. Structure de l'amidon.....	29
III.4.2.1. Amylose.....	29
III.4.2.2. Amylopectine.....	30
III.4.3. Structure des granules d'amidon.....	30
III.4.4. Transformations de l'amidon.....	32
III.4.4.1. Sorption.....	32
III.4.4.2. Gélatinisation.....	32
III.4.4.3. Rétrogradation.....	33

IV. Amidon thermoplastique

IV.1. Intérêt de la plastification de l'amidon.....	34
IV.2. Plastifiants de l'amidon.....	34
IV.3. Méthodes de mise en œuvre du TPS.....	37
IV.3.1. Par casting.....	37
IV.3.2. Processus thermomécanique.....	38

IV.4. Mélanges et composites à base de TPS	38
IV.4.1. Mélanges TPS/Polyoléfines.....	38
IV.4.2. Mélanges de TPS et quelques polymères naturels	40
IV.4.3. Composites TPS/charges végétales	41
IV.5. Nanocomposites à matrice TPS	42
Références bibliographiques	45

Partie pratique

Chapitre II

Matériaux et techniques de caractérisation

II.1. Matériaux utilisés	57
II.1.1. Polypropylène (PP).....	57
II.1.2. Pédicelles de palmier dattier.....	57
II.1.3. Amidon.....	58
II.1.4. Plastifiant	58
II.1.5. Agents de compatibilisation.....	58
II.1.5.1. Peroxyde de dicumyle.....	58
II.1.5.2. Anhydride maléique (AM).....	59
II.1.6. Montmorillonite organophile (MMT).....	59
II.1.7. Toluène.....	59
II.1.8. Les sels.....	59
II.2. Mise en œuvre des matériaux	59
II.2.1. Préparation de la farine de palmier dattier.....	59
II.2.1.1. Prétraitement de la farine de PD.....	60
II.2.1.2. Estérification de la farine de palmier dattier.....	60
II.2.2. Préparation de l'amidon plastifié.....	60
II.2.3. Préparation du PP-g-AM.....	61
II.2.4. Préparation des mélanges.....	61
II.3. Techniques expérimentales de caractérisation	62
II.3.1. Préparation des échantillons et essais de caractérisation	62
II.3.2. Indice de fluidité (MFI).....	63
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	63

II.3.4. Diffraction des RayonsX (DRX).....	64
II.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	65
II.3.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	65
II.3.7. Essai de Choc (Izod).....	66
II.3.8. Essai de Traction.....	66
II.3.9. Mesure du taux d'humidité.....	66
II.3.10. Absorption d'eau.....	67
II.3.11. Absorption d'humidité.....	67
II.3.12. Essai de biodégradation.....	67
II.3.13. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
II.3.14. Microscopie à force atomique (AFM).....	68
Références bibliographiques	69

Chapitre III

Caractérisations des fibres de Palmier Dattier avant et après traitement

III.1. Analyse structurale par IRTF	71
III.2. Morphologies des FPD avant et après traitement	72
III.2.1. Analyse par la diffraction des rayons	72
III.2.2. Observations par la microscopie électronique	74
III.3. Mesure du taux d'humidité avant et après traitement	75
Références bibliographiques	77

Chapitre IV

Caractérisation de l'amidon, du TPS et des mélanges de TPS/FPD-AM

IV.1. Analyse structurale par IRTF de l'amidon et du TPS	79
IV.2. Microstructures de l'amidon et du TPS	80
IV.2.1. Aspects théoriques concernant la structure cristalline de l'amidon	80
IV.2.2. Analyse de la microstructure par DRX.....	81
IV.2.3. Analyse de la microstructure par MEB.....	83
Références bibliographiques	85

Chapitre V

Etude des composites PP/TPS/FPD, PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM

V.1. Effet du taux et du traitement de FPD	87
V.1.1. Caractérisation mécanique des composites	87
V.1.1.1. Résistance au choc.....	87
V.1.1.2. Propriétés en traction.....	88
V.1.2. Indice de fluidité des composites.....	91
V.1.3. Cristallinité des composites.....	92
V.1.4. Stabilité thermique des composites PP/TPS/FPD	94
V.1.5. Morphologies des composites PP/TPS/FPD	97
V.1.5.1. Analyse par la diffraction des rayons X	97
V.1.5.2. Caractérisation des composites par AFM	98
V.1.5.3. Analyse de la microstructure des composites par MEB.....	99
V.1.6. Etude du comportement d'absorption d'humidité par les composites.....	101
V.1.7. Etude du comportement d'absorption d'eau par les composites.....	102
V.1.8. Résistance au choc après absorption d'eau.....	104
V.1.9. Etude de la biodégradation des composites.....	105
V.2. Propriétés des composites PP/TPS modifié par FPD-AM	107
V.2.1. Caractérisation mécanique.....	107
V.2.2. Indice de fluidité des composites.....	111
V.2.3. Cristallinité du PP dans les composites.....	112
V.2.4. Stabilité thermique des composites PP/TPS/FPD PP/TPS modifié par FPD-AM.....	114
V.2.5. Effet de l'ordre de dispersion sur la morphologie des composites.....	116
V.2.5.1. Caractérisation par AFM.....	116
V.2.5.2. Analyse de la microstructure des composites par MEB.....	117
V.2.6. Comportements d'absorption d'humidité et d'eau par les composites.....	118
V.2.7. Résistance au choc après absorption d'eau.....	120
V.2.8. Etude de la biodégradation des composites.....	121
Références bibliographiques	123

Chapitre VI

Effet de l'ordre de dispersion de FPD-AM et de MMT sur les propriétés des composites

VI.1. Caractérisation mécanique des composites.....	125
VI.1.1. Résistance au choc.....	125
VI.1.2. Propriétés en traction.....	126
VI.2. Indice de fluidité des composites.....	128
VI.3. Effet de l'ordre de dispersion sur la morphologie des composites.....	129
VI.3.1. Caractérisation des composites par AFM.....	129
VI.3.2. Analyse de la microstructure des composites par MEB.....	131
VI.4. Effet de l'ordre de dispersion de MMT et de FPD sur la cristallinité.....	132
VI.5. Effet de l'ordre de dispersion sur la stabilité thermique.....	134
VI.6. Effet de l'ordre de dispersion sur l'hydrophilie des composites.....	136
VI.7. Effet de l'ordre de dispersion sur la résilience après absorption d'eau.....	137
VI.8. Effet de l'ordre de dispersion sur la biodégradation des composites.....	138
Références bibliographiques.....	140
Conclusion générale.....	142
Perspectives.....	144

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les plastiques sont des matériaux essentiels pour les applications aussi bien de routine que pour les applications les plus performantes. Mais, en raison de leur utilisation massive et de leurs caractères non dégradables, incassables et imperméables, ils constituent aujourd'hui une source durable de pollution environnementale [1].

Le polypropylène (PP) est l'un des polymères les plus polyvalents et en raison de ses excellentes propriétés, il est largement utilisé dans différents secteurs tels que l'automobile, l'équipement électrique, le mobilier et l'emballage. Cependant, le PP est résistant à l'hydrolyse et est totalement non biodégradable ce qui induit de sérieux problèmes écologiques rendant urgente sa substitution par d'autres polymères biodégradables dans certaines applications [2,3]. Pour cela, un grand intérêt est actuellement consacré au développement de biomatériaux. Ces matériaux peuvent à la fois réduire la dépendance des polymères fossiles et le tonnage de leurs déchets en fin de vie. En addition à l'utilisation de ressources naturelles renouvelables, les biopolymères représentent également l'avantage d'être biodégradables, ce qui permet la conception de matériaux respectueux de l'environnement [4, 5, 6]. Une autre alternative intéressante pour réduire l'impact environnemental des résidus de PP consiste à ajouter des charges naturelles biodégradables telles que les fibres végétales et/ou des polymères naturels tels que l'amidon pour accélérer son attaque par les microorganismes et assurer au moins sa fragmentation et sa décomposition partielle.

L'amidon est un polymère semi-cristallin qui représente la principale forme de glucides stockés dans les plantes. Il est composé d'un mélange de deux substances, un polysaccharide essentiellement linéaire qui est l'amylose et un autre polysaccharide hautement ramifié, l'amylopectine [7, 8, 9]. Initialement, l'amidon a été utilisé comme charge dans une matrice polyéthylène, mais il a induit une diminution sévère des propriétés mécaniques. Donc, pour améliorer son mélange à l'état fondu avec les polymères, l'amidon est en fait converti en un matériau thermoplastique en présence de plastifiants tels que le glycérol, l'isosorbide, le sorbitol, le formamide et l'urée. Lors de sa transformation et sous une température et une contrainte de cisaillement relativement élevées, la structure cristalline de l'amidon est totalement ou partiellement détruite pour donner de l'amidon thermoplastique (TPS) [10,11].

Toutefois, la mauvaise compatibilité entre les polymères hydrophobes et l'amidon hydrophile, qui présente également une forte sensibilité à l'eau, limite encore l'application de tels matériaux. Dans ce contexte, il a été démontré que l'incorporation de TPS sans utilisation

de compatibilisant réduit considérablement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des mélanges PP/TPS [12, 13, 14]. Ainsi, pour éliminer la fragilité et améliorer les propriétés des mélanges, différents traitements de TPS tels que la phtalation et la réticulation ont été envisagés. Aussi, des compatibilisants ont été préparés par greffage des polymères avec des fonctions spécifiques, comme l'anhydride maléique, pour augmenter la compatibilité et réduire le caractère hydrophile du TPS [15, 16, 17].

D'autres tentatives pour renforcer les mélanges polymères synthétiques/TPS consistent en l'incorporation d'agents de renforcement comme les fibres naturelles et les nano-argiles. La fabrication de composites biosourcés via l'ajout de fibres cellulosiques au TPS et à ses mélanges est devenue un sujet de recherche attractif car, en plus de l'effet de renforcement observé, il est également possible d'améliorer la biodégradabilité de ces matériaux. Cependant, la structure des fibres naturelles riche en groupements hydroxyles, les rend hydrophiles et confère à leurs composites une forte affinité pour l'humidité. L'hydrophilie accentuée de cette classe de composites est un inconvénient majeur qui limite sérieusement son application en raison de la mauvaise adhésion interfaciale et de la détérioration subséquente des propriétés mécaniques [18, 19, 20]. Afin d'améliorer l'adhésion entre la matrice et les fibres naturelles, ces dernières sont généralement modifiées en utilisant des traitements essentiellement chimiques comme la mercerisation, l'acétylation et la silanisation. Dans ce contexte, il a été constaté que l'incorporation des fibres d'alfa modifiées par une solution alcaline au TPS augmente les modules en traction et en flexion, tandis qu'une nette diminution de l'allongement à la rupture est observée [18]. Aussi, Ahmadi et al. [21] ont étudié les effets de nanofibres de cellulose brute et acétylées isolées de fibres de paille de blé sur les propriétés du mélange TPS/polyéthylène basse densité (PEBD). Ils ont conclu que l'ajout de nanofibres traitées augmente considérablement la résistance à la traction et le module d'Young, améliore la biodégradabilité et réduit la capacité à l'absorption d'eau par le mélange. En outre, des composites entièrement biodégradables avec de bonnes performances mécaniques et une inflammabilité réduite ont été développées grâce au mélange à l'état fondu de poly(acide lactique) (PLA) avec le TPS et les fibres de lin traitées avec le phosphore et le silane [22].

Dans cette thèse, on s'est intéressé à la préparation de biocomposites à partir d'une farine cellulosique dérivée de fibres de palmier dattier (FPD) et d'une matrice polymère à base du mélange PP/TPS. Les palmiers dattiers sont très abondants en Afrique du Nord et offrent

une opportunité attrayante de développer des charges à faible coût pour la conception d'éco matériaux. Le but de ce travail est d'étudier les effets du taux de farine FPD non traitée et traitée par l'anhydride maléique (FDP-AM) sur les propriétés du mélange (PP/TPS) (60/30) compatibilisé par 10% de polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA).

Un second objectif de ce travail consiste à mettre en évidence l'effet de la méthode de dispersion de FDP-AM sur les propriétés du composite. Pour cela, des mélanges-maitres à base de TPS et de taux de fibres équivalents à 10, 20 et 30 % de FDP-AM ont été préparés en présence de glycérol, puis mélangés à l'état fondu avec le PP. Aussi, des améliorations sur les propriétés des composites ont également été recherchées à travers l'incorporation d'une montmorillonite organophile (MMT) modifiée par l'octadécylamine. L'effet de sa dispersion en même temps que FDP-AM ou sélectivement dans les phases TPS et PP a été étudié.

La présente thèse est structurée en six chapitres. Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique sur les fibres végétales et les biopolymères, tout en accordant un intérêt particulier à l'amidon thermoplastique. Les matériaux utilisés ont ensuite été décrits dans le deuxième chapitre, suivis des techniques d'analyse et des conditions des essais de caractérisation. Le chapitre trois est exclusivement consacré à la description de la charge de palmier dattier avant et après le traitement. Le quatrième chapitre est dédié aux résultats relatifs aux propriétés du TPS et du TPS modifié par FDP-AM et à leurs discussions. Le cinquième chapitre porte sur des biocomposites PP/TPS/FDP-AM. Il décrit l'influence du taux de fibres et du traitement sur les propriétés des biocomposites. Le dernier chapitre est axé sur l'étude de l'effet de l'ordre de dispersion de MMT et de FDP-AM sur les performances des biocomposites. La thèse est terminée par une conclusion générale qui relate les principaux résultats auxquels cette étude a abouti, suivie de quelques perspectives formulées pour une poursuite potentielle du travail pratique réalisé.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] R. Belhassen, J.A Mendez, S. Boufi et al. Preparation and properties of biocomposites based on jute fibers and blend of plasticized starch and poly (b-hydroxybutyrate). *J Appl Polym Sci*, Vol. 114, (2009), 313-321.
- [2] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois et al. Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly (lactic acid) blend and copper modified nanoclay. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 32, (2018), 496-515.
- [3] S.B. Roy, B. Ramaraj, S.C. Shit et al. Polypropylene and potato starch biocomposites: physico-mechanical and thermal properties. *J Appl Polym Sci*, Vol. 120, (2011), 3078-3086.
- [4] A.S. Abreu, M. Oliveira, A.V. Machado. Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends. *Appl Clay Sci*, Vol. 104, (2015), 277-285.
- [5] O. Lopez, L. Castillo, N. Zaritzky et al. Talc nanoparticles influence on thermoplastic corn starch film properties. *Procedia Mater Sci*, Vol. 8, (2015), 338-345.
- [6] A.G. Pedroso, D.S. Rosa. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. *Carbohydr Polym*, Vol. 59, (2005), 1-9.
- [7] C. Cercle, P. Sarazin, B.D. Favis. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. *Carbohydr Polym*, Vol. 92, (2013), 138-148.
- [8] R.L. Evangelista, Z.L. Nikolov, W. Sung et al. Effect of compounding and starch modification on properties of starch-filled low-density polyethylene. *Indus and Ind Eng Chem Res*, Vol. 30, (1991), 1841-1846.
- [9] A.L. Da Roz, A.M. Ferreira, F.M. Yamaji et al. Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. *Carbohydr Polym*, Vol. 90, (2012), 34-40.
- [10] M. Kaseem, K. Hamad, F. Deri. Rheological and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic starch blend. *Polym Bull*, Vol. 68, (2012), 1079-1091.
- [11] D. Battegazzore, S. Bocchini, G. Nicola et al. Isosorbide, a green plasticizer for thermoplastic starch that does not retrograde. *Carbohydr Polym*, Vol. 119, (2015), 78-84.
- [12] M. Esmaili, G. Pircheraghi, R. Bagheri. Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. *Polym Int*, Vol. 66, (2017), 809-819.

- [13] M. Huang, J. Yu, X. Ma. High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. *Carbohydr Polym*, Vol. 63, (2006), 393-399.
- [14] D.S. Rosa, M.A.G. Bardi, L.D.B. Machado et al. Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends. *J Therm Anal Calorim*, Vol. 102, (2010), 181-186.
- [15] I.M. Thakore, S. Desai, B.D. Sarawade et al. Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. *Eur Polym J*, Vol. 37, (2001), 151-160.
- [16] S. Garg, A.K. Jana. Studies on the properties and characteristics of starch-LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. *Eur Polym J*, Vol. 43, (2007), 3976-3987.
- [17] W. Shujun, Y. Jiugao, Y. Jinglin. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polym Degrad Stab*, Vol. 87, (2005), 395-401.
- [18] R. Belhassen, S. Boufi, F. Vilaseca et al. Biocomposites based on Alfa fibers and starchbased biopolymer. *Polym Adv Technol*, Vol. 20, (2009), 1068-1075.
- [19] W.H. Ferreira, R.R. Khalili, Jr.M.J.M. Figueira et al. Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. *Ind Crops Products*, Vol. 52, (2014), 38-45.
- [20] M. Sood, G. Dwivedi. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: a review. *Egypt J Petrol*, Vol. 27, (2018), 775-783.
- [21] M. Ahmadi, T. Behzad, R. Bagheri et al. Effect of cellulose nanofibers and acetylated cellulose nanofibers on the properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Polym Int*, Vol. 67, (2018), 993-1002.
- [22] K. Bocz, B. Szolnoki, A. Marosi et al. Flax fibre reinforced PLA/TPS biocomposites flame retarded with multifunctional additive system. *Polym Degrad Stab*, Vol. 106, (2014), 63-73.

Partie théorique

Chapitre I

I. Fibres végétales

Chapitre I**Etude bibliographique****I. Fibres végétales****I.1. Introduction**

Les fibres naturelles ont récemment attiré l'attention des scientifiques et ingénieurs en raison des avantages qu'elles fournissent par rapport aux fibres de renforcement classiques comme les fibres de verre. Le développement des composites comportant des fibres naturelles est donc un sujet d'intérêt depuis les dix dernières années. Ces fibres naturelles sont des fibres à faible coût et à faible densité et elles possèdent des propriétés spécifiques ; par exemple elles sont biodégradables et non abrasives [1,2]. Parmi les fibres naturelles, le palmier dattier est un arbre qui s'adapte aux régions les plus arides du monde et constitue la principale source de vie de la population saharienne [3].

I.2. Classification des fibres végétales

Les fibres végétales proviennent de différentes sources ; elles sont issues de déchets de bois, de déchets de palmiers, de résidus agricoles et de différentes parties des plantes à fibre : de tiges (kénaf, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (sisal, abaca, paille de graminées, etc.), de fruits (noix de coco) et de graines (coton, kapok, etc.) (**Figure I.1**)[4].

Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicelluloses) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus d'industrie du bois, etc.), les plus utilisées pour la fabrication de panneaux, et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels et relativement moins riches en lignine tels que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute, le lin, etc.

Les fibres végétales peuvent être classées en deux catégories: les fibres longues et les fibres courtes. Elles se caractérisent par leur finesse et leur forme allongée par rapport à leur diamètre ; la plupart mesure entre 10 et 150 mm de long pour un diamètre de 10 à 50 μ m, soit un rapport longueur sur diamètre (L/D) compris entre 10 et 100 [6].

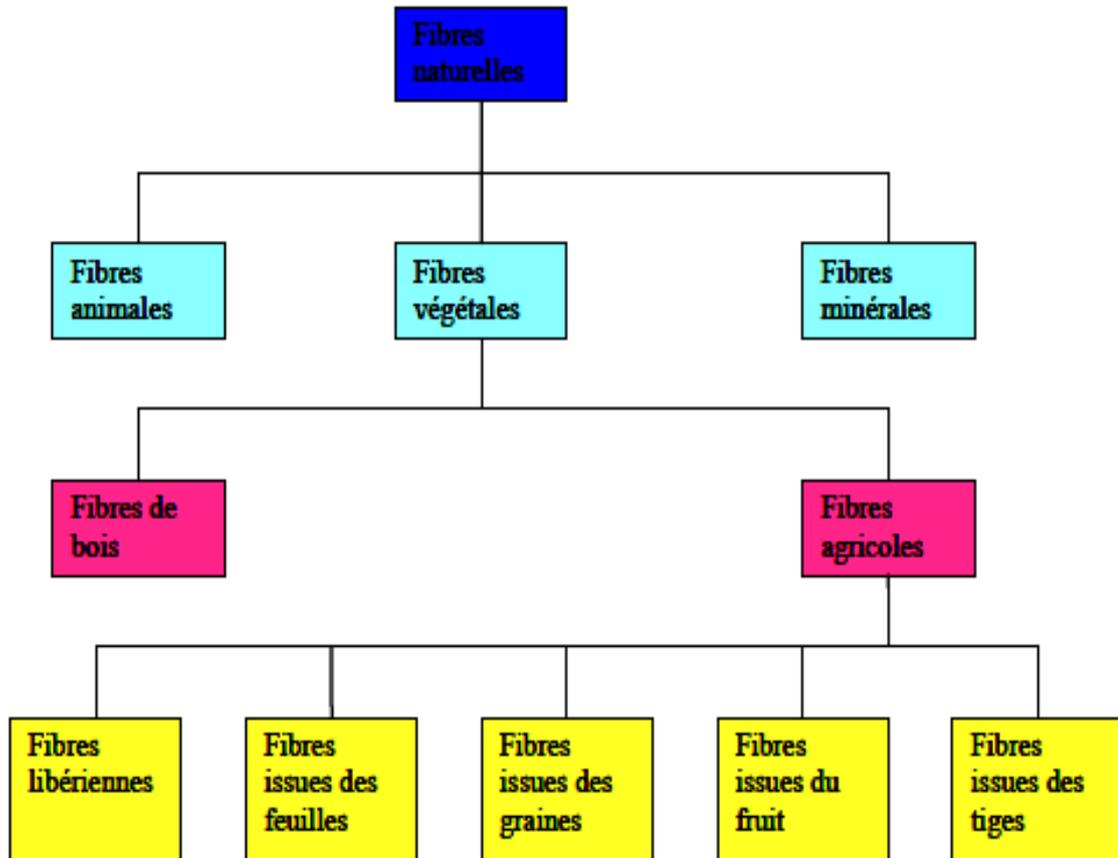


Figure I.1. Classification des fibres naturelles [5]

I.3. Composition chimique des fibres végétales

Les fibres naturelles contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Il existe aussi, en faibles proportions, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composés inorganiques. Les proportions d'holocellulose et de lignine varient selon les fibres naturelles et l'âge de ces fibres. La composition dépend également des conditions de croissance, de l'âge du végétal, des conditions climatiques et bien sûr de la nature des fibres [7].

En prenant l'exemple du bois de palmier dattier, ses teneurs en cellulose, hémicellulose et en lignine varient d'une variété à l'autre et dans la même variété elles dépendent de l'organe, de l'âge et de l'environnement de croissance du palmier dattier. Toutefois, les proportions de chaque constituant rapportées dans la plupart des études concernant le même organe ne sont pas trop différentes. Ainsi, le bois du palmier est très riche en lignine dont le taux moyen est généralement de l'ordre de 27%. Celui de cellulose est de l'ordre de 37% alors

que celui de l'hémicellulose est de 28% [8-9]. La composition chimique moyenne de quelques types de fibres naturelles est donnée dans le (Tableau I.1).

Tableau I.1. Composition des fibres naturelles [10]

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendres (%)
Tiges					
Bambou	46-58	20-22	16-20	8-10	-
Kénafe	37-49	15-21	18-24	-	2-4
Jute	41-48	21-24	18-22	-	0,8
Palmier	32-35,8	26,7-28,1	24,4-28,1	-	-
Ecorce/Libériennes					
Fibres de lin	71	2,2	18,6-20,6	2,3	-
Kénafe	31-57	15-19	21,5-23	-	2-5
Jute	45-71,5	12-26	13,6-21	0,2	2-5
Chanvre	57-77	3,7-13	14-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-91	0,6-0,7	5-16,7	1,9	-
Feuillage					
Abaca	56-63	7-9	15-17	-	3
Sisal	47-78	7-11	10-24	10	0.6-1
Henequen	77,6	13,1	4-8	-	-

I.3.1. Cellulose

La cellulose est le constituant principal de la masse végétale d'un grand nombre des matériaux végétaux [11]. D'un point de vue chimique, la cellulose est un polymère linéaire, se composant seulement d'unités de glucose ($C_6H_{11}O_5$) répétées, reliées entre elles par des liaisons hydrogène (Figure I.2). La cellulose contient des zones cristallines ordonnées et des zones amorphes désordonnées. Elle est fortement hydrophile à cause de la présence de groupements hydroxyles (OH), résistante aux oxydants. Elle confère à la fibre sa rigidité [11].

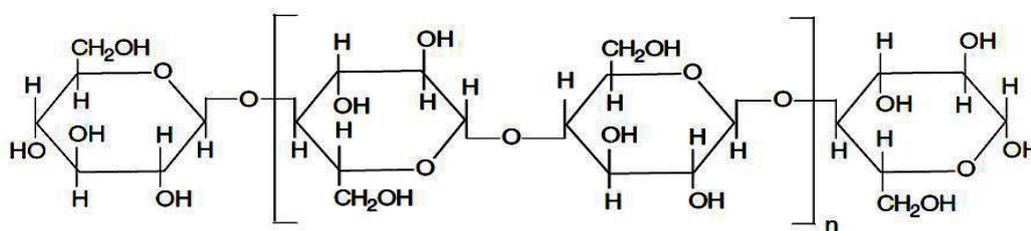


Figure I.2. Structure de la cellulose [11]

I.3.2. Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polymères solubles dans l'eau. Elles sont amorphes et de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles contiennent plusieurs unités de sucre (xylose, arabinose, galactose, glucose, ...) et plusieurs branchements différents (**Figure I.3**). C'est le constituant responsable de l'élasticité des fibres [11].

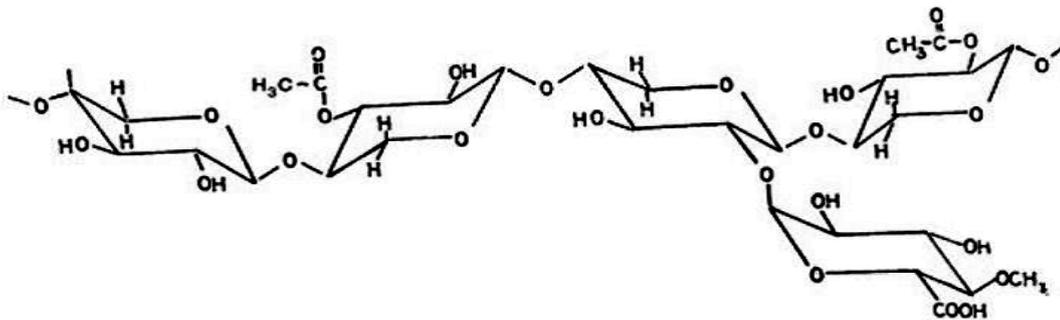


Figure I.3. Molécule de l'hémicellulose [11]

I.3.3. Lignine

La lignine est un polymère hydrocarbure complexe. Elle se compose de trois types d'alcools (**Figure I.4**). C'est l'élément qui donne la rigidité aux plantes [11]. Elle est totalement amorphe, hydrophobe (insoluble dans l'eau ou n'a pas la capacité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau).

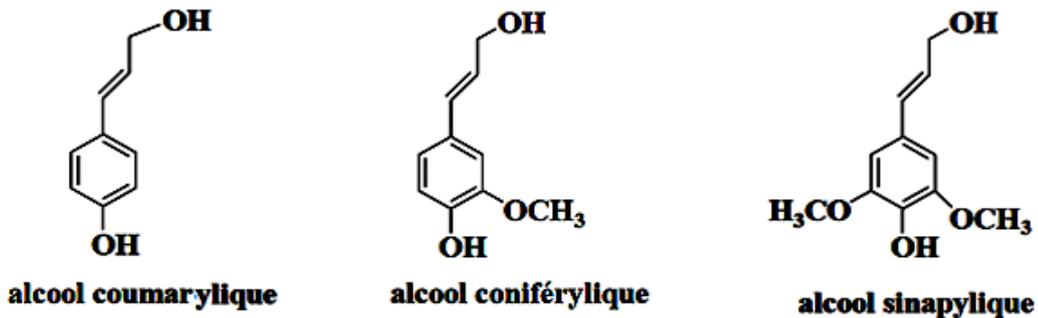


Figure I.4. Représentation des trois unités composant la lignine [12]

I.3.4. Pectine

La pectine est un polymère acide, composé d'une chaîne d'acide uronique (l'acide uronique est obtenu par oxydation du dernier carbone de sucre). Elle fournit la flexibilité à la plante (**Figure I.5**).

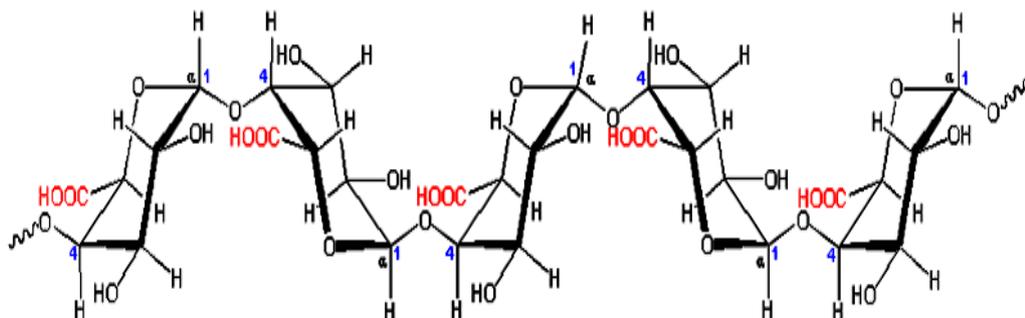


Figure I.5. Structure d'une chaîne d'acide uronique [13]

I.4. Avantages et inconvénients des fibres végétales

L'utilisation des fibres végétales comme renfort remonte à la période des briques renforcées par les pailles. Actuellement les fibres végétales sont entrain de pénétrer le secteur industriel pour fabriquer des composites plus performants et moins coûteux grâce aux avantages présentés par ces fibres naturelles par rapport aux fibres traditionnellement utilisées dans les composites. Parmi ces avantages, on trouve la faible densité, le faible coût, la capacité acoustique, la faible conductivité thermique, les bonnes propriétés mécaniques spécifiques et surtout la disponibilité et le renouvellement. Il existe toutefois quelques inconvénients de renforcer avec les fibres naturelles, en plus de leur capacité d'absorption d'eau et leur faible résistance au feu (200-230°C) [14]. L'inconvénient majeur des fibres végétales est leur faible stabilité dimensionnelle due principalement à leur caractère hydrophile. La biodégradabilité des fibres est un avantage mais également un inconvénient. C'est un avantage du point de vue de la recyclabilité, mais lorsque ces fibres sont introduites dans des matrices, elles peuvent être dégradées à long terme par les micro-organismes présents dans le milieu ou par la basicité de ce dernier [15].

I.5. Modification de la surface des fibres végétales

Les fibres de cellulose sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres [16,17]. Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques : traitements thermiques, corona, plasma, et des méthodes chimiques : imprégnation, greffage et couplage [18].

I.5.1. Traitement alcalin

La majorité des traitements connus (acétylation, benzylation...) sont précédés par un prétraitement dans une solution alcaline ou la réaction donnée en (Figure I.6) peut se produire. Ce traitement améliore les caractéristiques adhésives de la surface des fibres en éliminant les impuretés naturelles et artificielles [19].



Figure I.6. Réaction se déroulant lors du traitement des fibres par une solution de soude [20]

Taha et al. [21] ont traité les fibres de palmier dattier par une solution de soude à 2 et 5% à 23°C pendant 2, 4, 6 et 24h. Cette modification a permis un lavage des impuretés de la surface des fibres et d'une partie de l'hémicellulose ce qui a réduit la capacité des fibres à l'absorption d'eau dans les composites [21].

I.5.2. Traitement des fibres par les silanes

La modification par les silanes est une des techniques les plus étudiées dans la bibliographie que ce soit la modification directe des fibres lignocellulosiques ou de leurs fibres cellulosiques [22-25].

Grâce à leurs réactivités, les silanes peuvent se coupler chimiquement avec les groupements de la matrice polymère. La modification chimique des fibres par les silanes se fait par réaction des alcoxy-silanes avec les groupes hydroxyles de la cellulose en milieu aqueux acide ou basique. Par exemple, Goussé [24] a traité des whiskers de cellulose extraits des fibres de tunicier par une série d'alkyldiméthylchlorosilane en milieu acide. Le schéma de la réaction est décrit dans la (Figure I.7) [24].

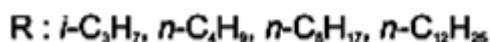
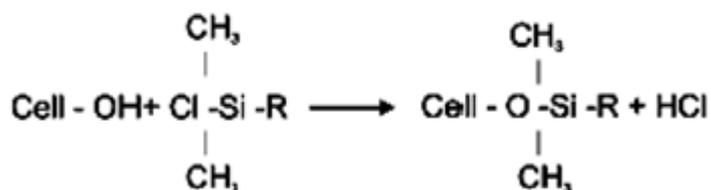


Figure I.7. Modification par les alkyldiméthylchlorosilane [24]

I.5.3. Traitement des fibres par estérification

Le traitement par l'anhydride maléique [26] est aussi connu pour rendre les fibres plus hydrophobes. L'anhydride maléique réagit avec les fibres par une réaction d'estérification. Celui-ci est ajouté pour des pourcentages en poids de fibres allant de 3 à 12%. Lorsque ces fibres sont utilisées avec le polypropylène (PP) [27], l'amélioration des propriétés mécaniques est remarquable, de même l'anhydride maléique peut se greffer sur le copolymère styrène-butylène-éthylène-styrène (SEBS) [28]. Ver bois et Bouonor-Legare ont récemment montré qu'il était possible de réticuler des thermoplastiques de type polyéthylène-co-vinyl acétate (PEVA) grâce à une réaction de transestérification entre les fonctions ester du thermoplastique et le tétraméthoxysilane [29,30].

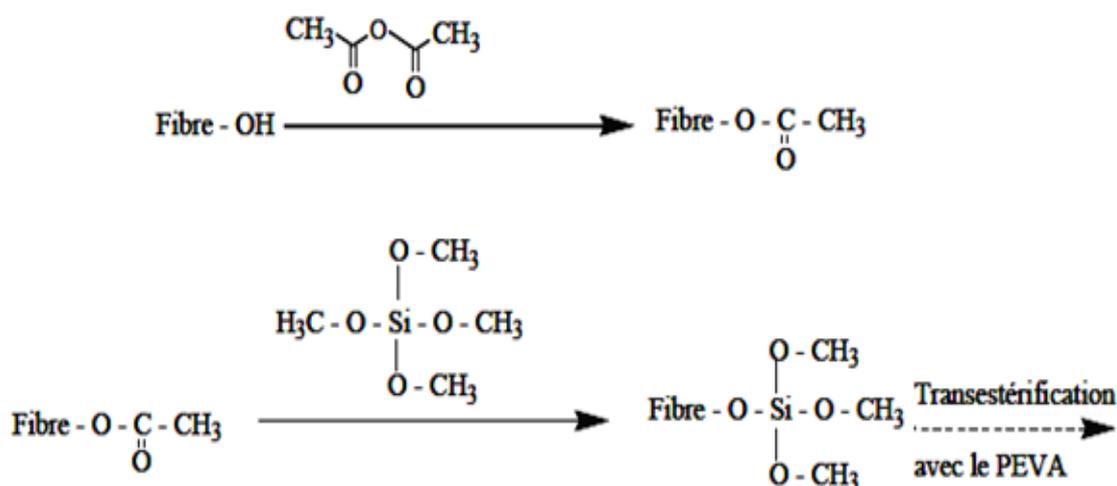


Figure I.8. Acétylation des fibres à partir de l'anhydride acétique puis transestérification à partir du tétraméthoxysilane [31]

Cette réaction a été envisagée pour la préparation des composites bois/PEVA ayant une bonne adhésion à l'interface fibre/matrice ; après acétylation des fibres, un couplage chimique fort entre les fonctions ester du bois et du PEVA est prévu, via une transestérification avec le tétraméthoxysilane (**Figure I.8**) [31].

I.5.4. Traitement des fibres par des polyoléfines maléates

Parmi les agents de couplage organiques, les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique sont les agents de couplage les plus utilisés pour les composites renforcés par les fibres de bois. Les anhydrides acétique, succinique et phtalique ont deux groupements fonctionnels (ex : les groupes carboxylate -COO-), qui peuvent être liés aux fibres de bois par estérification et liaison

hydrogène [7]. L'anhydride maléique est un composé carbonylé insaturé contenant une double liaison carbone-carbone ($-C=C-$) et deux groupements carboxylates ($-COO-$). Cette structure augmente considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, résultant en une réaction ou une forte adhésion à l'interface (**Figure I.9**) [7].

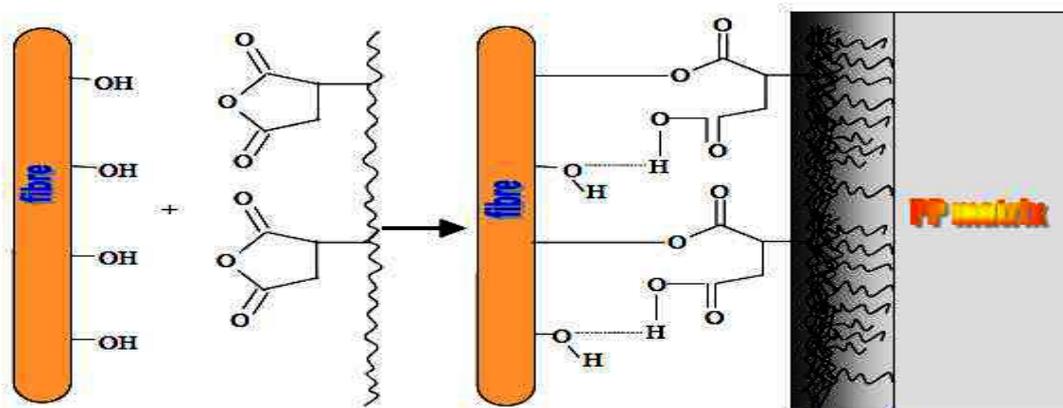


Figure I.9. Modification chimique de la cellulose par l'anhydride maléique pour compatibilisation avec la matrice PP [5]

Beg [7] a étudié des composites polypropylène/fibres de kraft (10 à 60% en poids de fibres) contenant du polypropylène modifié par l'anhydride maléique (PP-MA) comme agent de couplage (1 à 4% en poids). Le résultat optimal est obtenu avec 50% en poids de fibres et 3% en poids de PP-MA. La contrainte augmente avec la teneur en fibres jusqu'à 50% en poids, puis une diminution est observée pour le taux de 60% ce qui pourrait être due à l'augmentation de la viscosité, résultant en une mauvaise dispersion des fibres. Le module d'Young augmente avec la teneur en PP-MA jusqu'à 4% en poids, bien que la différence de module entre 3 et 4% en poids de PP-MA soit minime. Par conséquent, 3% en poids de compatibilisant semble être la concentration optimale. L'augmentation de la contrainte et du module d'élasticité des échantillons contenant du PP-MA est sans doute attribuée à une meilleure adhésion interfaciale.

Chapitre I

II. Fibres de palmier dattier

II. Fibres de palmier dattier

II.1. Généralités sur le palmier dattier

Les palmiers dattiers (*Phoenix dactylifera* L.) sont l'une des plus anciennes plantes cultivées par l'humanité et appartiennent à la famille des Palmae (Arecaceae). Ils jouent un rôle essentiel dans les activités de la vie quotidienne au Moyen-Orient et en Afrique du nord et constituent la principale source de vie de la population saharienne. Actuellement, la production mondiale de fruits du palmier dattier est en augmentation constante, ce qui témoigne de l'importance de ces palmiers [32, 33]. Aussi, ces palmiers dattiers jouissent du soutien gouvernemental, de l'acceptation sociale et d'une vision positive dans la plupart de ces pays. Ceci est expliqué selon plusieurs points de vue dont la production de matières premières pour les industries locales (meubles et accessoires pour la maison) et de denrées alimentaires précieuses pour l'homme ainsi que la contribution effective à l'économie nationale. Ces raisons peuvent suffire à expliquer pourquoi un tel arbre est privilégié dans différents pays du monde. Chaque arbre a la capacité de cultiver et produire des fruits pendant plus de 100 ans. En raison des caractéristiques uniques du palmier dattier, il est généralement appelé arbre de vie [34]. Ceci veut dire qu'il est très bénéfique et qu'il est lié à la survie et au bien-être des êtres vivants, notamment dans des environnements chauds et arides et dans des conditions climatiques difficiles [32].

II.2. Description du palmier dattier

Le palmier dattier est un arbre rustique s'adaptant aux régions les plus arides du monde. C'est une monocotylédone arborescente, de la famille des palmacées ou phoenicacées, de la sous famille des coryphinées, du genre phoenix et de l'espèce phoenixdactylifera L. [35]. La biodiversité du palmier dattier est évidente dans le monde entier, où environ 5000 cultivars de dattier peuvent être trouvés [36]. Selon les descriptions botaniques, on trouve environ 1000 cultivars en Algérie, 400 en Iran, 370 en Irak, 250 en Tunisie, 244 au Maroc et 400 au Soudan [37]. Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est la plus haute des espèces de Phoenix; On le trouve avec des hauteurs supérieures à 30 m et des fruits atteignant 100 mm×40 mm. Les palmiers dattiers ont des caractéristiques qui les adaptent à des conditions variées. Ils peuvent bien pousser dans le sable, mais ils ne sont pas arénacés. Ils peuvent également pousser lorsque l'eau est proche de la surface car ils ont des espaces aériens dans leurs racines. Bien que le palmier dattier puisse bien pousser dans des conditions salines, il s'adapte mieux dans

un sol et une eau de qualité supérieure. Les feuilles du palmier dattier sont adaptées aux conditions chaudes et sèches, mais elles ne sont pas des xérophytes et nécessitent une eau abondante [36, 37].

Le palmier dattier (**Figure I.10**) se caractérise par de nombreuses ramifications produites à la base de son tronc recouvert de feuilles persistantes grisâtres. Il est surmonté d'un bel ensemble de longues feuilles pennées et divisées et de frondes pointues. Habituellement, environ 10 à 20 nouvelles feuilles ou palmes sont produites chaque année. Les feuilles du palmier dattier sont sous-tendues par une gaine cylindrique de masse réticulée en matériau fibreux dur à la base. Ensemble, ils forment une enveloppe protectrice étroite pour le bourgeon terminal [37, 38].

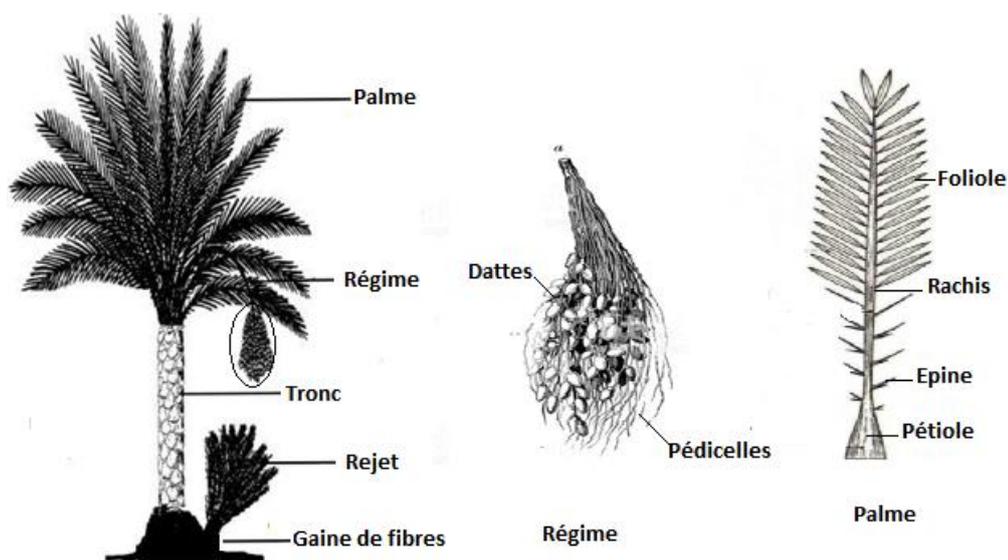


Figure I.10. Schéma d'un palmier dattier *Phoenix dactylifera* L.

II.3. Le palmier dattier comme source de biomasse

Les fibres du palmier dattier sont considérées comme l'un des types de fibres naturelles les plus disponibles au monde. De grandes quantités de déchets de biomasse de palmiers dattiers sont accumulées chaque année sans utilisation appropriée. Ces quantités présentent un intérêt potentiel pour soutenir la durabilité industrielle en produisant des matériaux écologiques bon marché [32, 33].

Une fois les fruits des palmiers dattiers récoltés, de grandes quantités de rachis et de feuilles mortes s'accumulent chaque année dans des terres agricoles de différents pays. On estime que les déchets agricoles annuels des palmiers dattiers représentent plus de 20 kg de

II. Fibres de palmier dattier

feuilles sèches et de fibres pour chaque arbre [39]. Ces quantités de déchets de biomasse importants et précieux présentent un intérêt potentiel dans différents pays car elles peuvent être considérées comme de nouvelles sources de fibres cellulosiques. Il conviendrait donc de trouver des moyens novateurs de valoriser cette ressource renouvelable abondante. L'une de ces idées consiste à utiliser de telles fibres dans des composites à fibres naturelles adaptés à différentes applications industrielles. Cela peut être un moyen de répondre à la demande croissante en énergies renouvelables et biodégradables. Par conséquent, les résidus agricoles des palmiers dattiers, principalement le rachis et les feuilles, peuvent être considérés comme des sources de fibres de renforcement pour les matrices polymères composites. Ainsi, plusieurs études ont montré que les fibres de palmier dattier pouvaient constituer un renfort efficace à la fois pour les thermoplastiques et les matériaux thermodurcissables destinés à différentes applications industrielles [39, 40]. De plus, le palmier dattier produit un autre type de déchets en tant que noyaux représentant environ 10% de la datte. Malheureusement, ces déchets d'agriculture ne sont pas correctement utilisés dans les processus biologiques ou les applications industrielles, dans la plupart des pays, malgré la quantité potentielle de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et d'autres composés qui y sont présents.

II.4. Composition et microstructure des fibres du palmier dattier

Dans les plantes, la cellulose se présente généralement sous la forme d'une tige mince, semblable à des micro-fibres cristallines, alignée le long de la fibre. Bien que la cellulose soit résistante à l'hydrolyse, aux alcalins forts et aux agents oxydants, elle est dégradable dans une certaine mesure lorsqu'elle est exposée à des traitements chimiques [41]. La lignine est un polymère hydrocarboné complexe qui confère généralement de la rigidité à la fibre et aide au transport de l'eau. Elle est hydrophobe, résiste à la plupart des attaques de micro-organismes et à l'hydrolyse acide. Mais, elle est généralement soluble dans les alcalis chauds et facilement oxydée et condensable avec du phénol. La nature de la cellulose et sa cristallinité peuvent déterminer l'efficacité de renforcement par les fibres naturelles [42]. Les filaments de cellulose sont liés dans un faisceau par la lignine et sont attachés à la tige par la pectine. La lignine et la pectine sont des polymères comme la cellulose et doivent être éliminées pour obtenir des renforts effectifs. La composition chimique de la fronde du palmier dattier est indiquée dans le (Tableau I.2) qui représente les pourcentages des constituants à la fois des feuilles et du rachis [43].

Tableau I.2. Pourcentages massiques donnant la composition chimique des feuilles et du rachis du Phoenix dactylifera L [43]

Constituants	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Ash	Extraits
Feuille	40,21	12,8	32,2	10,54	4,25
Rachis	38,26	28,17	22,53	5,96	5,08

La comparaison entre les valeurs moyennes de la cellulose et de la lignine pour la fibre de palmier dattier avec d'autres fibres naturelles, illustrée à la (Figure I.11), permet de démontrer la raison de la compétitivité des fibres de palmiers dattiers en tant que charge potentielle pour matériaux composites. En effet, on peut remarquer que la fibre de palmier dattier a une valeur ajoutée sur le chanvre et le sisal, car elle contient moins de cellulose ce qui réduit sa capacité à absorber l'eau par rapport à ces deux fibres [39]. D'autre part, les fibres de palmier dattier présentent des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du coco, vue sa teneur plus élevée en cellulose.

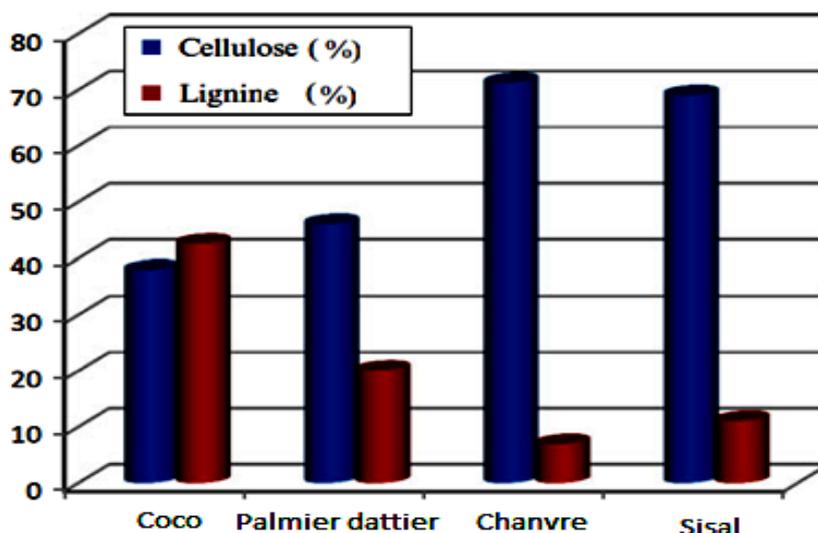


Figure I.11. Comparaison entre les teneurs en cellulose et en lignine dans le palmier dattier et d'autres fibres végétales [39]

II.5. Propriétés physiques des fibres de palmier dattier

Les propriétés physiques des fibres naturelles sont essentielles pour déterminer leur convenance pour différentes applications industrielles ainsi que pour les composites à fibres naturelles. La longueur, le diamètre et la densité des fibres, ainsi que leur facteur de forme, conductivité thermique, coût et disponibilité sont considérés comme des critères et propriétés

clés pouvant déterminer l'utilisation potentielle de tout type de fibre naturelle dans différentes utilisations. La fibre de palmier dattier peut être considérée comme l'un des types de fibres naturelles les plus disponibles par rapport aux autres types de fibres déjà utilisées dans les composites polymères. On peut estimer que la production mondiale annuelle de la fibre de palmier dattier est d'environ 42 fois supérieure à celle du coco et de 20 à 10 fois supérieure à celle du chanvre et du sisal. D'autre part, la densité de fibres est l'une des propriétés physiques les plus importantes contribuant à la mise en œuvre de fibres naturelles dans différentes applications. Autrement dit, cela peut conduire à des composites moins lourds, adaptés aux applications comme les industries automobile et spatiale [32, 33].

La (Figure I.12) montre une comparaison entre les fibres du palmier dattier et d'autres types naturels. On remarque que les fibres de palmier dattier ont une densité inférieure à celle des autres fibres, ce qui leur confère une valeur ajoutée dans le domaine des composites. La (Figure I.13(a)) permet d'observer la surface rugueuse essentiellement constituée de lignine, surface typique pour la plupart des fibres naturelles. D'après Agoudjil et al. [40], chaque fibre est constituée d'un assemblage de fibrilles. La partie centrale de chaque fibrille, appelée lumen, est creuse ce qui est à l'origine de la faible densité de ces structures (Figures I.13(b) I.13(c)).

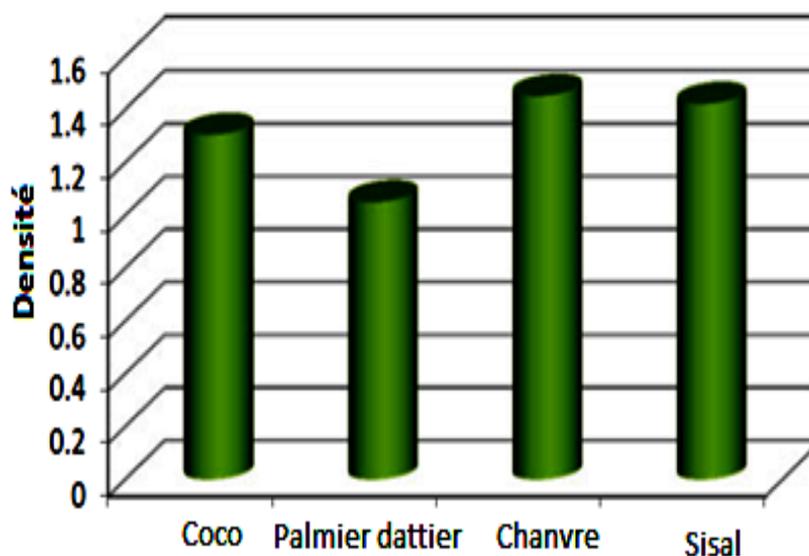


Figure I.12. Comparaison entre les valeurs de densité des fibres de palmier dattier et celles d'autres fibres naturelles [32, 33]

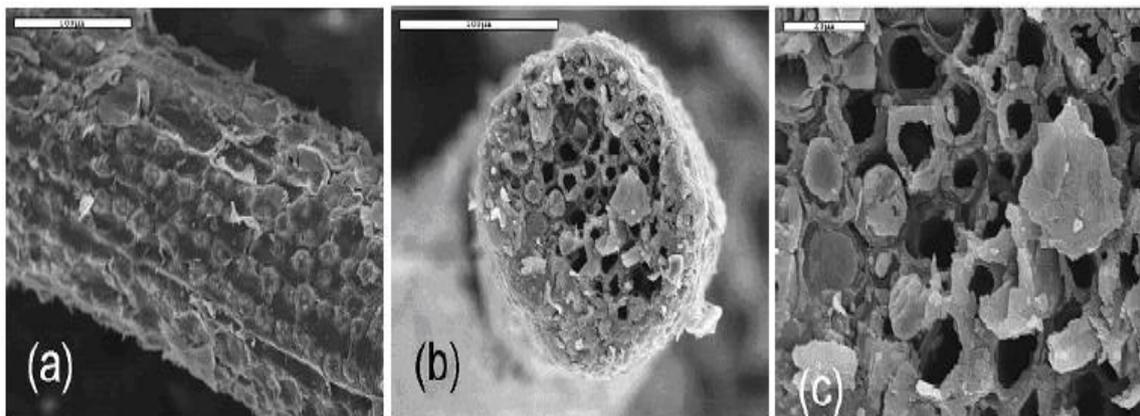


Figure I.13. Micrographie d'une fibre de pétiole de la variété Deglet Nour [40]

Le (Tableau I.3) présente les densités et les taux d'absorption d'eau de quatre types de bois de palmier dattier. Les résultats indiquent que les fibres des pétioles et du fibrillium ont les valeurs de densité les plus faibles. Aussi, les taux moyens d'eau absorbée par ces deux dernières fibres sont de 230% et de 100% ceux des fibres de sisal et de coco. Or, les taux d'eau absorbée par les fibres des grappes (pédicelles) et du rachis sont nettement inférieurs à celui des fibres de coco, ce qui peut induire un effet positif sur l'interface fibre/matrice [44].

Tableau I.3. Valeurs de densité et taux d'absorption d'eau des fibres de palmiers dattier [44]

Type	Densité	Absorption d'eau (%)
Pétiole	$0,995 \pm 0,32$	$146,32 \pm 20,40$
Rachis	$0,857 \pm 0,37$	$36,88 \pm 10,15$
Grappe	$0,838 \pm 0,32$	$63,25 \pm 5,00$
Fibrillium	$0,976 \pm 0,33$	$115,11 \pm 15,7$

II.6. Propriétés mécaniques des fibres de palmier dattier

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles peuvent être fortement affectées et déterminées par plusieurs variables importantes telles que la structure, l'angle microfibrillaire, la composition chimique, les dimensions des cellules et les défauts. L'angle microfibrillaire est l'angle entre l'axe de la fibre et les microfils. Ces angles sont responsables des propriétés mécaniques des fibres. Plus l'angle est petit, plus la résistance et la rigidité de la fibre sont élevées, tandis que des angles plus grands offrent généralement une ductilité plus élevée. En général, les fibres naturelles ayant une résistance mécanique plus élevée possèdent une teneur en cellulose plus élevée, une longueur de cellule plus grande, un degré de polymérisation de la cellulose plus élevé et un angle microfibrillaire inférieur. Les propriétés mécaniques

II. Fibres de palmier dattier

importantes telles que la résistance à la traction et le module d'Young augmentent généralement avec l'augmentation de la teneur en cellulose et de la longueur des cellules. Les propriétés mécaniques de la fibre de palmier dattier et d'autres types de fibres naturelles sont comparées dans le (Tableau I.4) [32, 33].

Tableau I.4. Comparaison des propriétés mécaniques des fibres palmier dattier avec celles d'autres fibres naturelles [32]

Propriétés	Diamètre (µm)	Resistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)
Jute	25-200	393-773	13-26.5	1.16-1.5
Lin	10-40	600-2,000	12-85	1-4
Sisal	50-200	468-640	9.4-22.0	3-7
Coco	100-450	131-175	4-6	15-40
Palmier dattier	100-1,000	58-203	2-7.5	5-10

La (Figure I.14) compare le module d'Young moyen des fibres de pétioles, du rachis, de la grappe et du fibrillium du palmier dattier et ceux d'autres fibres naturelles. On remarque que les valeurs des fibres du rachis et des pétioles sont proches de celles des fibres de coco, mais sont considérablement inférieures à celles des autres végétaux. Ceci peut être expliqué par les différences entre les structures chimiques et physiques des fibres [44].

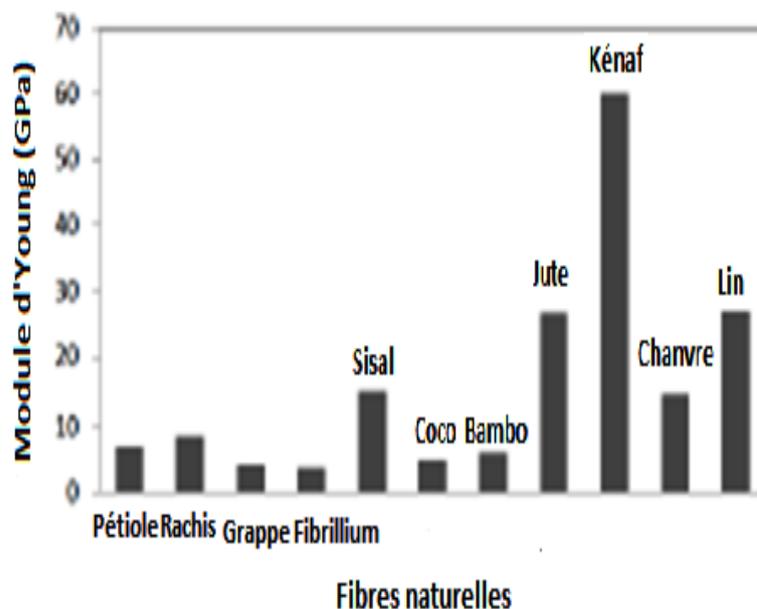


Figure I.14. Comparaison du module d'Young moyen des fibres de palmier dattier avec ceux d'autres fibres naturelles [44]

II.7. Renforcement des polymères par les fibres de palmier dattier

Gheith et al. [45] ont montré que l'incorporation de fibres de palmier dattier (FPD) à différents taux de charge (40%, 50% et 60% en poids) permet d'améliorer les propriétés en flexion et d'augmenter les performances thermiques des composites à matrice époxyde. En effet, ils ont trouvé que l'ajout de FPD augmente le module de flexion de la résine époxy, surtout pour le taux de FPD de 50% en raison des meilleures dispersion et mouillage des fibres permettant un transfert de contraintes effectif à l'interface entre les fibres et la matrice. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a également révélé qu'à 50% de FPD, la stabilité thermique de la matrice est nettement augmentée à cause de la meilleure adhésion faisant que le polymère puisse agir comme barrière visant à empêcher la dégradation des fibres. En outre, l'incorporation de FPD entraîne également une réduction considérable de la mobilité, ce qui réduit le facteur de perte de tous les composites FPD/époxy par rapport à celui de la résine époxy pure.

De leur part, Augustia et al. [46] ont élaboré des biocomposites à partir du polyéthylène haute densité (PEHD) et de fibres de palmier dattier à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. L'effet de cinq différents taux de charges de FPD (c'est-à-dire 0, 5, 10, 20 et 30% en poids) sur les propriétés en traction et en flexion ainsi que sur l'absorption d'eau ont été étudiés. Les résultats ont montré que les valeurs de la résistance à la traction de tous les échantillons composites étaient toutes supérieures à celle du PEHD et que l'amélioration maximale était obtenue pour un taux de FPD de 5% pour lequel une augmentation de 138% a été atteinte. Par ailleurs, les résultats de l'essai de flexion ont montré que la résistance à la flexion des composites augmentait légèrement par rapport à celle du PEHD pur jusqu'à 5% en poids de FPD. Par la suite, la résistance à la flexion était identique ou diminuait avec l'augmentation de la concentration de DPF. En outre, les résultats de l'essai d'absorption d'eau ont montré que le taux d'absorption d'eau et l'absorption d'eau à l'équilibre augmentaient avec le taux de charge.

Alshammari et al. [47] ont étudié les propriétés de composites à résine époxy renforcés par 50% en poids de fibres de palmier dattier extraites de différentes parties du palmier. Les essais mécaniques ont permis de noter que l'ajout de fibres de pédicelles améliore la résistance à la traction, la résistance aux chocs, la résistance à la flexion et diminue la densité. Les valeurs d'absorption d'eau et de gonflement observées dans cette étude étaient plus élevées pour le composite à pédicelles révélant ainsi une teneur plus élevée en cellulose par rapport

aux autres matériaux composites. Globalement, l'analyse des résultats a permis de conclure que le renforcement de la matrice époxy avec les fibres de pédicelles améliore efficacement les propriétés des matériaux composites développés. Ainsi, les tiges des grappes des fruits du palmier dattier pourraient être considérées comme un matériau de renforcement vert, durable et prometteur, et peuvent être utilisées pour diverses applications commerciales nécessitant une résistance mécanique élevée.

Almi et al. [44] ont présenté les résultats d'une étude expérimentale sur les propriétés physiques et mécaniques des résidus de palmiers dattiers Algériens afin d'optimiser leurs performances en cas de renforcement d'une matrice polymère. Les résultats ont montré que tous les échantillons sont caractérisés par une surface poreuse et irrégulière due à la présence de lignine. Les propriétés mécaniques des FPD sont comparables à celles rapportées pour le coco mais sont inférieures à celles de plusieurs autres fibres naturelles. Toutefois, en ce qui concerne les propriétés mécaniques spécifiques, les fibres du palmier dattier présentent des valeurs plus élevées que celles des autres fibres végétales associées à une plus faible densité apparente pour les fibres des pétioles, plus particulièrement.

Par ailleurs, Oushabi et al [48] se sont intéressés à l'étude de l'effet des traitements chimiques sur les propriétés des FPD. Dans le but d'améliorer les propriétés interfaciales entre les FPD et les matrices polymères, les fibres ont d'abord été traitées avec une solution aqueuse à 5% de soude pendant 1h, puis modifiées avec deux types d'agents de couplage qui sont le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane et 3-aminopropyl triméthoxysilane avec différentes concentrations (0,1, 0,5, 1 et 2%). Les observations morphologiques ont confirmé la formation de couches de silane sur la surface alcalinisée des FPD. Aussi, les résultats de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré que la salinisation était réalisée avec succès en formant des liaisons covalentes Si- O-C- entre les FPD et les agents de couplage silane. Le comportement à l'arrachement des fibres traitées a également été étudié à l'aide de deux matrices le polyuréthane (PU) et la résine époxy. Les résultats obtenus ont montré que les traitements ont réussi à améliorer l'adhésion interfaciale dans les systèmes FPD -PU et FPD -Epoxy.

Asadzadeh et al. [49] ont comparé les effets de FPD et des fibres de jute (JF) sur les propriétés de flexion des élastomères thermoplastiques polypropylène (PP)/éthylène-propylène – diène – monomère (EPDM). Pour cela, FPD et JF ont été ajoutées avec cinq taux de fibres différents notamment 0, 5, 10, 20 et 30% en poids. Le polypropylène greffé par

II. Fibres de palmier dattier

l'anhydride maléique (PP-AM) a été utilisé comme agent de couplage pour augmenter l'adhésion interfaciale entre le polymère et les fibres. Les résultats de cette étude ont montré qu'en ajoutant des fibres à la matrice, les propriétés de flexion sont améliorées dans les deux types de renforts, mais l'allongement à la rupture est négativement affecté.

Alshabanat [50] a préparé des biocomposites en ajoutant 5% en poids de déchets de palmier dattier traités en tant que charge à deux matrices qui sont le polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) et le polystyrène (PS). Un traitement de FPD a été appliqué à l'aide d'une solution de gomme arabique dans le but de renforcer l'adhésion des fibres aux matrices. La comparaison des propriétés des composites avec celles des polymères vierges n'a révélé aucun changement de la température de ramollissement Vicat (VST), mais a mis en évidence des effets notoires sur les propriétés mécaniques dont le module d'Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

De leur côté, Sadik et al. [51] ont utilisé les frondes des palmiers dattiers comme renfort pour une résine polyester insaturé. Les feuilles de palmier dattier ont été collectées dans cinq régions différentes du Sultanat d'Oman puis ajoutées à la matrice avec des concentrations de 30 et 50%. Les composites stratifiés ont été préparés à l'aide de la méthode de superposition manuelle et testés pour différentes propriétés mécaniques. Il a été constaté que les résistances à la traction, à la flexion et aux chocs étaient améliorées essentiellement pour le taux de 30% de FPD.

Neher et al. [52] ont renforcé une matrice à base de copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS) par des fibres de palmier collectées à partir de dix arbres appartenant à des groupes d'âge différents, de la région de Comilla au Bangladesh. Trois séries d'échantillons ont été préparées pour trois pourcentages différents en poids (5%, 10% et 20%) de fibres. Les propriétés mécaniques (résistance à la traction, contrainte de flexion, microdureté, résistance au rebond) et physiques (densité apparente et absorption de l'eau) ont été mesurées. Les résultats de ce travail ont mis en évidence que la résistance à la traction et la contrainte de flexion ont diminué avec l'augmentation de la teneur en fibres dans les composites PF-ABS, à l'exception du taux de fibres de 10%.

Pradeep et Dhas [53] ont rapporté que les fibres de palmier dattier peuvent effectivement concurrencer les fibres synthétiques dotées d'excellentes propriétés. La densité des fibres de palme est nettement inférieure à celle des fibres de verre et des fibres de carbone et offre une résistance spécifique 20% supérieure. La résistance à la traction et le module

II. Fibres de palmier dattier

d'Young sont aussi significativement plus élevés que ceux de plusieurs autres fibres naturelles. Ceci est expliqué par le fait que la haute teneur en cellulose et la plus faible concentration en lignine assurent une meilleure résistance mécanique. Ainsi, les résultats de cette caractérisation confirment fermement la possibilité d'utiliser cette fibre pour la fabrication de composites polymères renforcés de fibres durables. D'autre part, Elbadry [54] a focalisé son étude sur l'effet des différentes méthodes de traitement de surface sur les propriétés de la fibre de palmier dattier par rapport aux fibres FPD brutes telles que la morphologie de la surface, la densité, la stabilité thermique et les propriétés en traction. Le premier traitement de surface est appelé nettoyage manuel. Ce nettoyage peut être effectué en nettoyant les fibres avec un chiffon à sable doux; le second est identique au premier et est suivi du traitement thermique des FPD dans le four à 100°C pendant 1,5 h. Enfin, le troisième est le traitement chimique par NaOH à 1% et à 100°C pendant 1h. Les résultats ont montré que les performances des FPD ont été améliorées par les différents traitements mais plus particulièrement par le traitement chimique qui a eu un effet prononcé sur les caractéristiques des FPD. En effet, le traitement à la soude nettoie la surface des fibres, ce qui provoque une fibrillation et par conséquent, la résistance à la traction des fibres augmente.

L'étude de Aldousiri [55] a été axée sur les propriétés des composites à matrice PEHD. Une résistance plus élevée des composites a été observée et est de l'ordre de 50 MPa pour les taux de charges les plus élevées des fibres naturelles et synthétiques. Les fibres de palmier dattier ont montré une bonne adhésion interfaciale au PEHD malgré qu'elles ne soient pas traitées en surface. Aussi, l'orientation des fibres a produit une influence très significative sur la résistance à la compression des composites. Dans le cas de l'orientation verticale, les composites ont montré un arrachement des fibres et un délaminage ce qui a entraîné une faible résistance des composites selon cette orientation. D'autre part, lorsque les fibres étaient orientées horizontalement par rapport à la charge appliquée, une résistance accrue à la déformation a été obtenue. Or, la teneur et l'orientation des fibres naturelles et synthétiques n'ont pas eu un effet remarquable sur la dureté Shore D.

Chapitre I

III. Biopolymères

III. Biopolymères

III.1. Polymères biodégradables

La classe de biopolymères rassemble les polymères biosourcés, biodégradables et biocompatibles. Ainsi, ces matériaux peuvent être répartis selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

La notion de biodégradation est définie comme étant un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, tels que les bactéries ou les champignons avec un certain délai et entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau. Les principaux produits de dégradation sont l'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et éventuellement une nouvelle biomasse non toxique [56]. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux [57].

III.2. Classes des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes [58].

III.2.1. Biopolymères issus d'agro-ressources

Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro-composés tels que les polysaccharides (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques [59].

III.2.2. Biopolymères issus de micro-organismes

Les polymères d'origine microbienne utilisés pour la réalisation d'emballages biodégradables et/ou recyclables sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et excrétés ou stockés par les micro-organismes.

Actuellement, certains organismes sont modifiés par génie génétique (OGM) de manière à faire synthétiser par la plante, un polymère. On obtient le polymère par fractionnement de celle-ci.

Parmi les polyesters d'origine naturelle, des polyhydroxyalcanoates (PHA) ont trouvé des applications dans le domaine de l'emballage. Les PHA constituent, pour les microorganismes, des formes de stockage d'énergie élaborées au cours du processus de fermentation. Le choix des milieux de fermentation et des souches microbiennes détermine la composition des polymères synthétisés ainsi que leur rendement de production. Cette famille comprend principalement un homopolymère, le poly (hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable [59].

III.2.3. Biopolymères issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine fossile (pétrochimique) et biodégradables les plus connus et les plus utilisés sont sans conteste les polyesters aliphatiques tels que la polycaprolactone (PCL), les copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et les copolyesters aromatiques tels que le poly (butylène adipate-téréphtalate) (PBAT) [60].

III.2.4. Biopolymères issus de biotechnologies

Les poly (acide lactique) (PLA) sont des polymères issus de ressources renouvelables, provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon ou synthèse chimique. La fermentation est très utilisée grâce à l'abondance de l'amidon. La cinétique de réaction de polymérisation est favorisée par la formation d'un intermédiaire lactide en présence de l'oxyde de zinc et à une température élevée (135 °C, 6 h), suivie de l'ouverture du cycle et de la polymérisation [61]. Le PLA est un polyester aliphatique ayant trois configurations stéréochimiques: le L-lactique, le D-lactique, et le méso-lactique. Le PLA constitué de l'acide L-lactique pur, est appelé aussi poly (L-lactique) ou PLLA [62]. Selon Amass et coll [63], le PLA correspond à un composé hautement cristallin alors que le mélange des isomères D et L conduit à un polymère amorphe, les unités D et L étant distribuées au hasard tout au long de la chaîne du polymère.

III.3. Production de polymères biodégradables et leurs applications

Le marché mondial des biopolymères est en croissance, même si la production de ces matériaux ne représente que 0,10 % du total du plastique produit dans le monde. Selon l'association européenne des fabricants des bioplastiques, la production mondiale de bioplastiques a augmenté de plus de 350% en passant d'environ 1,7 millions de tonnes (Mt) en 2014 jusqu'à atteindre approximativement 7,8 millions de tonnes en 2019 [64].

Les polymères biodégradables sont utilisés dans plusieurs secteurs comme le biomédical, l'emballage et l'agriculture. Suivant l'application, les polymères biodégradables peuvent être classés dans différentes catégories:

III.3.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [65]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que PLA et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-coglycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les PHA, la cellulose et les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [66, 67, 68].

III.3.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [69]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in-situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pour raitentraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [70].

III.3.3. En emballage

De grands volumes de déchets sont générés par l'extensive utilisation des plastiques dans les applications à usage unique. En conséquence, d'immenses progrès et efforts à travers le monde sont fournis en essayant de remplacer les plastiques non biodégradables par des polymères biodégradables dans l'emballage alimentaire. La (Figure I.15) illustre les étapes de production des sacs biodégradables à base d'amidon, qui peuvent être une éventuelle solution à l'accumulation des plastiques non biodégradables utilisés dans les applications éphémères comme l'emballage alimentaire en particulier [71].

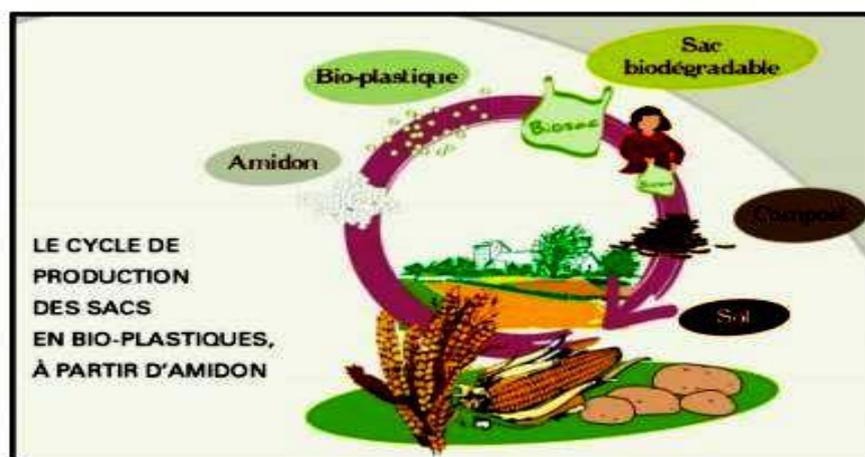


Figure I.15. Cycle de production d'un sac biodégradable à base de l'amidon [71]

III.4. Amidon

III.4.1. Présentation de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale [72]. Il est, après la cellulose, la principale substance glucidique présente dans la nature [73]. Il est défini comme étant un polyoside de réserve présent dans les grains d'amidon, appelés aussi amyloplastes [74]. L'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions, comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matière sucrante, liante et support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé [75]. Il est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires, notamment, les industries papetière, pharmaceutique, cosmétique et textile [72].

Ces dernières années, l'amidon est devenu également une matière première intéressante pour la production de bioplastique biodégradable ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence [76].

III.4.2. Structure de l'amidon

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisés et insolubles dans l'eau froide [75]. Il consiste en deux glucanes structurellement différents: l'amylose, polymère linéaire et l'amylopectine, polymère fortement branché et qui est le constituant principal de la plupart des amidons. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (**Tableau I.5**) [77]. L'amylose peut constituer de 5 à 30% alors que l'amylopectine représente de 70 à 95% de l'amidon [75]. L'amidon renferme aussi des constituants non glucidiques en faibles quantités (0,1 à 2%) selon l'origine botanique. Ces composants mineurs sont principalement des lipides, des protéines et des minéraux localisés aussi bien à la surface des grains d'amidon qu'à l'intérieur [78].

Tableau I.5. Teneur en amylose et amylopectine des amidons de diverses Sources botaniques [79]

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

III.4.2.1. Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué d'unités D-glucosyl liées par des liaisons de type α -(1,4). Une faible quantité de liaison de type α -(1,6) est présente et lui confère un caractère ramifié d'autant plus marqué que la masse moléculaire est élevée [80]. La Structure chimique de l'amylose est représentée sur la (**Figure I.16**).

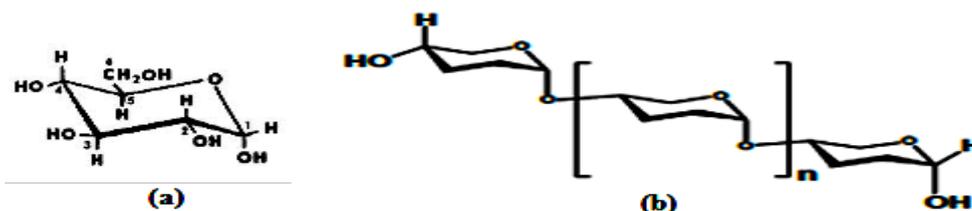


Figure I.16. Structures chimiques du: (a) D-glucopyranose et de (b) l'amylose [81]

III.4.2.2. Amylopectine

L'amylopectine est, tout comme l'amylose, un homopolymère constitué de glucose majoritairement lié en α (1-4) mais comptant 5 à 6 % de liaisons α (1-6), ce qui lui confère une structure primaire ramifiée [77]. L'amylopectine est caractérisée par des masses molaires très élevées de (107 à 108 kDa). Les différents types d'amidons conventionnels utilisés en industrie, contiennent généralement de 70 à 80% d'amylopectine [82]. La structure chimique de l'amylopectine est représentée sur la (Figure I.17).

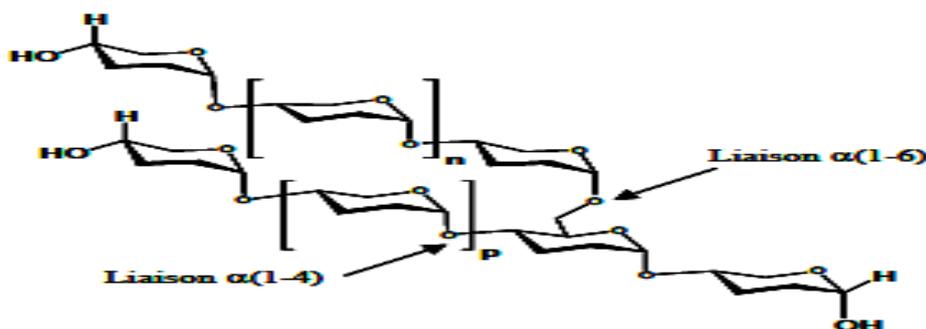


Figure I.17. Structure chimique de l'amylopectine [81].

III.4.3. Structure des granules d'amidon

L'amidon est stocké sous forme de granules dans les amyloplastes. Ces granules semi cristallins présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de la teneur en amylose (Tableau I.6) [83].

Tableau I.6. Caractéristiques de l'amidon provenant de différentes origines botaniques [84]

Origine botanique	Teneur en amidon (%)	Forme	Diamètre (μm)
Blé	59-75	lenticulaire	2-38
Maïs normal	71-74	polyédrique	5-25
Riz	74-88	polyédrique	3-8
Pomme de terre	65-85	ellipsoïdale	15-100
Pois lisse	43-48	réniforme	17-31
Pois ridé	32-37	rosette	30-40

La variation des structures et des propriétés de l'amidon est associée à la différence d'espèces, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes. Les morphologies de granules d'amidon provenant de pomme de terre, de maïs, de riz et de blé sont illustrées dans la (Figure I.18) qui montre des variations significatives de taille et de forme.

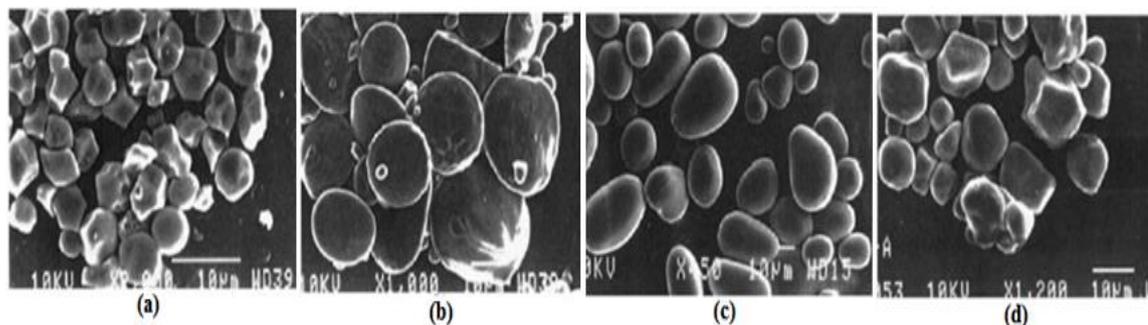


Figure I.18. Micrographies électronique de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs [85]

Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes, comme l'illustre la (Figure I.19) [86].

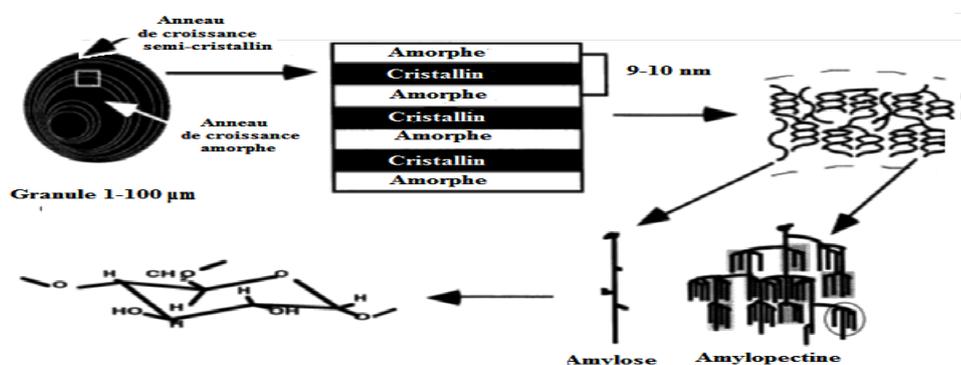


Figure I.19. Structure du granule d'amidon [87]

Quelle que soit l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie de 20 à 45% [88]. Les zones où les molécules d'amylopectine sont assemblées constituent les lamelles cristallines [89]. Celles-ci sont séparées par les portions de molécules où l'amylopectine est peu ramifiée (entre les grappes). Les différentes formes cristallines A, B, C et V de l'amidon sont basées sur l'empilement des doubles hélices au sein de la maille cristalline [90]. De nombreuses interactions de type Van der Waals et des liaisons hydrogène permettent de stabiliser l'ensemble de la structure. Des travaux Buléon et al. [91] ont montré qu'à l'intérieur des granules hydratés, l'eau participe à la structure cristalline. En lumière polarisée, les granules d'amidon natif sont biréfringents et présentent des croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile. Les cristallites sont séparés par des zones amorphes. Les zones où l'amylose est plus abondante constituent les lamelles amorphes. Malgré sa grande importance pour les propriétés qu'elle confère au granule, la phase amorphe reste encore un domaine mal connu.

III.4.4. Transformations de l'amidon

L'amidon natif ne trouve que peu d'utilisation dans l'industrie sans traitements hydrothermique ou thermomécanique permettant de détruire sa structure granulaire. A température ambiante, l'amidon est complètement insoluble dans l'eau. En présence d'un excès d'eau, avec un chauffage optimal, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et se solubilise, c'est la gélatinisation en raison de la grande viscosité de la solution. Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermomécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau. C'est la cuisson-extrusion [92].

III.4.4.1. Sorption

Avec l'augmentation de la température, la création d'interactions amidon-eau devient thermodynamiquement favorable. Il y'a donc fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'absorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit un pont par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire [93].

III.4.4.2. Gélatinisation

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation). Lorsque le chauffage se prolonge, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. Les petites molécules d'amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90°C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale, y compris celle des amyloses participant à la cristallisation de l'amylopectine. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées [94]. Ceci est bien illustré par la (**Figure I.20**) qui met en évidence la de structuration des granules d'amidon après gonflement et éclatement des granules.

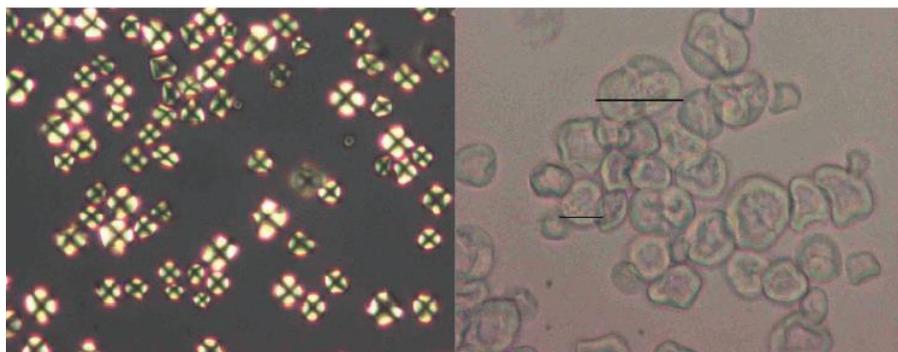


Figure I.20. Vue microscopique sous lumière polarisée de granules de l'amidon de maïs : (a) l'état natif et (b) gélatinisé à 70°C en présence d'un excès d'eau [95].

III.4.4.3. Rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent. Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinaient sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche. Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de $\sim 120^\circ\text{C}$ tandis qu'elle n'est que de 45°C pour une zone riche en amylopectine. Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état caoutchoutique. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. La T_g est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, la T_g est de 227°C tandis qu'en présence de 30 % d'eau, elle est de 64°C seulement [96]. Les différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température sont résumés dans la (Figure I.21).

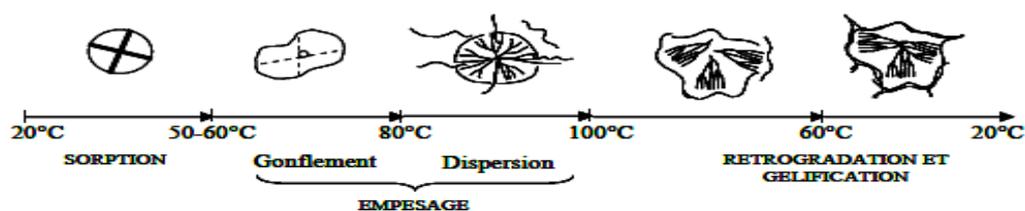


Figure I.21. Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température [97]

Chapitre I

IV. Amidon thermoplastique

IV. Amidon thermoplastique

IV.1. Intérêt de la plastification de l'amidon

L'amidon n'est pas un matériau thermoplastique à l'état naturel et doit donc être plastifié. Le processus de transformation de l'amidon natif en amidon thermoplastique (TPS) consiste en la déstructuration des granules d'amidon semi-cristallins en des matériaux homogènes par destruction des liaisons hydrogène entre les macromolécules sous l'effet du cisaillement et de la température [98,99]. Cependant, à l'état natif, la température de dégradation de l'amidon (200-220°C) est inférieure à sa température de fusion (220-240°C) à cause de la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Il est donc nécessaire d'incorporer des plastifiants.

Un plastifiant est une substance de faible poids moléculaire employée pour augmenter la flexibilité et faciliter la transformabilité d'un polymère en diminuant les ponts hydrogènes liants ces chaînes. Ceci résulte en l'augmentation de la fraction de volume libre (V_f) et de la mobilité des segments de chaînes. Au niveau moléculaire et sous l'action de la température et du cisaillement, le plastifiant diminue la viscosité locale et augmente la mobilité des segments des chaînes du polymère, ce qui permet de promouvoir les interactions plastifiant/amidon, en remplacement des liaisons hydrogènes entre les molécules d'amidon. L'amidon est ainsi plastifié et sa flexibilité augmentée [98,100].

IV.2. Plastifiants de l'amidon

Etant donné son caractère hydrophile, l'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon (**Figure I.22**). Cependant l'eau est un plastifiant volatil susceptible de s'évaporer pendant la mise en œuvre ou pendant le stockage ultérieur des matériaux obtenus. La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation des interactions intermoléculaires. Cette reformation se traduit notamment par une réorganisation de chaînes (phénomène de rétrogradation ou de densification) [101].

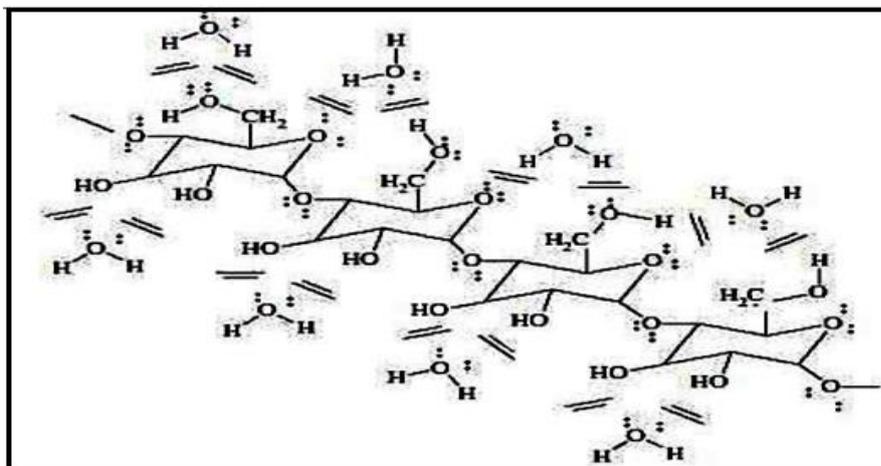


Figure I.22. Liaisons hydrogènes entre l'eau et l'amidon [101]

D'autres molécules moins volatiles sont donc utilisées. Il s'agit le plus souvent de composés comportant des groupements hydroxyles (polyols) favorisant la compatibilité avec l'amidon et diminuant l'intensité des interactions hydrogène entre les chaînes. Parmi ceux-ci, le plus utilisé est le glycérol (Figure I.23). On peut également citer d'autres polyols tels que le sorbitol, le xylitol, le fructose et le glucose [101].

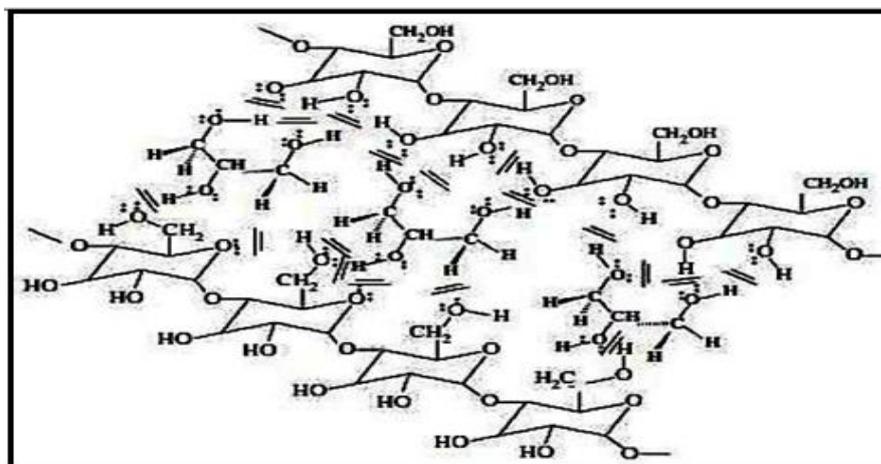


Figure I.23. Liaisons hydrogènes entre le glycérol et l'amidon [101]

Rodriguez-Gonzalez et al. [102] ont étudié les propriétés thermiques et rhéologiques du TPS préparé sans eau et avec 29-40% de glycérol dans une extrudeuse à double vis. Les résultats des analyses thermiques ont montré la décroissance de la T_g de l'amidon et une excellente stabilité thermique à 150°C, mais ils ont constaté que le TPS devient instable à partir de 180°C. Cependant, il a été montré qu'une stabilité thermique acceptable est obtenue pour de courtes périodes à 200°C. Par ailleurs, Battezzore et al. [103] ont utilisé l'isosorbide comme plastifiant non toxique et biodégradable. Ce diol a donné de bons résultats

concernant la rétrogradation par suite aux faibles changements des propriétés après neuf mois de vieillissement. Aussi, la mise en œuvre du TPS plastifié par l'isosorbide a été effectuée à une température inférieure de 20°C à celle du mélange amidon/glycérol, ce qui a permis un gain considérable d'énergie. Le TPS est plus facilement obtenu et peut être transformé en film par moulage par compression.

De leur part, Wang et al. [104] ont réalisé des films de TPS plastifiés par différents taux d'urée en utilisant la méthode de casting. Pour cela, ils ont fixé le taux d'amidon dans les suspensions dans l'eau à 5% et ont varié celui de l'urée (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 50%), relativement à la masse d'amidon sec. Ils ont conclu que lorsque le taux d'urée est inférieur à 10%, l'urée et l'amidon se trouvent liés par des ponts hydrogène en substitution aux interactions amidon/amidon et amidon/eau. Ce fait est à l'origine d'une diminution de la déformabilité du film induite par la réduction de la mobilité des segments de chaînes de l'amidon. Ce phénomène, dit anti-plastification, est responsable de la diminution de la quantité d'eau pouvant être absorbée. Or, quand le taux d'urée est supérieur à 10%, des molécules d'urée restent libres, car tous les sites susceptibles de former des ponts hydrogène sont occupés. L'urée agit comme plastifiant et fixateur de molécules d'eau. En conséquence, on a observé la diminution de la contrainte à la rupture et l'augmentation de la déformation à la rupture pour des taux d'urée supérieurs à 30%.

Ma et al. [105] ont pu mettre en évidence l'efficacité des composés portant des groupements amide comme l'urée, le formamide et l'acétamide dans la plastification de l'amidon et ont comparé leurs efficacités à celle du glycérol. L'étude de l'effet de la proportion d'eau sur les propriétés mécaniques du TPS a montré que l'amidon plastifié par le formamide conserve sa flexibilité sur une large concentration en eau. Aussi, la déformation à la rupture de l'amidon plastifié par l'urée augmente jusqu'à 65% quand le taux d'eau atteint 42%. Les plastifiants ne réagissent pas avec l'amidon mais forment seulement des ponts hydrogène avec ce dernier. La capacité de ces composés à interagir avec l'amidon est ordonnée comme suit : urée>formamide>acétamide>polyols. L'étude du comportement des amidons plastifiés par le glycérol, le formamide, l'acétamide et l'urée après l'exposition à trois différents taux d'humidité, notamment, 0, 50 et 100%, a révélé, après analyse par la diffraction des rayons X, que l'urée et le formamide contribuent effectivement à restreindre la rétrogradation du TPS. Enfin, il a été conclu que les propriétés du TPS dépendent fortement de sa capacité à former et conserver les ponts hydrogène avec les plastifiants. En effet, la

rétrogradation de l'amidon est liée aux ponts hydrogène formés avec les molécules de plastifiants; plus ceux-ci sont forts, plus l'aptitude à la recristallisation du TPS diminue.

Ma et al. [106] ont combiné l'urée et l'éthanolamine pour préparer le TPS dans une extrudeuse mono-vis. L'interaction entre le système urée/éthanolamine a été mise en évidence par analyse infrarouge qui a révélé que les ponts hydrogène entre ce système et l'amidon sont plus forts et plus stables que ceux formés entre ce dernier et le glycérol. Le TPS plastifié par 15% d'urée et 15% d'éthanolamine a montré de meilleures propriétés mécaniques et une plus grande stabilité thermique que celui plastifié par le glycérol. Aussi, dans ce cas, la rétrogradation est efficacement limitée.

Lors du malaxage interne, Belahssen et al. [107] ont incorporé au mélange amidon/glycérol 0, 1, 3 et 4% d'huile de soja époxydée. La réaction d'ouverture du cycle époxyde de l'huile de soja après la réaction de condensation avec les hydroxyles de l'amidon et du glycérol a été confirmée par analyse infrarouge. L'ajout de l'huile de soja époxydée a conduit à une augmentation considérable du module d'Young, de la résistance à la traction et de la T_g du TPS, associée à une diminution évidente de l'hydrophilicité du TPS, particulièrement quand le taux de l'huile de soja est supérieur à 3%.

IV.3. Méthodes de mise en œuvre du TPS

La destruction ou la fusion des grains d'amidon (gélatinisation) peut être accomplie par un processus régulé totalement par un apport d'énergie thermique, comme le casting (apport de chaleur avec une faible agitation mécanique) ou la combinaison de chaleur et d'énergie mécanique comme c'est le cas des processus conventionnels de transformation des polymères (extrusion, injection,...). La différence entre les deux méthodes réside dans la quantité d'eau ou de plastifiant utilisée durant la gélatinisation.

IV.3.1. Par casting

Le procédé de casting est souvent employé pour produire des films pour emballage destinés aux produits alimentaires. Quand le procédé est utilisé, l'amidon est traité par chauffage sous un cisaillement modéré, en présence d'un excès d'eau et/ou d'un autre plastifiant qui cause le gonflement irréversible des granules. Selon le modèle de gélatinisation classique de l'amidon, le gonflement est accompagné par la destruction de la structure cristalline native et la solubilisation de l'amylose. Les changements structuraux qui ont lieu durant la gélatinisation englobent la fusion des cristallites et l'ouverture de la double hélice, l'absorption d'eau, le changement de forme et de la dimension des granules, puis l'éclatement

et la dispersion de l'amylose hors du granule. La formation de films dépend de plusieurs facteurs dont l'humidité relative, la température, le temps de chauffage, la procédure de séchage, la source d'amidon, le type de plastifiant,... etc. [98].

IV.3.2. Processus thermomécanique

Durant le processus thermomécanique par extrusion, la première étape consiste en la compaction et le chauffage des granules d'amidon. Ensuite, les granules sont partiellement transformés en même temps sous l'action de la chaleur (désorganisation interne du granule) et du cisaillement (fragmentation). Les petits fragments sont finalement fondus du fait de l'augmentation locale de la température. La susceptibilité à la fragmentation est reliée aux propriétés mécaniques des granules associées à leur architecture et à leur origine botanique. Sous l'action de la température et du cisaillement, l'amidon est déstructuré, plastifié et fondu, mais aussi partiellement dépolymérisé. Ces transformations sont affectées par la géométrie de l'extrudeuse, la température, la vitesse d'extrusion, le débit d'alimentation et le taux d'humidité. Les plastifiants limitent aussi la rétrogradation du TPS [98].

IV.4. Mélanges et composites à base de TPS

Les propriétés viscoélastiques et mécaniques du TPS sont fortement dépendantes de la proportion en plastifiant utilisée pendant l'étape de plastification. Cependant, même avec une quantité significative de plastifiant, les propriétés mécaniques du TPS restent relativement limitées. Pour remédier à ces défauts, le TPS est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles de mise en œuvre, à d'autres polymères, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Dans la suite du chapitre, une partie des travaux réalisés sur les mélanges à base de TPS. Aussi, les différentes stratégies de compatibilisation utilisées y sont recensées.

IV.4.1. Mélanges TPS/Polyoléfines

Parmi les mélanges TPS/polymères synthétiques que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature, ceux avec le PE et le PP sont les plus présents. En effet, le PE et le PP n'étant pas biodégradables, les mélanges ne le sont de ce fait pas complètement non plus. Leur intérêt est donc limité, et leur utilisation permet uniquement de réduire l'apport en matières fossiles dans la fabrication des matières plastiques et de diminuer les coûts [108].

a. Mélange TPS/polyéthylène

Bikiaris et al. [109] et Prinos et al. [110] ont étudié les propriétés du mélange TPS/polyéthylène basse densité (PEBD), compatibilisés par le copolymère polyéthylène

greffé par de l'anhydride maléique (PE-g-MA) et éthylène-acétate de vinyle (EVA) qui se sont avérés de bons compatibilisants pour ces mélanges. En effet, l'utilisation de ces copolymères a entraîné une réduction de la taille des nodules de TPS dispersées dans la matrice PEBD. Yoo et al. [111] ont corrélés les résultats de l'analyse infrarouge avec la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange TPS/PEBD et ont noté que la réaction, responsable de l'adhésion, entre le groupe anhydride maléique du PEBD et le TPS résulte en la formation de groupes esters à l'interface. De même, Rodriguez-Gonzalez et al. [112] se sont aussi intéressés à ce type de mélange, mais en allant jusqu'à une proportion en amidon plastifié de 45% entraînant la formation d'une morphologie co-continue. Leurs mélanges ont été réalisés avec un TPS contenant de 29 à 40% de glycérol grâce à une extrudeuse bi-vis combinée à une extrudeuse mono-vis. Les mélanges PEBD/TPS obtenus ont montré des niveaux de ductilité et des modules similaires au polyéthylène vierge même à des concentrations élevées en amidon plastifié sans même l'ajout d'un agent compatibilisant. Ces excellentes propriétés ont été attribuées à une combinaison du procédé de mise en œuvre et d'un contrôle sophistiqué de la morphologie. Grâce au contrôle de la proportion en glycérol et de la fraction volumique en TPS, ce procédé a permis d'obtenir la gamme complète de morphologies observée avec des mélanges classiques (i.e. sphérique, fibrillaire et co-continue).

Mortasavi et al. [113] ont étudié l'effet de l'inversion de phase sur les propriétés du mélange PEBD/TPS compatibilisé par de faibles taux de PE-g-MA. Il a été conclu que la morphologie du mélange consiste en une matrice PEBD dans laquelle se trouve dispersée le TPS et ce jusqu'à ce que le taux de ce dernier atteigne 75%, pourcentage pour lequel se produit l'inversion de phase. Les propriétés mécaniques et la T_g de la phase riche en TPS décroît avec l'augmentation du taux de TPS. Cette diminution est particulièrement notable après la concentration caractéristique de l'inversion de phase. Le module d'Young et la résistance à la traction diminuent linéairement avec l'augmentation du taux de TPS. Mais à l'inversion de phase, leur diminution devient brutale, contrairement à la perméabilité qui exhibe une augmentation considérable.

b. Mélange TPS/PP

Les études concernant les mélanges amidon/polypropylène (PP) sont beaucoup moins nombreuses dans la littérature comparées à celles sur les mélanges amidon/PE. La plupart des études ont porté sur des composites, le polypropylène jouant le rôle de matrice et l'amidon

non plastifié étant dispersé sous forme de poudre [98,114]. D'autres études ont porté sur des mélanges de polypropylène avec le TPS [115,116]. En effet, Rosa et al. [115] ont varié le taux de TPS de 5 à 30% dans les mélanges PP/TPS à 20% de glycérol. Ils ont démontré que l'incorporation de TPS sans utilisation d'agent compatibilisant réduisait considérablement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du PP. Par ailleurs, Deleo et al. [116] ont utilisé du TPS à 40% de glycérol, en tant que phase continue, et l'ont mélangé avec du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) (0 à 15% en masse). Ils ont jugé que ces mélanges avaient des applications potentielles en tant qu'élastomères du fait de la très faible température de transition vitreuse ($\sim -50^{\circ}\text{C}$) et de la présence d'un plateau caoutchoutique important s'étendant de la température ambiante jusqu'à 170°C .

IV.4.2. Mélanges de TPS et quelques polymères naturels

La famille des polyesters est relativement vaste et regroupe de nombreux polymères tels que le PLA, le PCL et les PHA. Ces polymères ont reçu un intérêt certain pour des mélanges avec le TPS. Ainsi, Dubois et al. [117] ont greffé de l'anhydride maléique sur les chaînes de PLA et ont constaté celles-ci permettaient de renforcer l'adhésion interfaciale avec l'amidon. De leur côté, Wang et al. [118] ont employé le méthylène diphényle diisocyanate (MDI) en tant qu'agent compatibilisant et ont observé une amélioration des propriétés mécaniques probablement liée à la formation de copolymère entre le PLA et l'amidon grâce à des liaisons uréthanes. Enfin, Schwach [119] a réticulé in situ l'amidon et le polyester grâce à un agent de couplage (i.e. peroxyde). Schwach et al. [120] ont, par la suite, réalisé une comparaison des effets de chaque stratégie de compatibilisation en analysant les propriétés thermiques et mécaniques de chaque mélange. Il ressort de ces travaux que l'utilisation de la MDI s'est révélée peu efficace par rapport à la réticulation par un peroxyde ou à l'utilisation d'un copolymère amidon greffé PLA. L'ajout de ce copolymère entraîne une augmentation significative de la contrainte maximale (jusqu'à 60%) sans diminution de l'élongation à la rupture.

Moroa et al. [121] et Favis et al. [122] ont étudié le mélange TPS/PCL sans ajout de compatibilisant et ont noté une hydrophobicité plus importante et de meilleures propriétés mécaniques. Mais ces dernières restent tout de même faibles, et de ce fait beaucoup de travaux ont porté sur la compatibilisation de ces mélanges. Ainsi de nombreuses stratégies ont été envisagées; Ying et al. [123] ont utilisé l'hexaméthylène diisocyanate en tant qu'agent de couplage pour réagir avec les groupes hydroxyles de l'amidon et de la PCL alors que Wu et

al. [124] et Avella et al. [125] ont quant à eux fait réagir dans une première étape l'anhydride maléique ou l'anhydride pyroméllitique sur la polycaprolactone, et ont ensuite mélangé la polycaprolactone greffée avec l'amidon. Raquez et al. [126] se sont eux aussi intéressés aux mélanges du TPS (20% de glycérol) avec 30 à 60% de PBAT. Les auteurs ont, dans une première étape, greffé de l'anhydride maléique sur l'amidon puis ont mélangé le tout avec le PBAT. Ils ont également réalisé des mélanges TPS/PBAT dans lesquels ils ont inséré l'anhydride maléique sans réaction préalable avec l'amidon. Les auteurs ont constaté une amélioration de l'allongement à la rupture ainsi que du module d'Young, mais ils ont noté une diminution de la contrainte maximale en utilisant le copolymère greffé comparé au mélange où l'anhydride maléique est inséré en même temps que les autres constituants.

Xie et al. [127] ont, quant à eux, mélangé le TPS au poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA) en utilisant la MDI en tant que compatibilisant. L'addition de la MDI a un effet conséquent sur les propriétés thermiques et rhéologiques lorsque qu'elle est dispersée dans la phase polyester avant de réaliser le mélange. Lu et al. [128, 129] se sont intéressés aux mélanges de polyuréthane biosourcé avec le TPS par le procédé de casting et par extrusion, sans ajout d'un compatibilisant. Grâce aux liaisons hydrogènes qui se forment entre les groupes uréthanes du PU et les groupes hydroxyles du TPS, il a été noté une miscibilité complète ou partielle entre les deux polymères, résultant en de bonnes propriétés mécaniques. Les auteurs ont également démontré une meilleure résistance à l'eau grâce à l'ajout du PU.

IV.4.3. Composites TPS/charges végétales

L'incorporation de fibres cellulosiques dans le TPS peut améliorer les propriétés mécaniques, la perméabilité aux gaz et la résistance à l'eau, car la cellulose est moins hydrophile que l'amidon. Les interactions cellulose-amidon mobilisent des sites précédemment utilisés par les molécules d'eau [130]. Néanmoins, l'incorporation de fibres est limitée [131]. Selon les auteurs, la présence de pectine augmente la cohésion des fibres avec le matériau, principalement dans les environnements à faible humidité. Avec l'augmentation de l'humidité relative, la pectine, qui est plus hydrophile, absorbe une plus grande quantité d'eau devient plus douce et altère les propriétés mécaniques du matériau.

Selon Arvanitoyannis et Biliaderis [132], la méthylcellulose permet une dispersion homogène de l'amidon et est moins hydrophile, ce qui permet à l'amidon de renforcer sa faible barrière contre l'humidité. Pour les auteurs, le caractère hydrophile du mélange augmente avec une teneur plus élevée en éléments plastifiants (eau ou mélange eau-sucre-

glycérol). Cependant, malgré les améliorations apportées, les films ne résistent pas très bien toujours à l'humidité.

Dernièrement, Belakroum et al. [133] ont rapporté dans leur étude les résultats de la caractérisation acoustique et physique d'un biomatériau constitué de fibres de bois de fibrillium ou de pétiole avec un polymère naturel, en l'occurrence l'amidon des maïs en utilisant le même type de fibres de palmier. Les résultats ont montré que la valeur mesurée du coefficient d'absorption acoustique du composite dépend du type de liant et du taux de fibres utilisé. Cette valeur indique une bonne capacité d'absorber du son, particulièrement dans le cas des fréquences moyennes et élevées. La meilleure valeur enregistrée était 0,7, obtenue par le composite à 20% de fibres de fibrillium et 80% d'amidon. Pour la propriété d'absorption d'humidité (Moisture Buffer Value (MBV)), le composite : amidon/fibres de fibrillium enregistre des valeurs acceptables pour seulement 20% de fibres. Au vu de leurs résultats, les auteurs de ce travail considèrent l'utilisation des fibres de palmier dattier un excellent choix pour fabriquer des matériaux composites destinés à des applications hygroacoustique dans le domaine de construction.

IV.5. Nanocomposites à matrice TPS

Huihua et al. [134] ont étudié l'influence de la concentration du glycérol sur la morphologie des nanocomposites préparés à partir de l'amidon, de MMT sodique (MMT-Na⁺) et différents taux de glycérol. Les résultats obtenus par DRX ont prouvé que le taux de 15% de glycérol correspond à la plus grande valeur de l'espacement inter lamellaire. En plus, de nouvelles liaisons hydrogène ont été formées et l'interaction amidon/glycérol/MMT a été confirmée par IRTF par suite à l'apparition des bandes caractéristiques des groupements OH à 3300 et 999 cm⁻¹. Les mesures de DSC ont révélé que la température de transition vitreuse a diminué avec l'augmentation de la teneur en glycérol. La MMT a également abaissé la température de cristallisation. Les spectres de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton à partir des échantillons contenant uniquement de l'amidon et le glycérol ont fourni des indices importants pour expliquer l'interaction entre ces deux constituants.

Schlemmer et al. [135] ont étudié la combinaison TPS/MMT où l'amidon est plastifié par l'huile de piqui (Caryocarbrasiliense). Ils ont déduit que l'exfoliation et l'intercalation des nanocomposites dépendent de la teneur en MMT. L'exfoliation est le mécanisme de dispersion prédominant dans le cas où le taux de MMT est faible. L'augmentation de la teneur de l'argile (>5%) engendre l'intercalation. L'incorporation de plus de 5% de MMT améliore

les propriétés thermomécaniques et la rigidité du matériau. Au-delà de cette valeur, le matériau présente des propriétés inférieures à celles du polymère d'origine.

Ming-Fu et al. [136] ont utilisé l'extrusion pour préparer des composites TPS/MMT. Malgré la mauvaise dispersion de MMT dans la matrice, l'analyse infrarouge a confirmé la formation de ponts hydrogène entre les groupements de l'argile et l'amidon par suite au déplacement des bandes d'absorption des groupements hydroxyles et C-O de l'argile et du TPS, respectivement. Le stockage des composites TPS/MMT, pendant 14 jours, dans des milieux à différents taux d'humidité relative a permis de constater une amélioration des propriétés mécaniques et de la stabilité thermique. L'analyse par la diffraction des rayons-X a montré que la présence de MMT a empêché la rétrogradation de l'amidon.

Castillo et al. [137] ont fait une étude sur des films de nanocomposite TPS/talc. L'étude microscopique a révélé des agglomérats et des plaquettes individuelles de talc aléatoirement dispersés dans la matrice. Ces dernières sont à l'origine d'une amélioration des propriétés thermo-mécaniques (> 3%) et de la transparence des films. Les films TPS/talc étaient hétérogènes, présentant des domaines riches en glycérol et d'autres riches en amidon. Aussi, la T_g des phases riches en glycérol sont plus élevées car le talc réduit la mobilité des chaînes de l'amidon. Piyaporn et al. [138] ont effectué une étude sur des films de nanocomposites préparés par solvatation à partir de l'amidon de manioc et de montmorillonite, compatibilisé par le chitosane. Le mélange contenant de l'amidon de manioc, la MMT, le chitosane, le glycérol comme un plastifiant et de l'eau distillée est homogénéisé et gélatinisé par chauffage entre 70 et 80°C. Après, la solution homogène d'amidon obtenue par solvatation est versée dans un moule et laissée à sécher à l'air libre. Après le traitement avec le chitosane, l'espace inter-lamellaire de la MMT a augmenté de 14,78 à 15,80 Å, ce qui prouve que la molécule de chitosane était trop grande pour s'insérer dans la galerie de l'argile et produire l'exfoliation. Malgré ceci, la MMT a révélé de fins agrégats dans le cas des films qui contiennent le chitosane. A cause de son caractère hydrophile et sa capacité de se rattacher sur la surface d'argile, le chitosane joue un rôle dans la compatibilisation du TPS avec la MMT. Par conséquent, les films TPS/MMT ont montré une amélioration notable des propriétés en traction. Aussi, il a été trouvé que l'hydrophobicité des films a augmenté avec la teneur en chitosane ce qui a conduit à la diminution de la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau et de l'absorption d'humidité avec l'augmentation du taux de chitosane.

Ferreira et al. [139] ont concentré leur travail sur l'étude de l'effet de l'ajout d'une argile organophile, la cloisite 30B (C30B) avec des taux de 1, 2 et 5%, sur les propriétés du mélange PP/TPS (30/70) préparé par extrusion bi-vis. Pour cela l'amidon et le PP ont été plastifiés individuellement, par le glycérol et l'acétyltributylcitrate (ATBC), respectivement. Les résultats de l'analyse DRX ont montré que l'ajout de l'ATBC au PP avec un taux de 15% massique favorise une croissance de la cristallinité du PP de 62 à 72%. Or, l'ajout de la C30B cause des altérations notables sur la phase dispersée PP, particulièrement pour un taux de 5%. Aussi, il a été noté que la diffraction d_{001} caractéristique de la distance basale de l'argile a été déplacée de $4,6^\circ$ à $0,6^\circ$ équivalente à une distance interfoliaire de 11nm et d'une structure cristalline hautement intercalée. Par ailleurs, l'analyse microscopique a montré que la morphologie du mélange sans C30B a révélé un manque d'adhésion. Mais, il paraît que la nanocharge modifiée C30B contribue à la compatibilisation du mélange et à la promotion de sa stabilité thermique et de ses propriétés barrière. La C30B est sélectivement dispersée dans la phase TPS, mais en présence du PP-g-MA, une fraction de celle-ci migre vers la phase PP du fait des interactions des groupements hydroxyéthyls de l'agent surfactant avec les anhydrides du compatibilisant. Or, après le vieillissement prolongé des mélanges, il a été déduit que la C30B qui se trouvait dans la phase PP migre vers le TPS.

Abreu et al. [140] ont étudié l'effet de l'addition de l'argile C30B sur les propriétés rhéologiques et physiques des mélanges de TPS avec le PP-g-MA selon la composition (1:2, 1:1 et 2: 1). Le taux de C30B est de l'ordre de 5% par rapport à la masse totale du mélange. La C30B possède deux groupements hydroxyles pouvant réagir avec les anhydrides du PP-g-MA, pour donner un ester (-CO-O) et un acide (-COOH-). Le groupement acide peut réagir avec un second hydroxyl pour donner un autre ester et une molécule d'eau. Aussi, les hydroxyles portés par l'amylose et l'amylopectine peuvent réagir avec les anhydrides du PP-g-MA pour former le copolymère TPS-g-MA. Quand le TPS et le PP-g-MA sont mélangés, toutes les réactions citées sont possibles et permettent ainsi de former le TPS-g-PP consistant en un réseau interpénétré qui pourrait promouvoir la dispersion de la C30B, tel a été confirmé par les observations au microscope électronique, qui ont révélé une homogénéisation remarquable du mélange. En conséquence, une amélioration significative des propriétés mécaniques a aussi été mise en évidence. L'étude de la biodégradation des mélanges a montré que la présence de la C30B a augmenté l'aptitude du système à la biodégradation.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] D. Nabi Saheb, J. P. Jog. Natural Fiber Polymer Composites: A Review Advances in Polymer Technology. Vol. 18, (1999), No. 4, 351-363.
- [2] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review; J Polym Environ .Vol. 15, (2007), 25-33.
- [3] C.D.A.R.S : Le Patrimoine Phoenicicole National, Potentiel et Diversité, Stage de Perfectionnement sur la Phoeniciculture, INFSAS Ouargla, (1996).
- [4] A.Y. Nenonene. Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs base de colle d'os, de tannin ou de mucilage. Thèse doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [5] D. Thi, Thu. Loan. Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices. Thèse de doctorat, l'université de Dresden, (2006).
- [6] M. REBAY et al. Matériaux composites en fibres végétales, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, Algérie, Colloque International sur les Matériaux et le Développement Durable (CIMDD), (2013).
- [7] M. D. H. Beg. The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites, Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, (2007).
- [8] H. Ammar, M. Abid, S. Abid. Cellulose fibers obtained by organosolv process from date palm rachis (*Phoenix dactylifera* L.). Mater Sci Eng, Vol. 11, (2012).
- [9] P. Khristova, O. Kordsachia, T. Khider. Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan. Bioresource Technology, Vol. 96, (2005), 79–85.
- [10] R. Khiari, M.F. Mhenni, M. N. Belgacem. Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonioceanica* – a comparison with other wood and non- wood fiber sources. Bioresource Technology, Vol. 101, (2010), 775–780.
- [11] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press, (2005).
- [12] S. Nekkaa. Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148.
- [13] S. Bouzouita. Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel. Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, France, (2011), 179.

Références Bibliographiques

- [14] A. Alawar, A. M. Hamed, K. Al-Kaabi. Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Compos Part B*, Vol. 40, (2009), 601–606.
- [15] H. Thi, T. Nga. Etude de L'influence de La Température et de L'humidité sur les Propriétés Mécaniques en Traction des Fibres de Chanvre et de Coco, PhDThesis, Ecole De Technologie Supérieure, Université Du Québec, (2008).
- [16] M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, T. Sabu. Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, (1997), 821-835.
- [17] L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 272, (1999), 108-116.
- [18] A. K. Bledzki, J. Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog. Polym. Sci*, Vol. 24, (1999), 221-274.
- [19] H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida, Z. Maekawa. Effect of interfacial silane network structure on interfacial strength in glass fibre composites. *Composites*, Vol. 25, (1994), 512.
- [20] Y. Cao, S. Shibata, I. Fukumoto. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites: Part A*, Vol. 37, (2006), 423–429.
- [21] I. Taha, L. Steuernagel, G. Ziegmann. Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites. *Composite Interfaces*, Vol. 14, No. 7-9, (2007), 669-684.
- [22] K. I. Brebner, M. H. Schneider. Wood-polymer combinations: the chemical modification of wood by alkoxy silane coupling agents. *Wood Sci. Technol*, Vol. 19, (1985), 67-73.
- [23] M. J. Owen. Siloxanes surface reactivity. *Silicon-Based Polymer Science: AComprehensives Ressources*. Washington D. C, (1990), 705-740.
- [24] C. Goussé, H. Chanzy, G. Excoffier, L. Soubeyrand, E. Fleury. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer*, Vol. 43, (2002), 2645-2651.
- [25] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne, A. Gandini. Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, No. 3, (2004), 974 - 984.

Références Bibliographiques

- [26] A. Mechraoui, B. Riedl, D. Rodrigue. The effect of fiber and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. *Composite Interfaces*, Vol. 14, (2007), No. 7-9, 837-848.
- [27] F. P. LaMantia, M. Morreale. Improving the properties of polypropylene-wood flour composites by utilization of maleated adhesion promoters. *Composite Interfaces*, Vol. 14, (2007), No. 7-9, 685-698.
- [28] C. Jol, R. Gauthier, B. Chabert. *Composites Science and Technology*, Vol. 56, (1996), 761.
- [29] V. Bounor-Legare, I. Rerreira, A. Verbois, P. Cassagnau, A. Michel. New Transesterification Between Ester and Alkoxysilane Groups : Application
- [30] A. Verbois, P. Cassagnau, A. Michel, A. Guillet, C. Raveyre. New Thermoplastic Vulcanizate, Composed of Polypropylene and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Crosslinked by Tetrapropoxysilane : Evolution of The Blend Morphology With Respect to The Crosslinking Reaction Conversion. *Polymer International*, Vol. 53, (2004), 523-535.
- [31] N. S. Çetin, N. Özmen, P. Tingaut, G. Sèbe. New Transesterification Reaction Between Acetylated Wood and Tetramethoxysilane : A Feasibility Study. *European Polymer Journal*, Vol.41, (2005), 2704-2710.
- [32] F. M. AL-Oqla, O. Y. Alothman, M. Jawaid, S. M. Sapuan and M. H. Es-Saheb. Processing and properties of date palm fibers and its composites. *Biomass and Bioenergy*, (2014), 1-25.
- [33] W. Ghorri, N.Saba, M. Jawaid and M. Asim. A review on date palm (phoenix dactylifera) fibers and its polymer composites. *Materials Science and Engineering*, Vol. 368, (2018).
- [34] S. M. Jain. Recent advances in date palm tissue culture and mutagenesis. *Acta Horti*, Vol. 736, (2007), 205.
- [35] A. Chehma et H. F. Longo. Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail. *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse*, (2001), 59-64.
- [36] A. Jaradat, A. Zaid. Quality traits of date palm fruits in a center of origin and center of diversity. *J Food Agric Environ*, Vol. 2, (2004), 208-217.

Références Bibliographiques

- [37] A. Benkhalifa. Gestion de la diversité génétique du palmier dattier en Algérie workshop constitution et yharacteriza d'équipes de yharacterscientifi que dans les yharact de foresterie et des arbres fruitiers, Marrakech, Morocco, (1999), 13-15.
- [38] A. Dakheel. Date palm and biosaline agriculture in the United Arab Emirates. The date palm from traditional resource to green wealth. Emirates Centre for Strategic Studies and Research, Abu Dhabi, (2003), 199-211.
- [39] F. M. Al-Oqla, S. M. Sapuan. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *J Clean Prod*, Vol. 66, (2014), 347–354.
- [40] B. Agoudjil, A. Benchabane, A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois. Renewable materials to reduce building heat loss: characterization of date palm wood. *Energy Build*, Vol. 43, (2011), 491-497.
- [41] Z. Azwa, B. Yousif, A. Manalo, W. Karunasena. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des*, Vol. 47, (2013), 424-442.
- [42] M. J. John, R. D. Anandjiwala. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polym Compos*, Vol. 29, (2007), 187-207.
- [43] S. M. Mirmehdi, F. Zeinaly, F. Dabbagh. Date palm wood flour as filler of linear low-density polyethylene. *Compos Part B Eng*, Vol. 56, (2014), 137-141.
- [44] K. Almi, S. Lakel, A. Benchabane, A. Kriker. Characterization of date palm wood used as composites reinforcement, *Acta Physica Polonica a No. 4*, Vol. 127, (2015), 1072-1074.
- [45] M. H. Gheith, M. A. Aziz, W. Ghori, N. Saba, M. Asim, M. Jawaid, O. Y. Allothman. Flexural, thermal and dynamic mechanical properties of date palm fibres reinforced epoxy composites, *J Mater Res Technol*, Vol. 8, (2019), 853-860.
- [46] V. Augustia, A. Chafidz, L. Setyaningsih, M. Rizal, M. Kaavessina and S. M. AlZahrani. Effect of Date Palm Fiber Loadings on the Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Date Palm Fiber Composites. *Key Engineering Materials*, Vol. 773, (2018), 94-99.
- [47] B. A. Alshammari, N. Saba, M. D. Alotaibi, M. F. Alotibi, M. Jawaid and O. Y. Allothman. Evaluation of Mechanical, Physical, and Morphological Properties of Epoxy Composites Reinforced with Different Date Palm Fillers. *Materials*, Vol. 12, (2019), 2145.

Références Bibliographiques

- [48] A. Oushabi, F. O. Hassani, Y. Abboud, S. Sair, O. Tanane, A. El Bouari. Improvement of the interface bonding between date palm fibers and polymeric matrices using alkali-silane treatments. *International Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 9, (2018), 335-343.
- [49] M. Asadzadeh, S. M. R. Khalili, R. EslamiFarsani and S. Rafizadeh. Bending Properties of Date Palm Fiber and Jute Fiber Reinforced Polymeric Composite. *Int J of Advanced Design and Manufacturing Technology*, No.4, Vol. 5, (2012), 59-63.
- [50] M. Alshabanat. Study of the properties of thermoplastic composites filled with date palm waste. *International Journal of ChemTech Research*, No. 9, Vol.11, (2018), 115-124.
- [51] T. Sadik, N.M. Sivaram and P. Senthil, Evaluation of Mechanical Properties of Date Palm Fronds Polymer Composites, *International Journal of Chem Tech Research*, Vol.10 No.6, pp 558-564, 2017
- [52] B. Neher, M. M. R. Bhuiyan, H. Kabir, M. R. Qadir, M. Abdul Gafur, F. Ahmed. Study of Mechanical and Physical Properties of Palm Fiber Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene Composite. *Materials Sciences and Applications*, Vol. 5, (2014),39-45.
- [53] P. Pradeep and J. Edwin Raja Dhas. Characterization of Chemical and Physical Properties of Palm Fibers. *Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ)*, No. 4, Vol. 2, (2015).
- [54] E. A. Elbadry. Agro-Residues: Surface Treatment and Characterization of Date Palm Tree Fiber as Composite Reinforcement. *Journal of Composites*, Vol. 2014, Article ID 189128, 8.
- [55] B. Aldousiri, M. Alajmi and A. Shalwan. Mechanical Properties of Palm Fibre Reinforced Recycled HDPE. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2013, Article ID 508179, 7.
- [56] D. Rutot, P. Dubois. Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? , *Chimie nouvelle*, Vol. 86, (2004), 66-75.
- [57] C. Frédéric. Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles. Thèse de doctorat, France: Université de Strasbourg, (2009), 286.
- [58] L. Avérous. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *J. Macromol. Sci. Part C, Polym. Rev*, Vol. 3, (2004), 231-274.
- [59] L. R. Krupp, W. J. Jewell. Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environ. Sci. Technol*, Vol. 26(1), (1992), 193-198.
- [60] A. C. Albertsson, I. K. Varma. *Aliphatic polyesters*. Wiley-VCH Verlag GmbH. Vol. 4, (2002), 25-52.

- [61] E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, P. R. Gruber. Applications of life cycle assessment to Nature Works™ polylactide (PLA) production. *Polym. Deg. Stab.*, Vol. 80, (2003), 403-419.
- [62] R. E. Drumright, P. R. Gruber and D.E. Henton. Polylactic acid technology. *Adv. Mat.* Vol. 12, (2000), 1841-1846.
- [63] A. J. Amass, K. L. N'Goala, B. J. Tighe and F. Schué. Polylactic acids produced from L- and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects. *Polym.*, Vol. 40, (1999), 5073-5078.
- [64] European Bioplastics, Bulletin d'informations-Mars 2016, Développement Durable.
- [65] D. P. Martin, S. F. Williams. Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochem. Eng. J.* Vol. 16, (2003), 97-105.
- [66] O. Pillai. Polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.* Vol. 5, (2001), 447-451.
- [67] L. James Lee. Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications, *Ann. Biomed. Eng.* Vol. 34, (2006), 75-88.
- [68] G. Q. Chen, Q. Wu. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials.* Vol. 26, (2005), 6565-6578.
- [69] E. Chiellini, F. Chiellini, P. Cinelli, V. Ilieva. Biobased polymeric materials for agriculture applications. In Chiellini E., Solaro R. *Biodegradable polymers and plastics.* New-York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers. (2003), 185-220.
- [70] C. Mazollier, A. Taullet. Paillages et fibres biodégradables: une alternative pour le maraîchage bio. *Alter Agri.* Vol. 59, (2003), 10-13.
- [71] C. Bastioli. *Les bioplastiques.* (2007).
- [72] G. Potocki-Veronese, J. L. Putaux, D. Dupeyre, C. Albenne, Renaud, M. Siméon, P. Monsan, et A. Buléon. Amylose Synthésized in vitro by amylosucrase: Morphology, structure and properties, *Biomacromolecules.* Vol. 6, (2005), 1000-1011.
- [73] W. Bauer, R. Badoud, J. Loliger, A. Etournaud. *Science et technologie des aliments : Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés,* Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2010), 247.
- [74] J. Béraud. *Le technicien d'analyses biologiques : Guide théorie et pratique,* 2^{ème} éd, Tec & Doc, Paris, (2001), 177.
- [75] A. Guilbot, C. Mercier. *Starch of the polysaccharides.* Ed: G.O. Aspinall, New-York (USA), Vol. 03, (1985), 1184.

Références Bibliographiques

- [76] O. Pillai, R. Panchagnula. Polymers in drug delivery, *Current Opinion en Chemical Biology*, Vol. 5, (2001), 447–451.
- [77] D. Monnet. Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amyliques par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Thèse de doctorat, Reims, (2008), 11.
- [78] D. Puppi et F. Chiellini. Polyméric materials for bone and cartilage repair, *Journal of Progress in Polymer Science*, Vol. 35, (2010), 403-440.
- [79] J.L. Wertz. L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, Note de synthèse, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech. (2011) ,9.
- [80] A. Drogba. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et des amidons d'igname (*Dioscoria*) : cas de quelques espèces d'igname spontanée, Ed : Publibook, Paris, (2010), 32.
- [81] E. Babacar Ly. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Thèse de doctorat, Grenoble, (2008).
- [82] E. Schwach. Etude de système multi-phases biodégradable à base d'amidon, Thèse de Doctorat, Reims, (2004).
- [83] D.J. Gallant, B. Boucher, M. Baldwin. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carb.Polym*, Vol. 32, (1997), 177-191.
- [84] V. Planchot. De nouveaux amidons à l'horizon [Revue] // biofutur. Vol. 192, (1999), 40-43.
- [85] N. Singh et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, Vol. 81, No. 2, (2003), 219-231.
- [86] A. Guilbot, C. Mercier. Starch, In: *The polysaccharides*. Ed.: G.O. Aspinall, New-York, Etats Unis, Vol. 3, (1985).
- [87] Boursier. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Techniques de l'Ingénieur*, (2005).
- [88] H. F. Zobel . Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, Vol. 40, (1988), 44-50.
- [89] G. T. Oostergetel, E. F. J. Van Bruggen. On the origin of a low angle spacing in starch. *Starch/Stärke*, Vol. 41, (1989), 331-335.
- [90] A. Imberty, H. Chanzy, S. Perez, A. Buléon, V. Tran. The double helical nature of the crystalline part of A starch. *J. Molec. Biol*, Vol. 201, (1988), 365-378.

Références Bibliographiques

- [91] A. Buléon, P. Le Bail, P. Colonna, H. Bizot. Phase and polymorphic transitions of starches at low and intermediate water contents, dans "The properties of water in foods ISOPOW 6".Eds D.S. Reid, London (UK), (1998).
- [92]E. Landreau. Matériaux issus de ressources renouvelables mélange amidon plastifié / PA11 compatibilités. Thèse de Doctorat, Reims Champagne-Ardenne, France, (2008).
- [93] K. Poutanen, P. Forssell. Modification of starch properties with plasticizers. Trends in Polymer Science, Vol. 4, (1996), 128-132.
- [94] S. Ronasi. Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation. Thèse de doctorat, France, université de Lorraine, (2012), 224.
- [95] P. Edwige. Matériaux ligno-cellulosiques. Thèse de doctorat, France école nationale supérieure des mines de Paris, (2013), 161.
- [96] C. Carmen. Matrices à base de carboxyméthyl amidon pour des formulations pharmaceutiques d'agents bioactifs à administration orale. Thèse de doctorat, Canada : université du Québec à Montréal, (2011), 313.
- [97] A. Buléon, P. Colonna et V. Leloup. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries Alimentaires et Agricoles*, Vol. 107, (1990), 515–532.
- [98]R.M.D.S.M. Thiré. Starch-based plastics, In: Andrea Bertoline, editors. Starches: characterization, properties, and applications. New York: Taylor & Francis Goup, (2010), 106-107.
- [99] J.B. Miller, R. Whistler. Starch: Chemistry and Technology. 3^{ème} édition, Ed: Elsevier, (2009).
- [100] D. THI Vi Vi. Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de doctorat, Grenoble, (2011), 182.
- [101] F. Teyssandier. Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon. Thèse de Doctorat, Lyon, (2011), 213.
- [102]F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, B. D. Favis. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 58, (2004) ,139-147
- [103] D. Battegazzore, S. Bocchini, G. Nicola, E. Martini, A. Frache. Isosorbide, a green plasticizer for thermoplastic starch that does not retrograde. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 119, (2015), 78–84.

- [104] J. I. Wang, F. Cheng, P. X. Zhu. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 101, (2014), 1109-1115.
- [105] X. Ma, J. Yu. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 57, (2004), 197-203.
- [106] X.F. Ma, J.G. Yu, J.J. Wan. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 64, (2006), 267-273.
- [107] R. Belhassen, F. Vilaseca, P. Mutje, S. Boufi. Thermoplasticized starch modified by reactive blending with epoxidized soybean oil. *Industrial Crops and Products*, Vol. 53, (2014), 261-267.
- [108] S.B. Ro, B. Ramaraj, S.C. Shit, S.K. Nayak. Polypropylene *and* potato starch biocomposites: Physicomechanical *and* thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, (2011), 3078-3086.
- [109] D. Bikiaris et al. LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 59, (1998), 287-291.
- [110] J. Prinos, D. Bikiaris, S. Theologidis et C. Panayiotou. Preparation and Characterization of LDPE/Starch Blends Containing Ethylene/vinyl Acetate Copolymer as Compatibilizer. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, (1998).
- [111] S.I. Yoo, T.Y. Lee, J.S. Yoon, I.M. Lee, M.N. Kim, H.S. Lee. Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, (2002), 767-776.
- [112] F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay, B.D. Favis. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, Vol. 44, (2003), 1517-1526.
- [113] S. Mortazavi, I. Ghasemi, A. Oromiehie. Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch. *Polymer Testing*, Vol. 32, (2013), 482-491.
- [114] W.J. Liu, Z.H. Sun, Y.J. Wang. Crystallization behavior of starch-filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, (2004), 484-492.
- [115] D.S. Rosa, M. A. G. Bardi, L. D. B. Machado. Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 102, (2010), 181-186.

Références Bibliographiques

- [116] C. DeLeo, J. Goetz, B. Young, S. S. Velankar. Renewable Elastomers Based on Blends of Maleated Polypropylene and Plasticized Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 16, (2010), 1775-1781.
- [117] P. Dubois, R. Narayan. Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. *Macromolecular Symposia*, Vol. 198, (2003), 233-243.
- [118] H. Wang, X. Z. Sun, P. Seib. Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylenediphenyldiisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, (2001), 1761-1767.
- [119] E. Schwach, J. L. Six, L. Averous. Biodegradable Blends Based on Starch and Poly (Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 16, (2008), 286-297.
- [120] E. Schwach, L. Averous. Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. *Polymer International*, Vol. 53, (2004), 2115-2124.
- [121] L. Moroa, P. Doleb, C. Fringant. Properties of thermoplastic blends: starch polycaprolactone. *Polymer*, Vol. 41, (2000), 4157-4167.
- [122] B. D. Favis, P. Sarazin. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, Vol. 49, (2008), 599-609.
- [123] T. Ying, W. Pi-xin, X. Kun, A. Hui-yong, D. Li-song. Starch/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Starch Modified Polyurethane. *Chemical Research in Chinese Universities*, Vol. 26, (2010), 483-487.
- [124] C. S. Wu. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, (2003), 127-134.
- [125] M. Avella, M. E. Errico, P. Laurienzo, E. Martuscelli, M. Raimo, R. Rimedio. Preparation and characterisation of compatibilized polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, Vol. 41, (2000), 3875-3881.
- [126] J. M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, P. Dubois. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 48, (2008), 1747-1754.
- [127] F. Xie, L. Yu, H. Liu, K. Dean. Effect of compatibilizer distribution on thermal and rheological properties of gelatinized starch/biodegradable polyesters blends. *International Polymer Processing*, Vol. 21, (2006), 379-385.

- [128] Y. Lu, T. Lan, R. Sébastien. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources», *Carbohydrate Polymers*, Vol. 61, (2005), 174-182.
- [129] Y. Lu, L. Tighzert. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Polymer*, Vol.46, (2005), 9863-9870.
- [130] L. Averous, C. Fringant, L. Moro. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer, Pomacie*, Vol. 42, No. 15, (2001) b, 6571-6578.
- [131] A. Dufresne, J. Y. Cavaille, R. Vignon. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, Vol.64,(1997), 1185-1194.
- [132] I.Arvanitoyannis, C.G. Biliaderis. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, Barking, Vol.38, (1999), 47-58.
- [133] R. Belakroum, A. Gherfi, K. Bouchema, A. Gharbi, Y. Kerboua, M. Kadja, C. Maalouf, T. H. Mai, N. El Wakil, M. Lachi. Hygric buffer and acoustic absorption of new buildinginsulation materials based on date palm fibers. *Journal of Building Engineering*, Vol. 12, (2017), 132-139.
- [134] H. Huihua, C. Deeptangshu, Y. Shin-ichi, O. T. Moses. Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83, (2011), 1591-1597.
- [135] D. Schlemmer, R. S. Angélica, M. J. A. Sales. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Composite Structures*, Vol. 92, (2010), 2066-2070.
- [136] H. Ming-Fu, Y. Jiu-Gao, M. Xiao-Fei. Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, Vol. 45, (2004), 7017-7023.
- [137] L. Castillo, O. Lopez, C. Lopez, N. Zaritzky, M. Alejandra Garcia, S. Barbosa, M. Villar. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 95, (2013), 664-674.
- [138] K. Piyaporn, A. O. Duangdao, D. Pentrakoon, K. Srikulkit. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 67, (2007), 155-163.

Références Bibliographiques

- [139] W.H. Ferreira, R.R. Khalili, M.J.M. Figueira Junior, C.T. Andrade. Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. *Industrial Crops and Products*, Vol. 52, (2014), 38-45.
- [140] A.S. Abreu, M. Oliveira, A.V. Machado. Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends. *Applied Clay Science*, Vol. 104, (2015) ,277-285.

Partie Pratique

Chapitre II

Matériaux et techniques de caractérisation

Chapitre II

Matériaux et techniques de caractérisation

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Polypropylène (PP)

Le polypropylène est un polymère appartenant à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique est de la forme $[-CH_2-CH(CH_3)]_n-$. Le polypropylène utilisé dans cette étude est sous forme de granulés opaques et commercialisé sous la marque «Marlex HGZ-120SP» par «Saudi Polymers». C'est un homopolymère semi-cristallin. Les caractéristiques générales du PP sont regroupées dans le (Tableau II.1).

Tableau II.1. Caractéristiques du PP Marlex HGZ-120SP [1]

Caractéristiques	Valeur (unité SI)	Normes
Densité	0,904	ASTM D1505
Indice de fluidité (230°C /2,16 Kg)	12g /10 min	ASTM D1238
Résistance à la traction (50,8 mm/min)	36 MPa	ASTM D638
Module de flexion (1,3 mm/min)	1550 MPa	ASTM D790
Izod Impact (23°C)	30 J/m	ASTM D256
Dureté (Shore D)	71	ASTM D2240
Température de fléchissement (0,46 MPa)	100°C	ASTM D648

II.1.2. Pédicelles de palmier dattier

La matière lignocellulosique utilisée comme renfort dans notre étude provient du bois des déchets de pédicelles formant les régimes produit par des palmiers dattiers de la variété Deglet-Noor. Ces derniers appartiennent à une palmeraie de la province de Biskra où la variété Deglet-Noor constitue 61,45% du nombre total des palmiers en Algérie. Donc, c'est la variété qui génère le plus de déchets, raison pour laquelle on l'a choisi pour l'utiliser comme charge pour nos composites. La (Figure II.1) représente les pédicelles collectés après la récolte des dattes.

Les pédicelles (pedicelsen Anglais et chamarikhen Arabe) sont un ensemble des pédicules provenant du même régime. Ils sont constitués de deux parties; une partie supérieure lisse et droite et une partie inférieure sinueuse sur laquelle les dattes sont alignées. Chaque grappe donne de 20 à 150 pédicelles mesurant de 10 à 100 cm [2,3].



Figure II.1. Pédicelles recueillis après la récolte des dattes

II.1.3. Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail pour préparer le TPS est produit à partir de pomme de terre. Il a été fourni par Prolab VWR.

II.1.4. Plastifiant

Le plastifiant utilisé pour convertir l'amidon en un matériau thermoplastique est le glycérol qui est un polyol présentant une densité de 1,25. Sa structure chimique est donnée sur le schéma de la (Figure II.2).

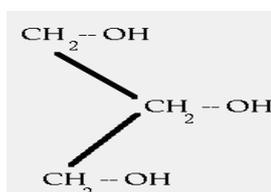


Figure II.2. Structure du glycérol

II.1.5. Agents de compatibilisation

II.1.5.1. Peroxyde de dicumyle

Le peroxyde utilisé pour fonctionnaliser le PP est le peroxyde de dicumyle (DCP) se présentant sous forme d'un solide cristallin blanc et ayant la formule chimique décrite par la (Figure II.3).

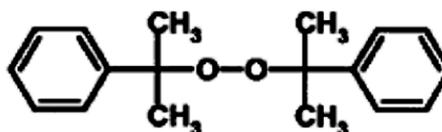


Figure II.3. Structure chimique du peroxyde de dicumyle [4]

II.1.5.2. Anhydride maléique (AM)

L'anhydride maléique employé dans cette étude pour préparer le PP-g-AM et traiter les fibres de palmiers dattiers est produit par Prolabo. Il a les caractéristiques suivantes:

- Pureté: 98% ;
- Structure chimique: $C_4H_2O_3$;
- Présentation: cristaux blancs à transparents.

II.1.6. Montmorillonite organophile (MMT)

L'argile utilisée est fournie par la firme « Aldrich Chemistry » sous le nom commercial « Nanomer 1.31PS ». C'est une montmorillonite organophile (MMT) modifiée par:

- 0,5-5% en poids d'aminopropyltriéthoxysilane,
- 15-35 % en poids d'octadécylamine.

II.1.7. Toluène

Le toluène est un produit fourni par Prolabo, ayant la formule chimique $C_6H_5CH_3$.

- Densité (à 20°C) : 0,86 à 0,87 ;
- Distillation : 109 à 112°C ;
- Résidu d'évaporation à 100°C : 0,0050 % max.

II.1.8. Les sels

Le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et le sulfate de potassium (K_2SO_4) ont été fournis par Sigma Aldrich.

II.2. Mise en œuvre des matériaux

II.2.1. Préparation de la farine de palmier dattier

Après la collecte, les tiges du palmier dattier ont été lavées à l'eau puis laissées à l'air libre durant sept jours pour réduire le taux d'humidité. Ensuite, elles ont été coupées en petit morceau et étuvées à une température de 60°C pendant 24 heures. Enfin, elles ont subi un broyage à l'aide d'un broyeur de type Breher-Brabender. La farine issue du broyage des tiges a été tamisée en utilisant une tamiseuse de marque Retsch, modèle AS 200. La granulométrie finale de la farine à utiliser est inférieure à 100 μm .

II.2.1.1. Prétraitement de la farine de PD

La farine brute obtenue après tamisage a subi un prétraitement thermique à une température de 100°C pendant une période de 4 heures. Enfin, la farine prétraitée a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, filtrée puis mise à sécher à 60°C pendant 24 h.

II.2.1.2. Estérification de la farine de palmier dattier

Avant la modification chimique, la farine prétraitée a été extraite pendant 8 h avec du toluène, filtrée puis séchée pendant 24 h à 70°C pour obtenir un poids constant. Pour le traitement d'estérification de FPD, la farine séchée a été plongée dans une solution contenant 10% en poids d'anhydride maléique dissous précédemment dans du toluène et chauffée pendant 1h à 100°C sous agitation continue. Finalement, la FPD traité (FPD-AM) a été séchée à 70°C pendant 24 h.

II.2.2. Préparation de l'amidon plastifié

Dans cette étude, le TPS a été préparé selon le protocole expérimental qui suit [5]. En premier lieu, l'amidon est placé dans une étuve à 80°C pendant 3 heures pour le faire sécher. Ensuite, il est introduit dans un mixeur où il agit dans le but de séparer les grains agglomérés. Une proportion de glycérol équivalente à 30% massique est versée progressivement sur l'amidon sous agitation. Après l'addition du glycérol, la formulation est mélangée à haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène.

Enfin, le mélange obtenu est placé dans des sachets en plastique et conservé pendant 24h pour permettre la diffusion du plastifiant au sein des grains de l'amidon. Au bout de cette période, des masses d'environ 50g des formulations (amidon/glycérol) sont malaxées dans le mélangeur interne de type Brabender pendant une durée de 7 min, à une température de 160°C et à une vitesse de 50 trs/min. Les étapes de la procédure suivant laquelle le TPS a été préparé sont illustrées par l'organigramme de la (**Figure II.4**).

Dans le but de mettre en évidence l'effet de la méthode de dispersion de FDP-AM et de MMT sur les propriétés du TPS et des composites, des mélanges d'amidon avec des taux équivalents à 10, 20 et 30 % de FDP-AM et de 3% de MMT ont également été réalisés en adoptant la même procédure pour obtenir les mélanges TPS-FPD-AM et TPS-MMT.

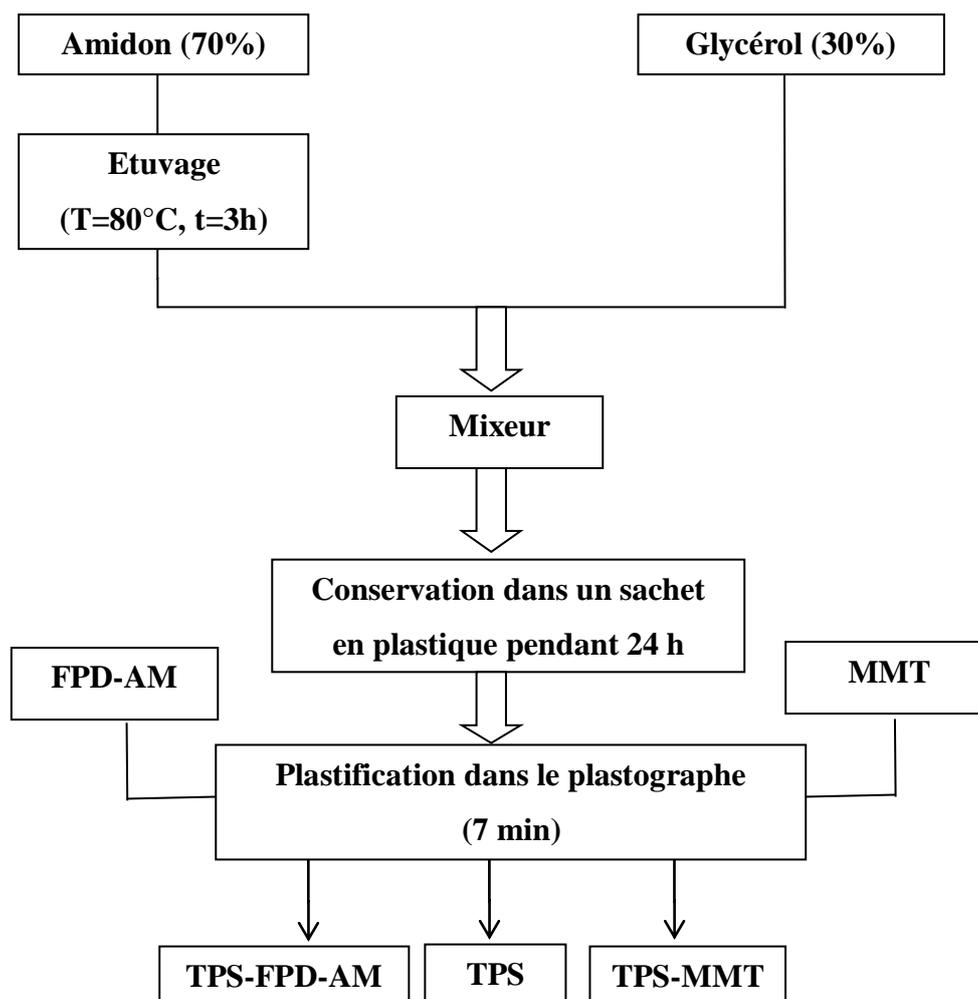


Figure II.4. Procédure de préparation du TPS, TPS/FPD-AM et du TPS/3% MMT

II.2.3. Préparation du PP-g-AM

L'agent compatibilisant PP-g-AM a été préparé dans le mélangeur interne de type Brabender ayant une chambre de malaxage de volume égal à 60 cm³. Ainsi, le PP a été mélangé avec des concentrations de 5 et 0,1 % d'anhydride maléique et de DCP, respectivement, à une température de 175°C et à une vitesse de 60 trs/min pendant 7 minutes. Après cela, le PP-g-AM a été broyé en utilisant un broyeur du type Brabender [6].

II.2.4. Préparation des mélanges

Avant le mélange à l'état fondu, les charges FPD, FPD-AM et MMT ainsi que les polymères PP-g-AM, le TPS, le TPS modifié en présence de FPD-AM et de MMT ont été séchés à 60°C pendant 24 h. Ensuite, 10, 20 et 30% en poids de FPD et de FPD-AM ont été incorporés dans la matrice (PP/TPS/PP-g-AM) (60/30/10). Des composites PP/TPS-FPD-

Matériaux et techniques de caractérisation

AM/PP-g-AM, PP/TPS-FPD-AM/PP-g-AM/MMT et PP/TPS-MMT/FPD-AM/PP-g-AM ont également été préparés dans le but de rendre compte de l'effet de la méthode de dispersion sur les performances des composites. Le mélange à l'état fondu des composites a été réalisé en utilisant un plastographe Brabender pendant 15 min à 175°C et à une vitesse de mélange de 60 trs/min. Après broyage, les granulés composites ont été utilisés pour l'élaboration d'échantillons pour les essais mécaniques et pour les autres caractérisations.

Tableau II.2. Compositions des formulations réalisées

Formulations	PP (%)	TPS (%)	FPD (%)	FPD- AM (%)	PP-g-AM (%)	MMT (%)
F ₁ (PP/TPS/PP-g-AM)	60	30	-	-	10	-
F ₂ (PP/TPS/FPD)	60	30	10	-	10	-
F ₃ (PP/TPS/FPD)	60	30	20	-	10	-
F ₄ (PP/TPS/FPD)	60	30	30	-	10	-
F ₅ (PP/TPS/FPD-AM)	60	30	-	10	10	-
F ₆ (PP/TPS/FPD-AM)	60	30	-	20	10	-
F ₇ (PP/TPS/FPD-AM)	60	30	-	30	10	-
F ₈ (PP/TPS/FPD-AM/MMT)	60	30	-	10	10	3
F ₉ (PP/TPS/FPD-AM/MMT)	60	30	-	20	10	3
F ₁₀ (PP/TPS/FPD-AM/MMT)	60	30	-	30	10	3
F ₁₁ (PP/TPS modifié par FPD-AM)	60	30	-	10	10	-
F ₁₂ (PP/TPS modifié par FPD-AM)	60	30	-	20	10	-
F ₁₃ (PP/TPS modifié par FPD-AM)	60	30	-	30	10	-
F ₁₄ (PP/TPS modifié par FPD-AM /MMT)	60	30	-	20	10	3
F ₁₅ (PP/TPS modifié par MMT/ FPD-AM)	60	30	-	10	10	3
F ₁₆ (PP/TPS modifié par MMT/ FPD-AM)	60	30	-	20	10	3

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation

II.3.1. Préparation des échantillons et essais de caractérisation

Après l'étuvage des composites à 60°C pendant une durée de 24 heures, des éprouvettes pour les analyses mécanique et morphologique, ainsi que des films pour les analyses structurale, environnementale et l'étude de la biodégradation ont été préparés par moulage par

compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque Carver. Ces différents échantillons ont été réalisés sous les conditions de travail suivantes :

- Température des plateaux : 175°C ;
- Temps de préchauffage : 10 min ;
- Temps de dégazage : 4 min;
- Temps de compression : 4-5 min ;
- Pression maximale : 150 kg/cm² ;

II.3.2. Indice de fluidité (MFI)

L'indice de fluidité est une grandeur très indispensable pour pouvoir étudier du point de vue pratique, le comportement à l'état fondu d'un polymère. L'objet de cet essai est de mesurer, en unités arbitraires, la fluidité à chaud des matières thermoplastiques dans des conditions définies de température et de pression.

Le test a été réalisé au moyen d'un appareil type Melt flow index XRL- 400A/B/C/D qui consiste en un cylindre d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité par une filière standard de longueur 8 ± 0.025 mm et de diamètre 2,095 mm. L'indice de fluidité est le débit gravimétrique mesuré de l'échantillon extrudé à travers cette filière sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston sous une charge de 2,16 kg. Les essais ont été effectués à une température de 175°C. L'indice de fluidité est calculé selon la formule suivante :

$$IF = \frac{600.m}{t} (g / 10 \text{ min}) \quad (\text{Eq. 1})$$

m : Masse moyenne de l'extrudat en grammes (g) ;

t: Intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudat (s) [5].

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Lorsqu'une radiation infrarouge (IR) traverse un film mince de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorption situées dans la région allant de 4000 à 400 cm⁻¹ qui sont dues à des vibrations et rotations particulières des groupes atomiques. L'analyse spectrale de films des formulations préparées a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type Perkin Elmer 1000. Aussi, nous avons analysé, sous forme de pastilles dans le bromure de potassium (KBr), l'amidon natif et l'amidon plastifié par le glycérol et aussi les farines de palmier dattier non traitée, prétraitée et traitée et MMT.

II.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

C'est l'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines. Dans le cas des argiles, elle est utilisée essentiellement pour identifier les distances inter lamellaires par mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon et à analyser ensuite le signal diffracté.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil XPERT, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 40 kV et une intensité de 40 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de mesure de 8,89 secondes/pas. Tous les essais ont été exécutés avec 2θ entre 5° et 40° . Les échantillons ont été préparés sous la forme de films de 1 mm d'épaisseur environ. La distance basale de l'argile est évaluée au moyen de la formule de Bragg donnée comme suit [7] :

$$K\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq.2})$$

K: ordre de la diffraction;

λ : longueur d'onde des rayons X utilisés ;

d : distance inter-réticulaire des plans (hk1) ;

θ : angle d'incidence du faisceau sur ces plans.

Comme on peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Sherrer [8] :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq.3})$$

L : taille des cristallites ;

β : largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction ;

La méthode de Ségel est utilisée afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles. Cet indice peut être évalué à partir des valeurs des intensités de diffraction de la structure cristalline et celles de la structure amorphe, en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002} à $2\theta = 21,7^\circ$) et 110 (I_{am} à $2\theta = 18,5^\circ$). I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{am} représente seulement la partie amorphe. Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe soit la même à $18,5^\circ$ qu'à $21,7^\circ$. Cette formule est donnée comme suit [8]:

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

I_{002} : intensité du pic diffractée à $2\theta = 21,7^\circ$;

I_{am} : intensité du pic diffractée à $2\theta = 18,5^\circ$.

II.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à enregistrer les variations de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset et est ensuite introduit dans un four permettant de le soumettre à des cycles de température sous atmosphère contrôlée tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

L'appareil utilisé est de marque NETZSCH STA 409PC/PG. Les échantillons que nous avons caractérisés ont été soumis à une rampe de température de 25°C à 700°C réalisée à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A partir des thermogrammes TG et DTG donnant, respectivement, les variations de la perte de masse et de la dérivé de la perte de masse par rapport au temps en fonction de la température, nous avons déterminé de début et de fin de décomposition, respectivement T_{dd} et T_{fd} ainsi que la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale notée T_{dmax} . Nous avons aussi calculé la perte de masse correspondant à T_{dmax} ainsi que la vitesse de décomposition.

II.3.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, ...).

Les analyses calorimétriques de nos échantillons ont été effectuées sur un calorimètre DSC 200 de marque Netzsch. Les échantillons ont été étudiés sur une gamme de température comprise entre 25 et 200°C selon le programme d'analyse suivant : un chauffage de 20 à 200°C , suivi d'un refroidissement jusqu'à 20°C et d'un recuit de 3min puis un second chauffage jusqu'à 200°C . Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère inerte. A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il a été possible de déterminer les températures de cristallisation et de fusion, T_c et T_f , respectivement et d'évaluer les enthalpies de cristallisation

et de fusion ΔH_c et ΔH_f , respectivement pour le calcul de la cristallinité χ_c du PP à partir de l'équation qui suit :

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^0 \times \varpi_{PP}} \times 100 \quad (\text{Eq.5})$$

Où $\Delta H = \Delta H_c$ pour le calcul de la cristallinité à partir des thermogrammes de refroidissement et $\Delta H = \Delta H_f$ pour les thermogrammes de chauffage.

ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un PP totalement cristallin à la température d'équilibre thermodynamique [6]. Cette valeur est de 201,1(J/g) [9].

II.3.7. Essai de Choc (Izod)

L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de percuteur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette. Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast, type Resil Impactor, avec un marteau de 7,5 J, selon la norme EN ISO 180:2000. La résistance au choc ou résilience est exprimée par la relation [10]:

$$a_n = \frac{A_n}{b.e} \quad (\text{Eq.6})$$

a_n : résilience de l'éprouvette;

A_n : énergie cinétique pour rompre l'éprouvette en joules;

b : largeur de l'éprouvette en millimètres;

e : épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

II.3.8. Essai de Traction

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante et à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai [11]. L'essai de traction a été effectué à une vitesse de 1 mm/min sur une machine de type MTS Criterion Model 45. Les propriétés en traction (module d'élasticité E , contrainte à la rupture σ_r et déformation à la rupture ε_r) ont été évaluées à partir des courbes contrainte-déformation.

II.3.9. Mesure du taux d'humidité

Les fibres traitées et non traitées (dont la masse est de 5 grammes) ont été séchées à la température de 105°C dans une balance à humidité (humidimètre) de marque Sartorius MA45,

jusqu'à l'obtention d'une masse constante (0% d'humidité), selon la norme NFV03 903. Puis, elles ont été laissées à l'air libre pendant 48h. Ensuite, les fibres ont été mises dans la balance dont le but, de déterminer le taux d'humidité.

II.3.10. Absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a pour but d'évaluer le caractère hydrophile des composites et leur capacité à absorber l'eau. Pour cela, des films d'une épaisseur moyenne de 0,05 mm, séchés et ayant une masse initiale (m_0) ont été plongés dans un récipient rempli d'eau distillée et leur masses ont été périodiquement mesurées (m_t) jusqu'à la saturation. L'absorption d'eau WA (%) est évaluée par l'équation suivante [12]:

$$WA(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq.7})$$

II.3.11. Absorption d'humidité

Les expériences d'absorption d'humidité ont été réalisées dans des milieux présentant des taux d'humidité relative (HR) imposés par des solutions salines bien déterminées et effectuées sur des échantillons carrés (20x20)mm² coupés à partir de films pressés à chaud. Pour cela, les échantillons ont été séchés à 40°C jusqu'à l'atteinte d'un poids constant (m_0), puis ils ont été conditionnés dans des récipients étanches, à la température ambiante, dans des atmosphères présentant différents taux d'humidité relative, notamment, 35 et 98% et qui sont en équilibre avec des solutions aqueuses saturées en CaCl₂ et K₂SO₄, respectivement. Les échantillons ont été périodiquement prélevés à partir du récipient, essuyés, puis pesés jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint (m_e). Le pourcentage d'absorption d'humidité à l'équilibre est calculé selon l'équation [13] :

$$W_e(\%) = \frac{m_e - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq.8})$$

II.3.12. Essai de biodégradation

Pour effectuer cet essai, des films de (4x4) cm² d'une épaisseur moyenne de 0.05 mm ont été enterrés dans un mélange constitué de 50% de terre, 10% de paille, 30% de fumier et de 10% de sable, puis les masses de ces derniers étaient mesurées chaque 15 jours. Les résultats de biodégradabilité ont été donnés en termes de variations du pourcentage du poids résiduel (R_m), calculées selon l'équation suivante en fonction du temps d'enfouissement :

$$R_m(\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

m_0 : masse initiale de l'échantillon.

m_t : masse de l'échantillon enfoui.

II.3.13. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des surfaces fracturées résultant de l'essai de choc des échantillons de composites ont été réalisées par un microscope électronique à balayage de marque Neoscope JCM-5000.

II.3.14. Microscopie à force atomique (AFM)

Par rapport à la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique (AFM) présente de nombreux avantages. Elle offre une véritable vision de surface en trois dimensions. En même temps, l'AFM ne nécessite aucun traitement particulier des échantillons (certaines techniques MEB utilisent des traitements à base de cuivre ou de carbone, qui provoquent des dommages irréversibles) [14]. L'AFM peut de plus être utilisée pour déterminer la rugosité. La topographie des composites a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique de marque Asylum Research-Model MFP-3D, avec température et pression ambiantes et une fréquence de résonance de 1 Hz.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Saudi Polymers Company, PP HGZ-120SP, Fiche Technique, disponible sur : http://www.saudipolymers.com/DataSheets/Polypropylene_HGZ120SP_TDS_All_English.pdf.
- [2] F.H. Ahmed Ali. Palmier dattier: arbre de la vie entre le passé, le présent et le futur. Partie 1, (2005), Ed, Dare el arabia, Kairo, Egypt, 14519/ ISBN977-258-197-3
- [3] G. Peyron. Cultivar le palmier dattier. C.I.R.A.D, Montpellier, France, (2000) ,110.
- [4] S. Mani. Fundamentals aspects of cross linking control of PDMS rubber at high temperatures using tempo nitroxide. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon I, France, (2011), 119.
- [5] Waryat, M. Romli, A. Suryani, I. Yuliasih, S. Johan. Using of a compatibilizer to improve morphological, physical and mechanical properties of biodegradable plastic from thermoplastic starch/LLDPE blends. IJET-IJENS, Vol. 13, (2013), 115-122.
- [6] S. Etienne, L. David. Introduction à la Physique des Polymères. Paris. Dunod, (2002).
- [7] Y. SEKI et al. Extraction and properties of ferula communis (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials . Composites Part B: Engineering, Vol. 44, (2013), 517-523.
- [8] H. Ebadi-Dehaghani, M. Barikani, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinirich. On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: A molecular dynamic simulation approach. Polym. Test, (2015), 139–151.
- [9] F. Bai, Lif, B. Calhoun, R. P. Quirk, SZD Cheng. Polymer handbook, fourth ed., John Wiley & Sons Inc.: New York, (1999), page multiple.
- [10] A. ARBELAIZ, B. FERNANDEZ, J. A. RAMOS, A. RETEGI, R.LIANO-PONTE, I. MONDRAGON. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly (3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. Carbohydrate Polymers, Vol. 64, (2006), 224–232.
- [11] J. l. Wang, F. Cheng, P.X. Zhu. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. European Polymer Journal, Vol. 101, (2014), 1109-1115.
- [12]D. Salarrbashi, S. Tajik, M Ghasemlou, S. Shojaee-Aliabadi, M.S. Noghabi, R. Khaksar. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging. Carbohydrate Polymers Journal, Vol. 98, (2013), 1127-1136.

Références Bibliographiques

- [13] A.L. Da Roz, A.M. Ferreira, F. M. et N. Yamaji. Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 90, (2012), 34-40.
- [14] T. Chen. Développement de biocapteurs hyperfréquences microfluidiques pour la spectroscopie diélectrique non-invasive de la cellule unique. Applications en cancérologie. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2012), 171.

Chapitre III

***Caractérisations des fibres de Palmier Dattier
avant et après traitement***

Chapitre III

*Caractérisations des fibres de Palmier Dattier avant et après
traitement*

III.1. Analyse structurale par IRTF

Les **Figures III.1(a), III.1(b) et III.1(c)** représentent les spectres IRTF des FPD brutes, prétraitées et traitées, respectivement. La bande d'absorption large, détectée pour les trois types de farine dans la région à environ 3430 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (O-H) liés par des ponts l'hydrogène. La bande à environ 2916 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des liaisons C-H de tous les constituants hydrocarbonés de la farine (cellulose, lignine et hémicelluloses) [1,2]. La bande d'absorption observée autour de 1735 cm^{-1} est assignée aux groupes carbonyle (C=O) appartenant aux groupes acétyle et ester des hémicelluloses et aux composants aromatiques de la lignine. La bande aux alentours de 1627 cm^{-1} est associée aux vibrations de valence du groupe H-O-H de l'eau sorbée par les fibres cellulosiques. La bande infrarouge caractéristique de la lignine se trouve à environ 1510 cm^{-1} et représente les vibrations du squelette aromatique donnée par les liaisons C=C du noyau aromatique. La bande à 1441 cm^{-1} est associée aux déformations symétriques des groupes CH_2 présents dans la structure de la cellulose, tandis que celle observée autour de 1245 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence du groupement C-O-C des hémicelluloses et des composants aryl-alkyl éther de la lignine. Les bandes observées entre 1170 et 1050 cm^{-1} et à 890 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C-O et C-H de la cellulose, respectivement [2,3].

Relativement aux farines brutes et prétraitées, la farine traitée par l'AM montre une augmentation évidente de l'intensité de la bande attribuée aux groupes carbonyle et une diminution de la bande des vibrations de valence des OH. Ceci confirme la réaction d'estérification de FPD et la formation de liaisons ester résultant de la réaction entre l'AM et les groupes hydroxyles de la farine [4].

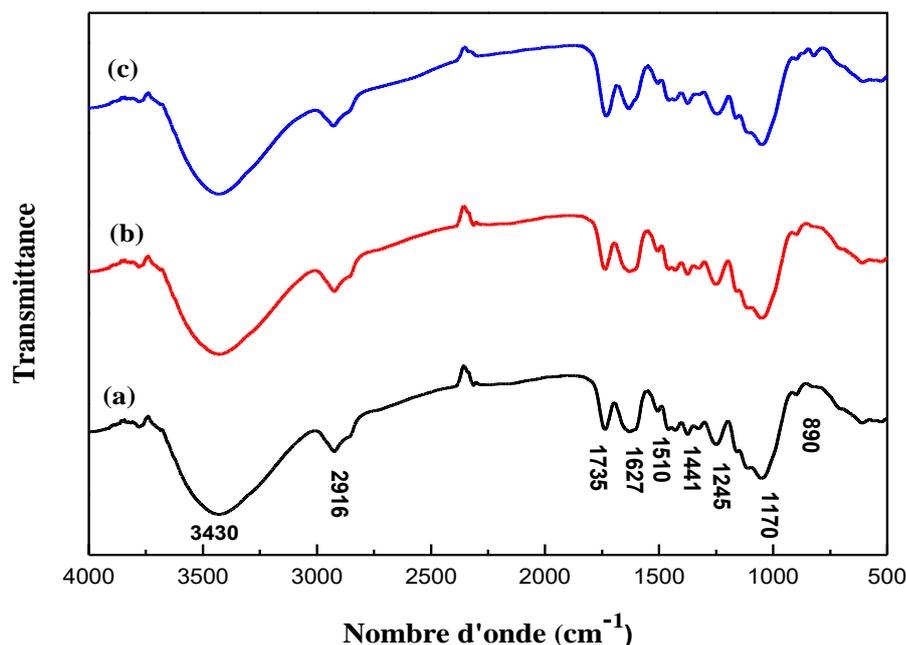


Figure III.1. Spectres IRTF des farines de palmier dattier : (a) FPD brute, (b) prétraitée et (c) traitée par l'anhydride maléique

III.2. Morphologies des FPD avant et après traitement

III.2.1. Analyse par la diffraction des rayons

Les diagrammes de diffraction des rayons X des farines brutes, prétraitées et traitées par l'AM sont illustrés par les **Figures III.2(a)**, **III.2(b)** et **III.2(c)**, respectivement. Comme on peut le constater, tous les échantillons présentent deux pics particulièrement bien définis pour les fibres naturelles. Les deux pics situés à $2\Theta = 16,5^\circ$ et $21,7^\circ$ sont attribués à la cellulose I, comme déjà reporté par de nombreux auteurs [5,6]. La présence de ces pics de diffraction indique que les FPD non traitée et traitée par l'AM ont une structure semi-cristalline. En outre, les pics de diffraction des FPD prétraitée et traitée sont plus intenses que ceux de la farine brute, ce qui implique que les processus de prétraitement et de traitement ont éliminé une partie du matériau amorphe recouvrant les fibres, exposant ainsi la partie cellulosique. L'évaluation de l'indice de cristallinité (CrI) a permis de conclure une augmentation de ce dernier pour les farines prétraitées et traitées par l'AM en comparaison avec la farine brute, Comme le montre le (**Tableau III.1**). Ceci met en évidence la contribution du prétraitement thermique et du traitement dans le nettoyage de la surface des fibres formant la

farine par l'élimination des composants amorphes entrant essentiellement dans la composition des hémicelluloses et de la lignine tel qu'il a été mentionné précédemment [2,11].

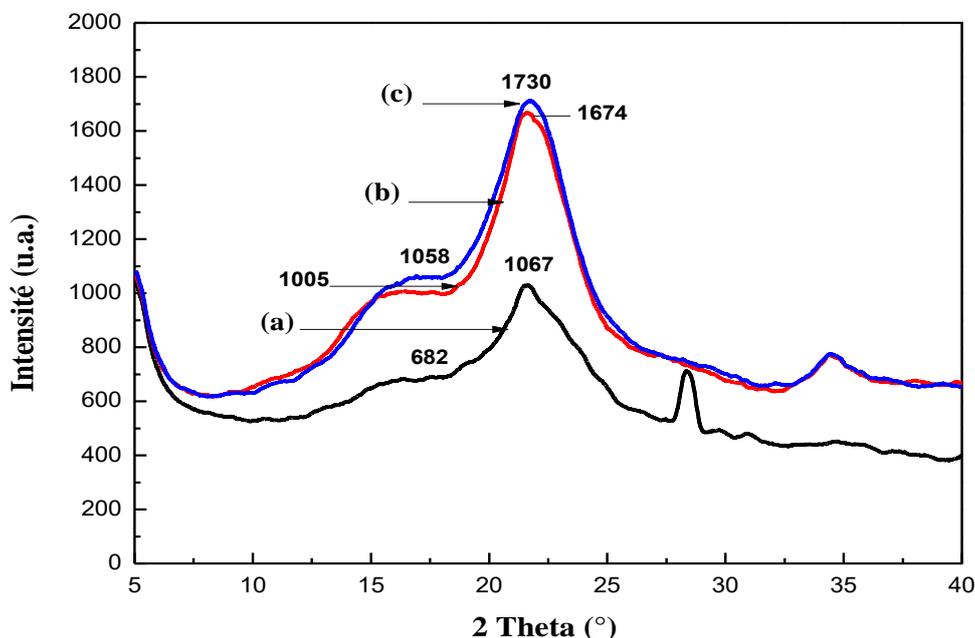


Figure III.2. Diagrammes DRX des farines de palmier dattier : (a) brute, (b) prétraitée et (c) traitée par l'anhydride maléique

Tableau III.1. Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites des farines de palmier dattier brute, prétraitée et traitée par l'anhydride maléique

Farine de palmier dattier	I_{002} ($2\theta=21,7^\circ$)	I_{am} ($2\theta=18,5^\circ$)	β	Cr I (%)	L (nm)
brute	1067	682	3,1	36	2,8
prétraitée	1674	1005	2,6	40	3,5
Traitée par l'AM	1730	1058	3,1	39	2,8

D'autre part, une légère diminution de l'indice de cristallinité de FPD traitée par rapport à FPD prétraitée est notée. Selon la littérature [12,13], la réaction entre les différents réactifs chimiques et la cellulose a lieu principalement dans la cellulose amorphe ou sur les bords des régions cristallines de la cellulose. Les réactifs réagissent d'abord avec les extrémités de la chaîne à la surface des cristallites car ils ne peuvent pas diffuser dans la région cristalline. Cela se traduit par l'ouverture de certaines chaînes de la cellulose liées par des ponts hydrogène, produisant une nouvelle cellulose amorphe. Ainsi, au fur et à mesure que la réaction progresse, il se forme davantage de cellulose amorphe. Moharana et Tripathy [14] ont

observé un comportement similaire pour les fibres de bois greffées par l'acrylonitrile et pour les fibres de jute traitées par le méthylméthacrylate, l'acrylonitrile et l'acrylamide et ont reporté que la cristallinité des fibres diminue à mesure que le pourcentage de greffage augmente.

Par ailleurs, il a été constaté que la taille des cristaux des FPD traitées par l'AM diminuait par rapport à ceux des farines non traitées. Cela confirme que l'estérification du FPD a favorisé la formation de nouvelles régions de fibres où la cellulose est amorphe.

III.2.2. Observations par la microscopie électronique

Les microstructures des farines de palmier dattier prétraitée et traitée par l'AM ont été observées à l'aide du MEB et les micrographies sont représentées sur la (**Figure III.3**). La surface de FPD prétraitée (**Figure III.3. (a)**) révèle des impuretés et une couche cireuse qui est généralement responsable des propriétés limitées des composites à base de fibres naturelles. Cette surface externe empêche l'établissement de liaisons fibre/ matrice et doit être éliminée via des traitements chimiques pour assurer une meilleure adhésion interfaciale des fibres aux matrices polymériques [16,17]. Ceci est également confirmé par les résultats de Nekkaa et al. [18] qui ont remarqué que l'élimination de la surface cireuse de genêt d'Espagne en utilisant un traitement de surface a augmenté les performances des composites à matrice PP.

Après estérification de FPD, on a constaté que la rugosité des fibres a été considérablement réduite en raison de l'élimination de la lignine, de la pectine et de la couche cireuse recouvrant la farine (**Figure III. 3. (b)**). Cela démontre l'efficacité du processus d'estérification à exposer la composante cellulosique en nettoyant délicatement la farine sans provoquer de dommages à la surface des fibres qui montrent une surface plus lisse tout en préservant leur forme cylindrique.

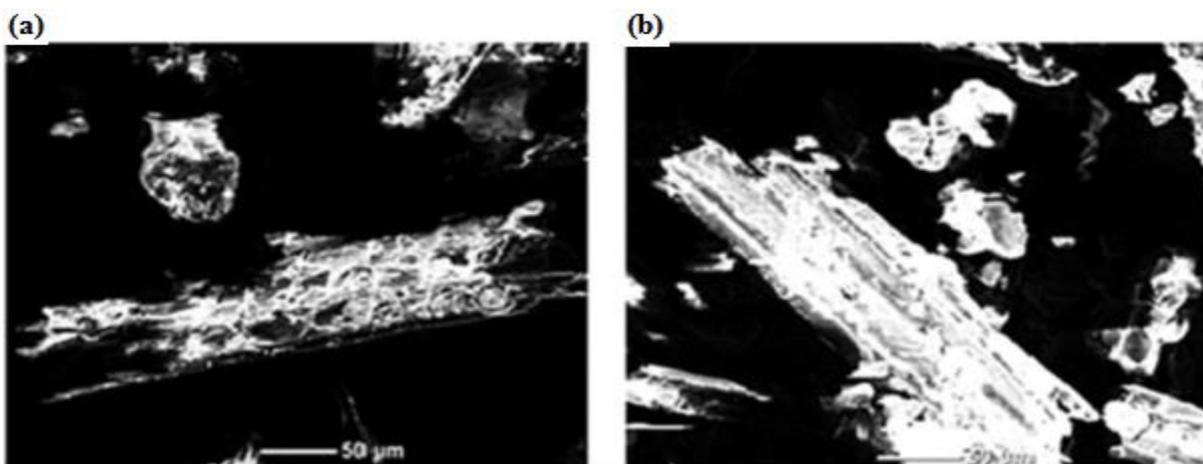


Figure III.3. Micrographies MEB de farine de palmier dattier (a) prétraitée et (b) traitée par l'anhydride maléique

III.3. Mesure du taux d'humidité avant et après traitement

La (Figure III.4) compare les valeurs du taux d'humidité des farines de palmier dattier brute, prétraitée et traitée par l'anhydride maléique. On remarque que, relativement à la farine non traitée, il y a une diminution du taux d'humidité de la farine de palmier dattier prétraitée et traitée. Ce résultat est tout à fait prévisible du moment que le prétraitement et le traitement de FPD ont permis une réduction notable des proportions des composants amorphes qui comportent dans leurs structures des groupements susceptibles de retenir l'humidité comme c'est le cas des hémicelluloses. En conséquence, le caractère hygroscopique des farines prétraitée et traitée a visiblement été réduit.

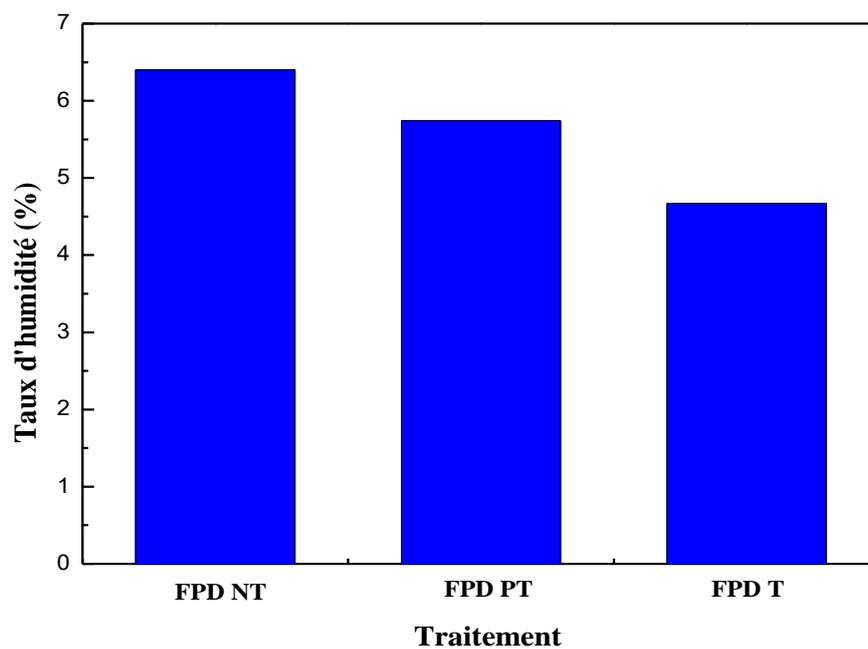


Figure III.4. Valeurs du taux d'humidité des farines de palmier dattier brute, prétraitée et traitée par l'anhydride maléique

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] H. Sosiati, Harsojo. Effect of combined treatment methods on the crystallinity and surface morphology of kenaf fibers. *Cellulose Chem Technol*, Vol. 48, (2014), 33-43.
- [2] A. Orue, A. Jauregi, C. Pena-Rodriguez et al. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. *Compos Part B Eng*, Vol. 73, (2015), 132-138.AQ1
- [3] M. Rayung, N. A.Ibrahim, N. Zainuddin et al. The effect of fiber bleaching treatment on the properties of poly (lactic acid)/oil palm empty fruit bunch fiber composites. *IJMS*, Vol. 15, (2014), 14728–14742.
- [4] S. Nenkova, G. Simeonova, T. Dobrilova et al. Modification of wood and wood flour with maleic anhydride. *Cellul Chem Technol*, Vol. 38, (2004), 375–383.
- [5] S. Bouhank, S. Nekkaa, N. Haddaoui. Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of *Spartium junceum* fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 30, (2016), 1462-1478.
- [6] V.S. Sreenivasan, D. Ravindran, V. Manikandan et al. Influence of fibre treatments on mechanical properties of short *sansevieria cylindrica*/polyester composite. *Mater Design*, Vol. 37, (2012), 111–121.
- [7] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, Jr et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Text Res J*, Vol. 29, (1959), 786–794.
- [8] A. Roy, S. Chakraborty, S.P. Kundu et al. Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model. *Bioresource Technol*, Vol. 107, (2012), 222-228.
- [9] G. W. Beckermann, K. L. Pickering. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: fibre treatment and matrix modification. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, Vol. 39, (2008), 979-988.

Références Bibliographiques

- [10] V. S. Sreenivasan, S. Somasundaram, D. Ravindran et al. Microstructural, physicochemical and mechanical characterisation of sansevieria cylindrica fibres – An exploratory investigation. *Mater Design*, Vol. 32, (2011), 453-461.
- [11] V. S. Sreenivasan, D. Ravindran, V. Manikandan et al. Mechanical properties of randomly oriented short sansevieria cylindrical fibre/polyester composites. *Mater Design*, Vol. 32, (2011), 2444-2455.
- [12] M. A. Sawpan, K. L. Pickering, A. Fernyhough. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. *Compos Part A*, Vol. 42, (2011), 888-895.
- [13] N. E. Macrovich, M. M. Roboredo, M. I. Aranguen. Modified wood flour as thermoset fillers: II: thermal degradation of wood flours and composites. *Thermochimica Acta*, Vol. 372, (2001), 45-57.
- [14] S. Moharana, S. S. Tripathy. Chemical modification of jute fibers II: a study on the Fe²⁺/H₂O₂-initiated graft copolymerization of methyl methacrylate, acrylonitrile and acrylamide on to jute fibers. *J Appl Polym Sci*, Vol. 42, (1991), 1001-1008.
- [15] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol. 02, (2012), 154–160.
- [16] P. Noorunnisa Khanam, M. A. Al Maadeed. Improvement of ternary recycled polymer blend reinforced with date palm fibre. *Mater Design*, Vol. 60, (2014), 532-539.
- [17] A. Shalwan, B. F. Yousif. Investigation on interfacial adhesion of date palm/epoxy using fragmentation technique. *Mater Design*, Vol. 53, (2014), 928–937.
- [18] S. Nekkaa, N. Haddaoui, A. C. Grillet et al. Thermal, thermomechanical, and morphological properties of spartium junceum fiber reinforced polypropylene composites. *Int J Polym Mater*, Vol. 55, (2006), 837–853.

Chapitre IV

***Caractérisation de l'amidon, du TPS et des
mélanges de TPS/FPD-AM***

Chapitre IV

Caractérisation de l'amidon, du TPS et des mélanges de TPS/FPD-AM

IV.1. Analyse structurale par IRTF de l'amidon et du TPS

La **Figure IV.1** regroupe les spectres IR de l'amidon natif et l'amidon plastifié. Le spectre IRTF de l'amidon natif révèle les vibrations de valence des groupements hydroxyles sous forme d'un large massif situé entre 3700 et 3000 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des liaisons C-H des $-\text{CH}_2-$ de l'amidon se trouvent entre 2930 et 2840 cm^{-1} . La bande d'absorption observée vers 1635 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence de la liaison O-H de l'eau sorbée à la surface des grains d'amidon [1]. La bande située aux alentours de 1425 cm^{-1} correspond aux déformations des C-H des groupes $-\text{CH}_2-$. La vibration de valence de la liaison C-C est assignée à la bande observée autour de 1160 cm^{-1} alors que la bande du groupe C-O-H est détectée à environ 1005 cm^{-1} [2]. Les absorptions observées entre 859 et 550 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation des liaisons C – H de l'amidon [1].

Par ailleurs, le spectre IRTF du TPS montre une intensification apparente de la bande caractéristique des groupes hydroxyles en raison de la présence du plastifiant à base de glycérol, dont l'incorporation à l'amidon induit une augmentation significative de la concentration de groupes hydroxyles dans le matériau. L'augmentation résulte des interactions possibles des groupes OH dans le TPS et le glycérol, augmentant ainsi la liaison hydrogène intermoléculaire [3]. Ainsi, les hydroxyles de glycérol se trouvent liés ensemble ou avec ceux portés par la structure de l'amidon via de ponts hydrogène, causant, par conséquent une intensification notable du massif dû aux OH liés.

Les spectres FTIR de mélanges de TPS modifiés par FPD-AM montrent, en plus des absorptions caractéristiques de l'amidon, une bande à environ 1735 cm^{-1} . Elle indique la présence de FPD estérifiée dans le TPS et est due aux groupes carbonyles des groupes acétyles et ester de l'hémicellulose et des composants aromatiques de lignine et à ceux de l'AM greffé à la surface des fibres.

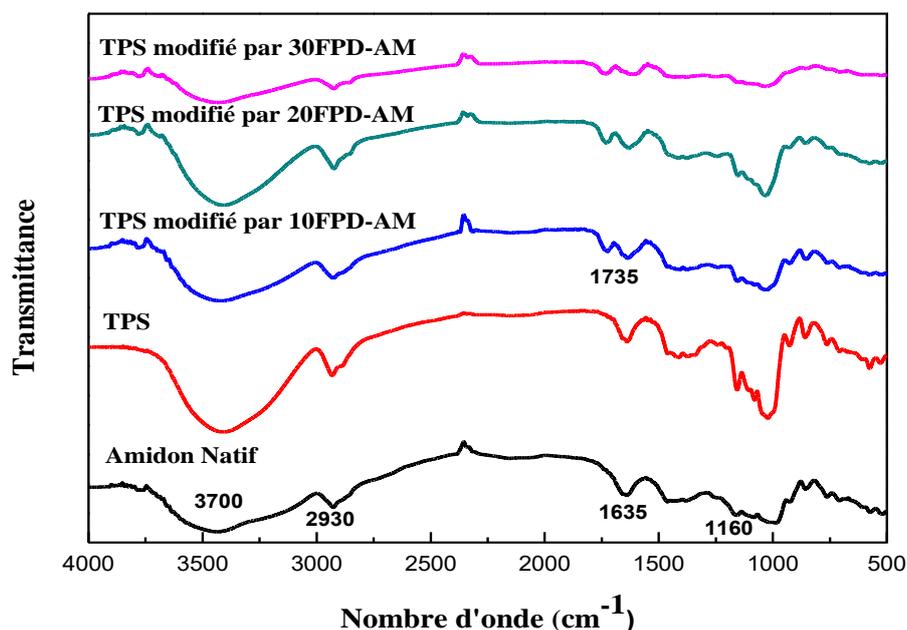


Figure IV.1. Spectres IRTF de l'amidon natif, du TPS et des mélanges TPS/FPD-AM

IV.2. Microstructures de l'amidon et du TPS

IV.2.1. Aspects théoriques concernant la structure cristalline de l'amidon

Les grains d'amidon sont des unités semi-cristallines dont les cristallites donnent deux types principaux de motifs de diffraction et ceci selon l'origine botanique et les traitements hydrothermaux subis. Les amidons de type A proviennent de céréales, tandis que le type B concerne les amidons issus de tubercules de céréales riches en amylose (> 40%) et d'amidons rétrogradés. La classe type C est spécifique aux amidons de légumineuses comme ceux des haricots et des pois et présente des caractéristiques intermédiaires entre celles des types précédents [4,5].

Dans les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires sont organisées en doubles hélices gauches à 6 unités de glucose par tour et stabilisées par des interactions de Van Der Waals et des liaisons hydrogène. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes d'amylopectine peuvent donner lieu à des cristaux A ou B. Le tassement des doubles hélices dans l'unité cristalline dépend du type cristallin: le type A correspond à un réseau monoclinique lié à une structure faiblement hydratée contenant quatre molécules d'eau, tandis que le type B correspond à un réseau hexagonal constitué d'une structure hydratée contenant trente six molécules d'eau [4,6] (Figure IV.2).

La formation de structures A ou B dépend essentiellement de la proportion d'eau et de la taille des chaînes. En effet, la structure de type A est formée de courtes chaînes alors que celle de type B est formée de chaînes plus longues. Dans les amidons de type C, les cristallites de type B se trouvent dans la partie interne des granulés, tandis que ceux de type A se trouvent dans la partie externe [5].

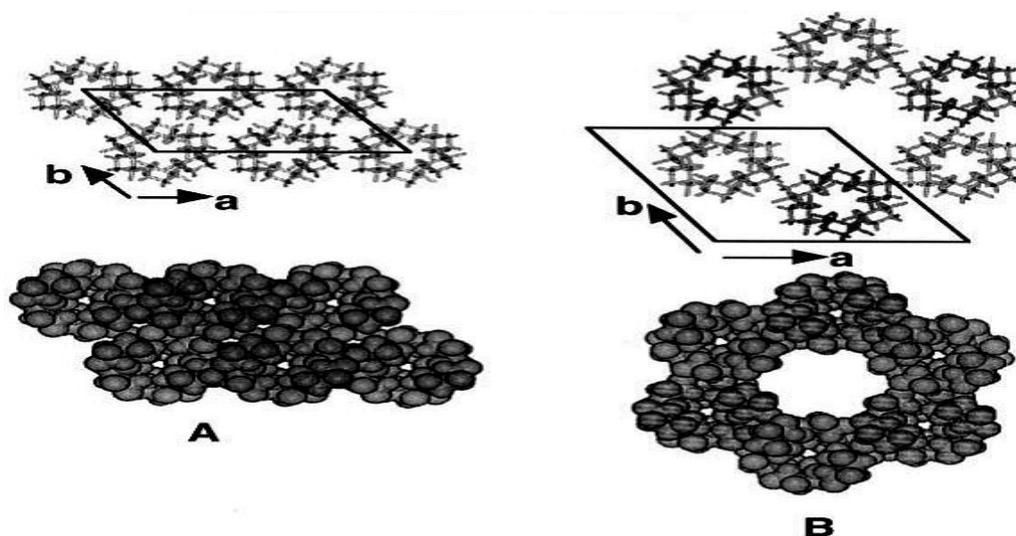


Figure IV.2. Cristallites de types A et B de l'amidon [4]

IV.2.2. Analyse de la microstructure par DRX

La (Figure IV.3) montre les diffractogrammes RX des amidons natif et plastifié. Le diffractogramme de l'amidon natif utilisé dans notre étude présente le diagramme RX typique du type B avec des intensités de réflexion centrées à 2θ de $15,50^\circ$, $17,23^\circ$, $19,92^\circ$ et $22,16^\circ$. Dans ce contexte, Buléon et al. [7] ont confirmé que les pics classiques de l'amidon de type B sont à des valeurs de 2θ de $5,6^\circ$; $15,17^\circ$; 22° et 24° . En outre, Zhu et al. [8] ont rapporté que le schéma d'un amidon de pomme de terre natif de type B présentait des pics de diffraction à 2θ de $15,4^\circ$; $17,4^\circ$; $19,9^\circ$; $22,5^\circ$ et $24,2^\circ$, tandis que Parada et Aguilera [9] ont observé des pics de diffraction à seulement 2θ de $5,5^\circ$; $17,1^\circ$ et entre $22-24^\circ$.

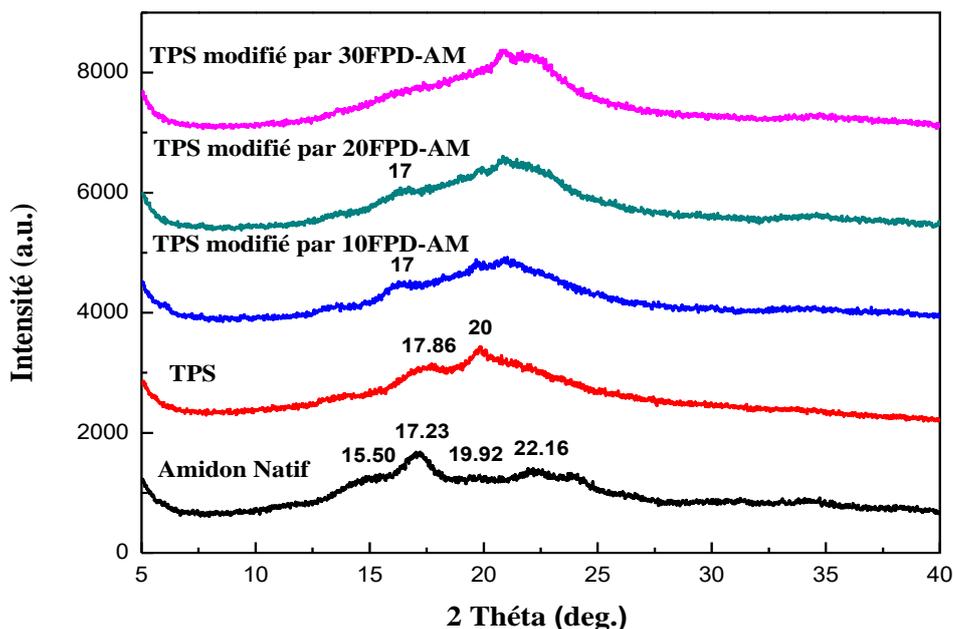


Figure IV.3. Spectres de diffraction des rayons X de l'amidon natif, du TPS et des mélanges de TPS modifiés par FPD-AM

Après le traitement au glycérol, la modification de la structure cristalline de l'amidon était clairement visible dans les diagrammes de diffraction des rayons X. La structure cristalline de type B de l'amidon natif est complètement détruite et des structures de type E_H et V_H avec des pics caractéristiques à 2θ de $17,86^\circ$ et 20° apparaissent, tel qu'il est illustré par la (**Figure IV.4**). Plusieurs auteurs [10-11] ont observé des pics autour de 17° , $19,9^\circ$ et 22° qu'ils ont attribué au type E_H et au type V_H , résultant de la recristallisation de l'amylopectine et de la cristallisation de l'amylose en structures hélicoïdales. Thiré et al. [12] ont associé les structures de type E_H et de type V_H au complexe formé entre l'amylose et les lipides des granules d'amidon ou entre l'amylose et les plastifiants au cours du traitement. En outre, Wang et al. [13] ont indiqué que le plastifiant entrave la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'amidon et forme de nouvelles liaisons hydrogène avec ces molécules.

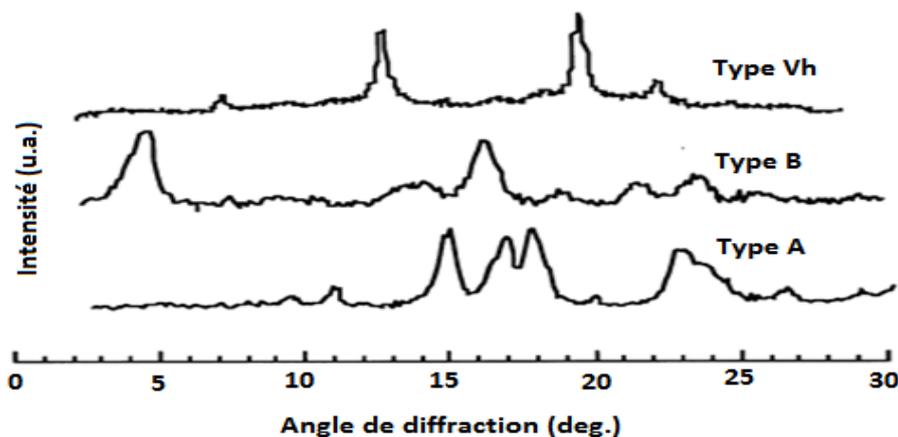


Figure IV.4. Diffractogrammes RX des amidons de structures A, B et V de l'amidon [14]

Les diagrammes DRX des mélanges de TPS modifiés par FPD-AM sont assez différents de ceux de l'amidon et du TPS. En effet, la réflexion constatée pour le TPS à 2θ autour de 14° a totalement disparu des spectres de diffraction de ces matériaux. En outre, on observe que plus la teneur en farine dans l'amidon plastifié augmente et plus le pic de diffraction à 2θ vers 17° diminue. Ces deux faits dénotent la diminution de la fraction de structure E_H et la prédominance de la fraction V_H . Ceci suggère que le processus de recristallisation des chaînes d'amylopectine a été inhibé en raison de l'effet obstructif de la charge végétale qui limite le processus de gélatinisation de l'amidon natif. Dans ce contexte, il a été souligné que les propriétés développées par l'amidon après des traitements thermiques sont liées, entre autres facteurs, à l'environnement entourant les granules au cours du traitement [15, 16]. Contrairement au TPS, les diagrammes DRX des TPS modifiés par la FPD-AM présentent aussi la structure de type B due à l'amidon natif. Cela indique que le processus de plastification a eu lieu partiellement et que des granules d'amidon résiduels et non plastifiés sont toujours présents dans ces matériaux.

IV.2. 3. Analyse de la microstructure par MEB

Les micrographies MEB de l'amidon natif et du TPS sont présentées à la (Figure IV.5). La micrographie (a) présentant l'amidon natif montre de petits et grands granules sphériques allant de 8 à 90 μm et dont la forme confirme qu'effectivement l'amidon utilisé est issu des pommes de terre.

La micrographie (b) du TPS présente une morphologie uniforme et montre peu de traces de granules d'amidon non plastifiés. Cela indique que la structure de l'amidon a été presque complètement rompue par le traitement thermomécanique, ce qui est conforme aux résultats de la DRX. En présence de plastifiant et sous un processus de cisaillement intensif, les

Caractérisation de l'amidon et du TPS

granules d'amidon ont été déstructurés, puis fragmentés pour former une surface lisse et continue. Des vides sont, cependant, observés ainsi que des fragments de granules dispersés sur toute la surface du TPS. Ces zones défectueuses sont dues à des phases discontinues et à la présence de granulés de différentes tailles qui ont été rompus lors de la mise en œuvre.

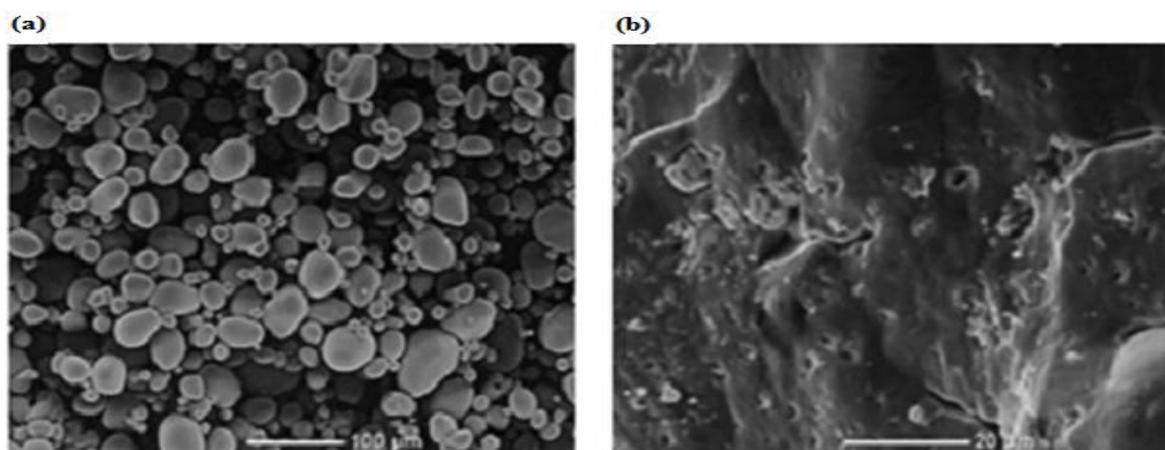


Figure IV.5. Micrographies MEB de (a) l'amidon natif et (b) du TPS

La (Figure IV.6) montre les microstructures des mélanges de TPS modifiés avec 10, 20 et 30% de FPD-AM. Les micrographies montrent des surfaces rugueuses dans lesquelles les particules de FPD sont bien revêtues par TPS en raison des interactions favorables entre les deux composants. Les micrographies (a), (b) et (c) montrent également des granules rompus, un grand nombre de granules d'amidon restants ayant conservé leur structure sphérique et des phases de TPS discontinues en raison de la présence de FPD. Ceci est en parfait accord avec les résultats de DRX qui ont montré que les mélanges TPS/FPD-AM semblent avoir conservé une partie de leur phase cristalline de type B.

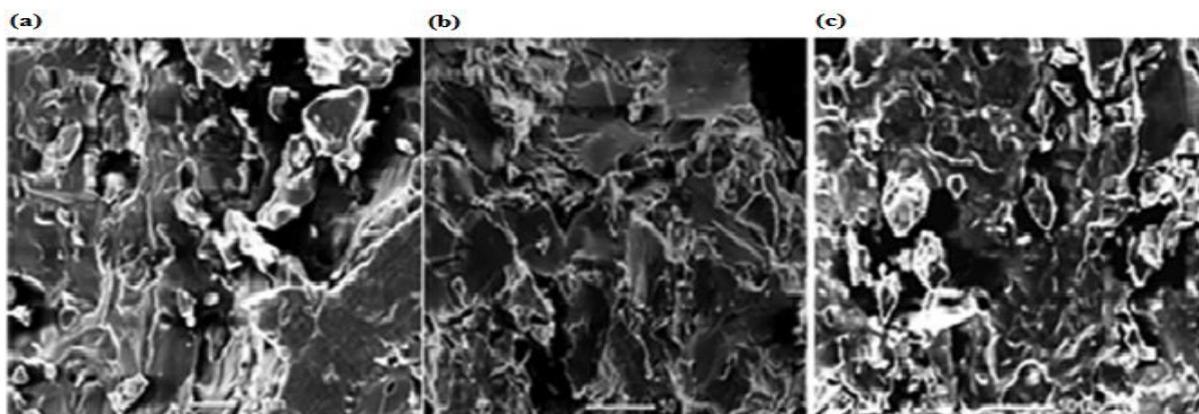


Figure IV.6. Micrographies MEB de (a) TPS/10%FPD-AM, de (b) TPS/20%FPD-AM et (c) de TPS/30%FPD-AM

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Y. Hu, Q. Wang, M. Tang. Preparation and properties of Starch-g-PLA/poly(vinyl alcohol)composite film. *Carbohydr Polym*, Vol. 96, (2013), 384-388.
- [2] M. G. Lomeli-Ramirez, A. J. Barrios-Gusman, S. Garcia-Enriquez, et al. Chemical and mechanical evaluation of bio-composites based on thermoplastic starch and wood particles prepared by thermal compression. *Bioresources*, Vol. 9, (2014), 2960-2974.
- [3] A. D. Adamu, S. S. Jikan, A. Haji, et al. Effect of glycerol on the properties of tapioca starch film. *MSF*, Vol. 888, (2017), 239-243.
- [4] A. Imberty, A. Buléon, V. Tran, et al. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/ Starke*. Vol. 43, (1991), 375-384.
- [5] T. Y. Bogracheva, V. J. Morris, S. G. Ring, et al. The granular structure of C-type pea starch and its role in gelatinization. *Biopolymers*, Vol. 45, (1998), 323-332.
- [6] S. Pérez, E. Bertoft. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review. *Starch/Starke*, Vol. 62, (2010), 389-420.
- [7] A. Buléon, D. J. Gallant, B. Bouchet, et al. Starches from A to C. *Plant Physiol*. Vol. 1, (1997), 949-957.
- [8] J. Zhu, L. Li, L. Chen, et al. Study on supra molecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. *Food Hydrocolloids*, Vol. 29, (2012), 116-122.
- [9] J. Parada, J. M. Aguilera. Effect of native crystalline structure of isolated potato starch on gelatinization behavior and consequently on glycemic response. *Food Res Int*, Vol. 45, (2012), 238-243.
- [10] J. Ren, K. M. Dang, E. Pollet, et al. Preparation and characterization of thermoplastic potato starch/halloysitenano-biocomposites: effect of plasticizer nature and nanoclay content. *Polymers*, Vol. 10, (2018), 808-823.
- [11] J. J. G. Van Soest, S. H. D. Hullemans, D. de Wit, et al. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydr Polym*, Vol. 29, (1996), 225-232.
- [12] R.M.D.S.M. Thiré. Starch-based plastics, In: Andrea Curiacos Bertolini, editors. *Starches: characterization, properties, and applications*. New York: Taylor & Francis Group, (2009).

Références Bibliographiques

- [13] C. Wang, F. Li, L. Wang, et al. Research on thermoplastic starch and different fibers reinforced biomass composites. *Int J Precision Eng Manufact-Green Technol*, Vol. 5, (2018), 435-440.
- [14] B. Boursier. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Techniques de l'Ingénieur*, F4600, (2005).
- [15] P. Malumba, S. Janas, C. Deroanne, et al. Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique. *Biotechnol Agro Society Envir*, Vol. 15, (2011), 315-326.
- [16] Z. Maache-Rezzoug, I. Zarguili, C. Loisel, D. Queveau, A. Buléon. Structural Modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. Hydrothermal treatment. *Carbohydr.Polym*, Vol. 74, (2008), 802-812.

Chapitre V

***Etude des composites PP/TPS/FPD,
PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par
FPD-AM***

Chapitre V*Etude des composites PP/TPS/FPD, PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM***V.1. Effet du taux et du traitement de FPD****V.1. 1. Caractérisation mécanique des composites****V.1.1.1. Résistance au choc**

La (Figure V.1) décrit les variations de la résilience des composites préparés avec des FPD prétraitées et traitées en fonction de la teneur en charge. Les échantillons de PP présentent un comportement très ductile car ils ne montrent pas de fracture. Après l'incorporation du TPS, la résilience du PP a diminué jusqu'à $9,8 \text{ KJ/m}^2$, marquant le passage à un comportement relativement plus fragile. La plus faible résistance au choc du mélange PP/TPS est due à l'incompatibilité du système qui, même en la présence du compatibilisant PP-g-AM, présente toujours un manque d'adhésion au niveau de la région interfaciale.

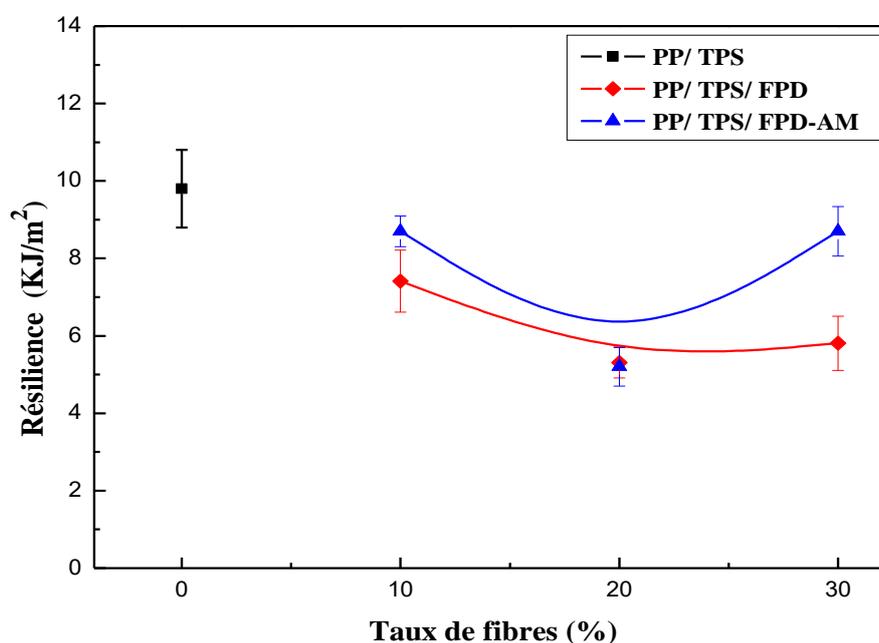


Figure V.1. Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD prétraitée et traitée

De même, l'ajout de FPD traitée et prétraitée a entraîné une diminution plus prononcée de la résilience de la matrice. Ceci résulte du manque d'affinité entre la phase PP et la charge qui induit des zones interfaciales faibles supplémentaires accélérant la rupture des composites. Pour les composites à FPD prétraitées, il a été observé que la résilience diminuait jusqu'à 7,4 ; 5,3 et 5,8 KJ/m² pour des teneurs en farine de 10, 20 et 30%, ce qui correspond à des réductions de l'ordre de 25,50 et 40%, par rapport à la matrice PP/TPS, respectivement. Malgré les interactions favorables qui peuvent éventuellement exister entre la phase TPS et FPD, l'influence négative de la mauvaise adhésion des particules de la farine à la phase PP semble prédominer et provoque la fragilité des matériaux. Une augmentation de la résistance au choc est toutefois évaluée pour le composite contenant 30% de farine prétraitée par rapport au composite préparé avec seulement 20% de charge. Cela pourrait être dû à la prévalence des interactions à l'interface TPS/FPD, qui est devenue plus importante à mesure que la teneur en FPD a augmenté.

Après le traitement de FPD par l'anhydride maléique, les composites ont montré une amélioration notable de la résilience qui a ainsi augmenté de 15 et 33% pour les teneurs en charge de 10 et 30% par rapport aux composites ayant les mêmes teneurs en farine prétraitée. L'amélioration notable de la résilience, en particulier pour le dernier composite, est due à la réaction chimique des groupes carbonyle greffés sur le FPD-AM avec les hydroxyles de la phase TPS et à la diminution du caractère hydrophile des particules de FPD-AM, ce qui favorise leur dispersion dans la phase PP.

V.1.1.2. Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques en traction des composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM sont représentées sur les (**Figures V.2**), (**V.3**) et (**V.4**). On observe une augmentation de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de farine. Ce fait rend compte de la rigidification de la matrice qui est principalement induite par FPD dont la rigidité est supérieure à celle des deux polymères. A de faibles taux de FPD et de FPD-AM, la contrainte à la rupture varie faiblement en raison des effets de compensation entre le manque d'adhésion à l'interface FPD/matrice et l'effet rigidifiant de la charge. A 30% de charge, l'effet rigidifiant de FPD l'emporte sur l'effet de l'interface et ainsi il en résulte une augmentation de la rigidité des composites et donc aussi de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité [1]. En effet, nous remarquons que le module s'accroît proportionnellement avec le taux de FPD et de FPD-AM alors que la déformation à la rupture diminue considérablement avec

l'augmentation du taux de farines prétraitées et traitées. Les particules de farine peuvent agir comme des défauts ou des sites fragiles, qui réduisent la résistance du composite en raison de leur faible adhésion aux polymères formant la matrice. Aussi, plus les composites sont rigides et plus leur aptitude à la déformation diminue.

Toutefois, on note que les composites à 10 et 20% de FPD-AM montrent des déformations nettement meilleures que celles de leur homologues à charge prétraitée et des modules inférieurs à ceux de ces derniers. Ceci met en évidence la contribution appréciable du traitement de surface de la farine dans le renforcement de l'interface et l'amélioration du transfert de contraintes et de la dispersion des particules du renfort au sein de la matrice. Or, à 30% de FPD-AM, la déformation diminue sans doute à cause de la rigidité accrue des composites due à la fois aux interactions à l'interface FPD-AM/TPS et au taux élevé de FPD-AM qui rend également difficile l'obtention d'une bonne dispersion des particules dans la matrice.

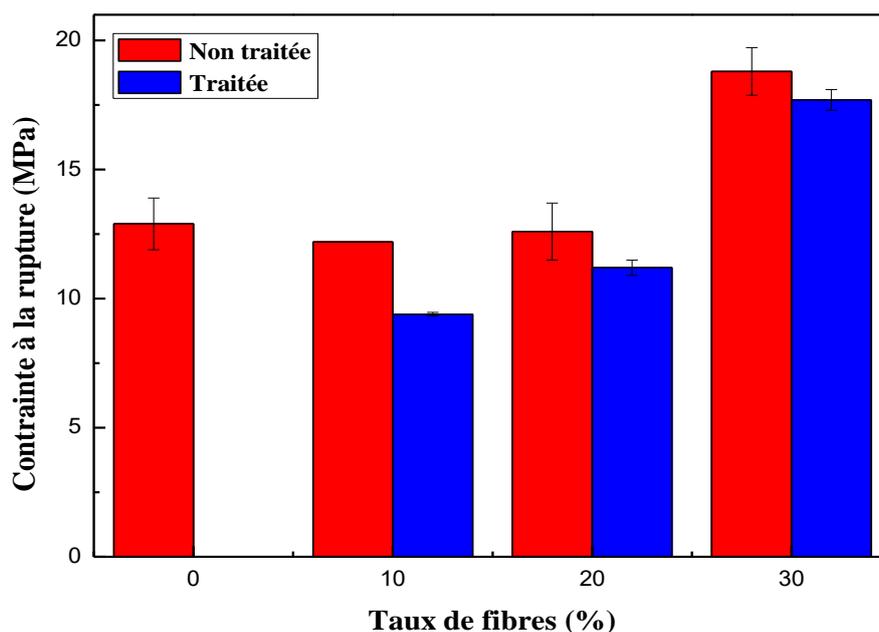


Figure V.2. Variations de la contrainte à la rupture des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée

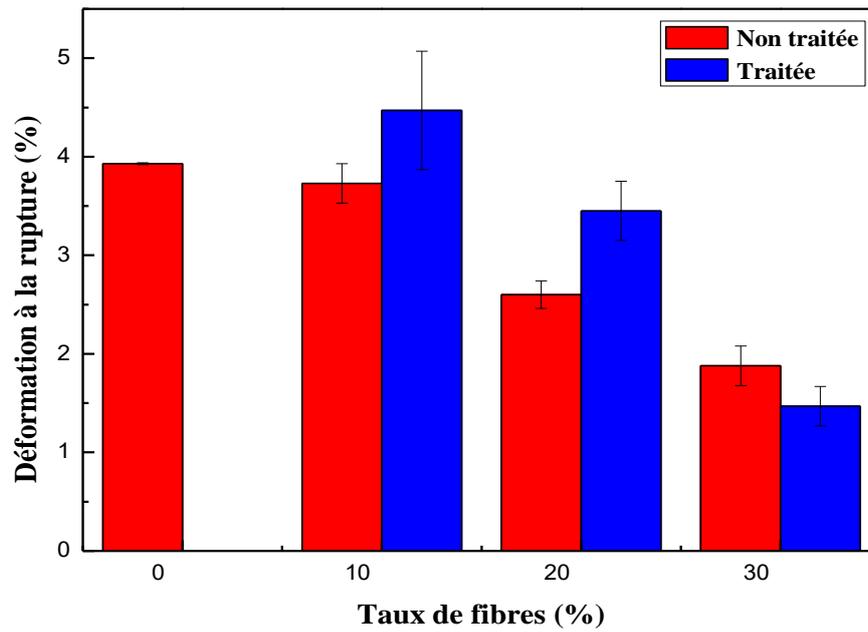


Figure V.3. Variations de la déformation à la rupture des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée

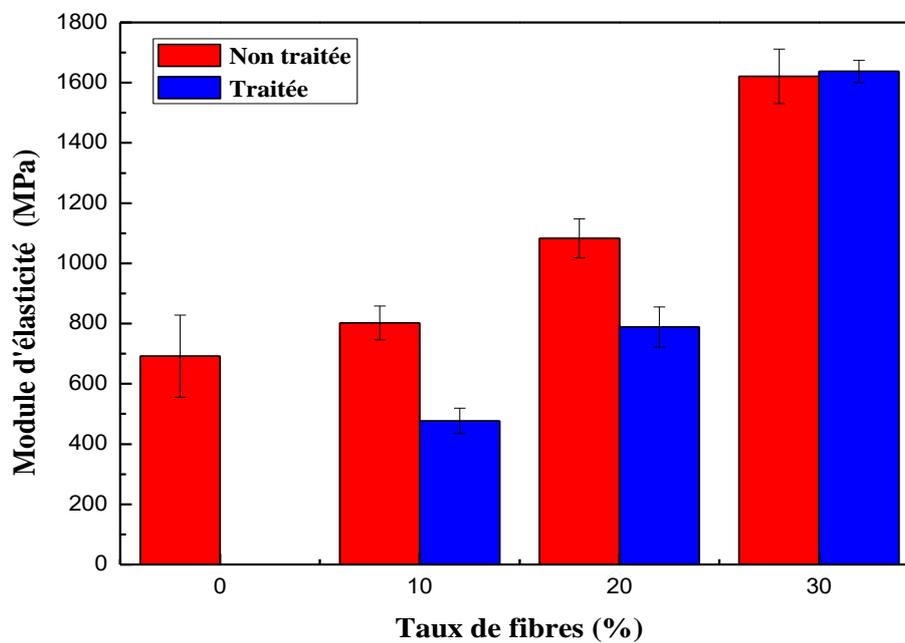


Figure V.4. Variations du module d'élasticité des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée

V.1.2. Indice de fluidité des composites

La (Figure V.5) représente les variations de l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de farines prétraitée et traitée. Une décroissance notable de l'indice de fluidité est constatée quand FPD est ajoutée. Initialement, le PP vierge montre un indice de fluidité de l'ordre de 12 g/10min et qui augmente jusqu'à presque 17 g/10min quand un taux de TPS de 30% y est incorporé et ce en raison de l'immiscibilité du mélange et la difficulté de glissement des chaînes de PP en présence des domaines de TPS. Par la suite, l'indice de fluidité des composites diminue encore plus d'une manière proportionnelle aux taux de FPD et de FPD-AM. Ceci est expliqué par l'effet obstructif généré par les fibres végétales qui ont tendance à former des ponts d'hydrogène intra- et intermoléculaires responsables de leur agrégation Nekkaa [2]. Les agrégats constituent des obstacles aux mouvements libres des chaînes polymériques et empêchent l'écoulement du matériau composite [2]. Après le traitement de FPD par AM, les interactions avec la phase TPS sont plus favorisées ce qui a pour effet de réduire les interactions fibres/fibres en faveur des interactions fibres/matrice. En conséquence, les composites comportent moins d'agrégats et les chaînes des deux polymères peuvent alors s'écouler plus facilement relativement à celles des composites à farine prétraitée, ce qui explique l'augmentation de l'indice de fluidité pour les composites PP/TPS/FPD-AM.

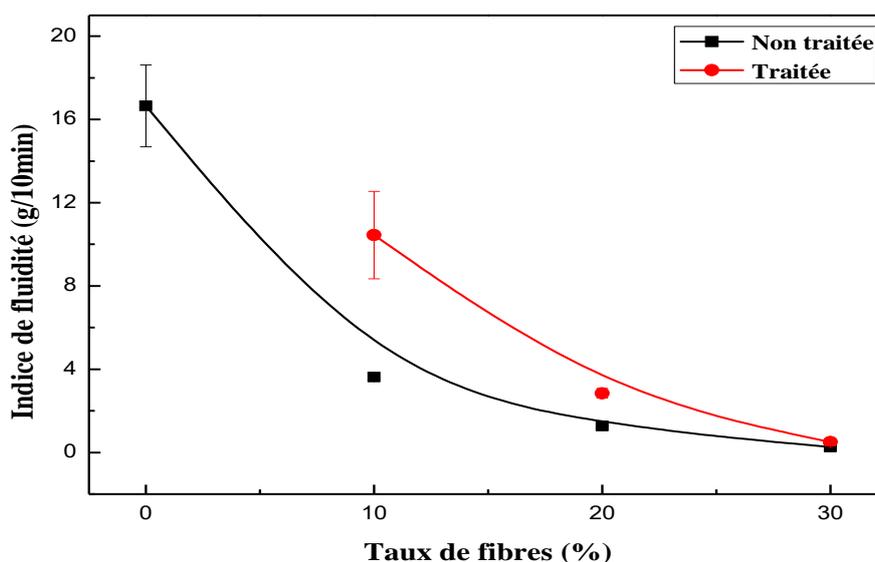


Figure V.5. Variations de l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée

V.1.3. Cristallinité des composites

Les comportements thermiques de la matrice PP/TPS/PP-g-AM et de ses composites chargés de 10, 20 et 30% de FPD prétraitée sont comparés en examinant les thermogrammes DSC résultant des balayages en refroidissement et en chauffage rapportés par les (**Figures V.6(a)**) et (**V.6(b)**), respectivement. Le thermogramme de chauffage de la matrice affiche un seul pic attribué à la fusion des cristaux de PP, dont la température de fusion prise au maximum de l'endotherme est proche de 176°C (**Tableau V.1**). Le thermogramme ne montre pas de pic exothermique caractéristique du processus de cristallisation en raison du taux de cristallisation rapide du PP [3]. Après avoir incorporé FPD prétraitée, il a été observé que l'endotherme de fusion était déplacé à des températures plus élevées en raison de la formation de cristaux de PP plus ordonnés en présence des particules de la farine. En même temps, la cristallinité de la phase PP a augmenté d'une valeur de 47% à 50% pour 10% de FPD et 52% à la fois pour 20 et 30% de la charge, ce qui suggère que FPD agit en tant qu'agent de nucléation. Ce fait est tout à fait confirmé par les thermogrammes de refroidissement qui ont relevé une augmentation de 4°C pour la température de cristallisation des composites à 10 et 20% de FPD prétraitée. Cette variation implique que les fibres de FPD permettent à la fois d'activer les mouvements de réarrangement des chaînes de PP et d'aboutir à un meilleur empilage de celle-ci au sein des structures cristallines. Dans ce contexte, Luz et al. [4] et Quan et al. [5] ont noté que les sites de nucléation présents à la surface des fibres naturelles améliorent l'enthalpie et la température de cristallisation et induisent une transcristallisation de la matrice PP. De plus, Joseph et al. [6] ont déduit que l'incorporation de fibres de sisal accélère le processus de cristallisation en permettant l'augmentation de l'enthalpie et de la température de cristallisation.

Par ailleurs, le composite à 30% de FPD a révélé une T_c inférieure, qui laisse penser que la cristallisation à froid du PP est un peu ralentie par la présence d'agrégats de charge et par le TPS. Cependant, l'augmentation du degré de cristallinité du PP qui a atteint la valeur de 37% dans le cas de ce composite stipule que seul l'effet nucléant de FPD pourrait être affecté par l'agrégation qui réduit le processus de transcristallisation du PP autour des fibres de FPD. A l'opposé, la cristallisation en masse ne peut être gênée par le taux élevé de fibres de FPD dont les agrégats ont probablement aussi un rôle nucléant qui est responsable du degré de cristallinité élevé du PP. Or, dans le composite contenant 20% de FPD, la phase PP présente

une cristallinité inférieure de seulement 28%, probablement en raison de la meilleure dispersion des particules de FPD.

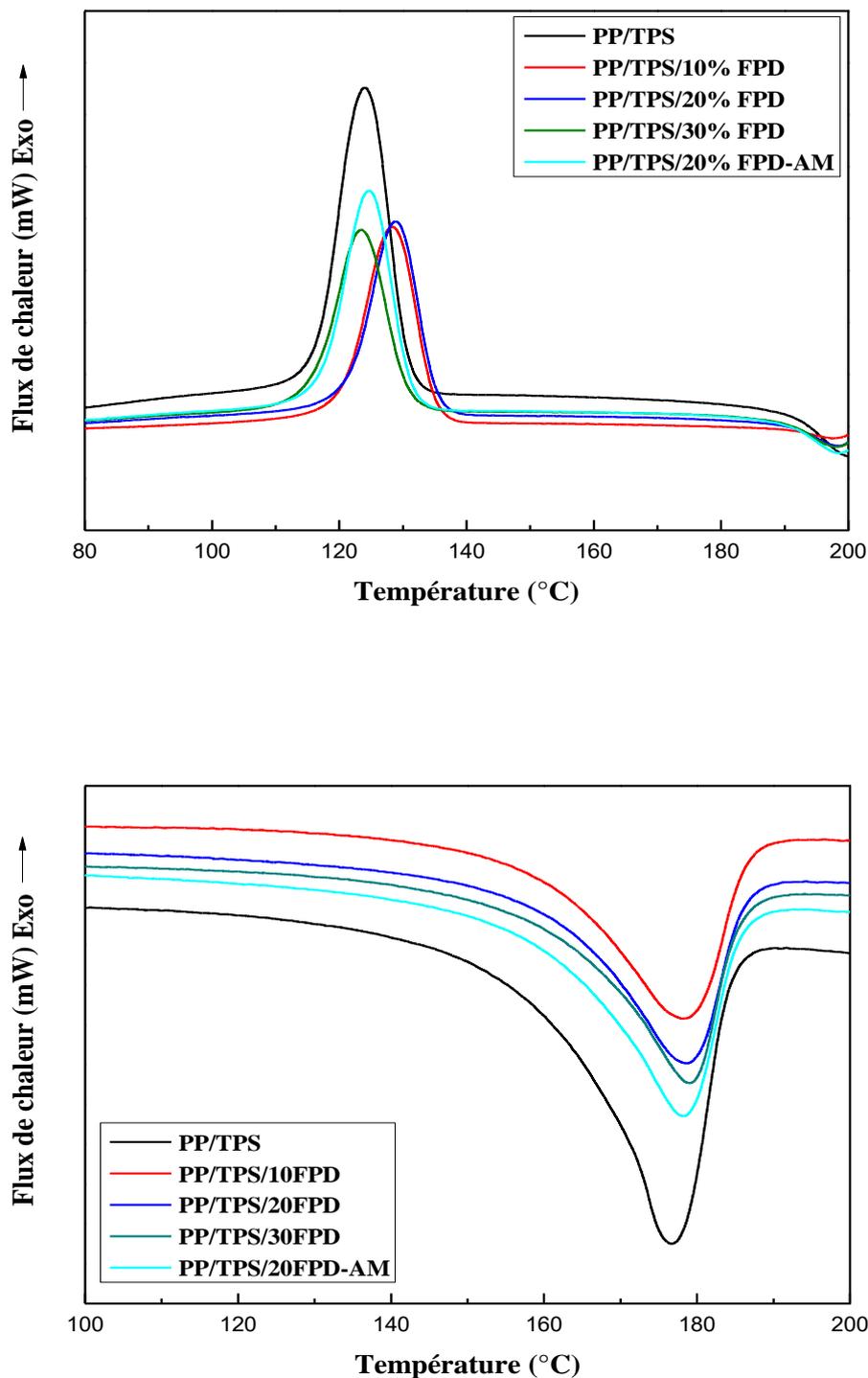


Figure V.6. Thermogrammes (a) du cycle de refroidissement et (b) du second cycle de chauffage des composites PP/TPS/FPD

En présence de FPD-AM, le PP présente une température de cristallisation inférieure suggérant que les chaînes de PP ont une plus faible aptitude à s'organiser relativement au composite à farine non traitée. Ceci pourrait s'expliquer par la meilleure adhésion des fibres traitées à la matrice, ce qui de ce fait ralentit notablement les mouvements des chaînes lors de leur réarrangement. En conséquence, la cristallinité du PP diminue mais légèrement. Aussi, lors du cycle de chauffage, les interactions entre les fibres de la farine traitée constituent une entrave aux réarrangements des chaînes, ce qui résulte en une décroissance significative du taux de cristallinité de la phase PP dans la matrice.

Tableau V.1. Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD

Composites	2 ^{ème} cycle de chauffage			Cycle de refroidissement		
	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
PP/TPS	176	56	47	124	22	18
PP/TPS/10FPD	178	50	50	128	35	35
PP/TPS/20FPD	178	42	52	128	22	28
PP/TPS/30FPD	179	31	52	123	22	37
PP/TPS/20FPD-AM	178	33	41	125	21	26

V.1.4. Stabilité thermique des composites PP/TPS/FPD

Les (Figures V.7(a)) et (V.7(b)) représentent les thermogrammes TG et DTG donnant les variations de la masse et de sa dérivé par rapport au temps en fonction de la température. Contrairement à la matrice qui s'est décomposé en seulement trois stades, la décomposition thermique des composites montre essentiellement quatre stades.

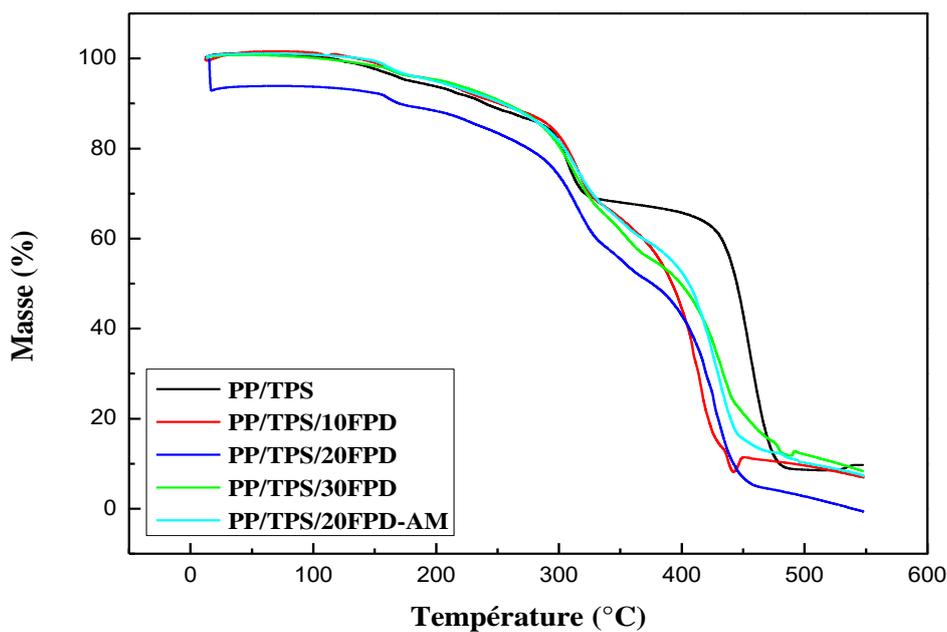
La première chute de masse du mélange PP/TPS commence aux alentours de 115°C et s'achève vers 272°C. Cette étape est caractéristique de la décomposition du glycérol et de l'eau absorbée par les granules d'amidon. Le second stade de décomposition concerne la dégradation thermique de l'amidon et s'amorce vers une température de 276°C, devient maximale à 307°C et se termine vers 336°C. Le dernier stade de décomposition est dû à la décomposition du PP, dont la perte de masse est amorcée vers 392°C, et devient maximale quand la température est égale à 456°C. Enfin, la décomposition du mélange se termine vers 494°C avec une masse résiduelle de 9%.

Par ailleurs, d'après les thermogrammes des composites, il semble évident que l'incorporation de la charge végétale a induit une diminution notable de la stabilité thermique de la matrice, en particulier celle de la fraction de PP dont les températures de décomposition ont été avancées en raison de l'effet catalytique exercé par les résidus des fibres et du TPS qui accélèrent la décomposition thermique du polymère. Le premier stade de décomposition des composites est initié dans l'intervalle allant de 147 à 185°C et est dû à l'évaporation de l'eau absorbée par la farine et à la décomposition du glycérol. Au-delà de cette dernière température, les thermogrammes montrent une perte de masse continue entre 271 et 339°C, due à la fois à la dégradation des composants des fibres de FPD, notamment la cellulose et la pectine, et celle de l'amidon. Cependant, la décomposition de la phase cellulosique de FPD exhibe un pic dont le maximum se situe vers 314°C. La dernière étape de décomposition thermique des composites est assez complexe puisqu'elle concerne à la fois la lignine et la phase PP [7]. Le composite à 20% de FPD prétraitée a révélé la stabilité thermique la plus faible sans doute en raison de la dispersion optimale des fibres dans la matrice ce qui a eu pour conséquence de généraliser les réactions de dégradation et d'accélérer la décomposition du composite.

Toutefois, le traitement de FPD a pu induire une amélioration notable sur la résistance thermique du composite PP/TPS/20% FPD-AM. Ceci pourrait provenir du fait que le traitement des fibres a contribué à l'élimination des composants telles que la pectine et l'hemicellulose neutralisant ainsi leur apport dans le processus de dégradation global du composite, comme il est reporté dans le (**Tableau V.2**) qui représente les valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD. Il semble aussi qu'en présence des fibres de FPD prétraitée et traitée par AM, la stabilité thermique de la phase TPS est visiblement améliorée en raison des interactions favorables entre les deux phases qui possèdent des structures chimiques très proches.

Tableau V.2. Valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD

Composites	T _{dd} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	V _d (%/min)	Perte de masse à T _{dmax} (%)	m _{résiduelle} (%)
1^{ère} Stade de décomposition						
PP/TPS	273	339	307	1,4	76	-
PP/TPS/10FPD	271	334	315	1,8	75	-
PP/TPS/20FPD	271	339	314	2,22	68	-
PP/TPS/30FPD	260	336	310	2,4	76	-
PP/TPS/20FPD-AM	237	314	341	3,23	66	-
2^{ème} Stade de décomposition						
PP/TPS	392	494	456	0,66	33	9
PP/TPS/10FPD	362	432	416	1,23	27	8
PP/TPS/20 FPD	372	467	427	1,13	21	2
PP/TPS/30 FPD	376	474	432	1,57	31	10
PP/TPS/20FPD-AM	368	476	430	1,13	29	9



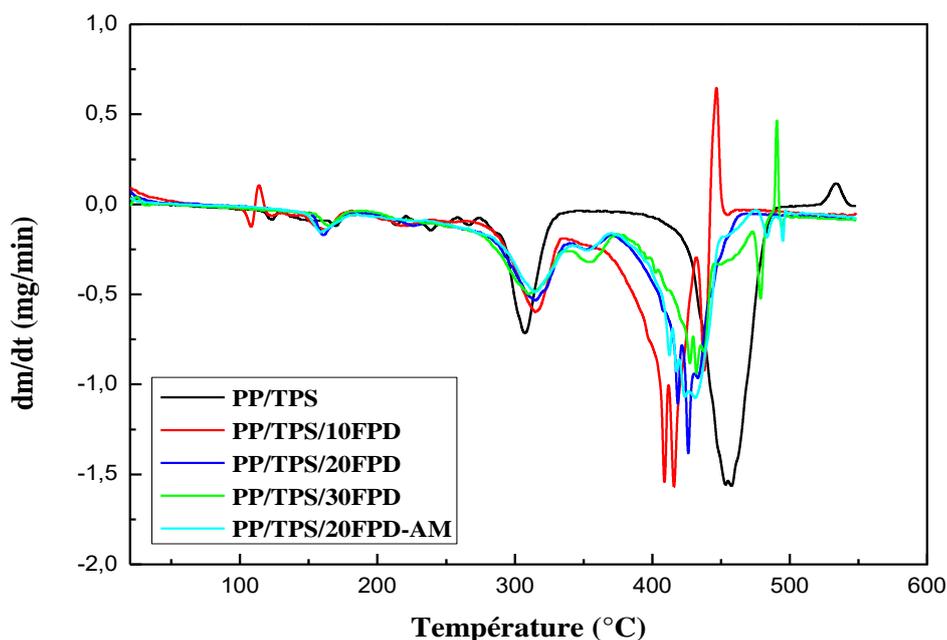


Figure V.7. Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des composites PP/TPS/FPD

V.1.5. Morphologies des composites PP/TPS/FPD

V.1.5.1. Analyse par la diffraction des rayons X

La (Figure V.8) représente les spectres DRX du mélange PP/TPS et des composites PP/TPS/FPD prétraitée à différents taux de fibres. On constate qu'il n'y a pas de changement dans l'allure générale des diagrammes DRX des composites par rapport à celle du spectre du mélange PP/TPS. Les composites présentent des pics caractéristiques de la forme α aux angles de diffraction $2\theta = 14,13^\circ$; $16,9^\circ$; $18,6^\circ$; $19,9^\circ$; $21,1^\circ$ et $21,9^\circ$. Les variations notées sur l'intensité des pics de diffraction et sur l'aire qui délimite la partie amorphe en dessous des pics suggèrent que les taux de cristallinité de la phase PP dans les composites varient intensément avec le taux de charge, comme il a été confirmé à partir des mesures de DSC.

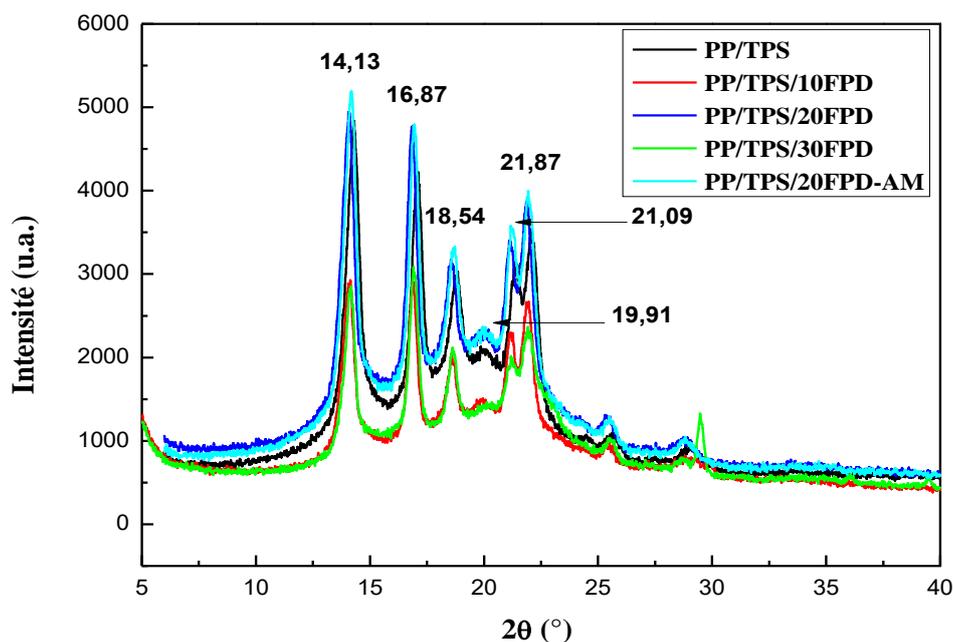


Figure V.8. Spectres de diffraction des rayons X des composites PP/TPS/FPD

V.1.5.2. Caractérisation des composites par AFM

Les **Figures V.9(a), (b) et (c)** illustrent, respectivement, les micrographies des surfaces du mélange PP/TPS et des composites et PP/TPS/FPD renforcés par 20% de FPD prétraitée et traitée, observées par la microscopie à force atomique. Pour le mélange PP/TPS (**Figure V.9(a)**), la topographie montre une distribution assez homogène du TPS dans la phase PP. Ceci est dû à la présence de l'agent compatibilisant PP-g-AM qui a probablement amélioré la dispersion de la phase minoritaire TPS dans la matrice PP en s'interposant à l'interface des deux domaines pour éviter la coalescence. Par ailleurs, on note que le composite à FPD non traitée (**Figure V.9(b)**), montrent une distribution uniforme des domaines de la charge au sein de la matrice. La surface du composite révèle une rugosité assez élevée qui est de l'ordre de 97,83 nm. Après l'incorporation de FPD-AM, la rugosité de la surface du composite a nettement diminué pour atteindre une valeur de 74,26 nm (**Figure V.9(c)**). Ceci peut être attribué à l'augmentation de l'adhérence interfaciale fibre/matrice après la modification de surface et de l'amélioration des interactions des particules de FPD avec la matrice.

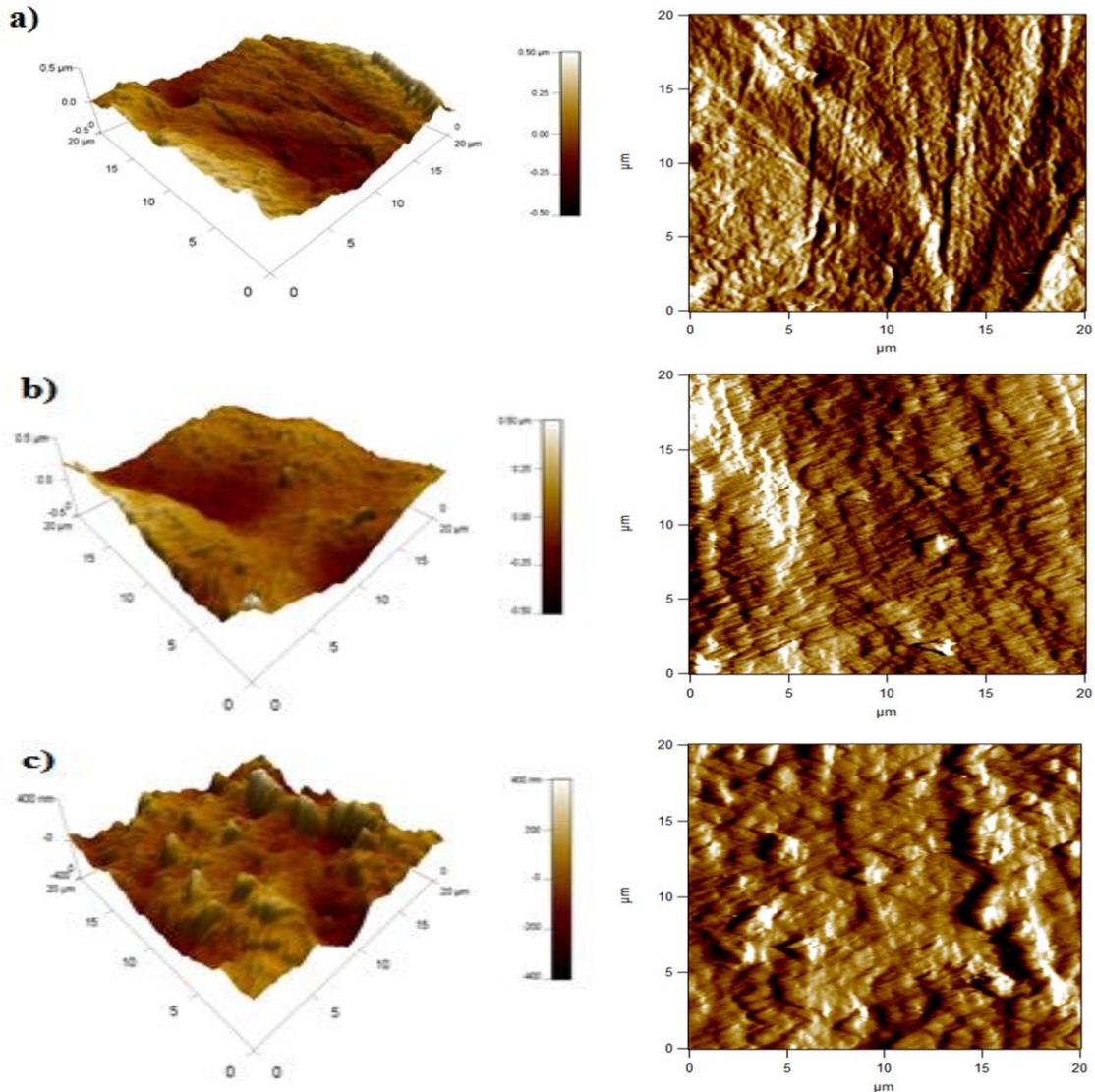


Figure V.9. Micrographies AFM de (a) PP/TPS, (b) PP/TPS/20% FPD prétraitée et (c) PP/TPS/20% FPD-AM

V.1.5.3. Analyse de la microstructure des composites par MEB

Les micrographies MEB obtenues à partir des surfaces de fracture des échantillons de l'essai de choc des composites nous ont fournis des informations supplémentaires sur l'état de dispersion des fibres dans la matrice et leurs éventuelles interactions avec les deux phases des composites. La (Figure V.10) présente les micrographies MEB de la matrice PP/TPS et des composites contenant 20% de FPD et de FPD-AM. La micrographie (V.10(a)) montre un système non miscible où la phase PP présente la matrice continue lisse dans laquelle la phase TPS se trouve dispersée sous forme des domaines irréguliers. La micrographie (V.10(b)) obtenue à partir du composite contenant 20% de farine prétraitée montre une surface relativement rugueuse où les fibres présentent un manque d'adhérence très évident en raison

du manque d'affinité des fibres hydrophiles pour la matrice PP. La fracture des composites s'est produite principalement par la rupture transversale relativement à la surface plane de la matrice PP/TPS. Malgré la structure superficielle à rainures des fibres de FPD, l'accrochage de ces dernières à la matrice n'a pas été possible en raison de l'absence d'affinité entre FPD et le PP.

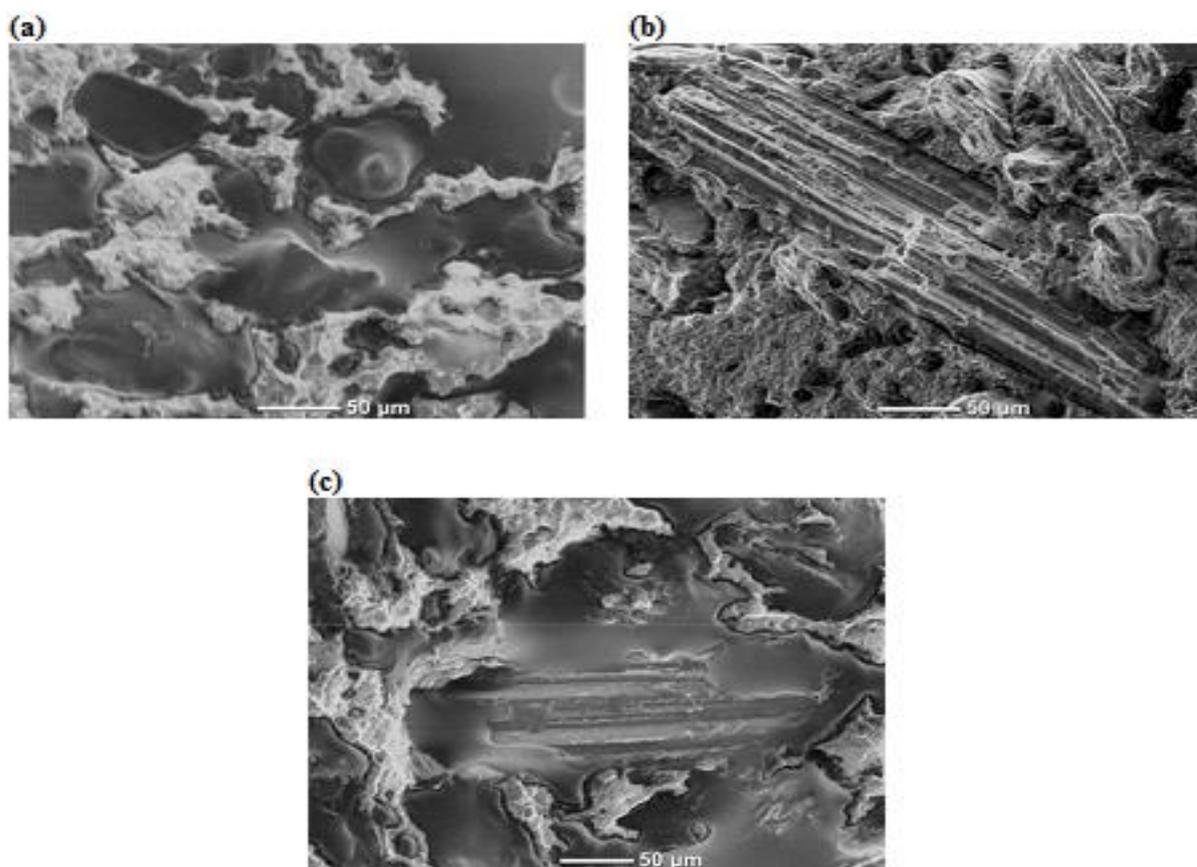


Figure V.10. Micrographies MEB de (a) PP/TPS, (b) PP/TPS/20% de FPD prétraitée et (c) PP/TPS/20% de FPD-AM

À l'inverse, on remarque que les fibres de FPD semblent être bien couvertes par les domaines de TPS en raison des éventuelles interactions possibles entre les groupements fonctionnels des deux matériaux présentant de grandes similitudes [8].

Par ailleurs, la micrographie (V.10(c)) représentant la surface de fracture du composite PP/TPS/20% de FPD-AM montre que les fibres de FPD-AM sont bien mouillées par la phase PP et semblent être bien incrustées dans la matrice. Ceci met en évidence le rôle du traitement par l'anhydride maléique dans l'atténuation du caractère hydrophile prononcé des fibres au cours de la modification chimique. Dans ce contexte, il a été rapporté que l'estérification des

fibres naturelles est susceptible de diminuer leur caractère hydrophile, ce qui permet leur dispersion dans des matrices thermoplastiques hydrophobes [9, 10].

V.1.6. Etude du comportement d'absorption d'humidité par les composites

Les mesures de l'aptitude à l'absorption d'humidité par les composites PP/TPS/FPD à fibres traitées et prétraitées dans deux milieux ayant des taux d'humidité relatives de l'ordre de 35 et 97%, sont indiquées sur la (Figure V.11).

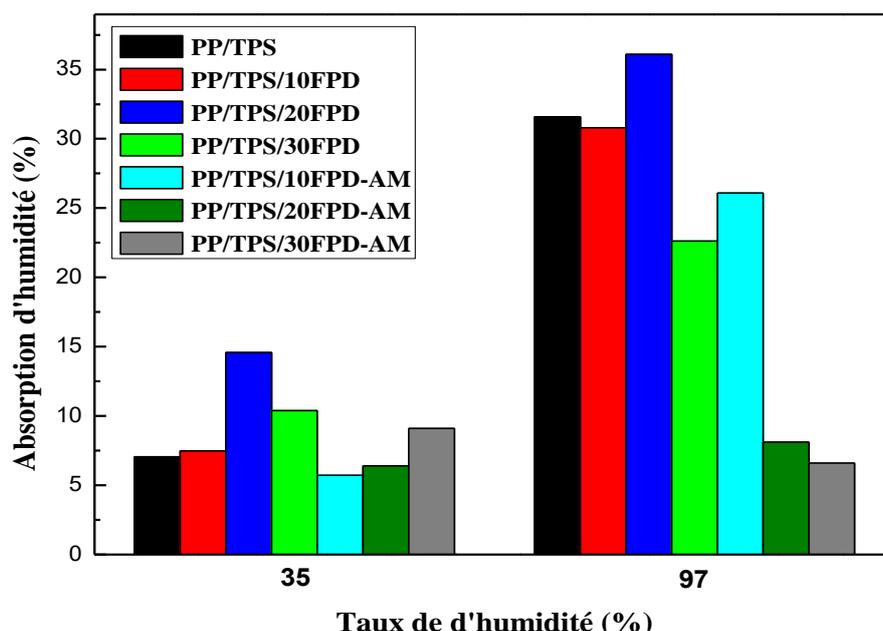


Figure V.11. Variations de l'absorption d'humidité des composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM en fonction des taux de charge et d'humidité

A priori, le mélange PP/TPS présente une grande aptitude à l'absorption d'humidité en raison du caractère hydrophile relativement important du TPS et de l'immiscibilité du mélange. En effet, le TPS est connu pour être un polymère hautement hydrophile du fait de sa structure riche en groupements hydroxyles susceptibles de former des ponts hydrogène avec les molécules d'eau contenues dans le milieu. Ce caractère hydrophile du TPS est d'autant plus important que le taux d'humidité relative du milieu environnant est élevé. Aussi, il a été reporté que la contribution de l'interface dans la pénétration de l'humidité dans un mélange immiscible est appréciable. Ceci est expliqué par le rôle de l'immiscibilité dans l'extension de l'interface, ce qui rend l'accès des molécules d'eau vers la phase TPS plus aisée [11,12].

Par ailleurs, il est noté que la sensibilité du mélange PP/TPS à l'effet de l'humidité s'accroît avec l'incorporation de FPD. En effet, on observe que le taux d'absorption d'humidité augmente avec le taux de charge et le taux d'humidité du milieu. Dans ce contexte, il est remarqué que les composites à 10% de FPD et de FPD-AM présentent une variation relativement faible comparée à celles des composites à 20% de FPD et de FPD-AM qui augmentent d'une manière significative en raison de la bonne dispersion des fibres au sein de la matrice. Ceci permet l'extension de l'interface et augmente la surface de contact de la phase TPS et des fibres avec le milieu humide environnant. Aussi, lorsque les fibres de FPD sont bien dispersées dans la matrice, leurs groupements hydroxyles sont bien exposés ce qui rend facile leurs interactions avec la phase TPS d'une part et avec les molécules d'eau de l'atmosphère, de l'autre part.

Or, à un taux de FPD plus élevé, les interactions fibre/fibre sont plus favorisées, ce qui induit des agrégats dans la matrice et réduit la fraction de groupements hydroxyles pouvant interagir avec les molécules d'eau du moment qu'ils se trouvent impliqués dans les interactions fibre/fibre. En conséquence, le taux d'humidité diminue. De la même manière, les fibres de FPD-AM ont plus d'interactions avec la phase TPS, ce qui contribue à réduire l'apport de l'interface dans la diffusion de l'eau dans les composites. Aussi, le traitement a pour objectif de réduire la concentration de groupes hydroxyles, et de limiter l'aptitude des fibres à attirer l'eau à sa surface [13,14].

V.1.7. Etude du comportement d'absorption d'eau par les composites

La (Figure V.12) représente les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps pour la matrice PP/TPS et les composites PP/TPS/FPD à fibres non traitées et traitées. On note, que le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du taux de fibres en raison de la nature hydrophile inhérente de la farine de FPD. L'eau absorbée forme des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles présents dans les composants de la farine. La région interfaciale contribue également à accélérer la diffusion de l'eau en raison de la facilité d'accès des molécules d'eau via le volume libre résultant du manque d'adhésion. Dans ce cas, l'effet d'absorption d'eau par les fibres non traitées et hautement hydrophiles dépasse celui de la perte de masse par hydrolyse de l'amidon et c'est pour cela qu'une augmentation du poids des films est enregistrée.

Après la modification par l'anhydride maléique, les groupes hydroxyles de FPD sont estérifiés et l'absorption d'eau par les composites chargés de FPD-AM est censée diminuer

par rapport aux valeurs obtenues pour les composites respectifs à base de FPD non traitées. Ceci est confirmé du fait des valeurs négatives obtenues et qui suggèrent que la plus faible absorption d'eau par les fibres traitées n'a pu compenser la perte de masse due à l'hydrolyse de l'amidon. En d'autres termes, on peut dire que suite au traitement par l'AM, l'aptitude des fibres à absorber l'eau a intensément diminué ce qui réduit l'effet de compensation et fait que la perte de masse soit plus remarquable. Les résultats indiquent aussi que seuls les hydroxyles libres non estérifiés sont impliqués dans le processus d'absorption d'eau. Dans ce contexte, Naik et Mishra [15] ont conclu que les composites de fibres de banane, de chanvre et de sisal non traités présentaient une absorption de la vapeur et de l'eau plus importante par rapport aux composites de fibres traités par AM. De plus, Sampathkumar et al. [9] ont modifié les fibres d'Areca à l'aide d'acide acrylique et ont observé que les groupes ester formés à la surface des fibres traitées diminuent sensiblement leur aptitude à absorber l'humidité. Identiquement, Siyamak et al. [10] ont traité des fibres naturelles avec de l'anhydride succinique et ont obtenu des améliorations significatives sur les performances mécaniques associées à une plus faible aptitude à l'absorption d'eau en raison du comportement plus hydrophobe des fibres.

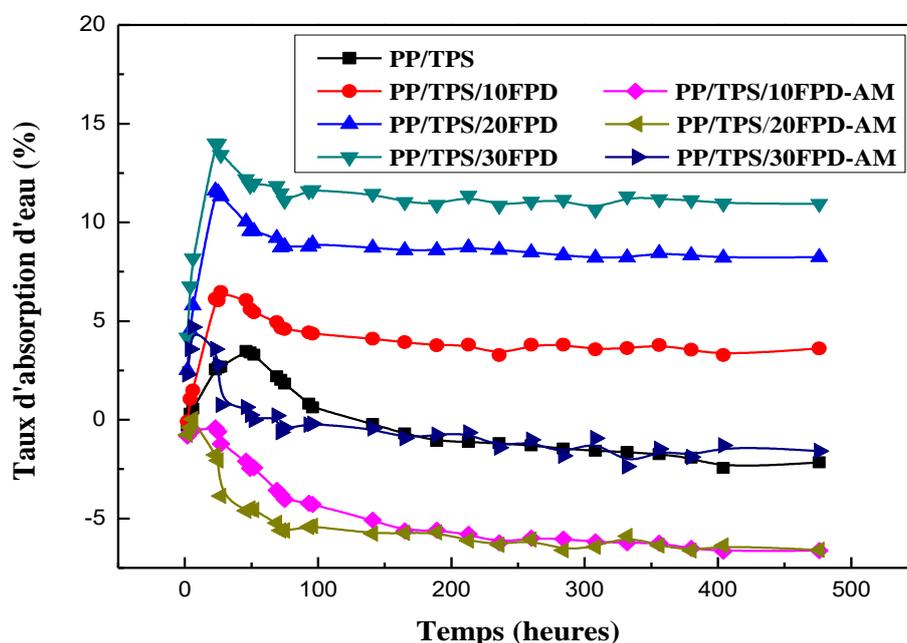


Figure V.12. Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM en fonction du temps

V.1.8. Résistance au choc après absorption d'eau

En raison de l'importante sensibilité des phases TPS et FPD aux effets de l'humidité, l'évolution de la résistance à l'impact des composites a également été étudiée après exposition des échantillons à l'absorption d'eau. Comme le montre la (Figure V.13), il paraît que l'absorption d'eau induit une importante amélioration de la résilience des composites. Pour la matrice PP/TPS, l'augmentation de la résilience est due à l'effet plastifiant de l'eau absorbée, la diffusion dans le matériau étant favorisée par l'interface résultant de l'immiscibilité du mélange. Par ailleurs, pour les composites à 10 et 20% de farine prétraitée, il a été observé que plus la teneur en FPD est élevée, plus le composite est résilient. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à mesure que la teneur en farine augmente, l'aptitude à l'absorption d'eau est améliorée, ce qui favorise l'effet plastifiant. Le composite chargé à 30% de FPD non traitée présente une résilience inférieure à celle des composites précédents, probablement en raison de la rigidité accrue conférée par les interactions entre le TPS et la farine qui surpasse l'effet plastifiant induit par l'eau absorbée.

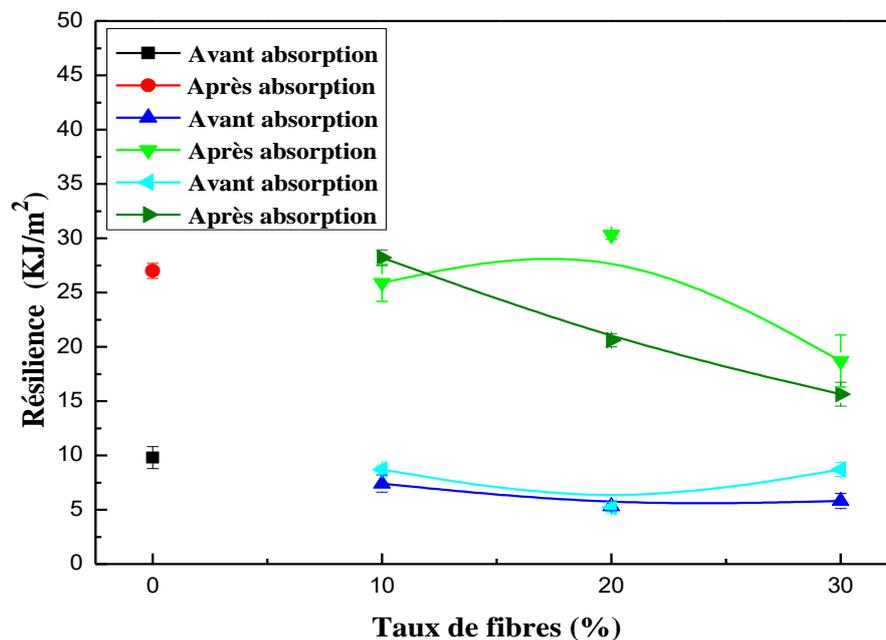


Figure V.13. Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD après absorption d'eau en fonction du taux de FPD traitée et prétraitée

Les composites à 20 et 30% de FPD-AM présentent des valeurs de résilience inférieures à celles de leurs homologues à base de FPD prétraitée. Ceci est dû à leur plus

faible absorption d'eau en raison de la réaction d'estérification de la farine de palmier dattier qui d'un côté améliore l'adhésion au polymère, et de l'autre côté consomme les groupements hydroxyles responsables du fort caractère hygroscopique de FPD. Il en résulte alors une plus faible diffusion de l'eau dans les composites. Les composites contenant 10% de FPD-AM présentent une plus grande résilience en raison de la teneur plus faible en farine qui permet la prédominance de l'effet plastifiant de l'eau absorbée sur la rigidité du composite.

V.1.9. Etude de la biodégradation des composites

L'étude de la biodégradation a pour objectif de juger des effets du taux de charge, de son traitement et de la méthode de sa dispersion sur le processus de biodégradation des composites PP/TPS/FPD. La biodégradation du TPS est possible grâce aux micro-organismes contenus dans le sol et apportés par la boue activée. Dans ce contexte, il a été rapporté que la boue activée contient plusieurs sortes de micro-organismes susceptibles de dégrader les biopolymères. En effet, la capacité des microorganismes à dégrader différents composés organiques, dans une boue activée, est bien connue. Certaines bactéries, protozoaires et micrométazoaires sont connus pour leur efficacité à consommer des matières organiques [16]. L'amidon est un polymère qui se décompose dans de nombreux environnements. Il peut être hydrolysé en glucose par les micro-organismes ou les enzymes, puis métabolisé en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau [17]. En outre, sa nature hautement hydrophile favorise son gonflement dans le milieu de culture et ainsi améliore sa biodégradation [18]. Or, les polymères conventionnels consistent en un squelette carboné résultant de liaisons covalentes carbone-carbone qui nécessitent beaucoup de temps et/ou la présence d'un catalyseur pour leur clivage et leur dégradation [11].

La (**Figure V.14**) représente les variations de la masse résiduelle en fonction du temps après une période de 15 mois d'enfouissement dans le sol. De manière générale, la perte de poids par les biocomposites est perçue grâce à la fragmentation plus ou moins importante des films. Celle-ci permet d'augmenter la surface de contact des échantillons avec les micro-organismes, ce qui pourrait accélérer leur bioassimilation. Dans ce contexte, il a été reporté que la biodégradation de l'amidon est due à une enzyme qui est l'amylase qui permet de le réduire en sucre [18]. Nous remarquons que le PP ne révèle aucune perte de masse à cause de la résistance de ses chaînes principales à l'attaque par les micro-organismes présents dans le sol. La résistance à la biodégradation du PP provient de sa structure hydrocarbonée et de l'absence de groupes fonctionnels hydrolysables. Ainsi, il a été conclu que la biodégradation

des polymères est un processus complexe impliquant plusieurs étapes dont essentiellement l'hydrolyse [19, 20].

Le mélange PP/TPS présente une perte de masse d'environ 30%, qui est équivalente à la contribution de la phase TPS dans le matériau. La phase TPS est totalement consommée au bout des cinq premiers mois d'enfouissement. Après l'ajout de FPD avec des taux de 10-30%, la vitesse de perte de masse par les composites devient relativement plus faible que celle pour le mélange et ce durant les premiers cinq mois de l'essai. Ceci rend compte de l'effet retardateur que les interactions FPD/TPS exercent sur la biodégradation de la phase TPS. La faible affinité de FPD pour la phase PP fait que la charge végétale se concentre plus dans la phase TPS, entraînant une certaine résistance dans la bioassimilation du TPS. Après cette période, et endommagement des films par l'effet de l'hydrolyse, de la décomposition du TPS et le gonflement des fibres, le processus de décomposition des composites devient plus rapide et au bout de 15 mois, la perte de masse est presque équivalente à la somme des contributions de FPD et de TPS dans les composites.

Le comportement des composites à farine traitée est différent de celui des composites à farine non traitée, en particulier lors des premiers mois d'enfouissement dans le sol. En effet, nous remarquons que la perte de masse est rapide dès le premier mois de l'essai. Le traitement des fibres de FPD a permis d'une part, sa meilleure dispersion dans la matrice PP et a augmenté la surface de contact des micro-organismes avec le composite, d'autre part. Aussi, les possibilités d'interactions TPS/FPD sont amoindries, rendant le TPS plus vulnérable à l'attaque bactérienne. En conséquence, la perte de masse devient plus rapide que dans le cas des composites à fibres non traitées, malgré qu'elle puisse atteindre des valeurs presque égales à la fin de l'essai. Après la bioassimilation de FPD et du TPS, la masse résiduelle des composites ne comporte plus que le PP non biodégradable.

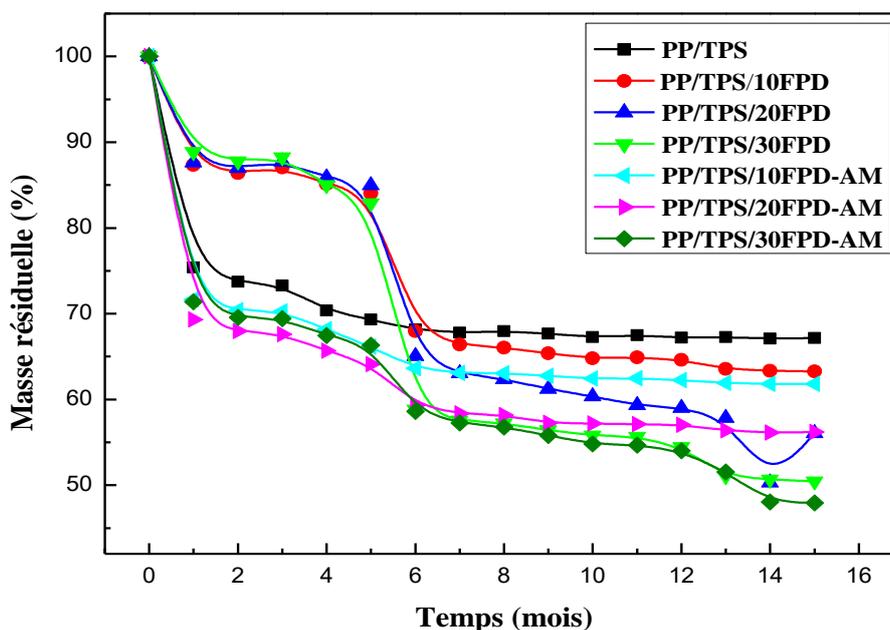


Figure V.14. Variations de la masse résiduelle pour les composites PP/TPS/FPD et PP/TPS/FPD-AM en fonction du temps d'enfouissement dans le sol

V.2. Propriétés des composites PP/TPS modifié par FPD-AM

V.2.1. Caractérisation mécanique

Les composites PP/TPS modifié par FPD-AM présentent des valeurs de résilience inférieures à celles des composites antérieurs PP/TPS/FPD-AM, comme le montre la (**Figure V.15**). En fait, le comportement au choc de ces matériaux est principalement contrôlé par l'intensité des interactions exercées dans la phase FPD-AM/TPS et à l'interface séparant cette dernière phase de celle du PP. Lorsque l'amidon est plastifié en présence des particules traitées de la charge végétale, le processus de rétrogradation du TPS est significativement altéré, ce qui signifie que la recristallisation de l'amidon a été fortement inhibée, comme il a été démontré par les analyses DRX et MEB données dans le chapitre précédent. Il a aussi été mis en évidence des grains d'amidon résiduels non plastifiés, ce qui signifie que les particules de la farine végétale limitent sensiblement l'aptitude des grains d'amidon à la gélatinisation en raison de la quantité de glycérol dont une quantité est perdue à cause de la charge qui a son tour inhibe la rétrogradation de l'amidon. Ceci rend compte de la présence d'éventuels défauts générateurs de contraintes qui peuvent provoquer une transition à un mode de rupture plus fragile.

Aussi, du moment que la farine de PD a été sélectivement dispersée dans la phase TPS, il en découle une rigidité accrue de cette phase au détriment de celle de la phase PP qui ne contient presque pas de fibres. En conséquence, la séparation de phase s'accroît et conduit à la diminution de la résilience des composites, relativement aux composites PP/TPS/FPD-AM où les deux phases TPS et PP contribuent toutes les deux à supporter la sollicitation.

A mesure que la concentration de FPD-AM augmente, la teneur en PP diminue, de sorte que, quand le taux de FPD-AM atteint 30%, la phase TPS modifiée par FPD-AM forme la matrice, ce qui a pour conséquence la prévalence de cette phase ainsi que des interactions entre ses composants sur la contribution de la phase PP, qui forme une phase co-continue. Cette rigidification est à l'origine de la diminution excessive de la résilience, relativement au composite PP/TPS/FPD-AM correspondant.

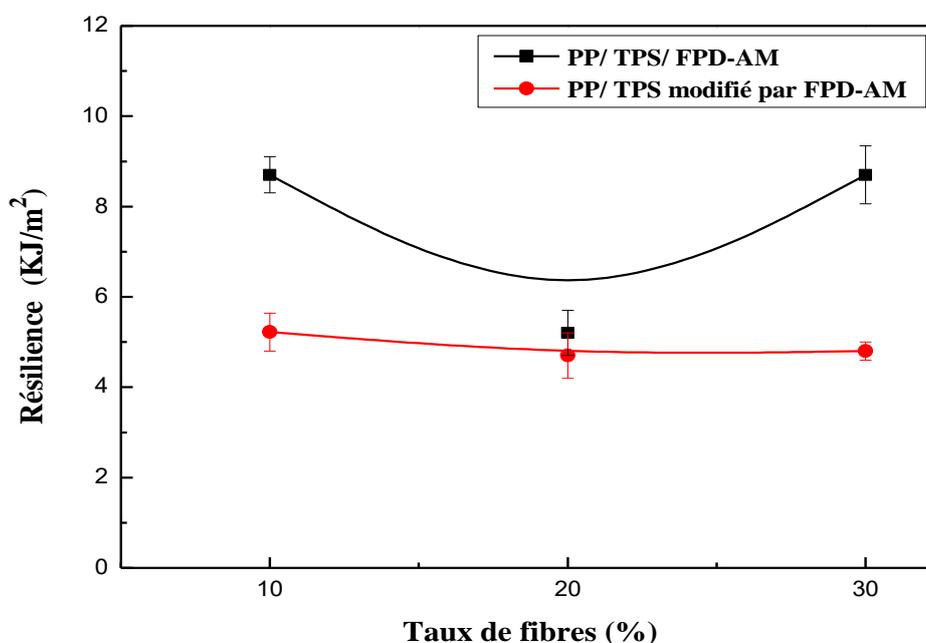


Figure V.15. Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM

Les variations des caractéristiques en traction, notamment, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module d'élasticité, données respectivement dans les (Figures V.16-V.18), montrent de grandes similitudes avec les variations de la résistance à l'impact. En effet, les valeurs de la contrainte à la rupture des composites PP/TPS modifié par FPD-AM augmentent d'une manière proportionnelle avec le taux de FPD-AM et sont

nettement supérieures à celles des composites PP/TPS/FPD-AM correspondants. Ceci suggère que les premiers composites exhibent une rigidité supérieure, conférée par le fait que la dispersion de FPD-AM dans la phase TPS favorise plus d'interactions que si FPD-AM était incorporée aléatoirement dans la masse du composite. Cette rigidification est d'ailleurs responsable d'une augmentation prononcée du module d'Young qui a atteint une valeur relativement élevée pour le taux de FPD-AM de 30% du fait que la contribution de la phase PP est plus faible que celle de la phase TPS comportant FPD-AM. De la même manière, la déformation à la rupture diminue brutalement du fait de la faible aptitude de la phase TPS à l'extension et la diminution progressive de la fraction PP à mesure que la fraction de FPD-AM augmente dans le composite. Plus la teneur de FPD-AM est importante et plus le processus de gélatinisation est limité. Ceci signifie que la teneur en granules d'amidon à l'état natif, sous forme particulière pouvant agir en tant que zones de concentration locale de contraintes devient importante à mesure le taux de FPD-AM dans le TPS est plus élevé.

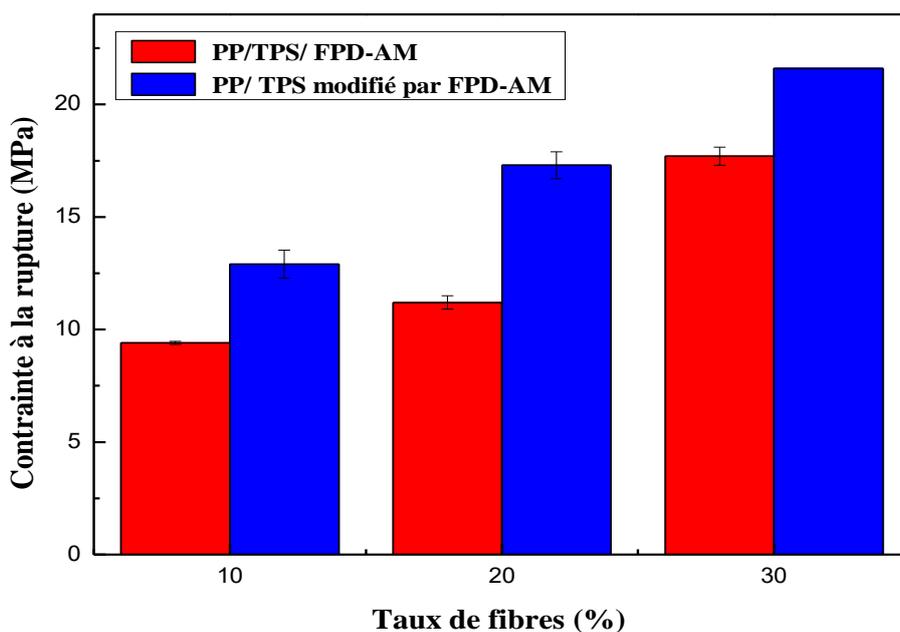


Figure V.16. Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur la contrainte à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM

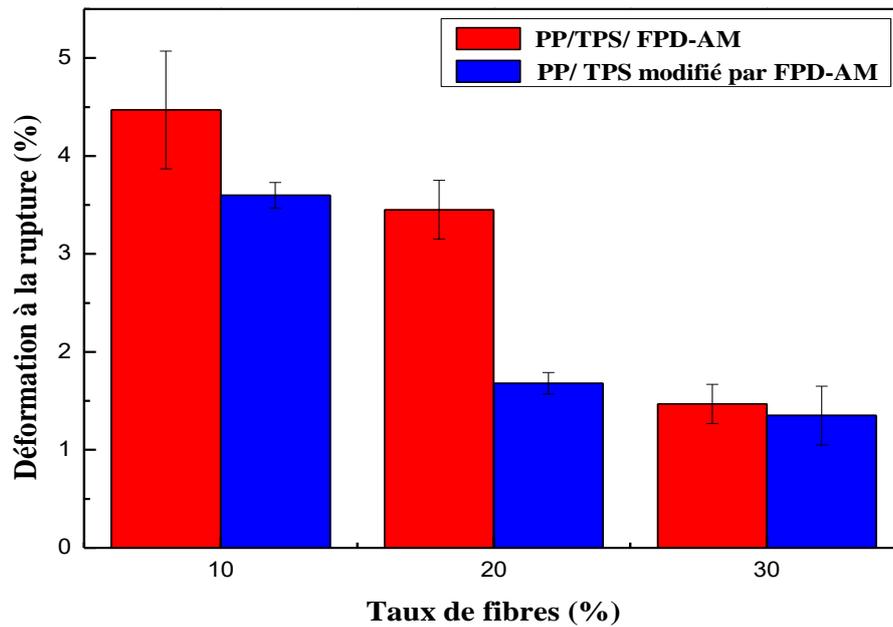


Figure V.17. Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur la déformation à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM

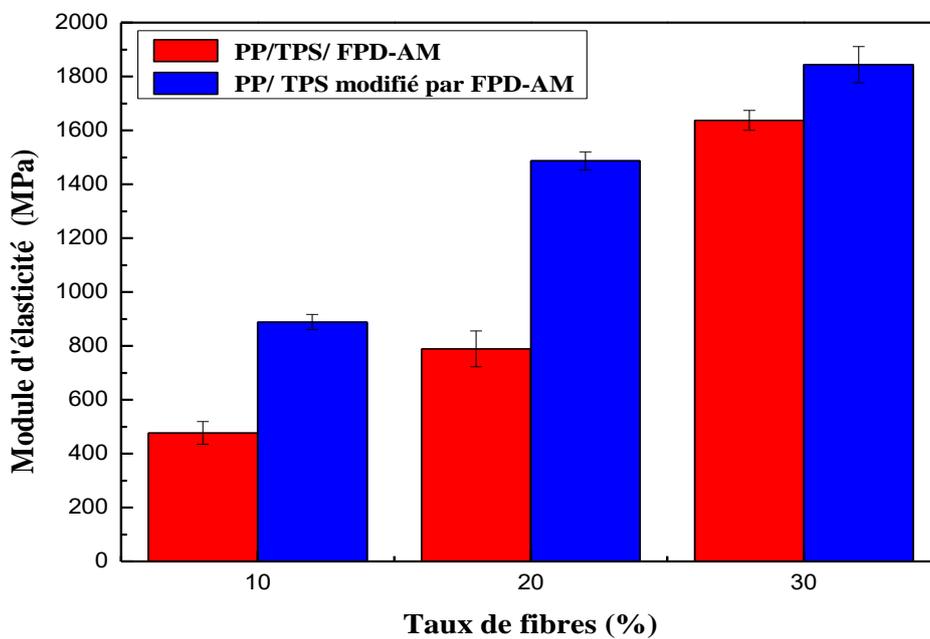


Figure V.18. Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur le module d'élasticité des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM

V.2.2. Indice de fluidité des composites

De même que les propriétés mécaniques, l'indice de fluidité des composites est considérablement affecté par la méthode de dispersion de la fibre. En effet, nous remarquons que les valeurs de l'indice de fluidité des composites PP/TPS modifié par FPD-AM sont notablement inférieures à celles des composites PP/TPS/FPD-AM où la farine a été dispersée en même temps dans les deux polymères PP et TPS. Aussi, nous observons que plus le taux de farine augmente et plus l'indice de fluidité diminue. Ceci s'explique par le fait que plus la teneur de FPD-AM est importante et plus le processus de gélatinisation est perturbé laissant ainsi plus de granules d'amidon à l'état natif, c'est-à-dire sous forme de particules qui constituent des obstacles rendant difficile l'écoulement des chaînes. Aussi, il semblerait que la plastification du TPS soit également perturbée par le fait que les interactions du glycérol avec les granules d'amidon soient dérangées par les interactions de ces derniers avec la farine. En même temps, le glycérol et les particules de la farine peuvent aussi interagir, ce qui affecte sensiblement le processus de plastification de l'amidon. En conséquence, des domaines rigides résultent et empêchent le libre écoulement des chaînes du PP.

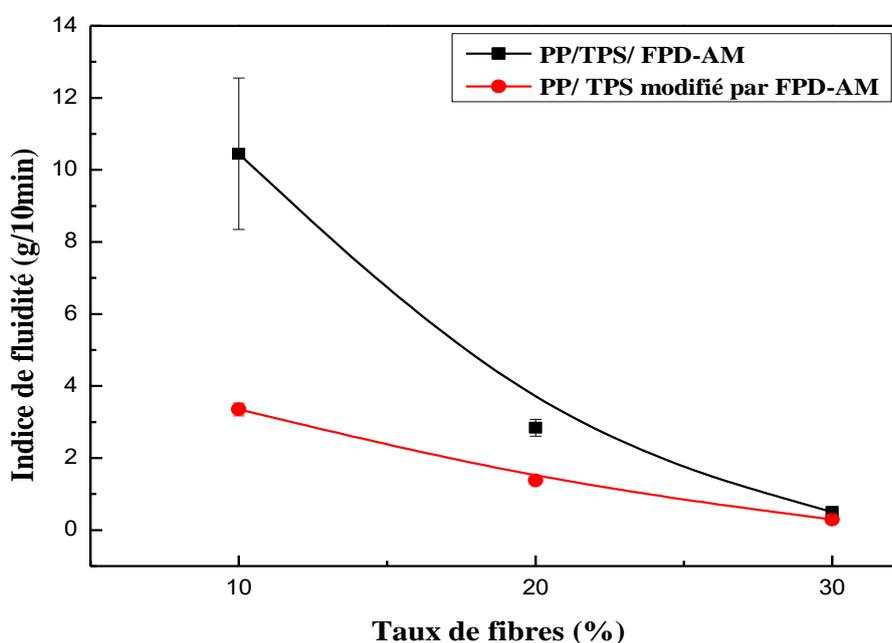
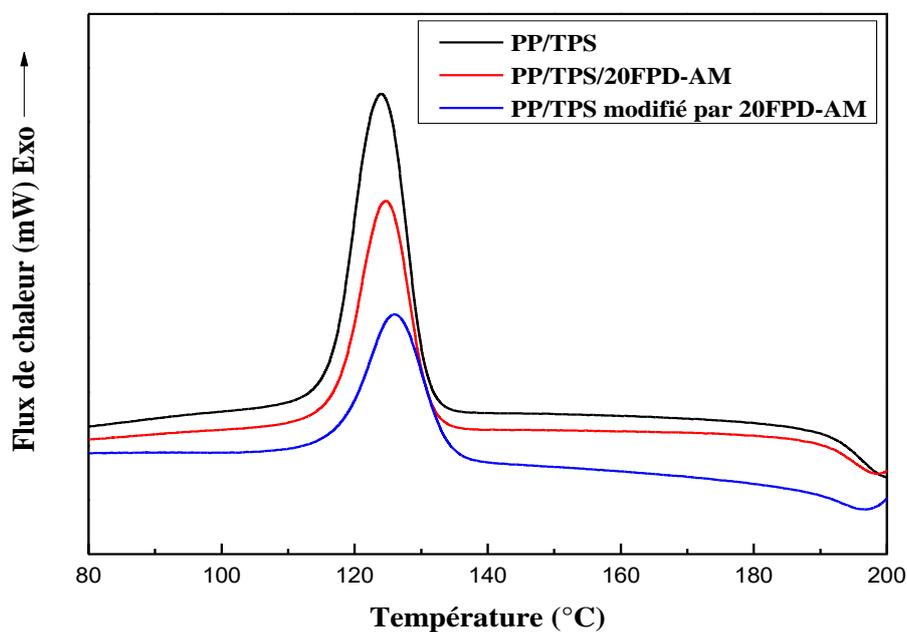


Figure V.19. Effets de l'ordre de dispersion et du taux de FPD-AM sur l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM

V.2.3. Cristallinité du PP dans les composites

La comparaison entre les caractéristiques thermiques de la phase PP dans le composite PP/TPS/FPD-AM avec celles de la même phase dans le composite PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM est illustrée par les thermogrammes du cycle de refroidissement et du second cycle de chauffage donnés dans la (**Figure V.20**). Les thermogrammes des cycles de refroidissement ne montrent pas de variations dans la température de cristallisation mais dévoilent un léger élargissement du pic qui semble témoigner d'une importante dissimilitude entre les tailles et le degré de perfectionnement des cristallites formés dans le composite PP/TPS modifié par FPD-AM. Aussi l'évidente décroissance notée sur l'aire du pic de cristallisation montre que même le taux de cristallinité diminue (il est de 15%) relativement aux valeurs calculées pour la matrice PP/PP-g-AM/TPS (18%) et pour le composite PP/TPS/FPD-AM (28%) (**Tableau V.3**). Ces résultats proposent que l'effet de nucléation de la farine de palmier dattier estérifiée est notablement réduit en raison de son confinement dans la phase TPS, comme le corrobore les observations du MEB.



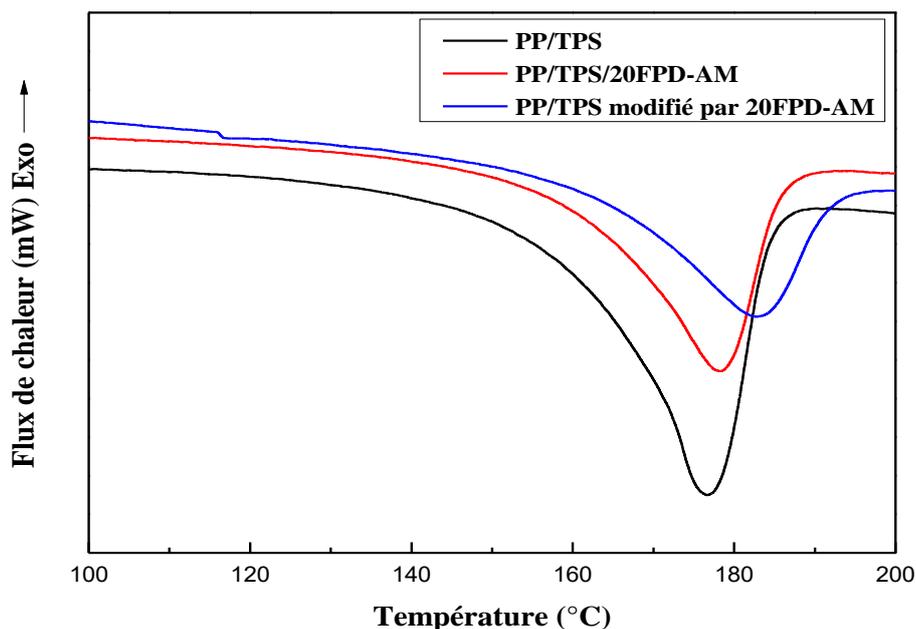


Figure V.20. Thermogrammes (a) du cycle de refroidissement et (b) du second cycle de chauffage des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM

Par ailleurs, les thermogrammes des cycles de chauffage indique une augmentation assez prononcée de la température de fusion qui se trouve décalée jusqu'à une valeur de 183°C. Ceci supporte fortement le fait que la dispersion de FPD-AM dans la phase TPS permet à la phase PP de cristalliser d'une manière plus homogène, rendant ainsi possible la formation de cristaux plus ordonnés que ceux formés par la même phase dans le composite PP/TPS/FPD-AM. Toutefois, le taux de cristallinité du PP dans le composite PP/PP-g-MA/TPS modifié par FPD-AM reste inférieur en raison de la présence de domaine assez volumineux de TPS et de charge qui perturbent les réarrangements des chaînes.

Tableau V.3. Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/PP-g-MA/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM

Composites	2 ^{ème} cycle de chauffage			Refroidissement		
	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
PP/TPS	176	56	47	124	22	18
PP/TPS/20FPD-AM	178	33	41	125	21	26
PP/TPS modifié par 20FPD-AM	183	21	26	126	12	15

V.2.4. Stabilité thermique des composites PP/TPS/FPD PP/TPS modifié par FPD-AM

Les (Figures V.21(a)) et (V.21(b)) représentent les thermogrammes TG et DTG des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM, à 20% de charge. On remarque que la stabilité thermique de la phase TPS modifié par FPD-AM est légèrement améliorée relativement à celle dans le composite PP/TPS/FPD-AM, comme il est conclu à partir du (Tableau V.4). Ceci pourrait provenir du fait que la dispersion de la charge, de stabilité thermique supérieure, au sein de l'amidon retarde sa décomposition. Aussi, il semblerait que la diminution du degré de gélatinisation de l'amidon quand ce dernier est plastifié en présence de la farine FPD-AM, se traduit par le maintien partiel de la structure cristalline native des granules présents aussi à côté de ceux totalement déstructurés, comme il a été constaté ultérieurement. Cette structure, partiellement gélatinisée, présente apparemment une meilleure résistance à la dégradation thermique car elle est plus compacte du moment qu'elle comporte des granules natifs d'amidon.

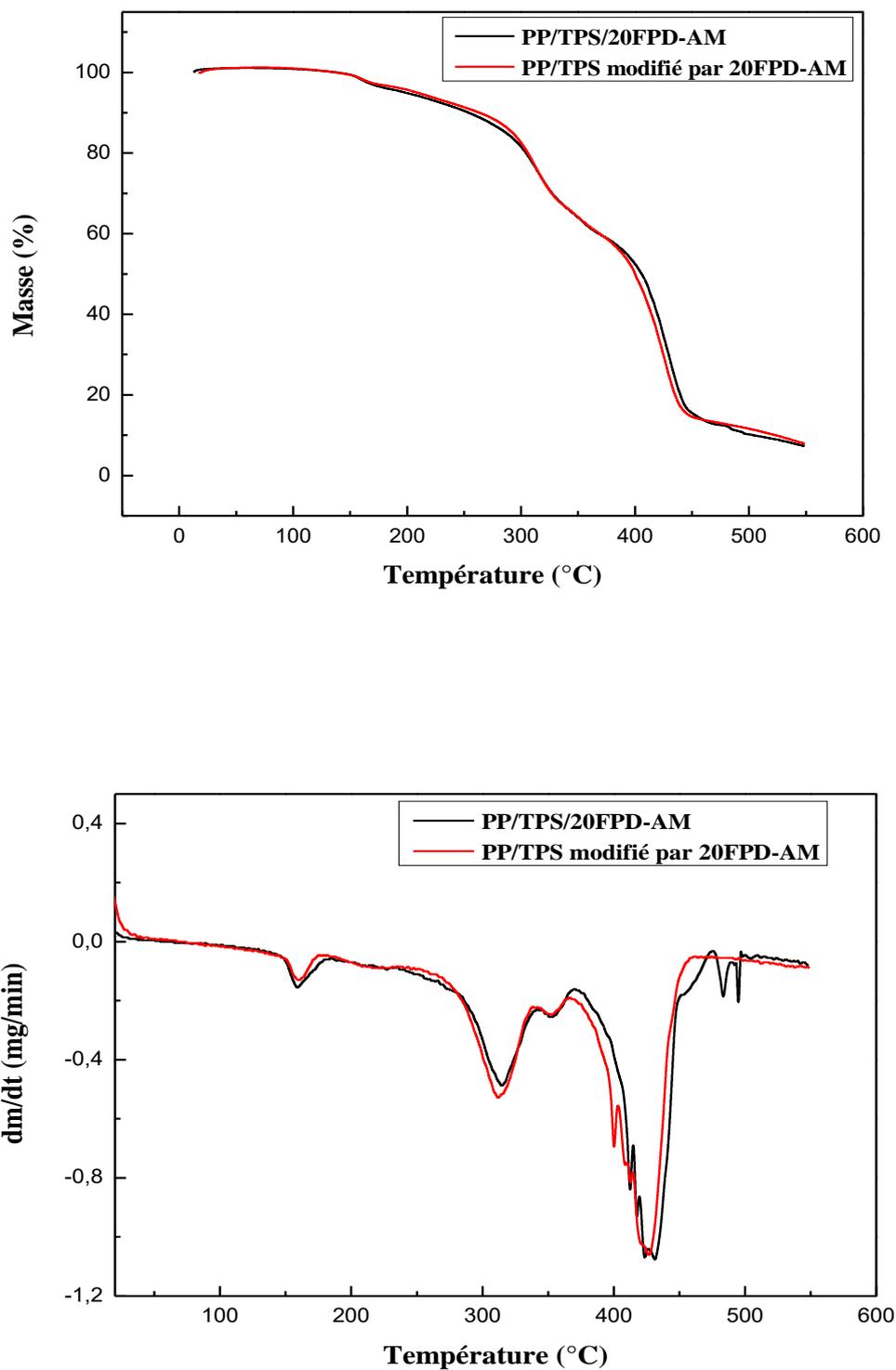


Figure V.21. Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM

Par ailleurs, le dernier stage de décomposition concernant la phase PP montre une légère décroissance de la stabilité thermique, probablement en raison des résidus de TPS et des fibres qui ont sans doute accéléré la combustion du PP qui s'achève avec le même taux de résidu final qui est en moyenne égal à 10%.

Tableau V.4. Valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM

Composites	T _{dd} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	V _d (%/min)	Perte de masse T _{dmax} (%)	m _{résiduelle} (%)
1^{ère} Stade						
PP/TPS/20FPD-AM	237	314	341	3,23	66	-
PP/TPS modifié par 20FPD-AM	245	339	312	3	76	-
2^{ème} Stade						
PP/TPS/20FPD-AM	368	476	430	1,13	29	9
PP/TPS modifié par 20FPD-AM	365	461	427	1,14	27	11

V.2.5. Effet de l'ordre de dispersion sur la morphologie des composites

V.2.5.1. Caractérisation par AFM

Les micrographies AFM des composites PP/TPS/FPD-AM données en (**Figure V.22(a)**) mettent en évidence une distribution assez homogène de la farine traitée au sein de la matrice PP/TPS. Ceci témoigne de la contribution du traitement de surface dans l'amélioration de la dispersion des fibres dans la phase PP par suite à l'atténuation de leur caractère hydrophile prononcé après l'estérification [21].

Par ailleurs, la dispersion de FPD-AM dans l'amidon avant la plastification conduit à sa localisation dans les domaines de l'amidon, et même après un malaxage intensif, les particules de la farine ne peuvent se détacher de la phase TPS en raison des interactions fortes qui lient les deux matériaux, via des ponts hydrogène et du manque de compatibilité des fibres végétales pour la phase PP. Ceci s'accorde avec la morphologie révélée dans la (**Figure V.22(b)**) qui montre des domaines renfermant à la fois le TPS et FPD-AM avec des sommets très clairs synonymes d'une augmentation évidente de la rugosité.

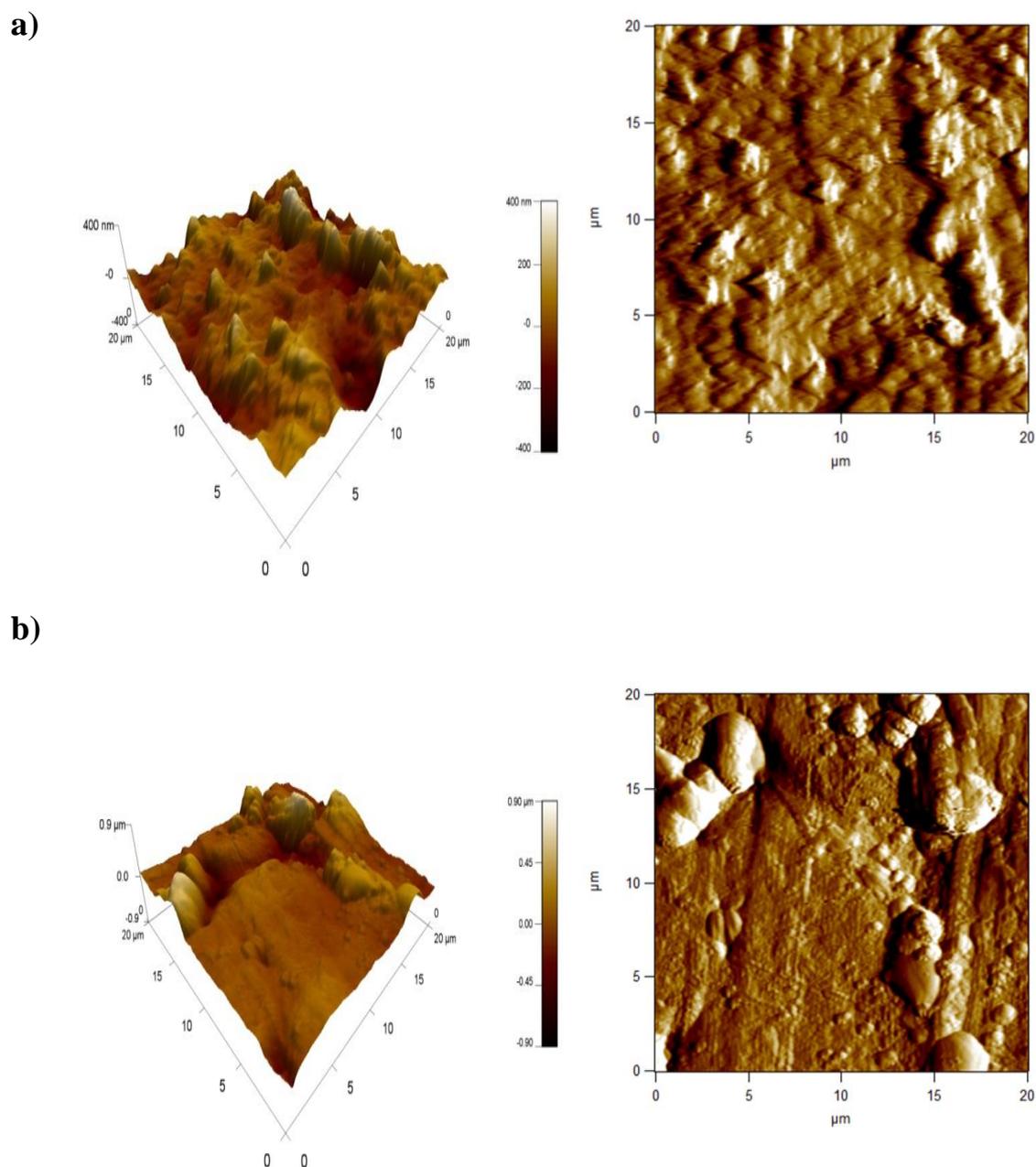


Figure V.22. Micrographies AFM des composites (a) PP/TPS/FPD-AM et (b) PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM

V.2.5.2. Analyse de la microstructure des composites par MEB

La (Figure V.23) représente les micrographies MEB des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM. La micrographie (a) montre que les particules de FPD-AM sont mouillées par la phase PP du fait que la modification chimique contribue à diminuer notablement le caractère hydrophile des fibres. L'estérification des

fibres naturelles permet de réduire le taux de groupes hydroxyles et rend possible leur dispersion dans les matrices thermoplastiques hydrophobes dont le PP [9,10]. Cependant, la micrographie(b) du composite PP/TPS modifié par 20% FPD-AM montre que la surface des fibres formant la farine est totalement recouverte d'amidon plastifié, ce qui atteste d'une bonne compatibilité entre les deux phases [8]. Cette observation est en accord avec la microscopie AFM et les résultats de DSC et d'ATG qui ont suggéré que dans les composites à phase TPS modifiée par FPD-AM, la farine est totalement enfermée dans l'amidon plastifié, conférant ainsi aux composites des propriétés totalement différentes de celles obtenues pour les composites ou la farine est ajoutée en même temps à la fois au PP et au TPS. Ainsi, d'une manière générale, la farine FPD-AM enrobée présente une assez bonne adhésion à la matrice grâce au compatibilisant qui relie les phases TPS libre et celle enrobant la farine FPD estérifiée à la matrice PP.

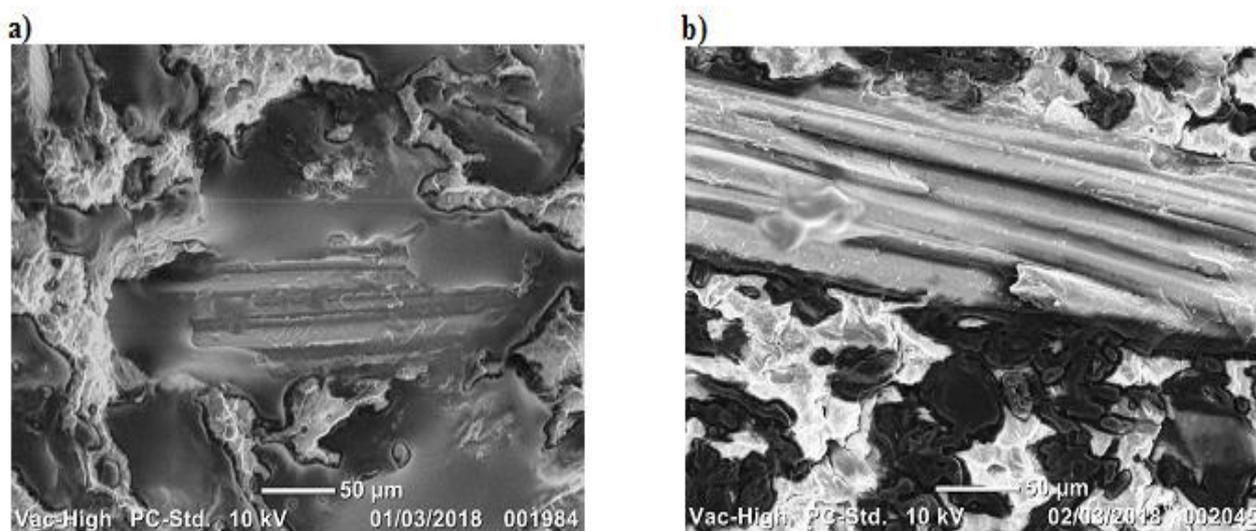


Figure V.23. Micrographies MEB de (a) PP/TPS/FPD-AM et (b) PP/TPS modifié par FPD-AM à 20% de FPD-AM

V.2.6. Comportements d'absorption d'humidité et d'eau par les composites

Afin de mettre en évidence l'effet de l'ordre de dispersion sur le caractère hydrophile à la fois du TPS et de FPD-AM, on s'est proposé de quantifier l'aptitude des composites à l'absorption d'humidité et d'eau. La (Figure V.24) donne les variations du taux d'absorption d'humidité en fonction du taux de FPD-AM pour les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM. Nous remarquons que pour les composites PP/TPS/FPD-AM, l'absorption d'humidité est, en général, proportionnelle à la teneur en charge des composites. Elle dépend également de la contribution de l'interface et de la qualité de dispersion qui

génère le chemin permettant un accès plus facile de l'humidité vers l'intérieur des composites, comme il a été expliqué dans le chapitre précédent.

En ce qui concerne les composites PP/TPS modifié par FPD-AM, nous remarquons que le processus d'absorption d'humidité devient plus complexe car en plus des paramètres déjà énumérés plus haut, on trouve aussi la contribution du taux de gélatinisation de l'amidon. Dans ce contexte, il paraît logique de penser que lorsque le taux de gélatinisation diminue, la concentration d'amidon sous forme de granules devient notable et c'est ce qui est responsable d'une absorption plus importante d'humidité. En effet, la plastification de l'amidon en présence de FPD-AM tend à réduire le degré de conversion du polymère en un matériau thermoplastique et permet de conserver les granules qui créent des discontinuités rendant la phase TPS hétérogène et donc plus apte à l'accumulation de l'humidité.

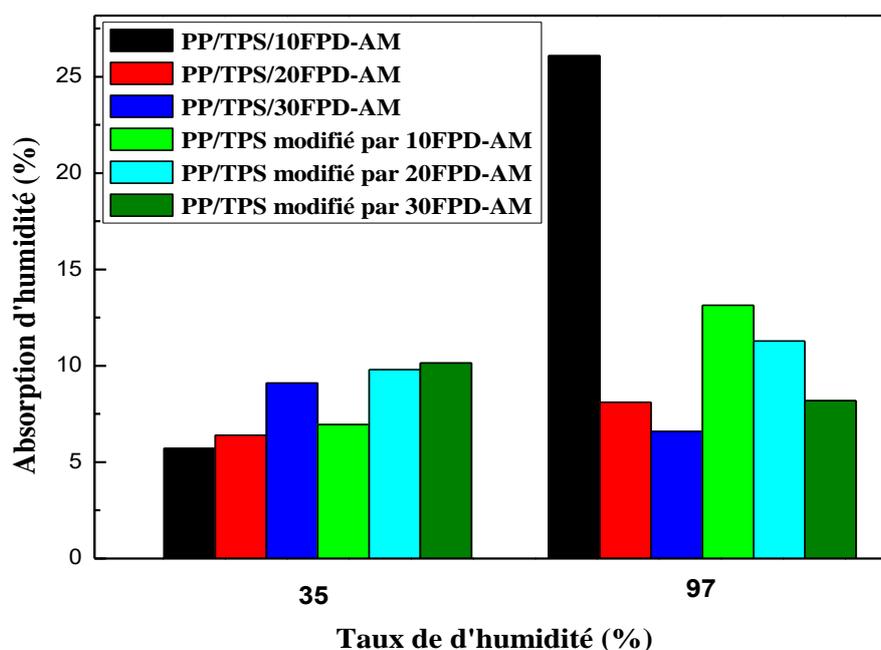


Figure V.24. Variations du taux d'absorption d'humidité par les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM en fonction des taux de charge et d'humidité

Dans l'essai d'absorption d'eau, on peut mettre en évidence deux processus simultanés et compétitifs. Le premier concerne le gonflement des particules de FPD et de FPD-AM qui pourra accroître la masse des échantillons en raison de la diffusion de l'eau vers les composites. Or, le second processus est relié directement à la gélatinisation des granules d'amidons non plastifiés et qui sera donc responsable d'une perte de masse des composites.

Une perte de masse importante impliquera forcément une plus faible résistance à l'eau et donc une diffusion de l'amidon gélatinisé vers le milieu. D'après la (Figure V.25), on remarque que pour un taux de FPD-AM de 30%, la perte de masse est très faible en raison du taux de fibres élevé et l'importante contribution du gonflement des fibres qui l'emporte sur la perte de masse par hydrolyse de l'amidon. Or, pour les taux de FPD-AM de 10 et 20%, la masse des films diminue en raison de l'hydrolyse plus importante de l'amidon qui surpasse le gain de masse par gonflement des fibres. Pour les composites PP/TPS modifié par FPD-AM, on remarque que la résistance à l'eau des composites diminue fortement et ce pour les trois concentrations de FPD-AM. Le degré de plastification limité du TPS implique que cette phase comporte une proportion élevée de granules d'amidon non plastifiés et qui auront donc tendance à gélatiniser et puis à se dissoudre dans l'eau. Aussi, l'enrobage des fibres par le TPS pourrait réduire leur tendance au gonflement.

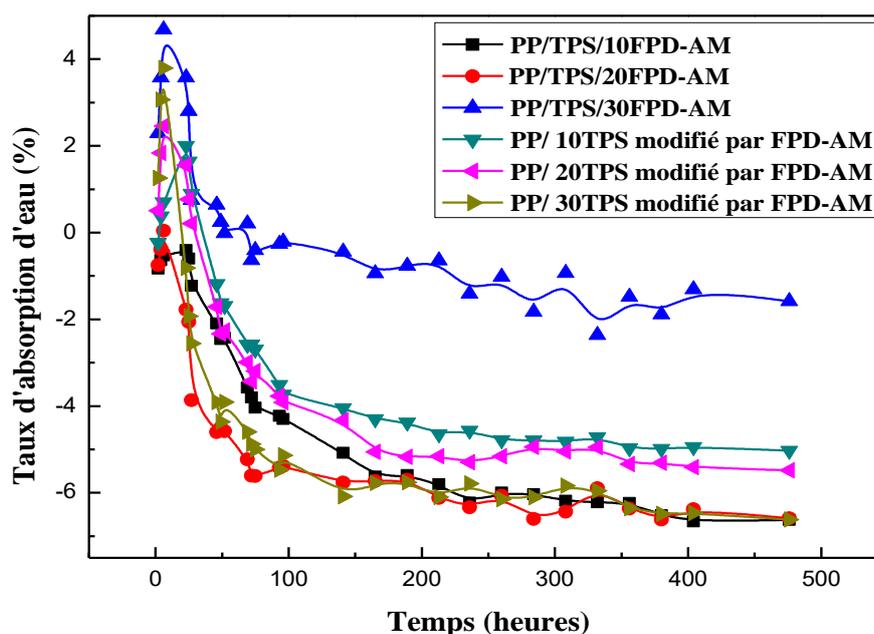


Figure V.25. Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM en fonction du taux de charge et du temps

V.2.7. Résistance au choc après absorption d'eau

La (Figure V.26) reporte les variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM avant et après absorption d'eau en fonction du taux de charge. Nous remarquons que les composites préparés à partir de TPS modifié par FPD-AM

ont des valeurs de résistance au choc significativement plus basses que celles des composites PP/TPS/FPD-AM avec le même teneur de farine. Ceci pourrait être attribué à leur tendance réduite à absorber de l'eau faisant que l'effet plastifiant soit amoindri. Aussi, les composites PP/TPS modifié par FPD-AM présentent beaucoup de discontinuités dues à la fois au taux de plastification limité de la phase TPS et à l'éventuelle migration de l'amidon non plastifié lors de l'essai d'absorption d'eau, ce qui contribue à la fragilisation de ces composites.

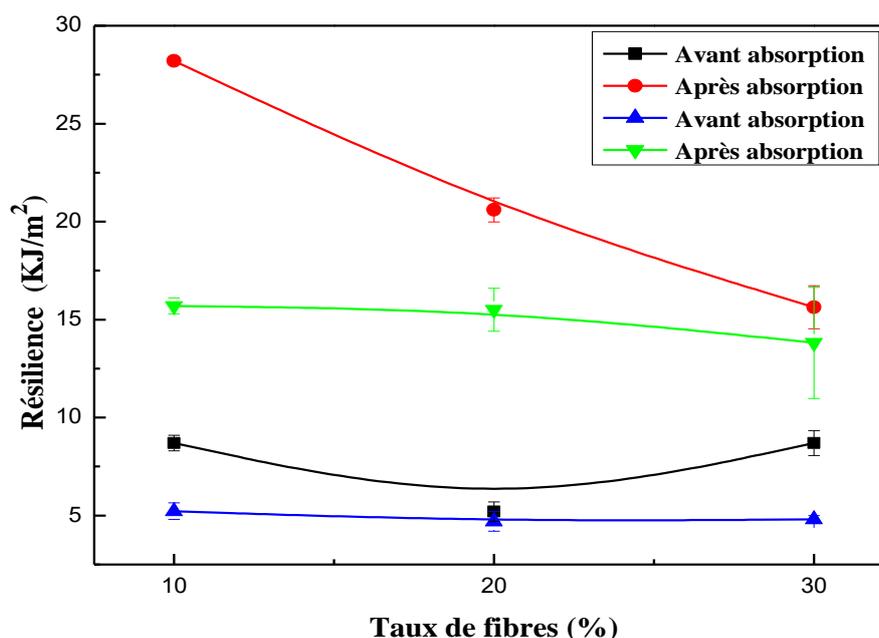


Figure V.26. Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM avant et après absorption d'eau en fonction du taux de charge

V.2.8. Etude de la biodégradation des composites

La (Figure V.27) compare les valeurs de la perte de masse par les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM. Dans le chapitre IV, la microscopie électronique a montré qu'au fur et à mesure que le taux de FPD augmente, la plastification de l'amidon devient plus difficile et le TPS obtenu est discontinu et comporte un taux plus important de granules d'amidon non plastifiés. Ceci implique que plus le taux de FPD-AM dans la phase TPS est important et plus la vitesse de diffusion de l'eau chargée de micro-organismes vers l'intérieur du composite est élevée et le taux de décomposition plus prononcé. Ceci explique la perte de masse plus rapide par les composites PP/TPS modifié par FPD-AM relativement aux composites PP/TPS/FPD-AM contenant le même taux de charge.

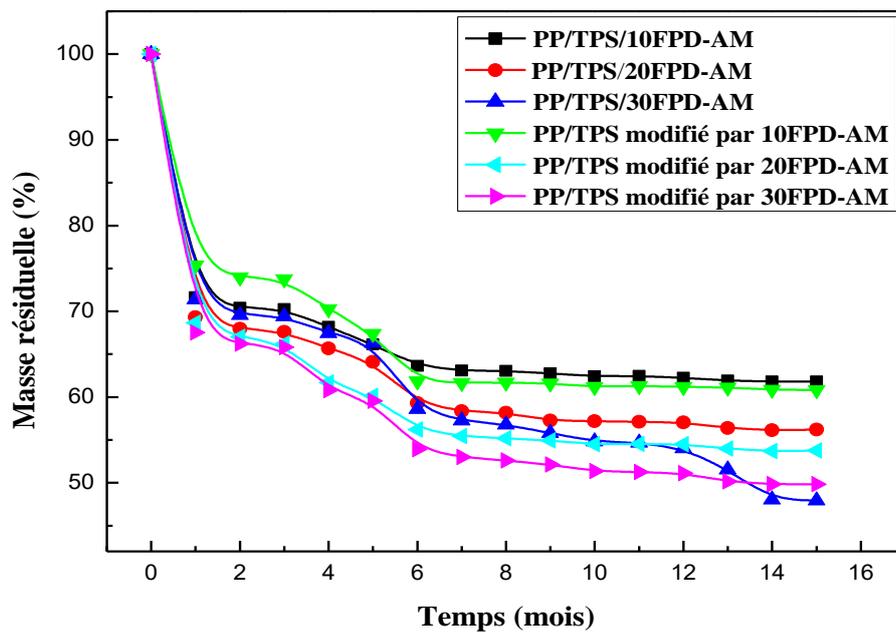


Figure V.27. Variations de la masse résiduelle pour les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM en fonction du temps d'enfouissement dans le sol

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] B. V. Voorn, H.H.G. Smi, R.J. Sinke et B. de Klerk. Natural fibre reinforced sheet moulding compound. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, (2001), 1271-1279.
- [2] S. NEKKAA. Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylènes renforcé par une fibre végétale locale le Genêt d'Espagne. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2007), 148.
- [3] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois et al. Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly (lactic acid) blend and copper modified nanoclay. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 32, (2018), 496–515.
- [4] S.M. Luz, A.R Gonc,alves, A.P. Del'arco, et al. Composites from Brazilian natural fibers with polypropylene: mechanical and thermal properties. *Compos Interfaces*, Vol. 15, (2008), 841–850.
- [5] H. Quan, Z.M. Li, M.B. Yang et al. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos Sci Technol*, Vol. 65, (2005), 999–1021.
- [6] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas et al. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manufac*, Vol. 34, (2003), 253–266.
- [7] M. Bedreddine, S. Nekkaa, M. Guessoum. Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: Effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. *Compos Inter*, Vol. 29, (2019), 1101-1121.
- [8] R. Belhassen, S. Boufi, F. Vilaseca et al. Biocomposites based on Alfa fibers and starchbased biopolymer. *Polym Adv Technol*, Vol. 20, (2009), 1068–1075.
- [9] D. Sampathkumar, R. Punyamurthy, B. Bennehalli et al. Effect of esterification on moisture absorption of single Areca fiber. *Int J of Agri Scie*, Vol. 4, (2012), 227–229.
- [10] S. Siyamak, N.A. Ibrahim, S. Abdolmohammadi et al. Effect of fiber esterification on fundamental properties of oil palm empty fruit bunch fiber/poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. *IJMS*, Vol. 13, (2012), 1327–1346.
- [11] N. Medjdoub, M. Guessoum, M. Fois. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 31, (2017), 787-805.

Références Bibliographiques

- [12] N. Medjdoub. Etude des mélanges et des composites à base du système PLA/ (PEBD-PEBD-L): Caractérisations morphologique et thermo-rhéologique et Etude de la biodégradation. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2017), 118.
- [13] S. Bouhank, S. Nekkaa, N. Haddaoui. Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 30, (2016), 1462-1478.
- [14] S. Bouhank. Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2017), 130.
- [15] J.B. Naik, S. Mishra. Esterification effect of maleic anhydride on swelling properties of natural fiber/high density polyethylene composites. *J Appl Polym Sci*, Vol. 106, (2007), 2571–2574.
- [16] E.M. Nakamura, L. Cordi, G.S.G. Almeida, N. Duran, L.H.I. Mei. Study and development of LDPE/starch partially, biodegradable compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162-163, (2005), 236-241.
- [17] Sh. Khoramnejadian. Study of water absorption and biodegradation of potato starch based polyethylene. *Advances in Environmental Biology*, Vol. 5, (2011), 3156-3158.
- [18] I.M. Thakore, S. Desai, B.D. Sarawade, D. Surekha. Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. *European Polymer Journal*, Vol. 37, (2001), 151-160.
- [19] J. Lunt. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Vol. 59, (1998), 145-152.
- [20] S. Li, S. McCarthy. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*, Vol. 20, (1999), 35-44.
- [21] S. Ikhlef. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale farine de Genêt d'Espagne/matrice thermoplastique. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2019).

Chapitre VI

***Effet de l'ordre de dispersion de FPD-AM et
de MMT sur les propriétés des composites***

Chapitre VI

Effet de l'ordre de dispersion de FPD-AM et de MMT sur les propriétés des composites

VI.1. Caractérisation mécanique des composites

VI.1.1. Résistance au choc

La (Figure VI.1) représente les variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM en fonction de l'ordre de dispersion. On remarque que le composite dont MMT est dispersée dans la phase TPS présente une résistance au choc équivalente à celle du composite dont les constituants sont mélangés en une seule fois dans la matrice PP/TPS. Or, une augmentation notable de la résilience est enregistrée pour le composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT.

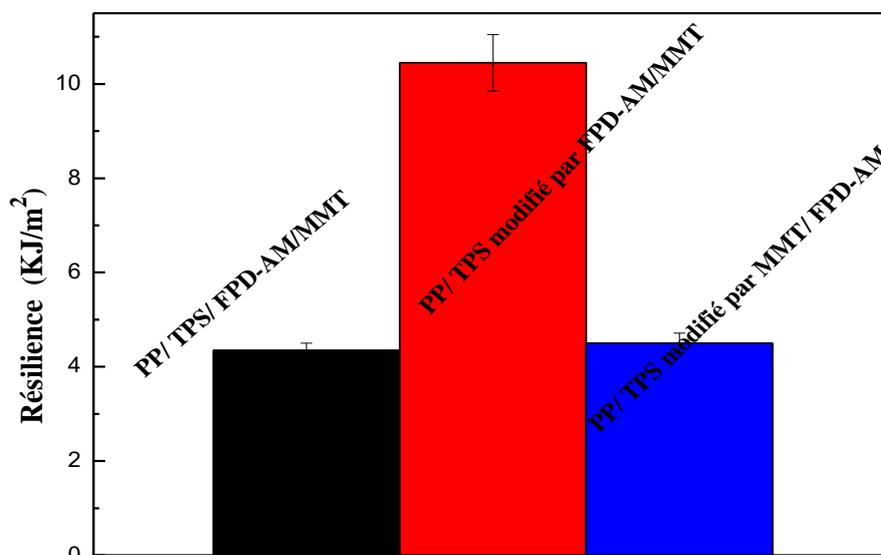


Figure VI.1. Effet de l'ordre de dispersion sur la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

Ces résultats laissent penser que les interactions de la phase TPS avec les fibres végétales sont relativement fortes (comme il a été conclu dans le chapitre IV). Aussi, la dispersion de MMT dans le PP pourrait être meilleure que dans le cas où MMT est introduite dans la phase TPS, en raison de la structure alkyle de l'agent surfactant de MMT qui paraît

Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés des composites

susceptible de s'enchevêtrer avec la phase PP via le développement d'interactions de type Van Der Waals et d'induire en même temps un effet plastifiant important qui est responsable de l'augmentation notoire de la résilience [1]. En conséquence, il semble que le composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT est celui qui présente le meilleur compromis structure/dispersion et de ce fait, on pourrait s'attendre à obtenir dans ce cas le matériau le plus cohérent. La similarité entre les structures du TPS et des particules de FPD permet une bonne encapsulation de la charge pour obtenir une phase plutôt homogène, sous forme d'un master batch, susceptible d'être dispersée dans la phase PP contenant l'argile nanométrique.

VI.1.2. Propriétés en traction

Les variations des caractéristiques en traction, notamment, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module d'élasticité, sont données, respectivement, dans les (**Figures VI.2-VI.4**), La valeur de la contrainte à la rupture du composite PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM est nettement supérieure à celles des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT. Ceci suggère que le premier composite exhibe une rigidité supérieure, conférée par la présence de la fibre. La dispersion de MMT dans la phase PP induit un effet plastifiant induit par la longue chaîne de l'agent surfactant, ce qui est à l'origine de la réduction de la contrainte à la rupture.

La rigidification accrue du composite PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM est témoignée par l'augmentation significative du module d'Young du composite et la diminution de sa déformation à la rupture en raison de la présence des fibres qui limitent, de manière plus intense, la capacité à l'extension du PP relativement aux particules d'argile. Ainsi, la déformation du composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT est plus importante en raison de la délimitation des particules de la farine dans la phase TPS et de l'effet plastifiant exercé par l'agent surfactant. Dans le cas du composite PP/TPS/FPD-AM/MMT, les propriétés en traction résultent de la balance entre les effets rigidifiant de FPD-AM et plastifiant de MMT qui agissent en même temps sur le PP.

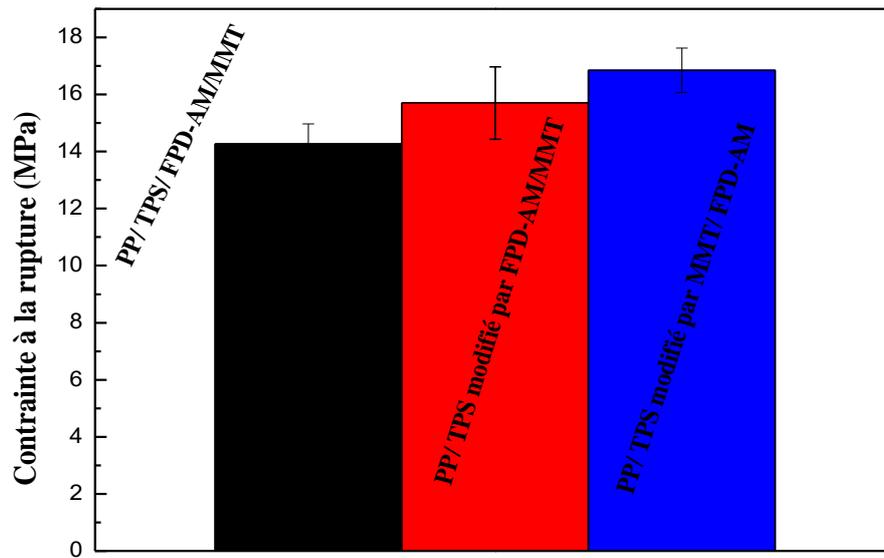


Figure VI.2. Effet de l'ordre de dispersion sur la contrainte à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

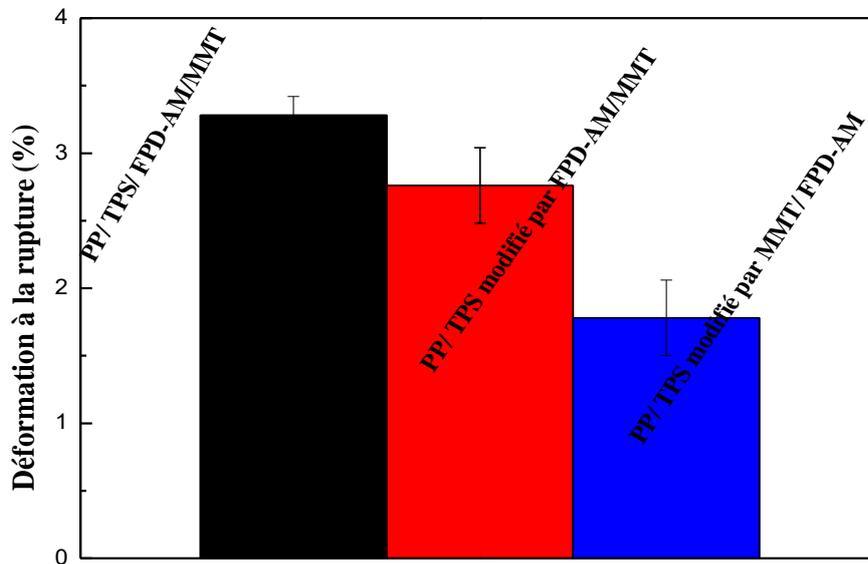


Figure VI.3. Effet de l'ordre de dispersion sur la déformation à la rupture des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

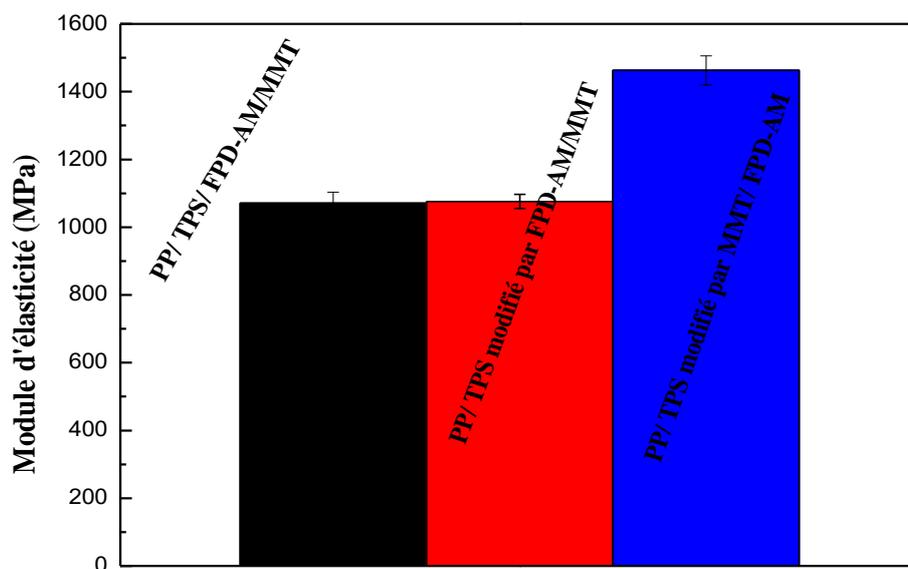


Figure VI.4. Effet de l'ordre de dispersion sur le module d'élasticité des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

VI.2. Indice de fluidité des composites

La (Figure VI.5) illustre les variations de l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM en fonction du taux de charge. Les résultats de cet essai supportent parfaitement les déductions avancées précédemment. D'une manière générale, une décroissance de l'indice de fluidité est constatée quand le TPS est plastifié en présence de MMT ou de FPD-AM. Ceci rend compte de l'existence de granules d'amidon non plastifiés qui agissent comme obstacles au libre écoulement des chaînes du PP. Aussi, la figure montre que le composite PP/TPS/FPD-AM/MMT exhibe un indice de fluidité supérieur à celui du composite PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM. Ceci pourrait être attribué au fait que MMT agit comme plastifiant pour le PP, et facilite ainsi le glissement de ses chaînes. De plus, les particules de FPD-AM se trouvent également totalement confinées dans la phase TPS, ce qui réduit considérablement leur effet sur l'écoulement du PP. A l'opposé, la dispersion de FPD-AM dans le PP diminue notablement son indice de fluidité, comme il a été reporté dans le cas d'autres polymères [2, 3].

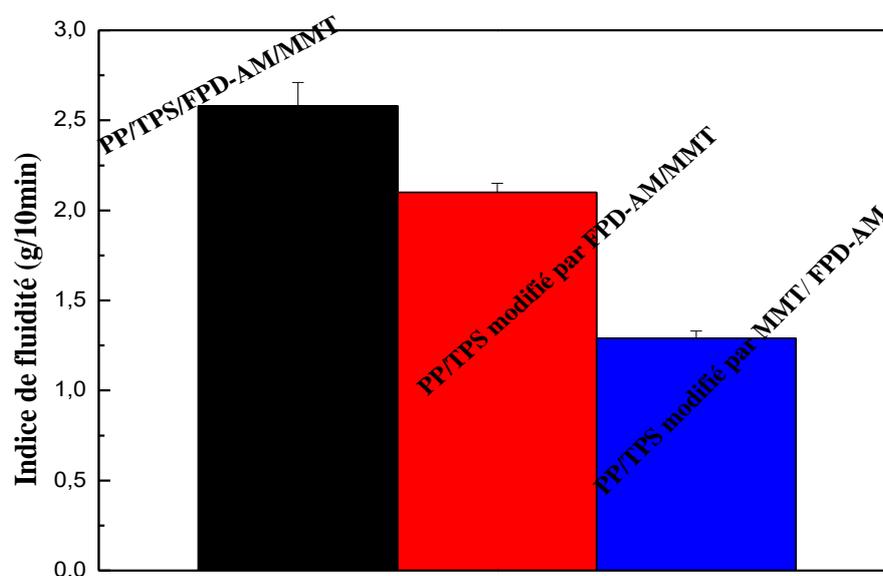


Figure VI.5. Effet de l'ordre de dispersion sur l'indice de fluidité des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

VI.3. Effet de l'ordre de dispersion sur la morphologie des composites

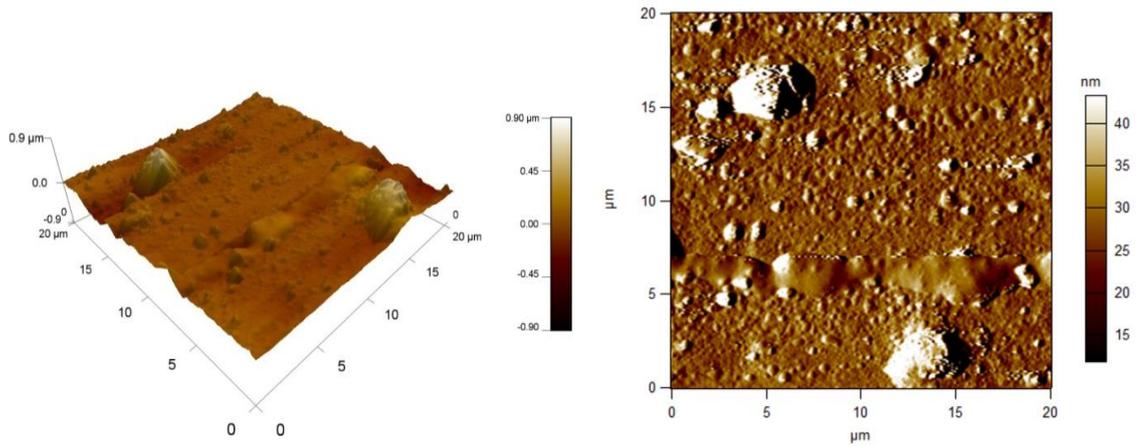
VI.3.1. Caractérisation des composites par AFM

Les (Figures VI.6(a)-(c)) représentent, respectivement, les micrographies des surfaces des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM renforcés par 20% de FPD traitée, telles qu'elles ont été obtenues par AFM. L'incorporation de MMT au système PP/TPS/FPD-AM a provoqué une augmentation significative de la rugosité du mélange qui a varié de 74,26 nm à 84,90 nm (micrographie (a)). Ceci pourrait résulter d'une agglomération de charges dont la dispersion dans la phase PP en même temps que les domaines de TPS n'est pas optimale. La dispersion des fibres dans la phase TPS permet leur meilleure distribution dans la matrice PP, ce qui réduit la rugosité du composite à une valeur de 70,97 nm (micrographie (b)). MMT présente peu d'effet sur la rugosité en raison de sa taille nanométrique. Cette microstructure supporte bien les résultats obtenus par les essais de choc et de l'indice de fluidité. Après la plastification de MMT dans la phase TPS, le passage des fibres de FPD-AM dans la phase TPS n'est plus possible en raison de la rétrogradation de l'amidon qui rigidifie cette phase relativement à la phase PP. Ceci cause un confinement des fibres dans la phase PP et

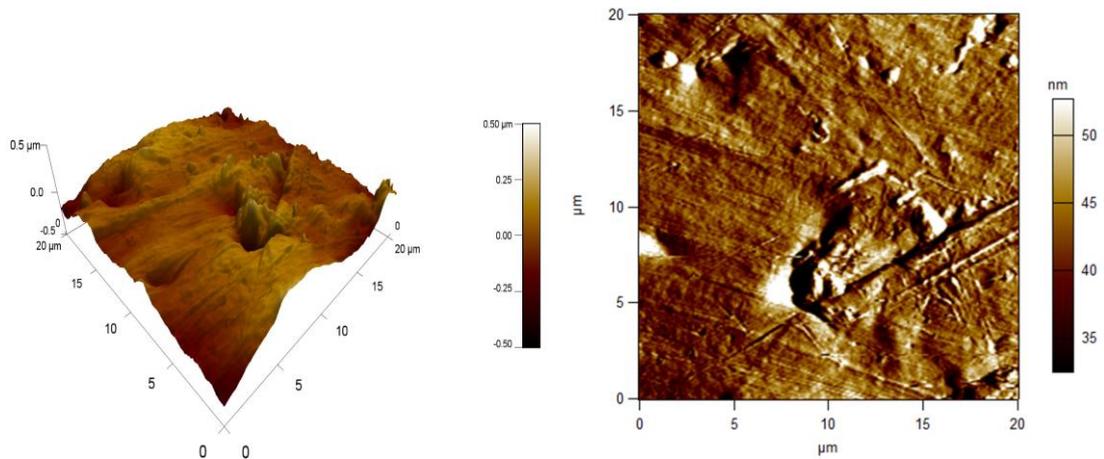
Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés des composites

augmente significativement la rugosité qui atteint une valeur de 207,02 nm (micrographie (c)).

a)



b)



c)

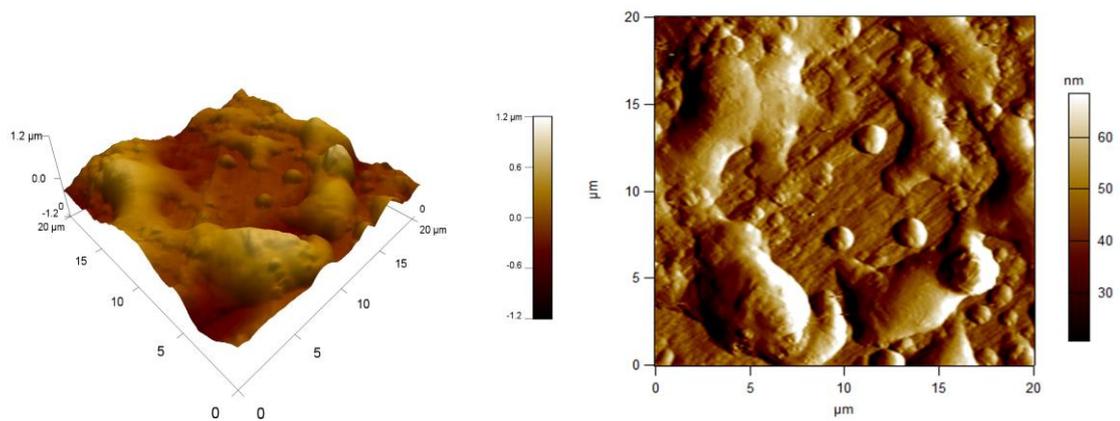


Figure VI.6. Micrographies AFM des composites (a) PP/TPS/FPD-AM/MMT, (b) PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et (c) PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés des composites

VI.3.2. Analyse de la microstructure des composites par MEB

L'analyse de la morphologie des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM par MEB a donné les micrographies représentées par la (**Figure VI.7 (a)-(c)**), respectivement. Le composite dont la dispersion de l'argile et de FPD-AM a été simultanée révèle une bonne distribution des fibres au sein de la matrice en raison du traitement de surface qui améliore leur mouillabilité par le polymère (**Figure VI.7(a)**). Dans le composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT (**Figure VI.7(b)**), les particules de FPD-AM renfermées dans la phase TPS présentent une bonne dispersion conférant à la phase dispersée TPS/FPD-AM une structure continue. Ceci témoigne des interactions favorables qui semblent relier les deux phases. A l'opposé la dispersion de MMT dans la phase TPS génère une phase dispersée discontinue et rugueuse (**Figure VI.7(c)**).

Ces observations s'accordent bien avec ceux de l'essai de choc dans lequel il a été noté que le composite dont la phase TPS renferme les fibres présente la meilleure résilience. Ainsi, il paraît que MMT se disperse mieux dans la phase PP en raison de la structure de son agent surfactant alkyl qui s'enchevêtre bien avec les chaînes de PP. Cependant, FPD-AM semble mieux adhérer à la phase TPS et contribue ainsi à générer une phase ductile qui est à l'origine de la haute résilience du composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT.

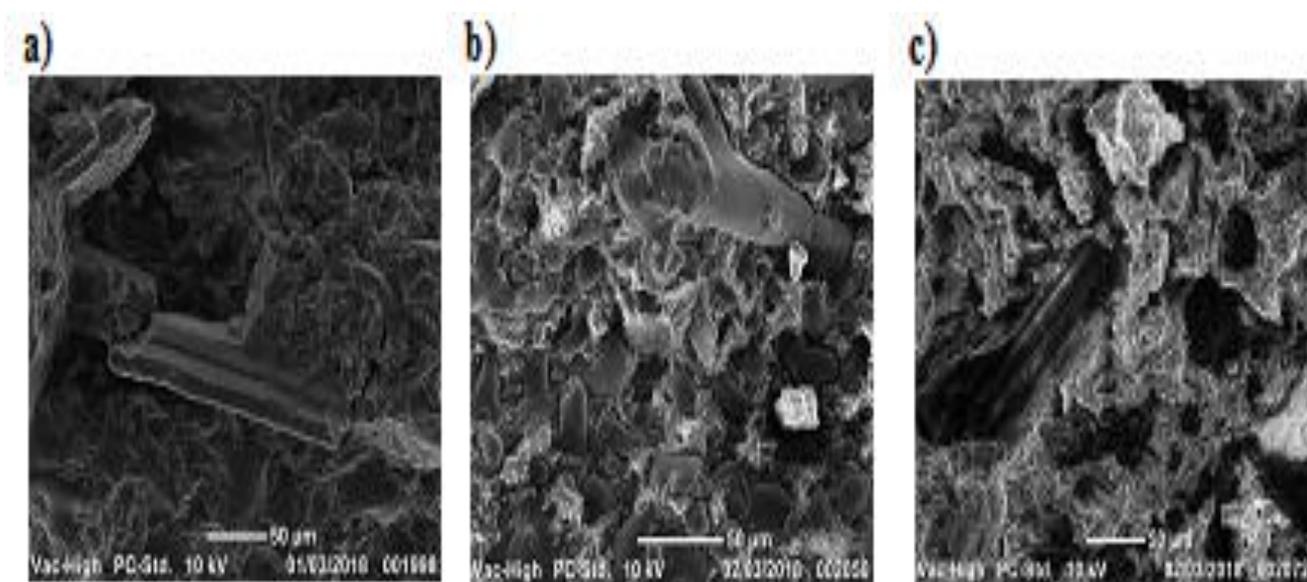


Figure VI.7. Micrographies MEB de (a) PP/TPS/FPD-AM/MMT, (b) PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et (c) PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM à 20% de FPD-AM

VI.4. Effet de l'ordre de dispersion de MMT et de FPD sur la cristallinité

La comparaison entre les caractéristiques thermiques de la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM est illustrée par les thermogrammes DSC donnant les variations du flux de chaleur lors du refroidissement et du deuxième cycle de chauffage donnés dans les **(Figures VI.8(a)-(b))**. Les thermogrammes des cycles de refroidissement montrent une augmentation de la température de cristallisation d'une valeur de 2°C pour le composite PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM, sans doute en raison de l'effet nucléant des fibres. La localisation des fibres dans le PP augmente aussi la cristallinité jusqu'à 74 %. Par ailleurs, la dispersion sélective de MMT dans la phase PP ne produit aucun effet nucléant supérieur et ainsi les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT exhibent la même température de cristallisation et des taux de cristallinité assez proches de 82 et 43 % **(Tableau VI.1)**.

En ce qui concerne les cycles de chauffage, la température de fusion du PP n'a pas été affectée par l'ordre de dispersion de FPD et de MMT. A l'opposé, les variations notées sur le taux de cristallinité témoignent des effets nucléants important et relativement plus faible de FPD-AM et de MMT, respectivement vis-à-vis du processus de cristallisation du PP ; celui-ci diminue de 49 et 45% dans les composites où FPD-AM sont mises en contact direct avec PP, pour atteindre une valeur de seulement 28% dans le cas où FPD-AM est dispersée dans la phase TPS. Ces résultats semblent également rendre compte de la bonne dispersion des particules de MMT dans la matrice PP. Dans ce contexte, il a été reporté qu'une dispersion optimale de particules de MMT dans une matrice polymère pouvait engendrer une diminution notable de sa cristallinité [4]. Ceci provient des interactions MMT/PP qui pourraient retarder les mouvements de réarrangements des chaînes du polymère, ce qui diminue significativement la vitesse de cristallisation [5]. Olewnik et al. [6] qui ont conclu que l'addition d'une petite quantité de MMT dans le PP provoque une augmentation de l'enthalpie du matériau, qu'ils ont attribué à deux facteurs essentiels: le ralentissement de la cinétique de cristallisation et l'obstruction des régions cristallines, causés par la dispersion de l'argile dans le polymère. Ce même effet a été également observé par Xia et al. [7] dans les nanocomposites polyéthylène basse densité (PEBD)/Cu, dans lesquels les valeurs de la cristallinité ont diminué pour les micro- et nanoparticules de cuivre, indiquant que la charge minérale a bloqué le flux de chaleur à travers les segments de la chaîne polymère.

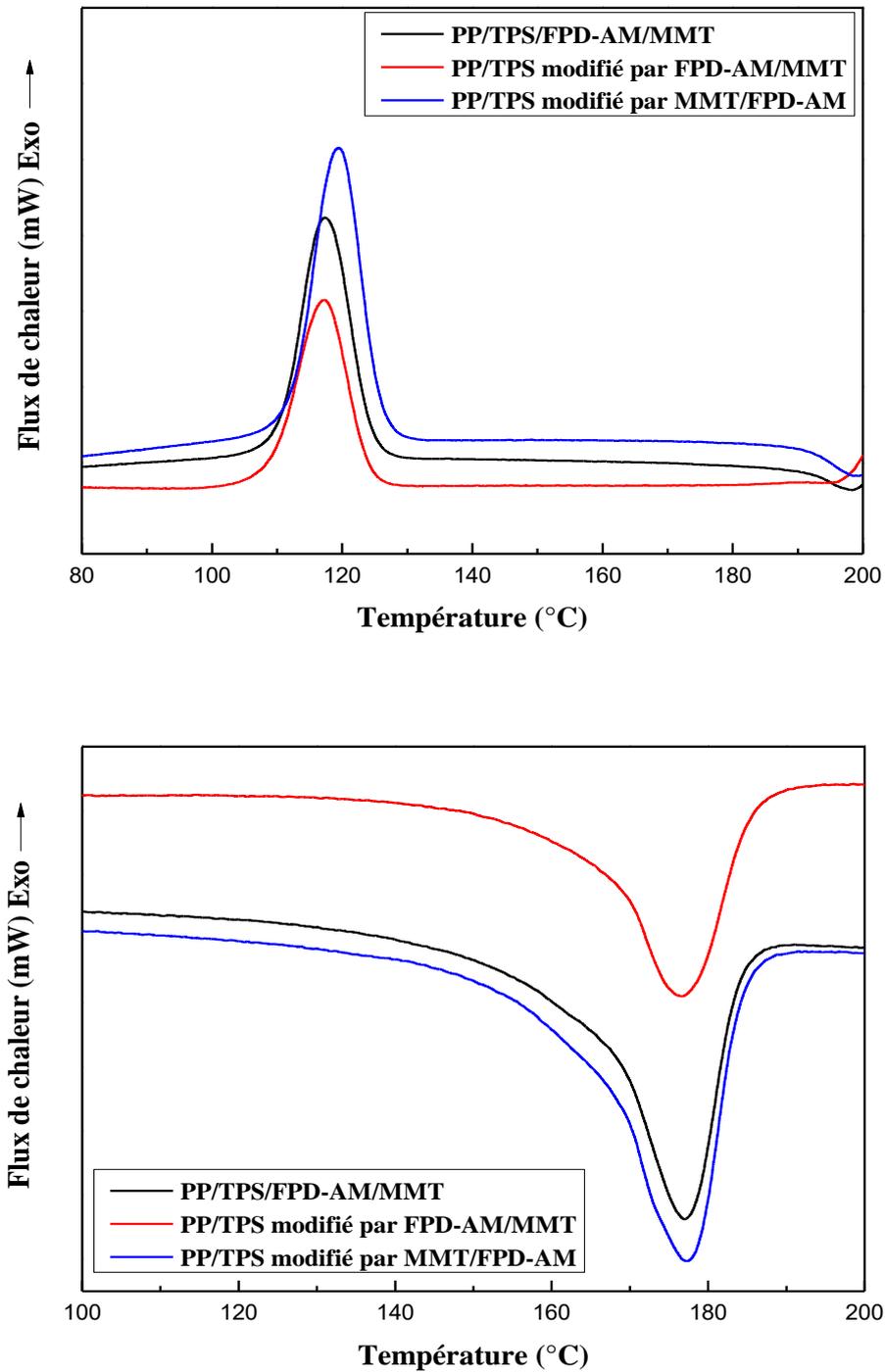


Figure VI.8. Thermogrammes (a) du cycle de refroidissement et (b) du deuxième cycle de chauffage des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés des composites

Tableau VI.1. Propriétés thermiques de la phase PP dans les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/ FPD-AM

Composites	2 ^{ème} cycle de chauffage			Refroidissement		
	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
PP/TPS/20FPD-AM/MMT	177	37	49	117	50	82
PP/TPS modifié par 20FPD-AM/MMT	176	21	28	117	32	43
PP/TPS modifié par MMT/20FPD-AM	177	34	45	119	55	74

VI.5. Effet de l'ordre de dispersion sur la stabilité thermique

Les (Figures VI.9(a)-(b)) représentent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM renforcés par 20% de FPD traitée. Nous remarquons clairement que l'ordre de dispersion de FPD et de MMT affecte notablement la stabilité thermique des composites, en particulier celle de la phase PP. Les thermogrammes montrent d'une manière évidente que lorsque MMT est dispersée dans la phase PP, elle contribue à une amélioration notable de la stabilité thermique du polymère. Ceci est bien apparent sur les thermogrammes des composites des PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT qui révèlent des stabilités équivalentes. Ce résultat peut être attribué au fait que les particules d'argile agissent comme barrière entre le polymère et la chaleur. Les particules de MMT forme une couche alumino-silicatée qui sépare le polymère du feu et qui réduit ainsi sa vitesse de combustion et augmente sa température de décomposition [8, 9]. Ceci est bien illustré par les valeurs données dans le (Tableau VI.2), qui met en évidence des valeurs relativement élevées de T_{dd} et de T_{dmax} pour les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT.

D'autre part, on remarque que la phase PP dans le composite PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM est thermiquement moins stable que les matériaux précédents. Pour cela, on a noté que les valeurs de T_{dd} et de T_{dmax} sont nettement inférieures en raison de la décomposition de la fibre dont les résidus présents au sein du composite accélère effectivement la dégradation du polymère [10, 11].

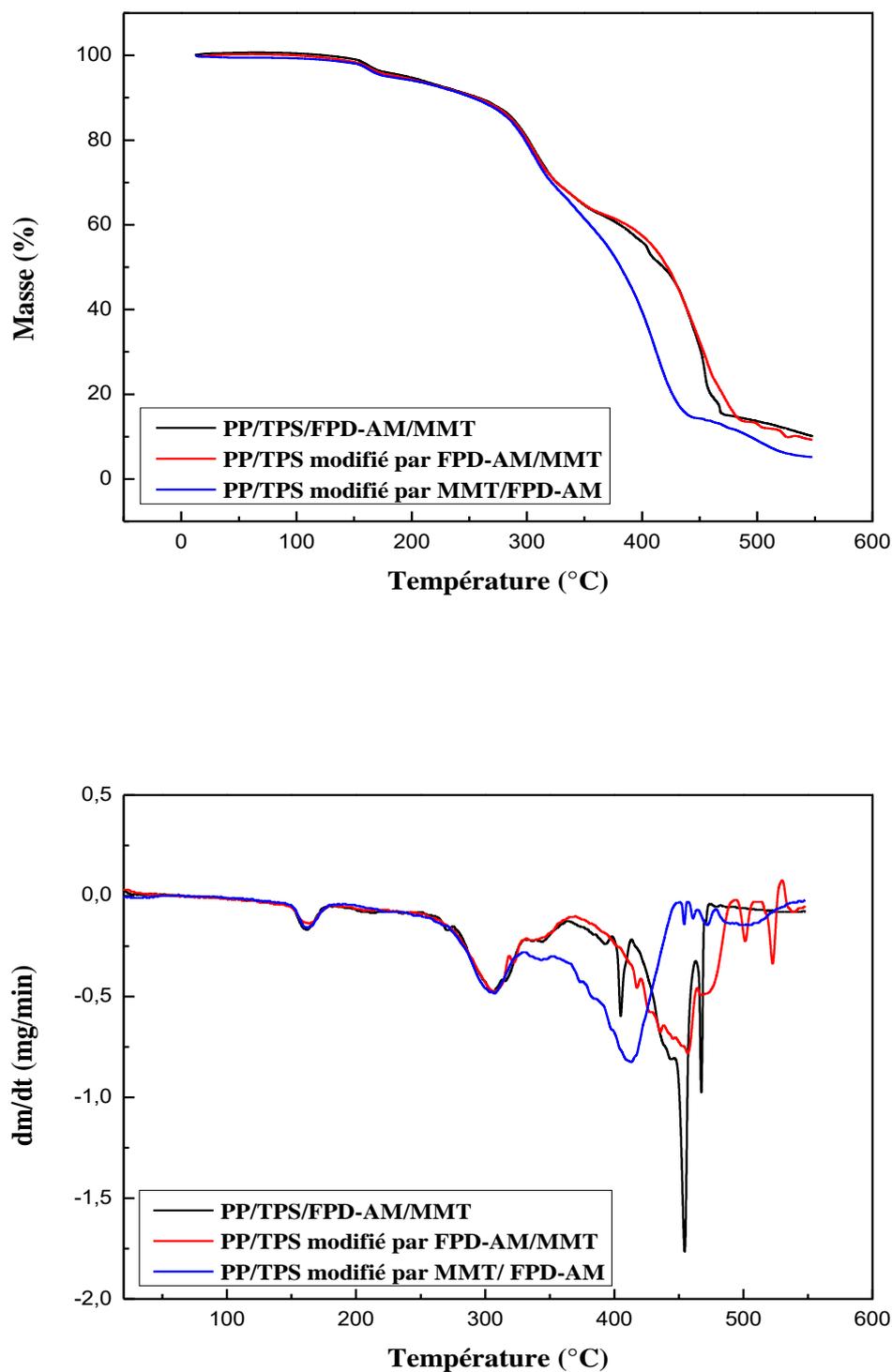


Figure VI.9. Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés des composites

Tableau VI.2. Valeurs des paramètres de décomposition des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM à 20% de FPD-AM

Composites	T _{ad} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	V _d (%/min)	Perte de masse à T _{dmax} (%)	m résiduelle (%)
1^{ère} Stade de décomposition						
PP/TPS/ FPD-AM/MMT	276	331	307	2,44	77	-
PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT	244	331	306	2,33	77	-
PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM	249	330	307	2,4	76	-
2^{ème} Stade de décomposition						
PP/TPS/FPD-AM/MMT	412	472	454	1,08	27	11
PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT	370	494	458	1,71	26	12
PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM	353	450	413	1,69	29	6

VI.6. Effet de l'ordre de dispersion sur l'hydrophilie des composites

La diffusion de l'eau dans les composites étudiés est due à la fois au TPS [12, 14], à FPD [15, 16] et à MMT [17, 18]. Donc en raison du caractère hydrophile inhérent à ces matériaux, il est logique de déduire que l'aptitude d'absorption d'eau par les composites peut seulement être modérée et pas complètement éliminée.

La (Figure VI.10) illustre les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM pour un taux en farine de 20%. D'une manière générale on remarque que le taux d'absorption d'eau par le composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT est plus faible que de deux autres composites. Ceci est expliqué par le fait que le confinement des fibres végétales fortement hydrophiles dans la phase TPS contribue à atténuer fortement les aptitudes à l'absorption d'eau par le TPS et FPD-AM. Ceci suppose que les groupements hydroxyles responsables du comportement hydrophile sont impliqués dans les interactions entre le TPS et FPD-AM, ce qui réduit leur affinité pour l'eau. Ce résultat suggère également que la contribution de l'interface PP/MMT dans la diffusion de l'eau est faible à cause des interactions entre le surfactant et les chaînes de PP.

Cependant, la dispersion de MMT dans le TPS crée une phase discontinue en raison du manque d'affinité. Cette morphologie favorise l'absorption d'eau et confère au composite PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM un comportement hydrophile prononcé et équivalent à celui du composite PP/TPS/FPD-AM/MMT.

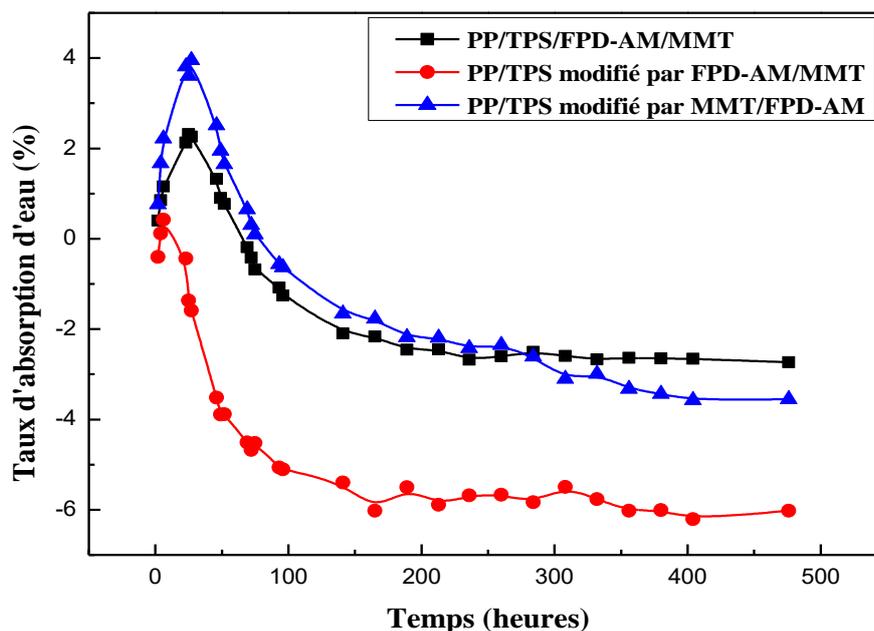


Figure VI.10. Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM en fonction du temps

VI.7. Effet de l'ordre de dispersion sur la résilience après absorption d'eau

La (Figure VI.11) représente l'évolution de la résistance au choc des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM avant et après absorption d'eau en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de FPD-AM. Après absorption d'eau, la figure révèle une augmentation notable de la résistance au choc de ces matériaux qui montrent des valeurs de résilience très proches. Cette augmentation est principalement liée à l'effet plastifiant de l'eau absorbée par FPD-AM et par le TPS et au gonflement de l'argile. Tous ces facteurs contribuent à une meilleure mobilité des chaînes de polypropylène, ce qui leur confère plus de flexibilité et une plus grande aptitude à l'absorption de l'énergie d'impact [19, 20].

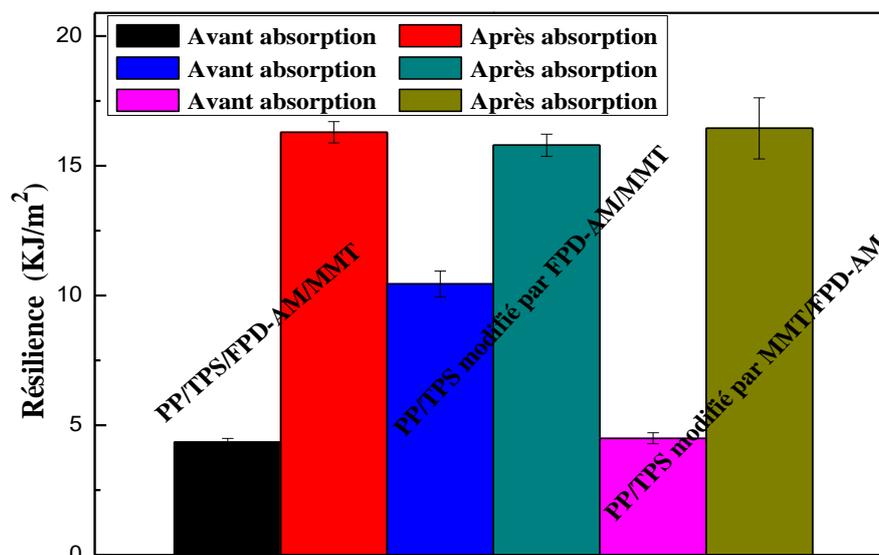


Figure VI.11. Variations de la résilience des composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM après absorption d'eau

VI.8. Effet de l'ordre de dispersion sur la biodégradation des composites

La (Figure VI.12) montre les variations de la masse résiduelle pour les composites PP/TPS/FPD-AM, PP/TPS modifié par FPD-AM et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM à 20% de FPD-AM et 3% de MMT en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Nous remarquons que, contrairement aux résultats obtenus précédemment et qui ont rapporté que l'argile exerce un effet catalytique important car elle favorise la biodégradation des polymères naturels, les composites étudiés contenant MMT ont montré une plus grande résistance et des valeurs de perte de masse nettement inférieures à celles obtenues pour leurs composites correspondants ne contenant pas d'argile. En effet, Medjdoub et al. [17] et Chelghoum [5] ont utilisé la bentonite 1.34TCN modifiée par un surfactant du type méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium et ont noté que l'argile active le processus de biodégradation du PLA. La diminution de la tendance des composites à la biodégradation en présence de MMT peut être attribuée à la plus haute résistance de la phase TPS à l'hydrolyse en présence de MMT comme il a été déjà reporté dans les résultats de l'essai d'absorption d'eau. Aussi, la structure de l'agent surfactant octadecylamineinséré dans l'argile peut aussi probablement atténuer la nature hautement hydrophile de MMT.

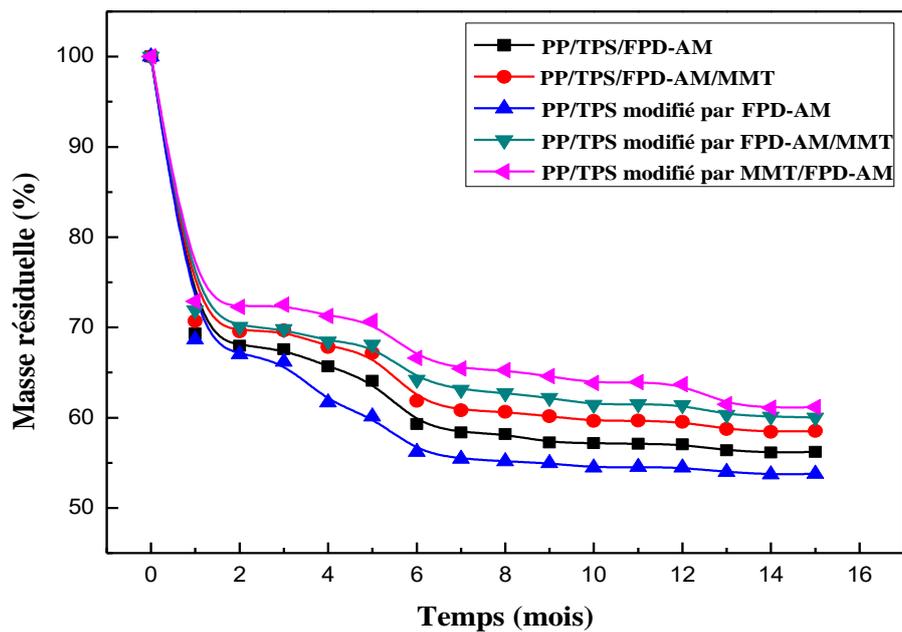


Figure VI.12. Variations de la masse résiduelle par les composites PP/TPS/FPD-AM/MMT, PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT et PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] N. Gharzouli, R. Doufnoune, F. Riahi and S. Bouchareb. The effect of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 33, (2019), 445-467.
- [2] S. Ikhlef, S. Nekkaa, M. Guessoum, and N. Haddaoui. Effects of Alkaline Treatment on the Mechanical and Rheological Properties of Low-Density Polyethylene/Spartium junceum Flour Composites. *ISRN Polymer Science*, Vol. 2012, Article ID 965101, 7.
- [3] S. Bouhank. Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2017), 130.
- [4] F. Bouzidi. Elaboration et caractérisation de matériaux à base de polymères thermoplastiques et de nanocharges lamellaires et métalliques pour emballage actif. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2018).
- [5] N. Chelghoum. Elaboration d'un matériau biodégradable à base d'un polymère bio-sourcé: Caractérisations avant après compatibilisation. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2017), 141.
- [6] E. Olewnik, K. Garman, W. Czerwinski. Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene. *J. Thermal Analysis Calorimetry*, Vol. 101, (2010), 323-329.
- [7] X.P. Xia, S.Z. Cai, C.S. Xie. Preparation, structure and thermal stability of Cu/ LDPE nanocomposites. *Mater. Chem. Phys*, Vol. 95, (2006), 122-129.
- [8] M. Guessoum, S. Nekkaa, F. Fenouillot-Rimlinger et N. Haddaoui. Effects of Kaolin Surface Treatments on the Thermomechanical Properties and on the Degradation of Polypropylene. *Int J Poly Sci*, Vol. 2012, (2012), Article ID 549154, 9.
- [9] M. L. Lopez-Quintanilla, S. S´anchez-Vald´es, L. F. R. de Valle, and F. J. Medellin-Rodriguez. Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites. *J Appl Poly Sci*, vol. 100, (2006), 4748-4756.
- [10] S. Bouhank, S. Nekkaa, N. Haddaoui. Water absorption, Biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification, *J Adhe Sci Technol*, Vol. 30, (2016), 1462-1478.

- [11] S. Nekkaa , M. Guessoum , R. Benamara and N. Haddaoui. Influence of Surface Flour Treatment on the Thermal, Structural and Morphological Properties of Polypropylene/ Spartium Junceum Flour Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 52, (2013), 175-181.
- [12] W. Shujun, Y. Jiugao, Y. Jinglin. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polym Degrad and Stab*. Vol. 87, (2005), 395-401.
- [13] R. Belhassen, S. Boufi, F. Vilaseca, J.P. Lopez, J.A. Méndez, E. Franco, M. A. Pèlach, P. Mutjé. Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer. *Polym advanced Technol*. Vol. 20, (2009), 1068-1075.
- [14] W.H. Ferreira, R.R. Khalili, M.J.M. Figueira Junior, C.T. Andrade. Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. *Ind Crops and Products*. Vol. 52, (2014), 38-45.
- [15] M. Sood, G. Dwivedi. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. *Egypt J Petrol*. Vol. 27, (2018), 775-783.
- [16] M. Ahmadi, T. Behzad, R. Bagheri, P. Heidarian. Effect of cellulose nanofibers and acetylated cellulose nanofibers on the properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Polym Int*, Vol. 67, (2018), 993-1002.
- [17] N. Medjdoub, M. Guessoum & M. Fois. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. *J Adhe Sci Technol*, Vol. 31, (2017), 787-805.
- [18] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui. Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and copper modified nanoclay. *J Adhe Sci Technol*, (2017).
- [19] S. Nekkaa, M. Guessoum, N. Haddaoui. Water Absorption Behavior and Impact Properties of Spartium Junceum Fiber Composites. *Int J Poly Mater*, Vol. 58, (2009), 468-481.
- [20] Kh. Messaoudi, S. Nekkaa & M. Guessoum. Contribution of surface treatments by esterification and silanization in reinforcing the composites based on Pine cone and Spartium junceum flours and polypropylene, *J Adhe Sci Technol*, Vol. 33, (2019), 2405-2429.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but principal de cette étude était de préparer des composites à partir d'une farine cellulosique dérivée des fibres de palmier dattier (FPD) et d'une matrice partiellement biodégradable à base d'un mélange de polypropylène et d'amidon thermoplastique (PP/TPS). Notre recherche se veut une double contribution ; la première s'est portée sur le traitement de la farine de palmier dattier pour améliorer l'adhésion farine/matrice et rendre la charge compatible avec les deux polymères. Pour cela, la farine a été modifiée par une réaction d'estérification en utilisant l'anhydride maléique. La seconde contribution consiste en l'élaboration des composites selon trois différentes méthodes et ce dans le but de rendre compte de l'effet de la méthode de dispersion FDP-AM et d'une argile nanométrique sur les performances des composites.

La caractérisation de la farine de palmier dattier avant et après modification a confirmé la réaction d'estérification en raison de l'augmentation de l'intensité de la bande du groupement carbonyle due au greffage de l'anhydride maléique sur la paroi cellulaire de la farine. En conséquence, les taux de cristallinité et d'humidité des fibres ont diminué. Les nouvelles caractéristiques des fibres traitées sont clairement dues à la diminution des groupements hydroxyles et à l'élimination de quelques composants amorphes ce qui rend FDP-AM relativement plus lisse.

D'autre part, la caractérisation du TPS par l'analyse de diffraction des rayons X et par la microscopie électronique a montré que la plastification de l'amidon natif en présence du glycérol est responsable de la perturbation totale de sa structure cristalline du type B et de l'apparition de structures de type E_H et de type V_H . La plastification de l'amidon en présence de FPD estérifié a également généré des cristaux de type E_H et de type V_H , mais une fraction persistante de la structure de type B est encore observée, due à des granules résiduels d'amidon.

La seconde partie de l'étude pratique a concerné la caractérisation des composites PP/PP-g-AM/TPS/FPD, PP/PP-g-AM/TPS/FPD-AM et PP/PP-g-AM/TPS modifié par FDP-AM. L'originalité de cette étude réside dans la combinaison des effets du taux de FPD, du traitement et de l'ordre de dispersion sur l'ensemble des propriétés des composites. Ainsi, il a été noté que l'ajout de FPD et FDP-AM est à l'origine d'une diminution prononcée de la résilience de la matrice. Ceci résulte du manque d'affinité de la charge pour la phase PP.

Conclusion générale

Les composites ayant un taux de 30% de FPD-AM ont présenté le meilleur compromis entre la résilience et l'aptitude à l'absorption d'eau, due sans doute à une meilleure mouillabilité de la charge traitée par la phase PP. Ceci a aussi été confirmé par la microscopie à force atomique qui a mis en évidence la diminution notable de la rugosité pour les composites à farine estérifiée. Une amélioration des propriétés mécaniques en traction comme la contrainte à la rupture et le module d'Young avec l'augmentation du taux de farine a aussi été observée.

Les composites élaborés à partir de TPS modifié par FPD-AM ont montré un comportement mécanique intéressant et une aptitude à l'absorption d'eau inférieure en raison des interactions intenses résultant de la dispersion sélective de la farine dans la phase TPS. Une diminution de l'indice de fluidité avec les taux de FPD, FPD-AM et de TPS modifié par FPD-AM a aussi été remarquée.

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle ont montré une augmentation du taux de cristallinité du PP avec le taux de FPD. Or, une diminution a été constatée après l'ajout de FPD-AM et de TPS modifié par FPD-AM. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique a relevé une diminution de la stabilité thermique des composites relativement à la matrice, due à la dégradation des fibres.

L'étude des effets de l'ordre de dispersion des deux types de charges dans la matrice PP/TPS a montré que FPD-AM se disperse mieux dans la phase TPS alors que MMT présente une meilleure affinité pour la phase PP. De ce fait, le composite PP/TPS modifié par FPD-AM/MMT à 20% de FPD-AM et 3% de MMT a révélé une meilleure résistance au choc, une bonne stabilité thermique et une plus faible rugosité associée à un taux d'absorption d'eau inférieur, relativement aux composites PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM et PP/TPS/FPD-AM/MMT.

Par ailleurs, l'étude de la biodégradation a montré que le traitement des fibres a accentué le caractère biodégradable des composites. A l'opposé, la dispersion de MMT dans les phases PP ou TPS a renforcé la résistance des biocomposites à la biodégradation

Perspectives

Perspectives

En termes de perspectives, il semble être très efficace de mener une étude similaire avec d'autres types d'amidons et de plastifiants et avec d'autres pourcentages.

Aussi, afin d'aborder les différents aspects de ce travail, il aurait été plus intéressant d'effectuer une caractérisation rhéologique des composites PP/TPS/FPD par l'analyse dynamique mécanique (DMA).

Il convient aussi d'exploiter la durabilité de ces composites et l'effet du traitement de la farine du palmier dattier sur cette dernière.

Résumé

Des biocomposites ont été préparés à partir d'une matrice formée de polypropylène (PP) et d'amidon thermoplastique (TPS) compatibilisée par le PP greffé par l'anhydride maléique (AM) (PP-g-AM) et d'une farine obtenue à partir des fibres du palmier dattier (FPD). Pour atténuer le caractère hydrophile élevé de la charge et atteindre une dispersion optimale, FPD a été traitée par estérification grâce à l'AM (FPD-AM). Les composites à base de FPD et de FPD-AM ont été préparés en incorporant 10, 20 et 30% de la farine. FPD-AM a également été incorporée selon une deuxième méthode consistant à disperser la farine dans le mélange amidon/glycérol avant plastification pour obtenir des lots de TPS modifié par FPD-AM, qui ont été ajoutés au PP. Pour étudier l'effet de l'ordre de dispersion, une argile organophile (MMT) a également été dispersée directement dans les composites PP/TPS/FPD-AM et PP/TPS modifié par FPD-AM ou plastifié avec le mélange amidon/glycérol puis ajouté au PP (PP/TPS modifié par MMT/FPD-AM). L'efficacité du traitement de la farine a été établie par la microscopie électronique et la spectroscopie infrarouge. De plus, la caractérisation du TPS a mis en évidence un changement dans la structure cristalline la suite à la rupture des granules d'amidon. Les propriétés mécaniques et environnementales des composites ont révélé une forte dépendance du taux de charge, du traitement et de la méthode de dispersion.

Mots-Clés: Amidon thermoplastique, Biocomposite, Farine de Palmier dattier, Traitement de surface.

Abstract

Biocomposites have been prepared from a matrix consisting of polypropylene (PP) and thermoplastic starch (TPS) compatibilized using maleic anhydride (MA) grafted PP (PP-g-MA) and flour obtained from date palm trees (DPF). To mediate the high hydrophilic character of the filler and attain an optimal dispersion, MA treated DPF (MA-DPF) was prepared via DPF esterification. DPF and MA-DPF composites have been prepared by incorporating 10, 20 and 30% of the flour. MA-DPF has been added according to a second method consisting of dispersing the flour into starch/glycerol mixture before plasticizing to obtain MA-DPF modified TPS batches which were incorporated into PP. To point out the effect of dispersion order, an organophilic clay (MMT) was also dispersed directly into PP/TPS/DPF and PP/MA-DPF modified TPS composites or plasticized with starch/glycerol mixture then added to PP (PP/MMT modified TPS/MA-DPF). The effectiveness of the flour chemical treatment was ascertained using electron microscopy and infrared spectroscopy. Also, TPS characterization evinced a change in the crystalline structure as a result of the starch granules disruption. The mechanical and environmental properties of the composites were found to depend strongly on the concentration of the filler and on the dispersion method.

Keywords: Thermoplastic starch, Biocomposite, Date palm flour, Surface treatment.

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير المركبات الحيوية من البولي بروبيلين (PP) و النشاء الملدن (TPS) متوافقة باستخدام عون توافقي هو البولي بروبيلين المعدل بالأنهيدريد ماليك (PP-g-AM). البودرة المستعملة تم الحصول عليها من نخيل التمر المحلية (FPD). للتقليل من درجة السلوك الهيدروفيلي لبودرة النخيل والوصول إلى توزيع مثالي لبودرة النخل (FPD) مع البولي بروبيلين، تمت معالجة FPD عن طريق الأسترة باستخدام أنهيدريد ماليك (AM) (FPD-AM). تم تحضير المركبات الغير مُعالجة والمعالجة بالأنهيدريد ماليك مسبقاً من خلال دمج 10، 20 و 30% من البودرة. تم دمج أيضاً FPD-AM وفقاً للطريقة الثانية المتمثلة في مزج البودرة في خليط النشاء/الجليسيرول قبل التلدين للحصول على دفعات (TPS) المعدلة من (FPD-AM)، والتي تمت إضافتها إلى PP. لدراسة تأثير معامل التشتت، تم أيضاً مزج المونتموريونيت العضوي (MMT) مباشرة في المركبات PP / TPS / FPD-AM و PP / TPS المعدلة بواسطة FPD-AM. أيضاً تم مزجها بخليلط النشاء/الجليسيرول ثم يضاف إلى PP (PP / TPS المعدلة بواسطة MMT / FPD-AM). لقد تم إثبات كفاءة معالجة البودرة عن طريق الفحص المجهر الإلكتروني والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. بالإضافة إلى ذلك، كشفت دراسة خواص النشاء الملدن TPS عن تغيير في البنية البلورية بعد انهيار حبيبات النشاء. كشفت الخواص الميكانيكية والبيئية للمركبات اعتماداً قوياً على نسبة البودرة والمعالجة وطريقة التشتت.

كلمات مفتاحية: النشاء الملدن، مواد بيومركبة، بودرة النخيل، المعالجة السطحية.