

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

BEDREDDINE Meriem

THÈME

Etude et caractérisation de nouveaux bio-composites farine de Genêt d'Espagne-Polymère biodégradables

Soutenue le/...../2020 devant le Jury:

HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ Ferhat Abbas Sétif 1	Président
NEKKA Sorya	Professeur	Univ Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
GUESSOUM Melia	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

Remerciements

La présente étude a été réalisée au niveau du laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères (LPCHP), au département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université Ferhat Abbas Sétif -1-.

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma Directrice de thèse Madame **Sorya NEKKAA**, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1-, d'avoir dirigé ma thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, ses encouragements, son expérience et ses compétences sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu aboutir.*

*Je remercie également mon co-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.*

Je voudrais adresser mes vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **HADDAOUI Nacerddine**, Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen de ce travail.*

*De plus, j'aimerais remercier Monsieur **HELLATI Abdelhak**, Maître de conférences à l'université de Bordj Bou-Arredj, veuillez trouver ici l'expression*

de ma profonde reconnaissance en acceptant de participer à mon jury.

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **REFEAS Abdelbaki**, Maître de Conférences à l'Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, pour avoir accepté de donner une partie de son précieux temps en tant qu'examineur et d'avoir ainsi partagé une partie de son savoir.*

*Mes vifs remerciements vont aussi aux personnels de laboratoire de Physico Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Des Matériaux Polymères Multi-Phasiques (LMPPM) et du Hall des Polymères, un grand merci à **SARROUB Ibtissam**.*

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 remercie très sincèrement du fond du cœur ma chère mère qui m'a encouragé et soutenue, que Dieu la garde.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes frères, mes sœurs et mon mari pour leur énorme soutien moral.

Sommaire

Remerciements.....	i
Sommaire.....	ii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
Liste des schémas.....	xi
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction	5
I.2 Biopolymères	6
I.2.1 Biodégradation.....	6
I.2.2 Biopolymères.....	7
I.2.3 Classes des biopolymères.....	8
I.2.4 Intérêts environnementale et économique des biopolymères.....	9
I.3 Polyacide lactique	11
I.3.1 Présentation du polyacide lactique.....	11
I.3.2 Voies de synthèse du PLA.....	12
I.3.3 Structure moléculaire et stéréochimie du PLA.....	13
I.3.4 Influence de la cristallinité sur les propriétés du PLA.....	14
I.3.5 Propriétés du PLA.....	15
I.3.6 Amélioration des propriétés du PLA.....	15
I.4 Fibres végétales	16
I.4.1 Présentation et propriétés des fibres végétales.....	16
I.4.2 Structure des charges végétales.....	17
I.4.3 Composition chimique des fibres végétales.....	18
I.4.3.1 Cellulose.....	19
I.4.3.2 Hémicelluloses.....	20
I.4.3.3 Lignines.....	20
I.4.4 Modification de la surface des fibres végétales	20
I.4.4.1 Prétraitement.....	21
I.4.4.2 Traitement alcalin à la soude.....	21
I.4.4.3 traitement par les silanes.....	23
I.4.4.4 Agents compatibilisants maliétés.....	25
I.5 Genêt d’Espagne	25
I.6 Montmorillonite	26
I.6.1 Définition.....	26
I.6.2 Modification organophile de la montmorillonite.....	27
I.7 Biocomposites polymère/fibres végétale/MMT	28
Références bibliographiques	29

Chapitre II

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

II.1 Objectif	38
II.2 Matériaux utilisés	38
II.2.1 La matrice.....	38
II.2.2 Les charge	39
II.2.3 Produits chimiques.....	40
II.3 Organigrammes	41
II.4 Mise en œuvre des biocomposites	42
II.4.1 Préparation des fibres de Genêt d'Espagne.....	42
II.4.1.1 Préparation et prétraitement de la fibre de <i>Sj</i>	42
II.4.1.2 Traitement par NaOH.....	43
II.4.1.3 Traitement par NaOH et le silane.....	43
II.4.2 Préparation des biocomposites.....	43
II.4.3 Préparation des éprouvettes et des films.....	44
II.5 Techniques de caractérisation	44
II.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	45
II.5.2 Diffraction des Rayons-X.....	45
II.5.3 Mesure du couple de malaxage.....	46
II.5.4 Indice de fluidité.....	46
II.5.5 Densité.....	47
II.5.6 Essai de choc-Izod.....	47
II.5.7 Analyse thermogravimétrique.....	47
II.5.8 Analyse calorimétrique différentielle.....	48
II.5.9 Microscopie électronique à balayage.....	48
II.5.10 Microscopie à force atomique.....	48
II.5.11 Mesure du taux d'humidité des fibres.....	49
II.5.12 Absorption d'humidité par les composites.....	49
II.5.13 Absorption d'eau.....	49
II.5.14 Biodégradation par enfouissement dans le sol.....	50
Références bibliographiques	51

Chapitre III

Caractérisation des fibres de Genêt d'Espagne brute et traitées

III.1 Analyse structurale par IRTF	52
III.2 Effet des traitements sur la microstructure des fibres	53
III.3 Caractérisation thermique des fibres	55
III.3.1 Propriétés thermiques.....	55
III.3.2 Décomposition thermique des fibres.....	56
III.4 Morphologies des fibres de <i>Sj</i> avant et après traitements	59
III.5 Effets des traitements sur le taux d'humidité	60
Références bibliographiques	62

Chapitre IV

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

IV.1 Analyse structurale par IRTF	65
IV.2 Analyse morphologique par DRX	66
IV.2.1 Effet du taux de fibres.....	66
IV.2.2 Effet du traitement des fibres.....	66
IV.3 Mesure du couple de malaxage	67
IV.3.1 Effet du taux de fibres.....	67
IV.3.2 Effet du traitement des fibres.....	68
IV.4 Mesure de l'indice de fluidité	69
IV.4.1 Effet du taux de fibres.....	69
IV.4.2 Effet du traitement des fibres.....	70
IV.5 Mesure de la densité	71
IV.5.1 Effet du taux de fibres.....	71
IV.5.2 Effet du traitement des fibres.....	72
IV.6 Comportement au choc	73
IV.6.1 Effet du taux de fibres.....	73
IV.6.2 Effet du traitement des fibres.....	74
IV.7 Stabilité thermique	75
IV.7.1 Effet du taux de fibres.....	75
IV.7.2 Effet du traitement des fibres.....	77
IV.8 Propriétés thermiques	80
IV.8.1 Effet du taux de fibres.....	80
IV.8.2 Effet du traitement des fibres.....	83
IV.9 Effets des traitements sur la morphologie	85
IV.10 Caractérisation des biocomposites par AFM	86
IV.10.1 Effet du taux de fibres.....	86
IV.10.2 Effet du traitement des fibres.....	87
IV.11 Evaluation du Taux d'absorption d'eau	89
IV.11.1 Effet du taux de fibres.....	89
IV.11.2 Effet du traitement des fibres.....	90
IV.12 Evaluation du taux d'absorption d'humidité	91
IV.12.1 Effet du taux de fibres.....	91
IV.12.2 Effet du traitement des fibres.....	92
IV.13 Evaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol	93
IV.13.1 Effet du taux de fibres.....	93
IV.13.2 Effet du traitement des fibres.....	94
Références bibliographiques	96

Chapitre V

Effets de l'argile sur les propriétés des biocomposites PLA/Sj

V.1 Analyse structurale par IRTF de la montmorillonite organophile.....	99
V.2 Analyse morphologique par DRX.....	100
V.3 Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage.....	100
V.4 Mesure de l'indice de fluidité.....	101
V.5 Mesure de la densité.....	102
V.6 Comportement au choc.....	103
V.7 Stabilité thermique.....	104
V.8 Propriétés thermiques.....	106
V.9 Caractérisation des biocomposites par AFM.....	108
V.10 Evaluation du taux d'absorption d'eau.....	109
V.11 Evaluation du taux d'absorption d'humidité.....	110
V.12 Evaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol.....	111
Références bibliographiques.....	113
Conclusion.....	114
Perspectives.....	116

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Propriétés des PLA en fonction de leurs stéréochimies, comparées au PS et au PET.....	15
Tableau I.2 Propriétés des fibres végétales.....	17
Tableau I.3 Les différents traitements chimiques et leurs effets sur les propriétés des fibres végétales.....	21
Tableau I.4 Paramètres de traitement alcalin de diverses fibres végétales dans la littérature.....	23

Chapitre II

Tableau II.1 Principales caractéristiques du PLI005.....	39
Tableau II.2. Caractéristiques générales des fibres de Genêt d'Espagne.....	39
Tableau II.3 Compositions des formulations réalisées.....	44

Chapitre III

Tableau III.1 Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites des fibres de <i>Sj</i> non traitées et traitées.....	55
Tableau III.2 Valeurs des paramètres de dégradation thermique de fibres de Genêt d'Espagne.....	59

Chapitre IV

Tableau IV.1 Valeurs des paramètres de décomposition du PLA et des biocomposites PLA/ <i>Sj</i> à fibres non traitées.....	76
Tableau IV. 2 Valeurs des Paramètres de décomposition des biocomposites PLA/20 <i>Sj</i> à fibres non traitées et traitées.....	78
Tableau IV.3 Analyse des thermogrammes DSC pour les biocomposites PLA/ <i>Sj</i> à fibres non traitées.....	82
Tableau IV.4 Analyse des thermogrammes DSC des biocomposites PLA/20 <i>Sj</i> à fibres non traitées et t traitées.....	85

Chapitre V

Tableau V.1 Valeurs des paramètres de décomposition des biocomposites PLA/20 <i>Sj</i> -NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO.....	105
Tableau V.2 Analyse des thermogrammes DSC pour les biocomposites PLA/20 <i>Sj</i> -NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO à différents taux de MMTO.....	108

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Modèle du cycle de vie d'un biopolymère.....	8
Figure I.2 Réchauffement climatique des polymères pétro-sourcés et de polymères biosourcés pour 65,8% de la demande mondiale en plastiques.....	10
Figure I.3 (a) Evolution de la capacité de production mondiale des biopolymères entre 2011-2020 et (b) de celle du PLA entre 2011-2020.....	11
Figure I.4 Cycle de vie du PLA.....	11
Figure I.5 Voies de synthèse du PLA.....	12
Figure I.6 Représentation des trois stéréoisomères du lactide.....	14
Figure I.7 Structure multi-échelle d'une fibre unitaire.....	18
Figure I.8 Composition chimique des fibres végétales.....	18
Figure I.9 (i) Structure des fibres de cellulose non traitée et (ii) fibres de cellulose modifiée par un traitement alcalin.....	22
Figure I.10 Passage Cell I => Cell II pendant la mercerisation.....	22
Figure I.11 Principe d'interaction fibre naturelle/silane.....	24
Figure I.12 Image de l'arbuste du Genêt d'Espagne.....	26

Chapitre II

Figure II.1 Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium.....	39
Figure II.2 Préparation, traitement et caractérisation de la fibre <i>Sj</i>	41
Figure II.3 Préparation et caractérisation des composites PLA/ <i>Sj</i>	42

Chapitre III

Figure III.1 Spectres IRTF des fibres de <i>Sj</i> : (a) <i>Sj</i> -NT, (b) <i>Sj</i> -NaOH et (c) <i>Sj</i> -NaOH Si.....	53
Figure III.2 Diffractogrammes RX des fibres de <i>Sj</i> non traitées et traitées.....	54
Figure III.3 Thermogrammes DSC des fibres de <i>Sj</i> non traitées et traitées.....	56
Figure III.4 Thermogrammes TG et DTG des fibres de <i>Sj</i> : (a) <i>Sj</i> -NT, (b) <i>Sj</i> -NaOH et (c) <i>Sj</i> -NaOH-Si.....	58
Figure III.5 Micrographies MEB des fibres de <i>Sj</i> : (a) <i>Sj</i> -NT, (b) <i>Sj</i> -NaOH et (c) <i>Sj</i> -NaOH-Si.....	60
Figure III.6 Variations du taux d'humidité des fibres de <i>Sj</i> en fonction du traitement....	61

Chapitre IV

Figure IV.1 Spectres IRTF du PLA et du PLA-g-AM.....	65
Figure IV.2 Diffractogrammes RX du PLA et des biocomposites PLA/ <i>Sj</i> à fibres non traitées.....	66
Figure IV.3 Diffractogrammes RX des biocomposites PLA/20 <i>Sj</i> à fibres non traitées et traitées.....	67
Figure IV.4 Variations du couple de malaxage du PLA et des biocomposites PLA/ <i>Sj</i> en fonction du temps et du taux de <i>Sj</i> non traitées.....	68

Figure IV.5 Variation du couple de malaxage des biocomposites PLA/20Sj en fonction du temps et du type de traitement.....	69
Figure IV.6 Variation de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.....	70
Figure IV.7 Variations de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées et traitées.....	71
Figure IV.8 Variation de la densité du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.....	72
Figure IV.9 Variation de la densité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées et traitées.....	73
Figure IV.10 Variation de la résilience du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.....	74
Figure IV.11 Variations de la résilience des biocomposites PLA/Sj en fonction du type de traitement.....	75
Figure IV.12 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG du PLA et des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées.....	77
Figure IV.13 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées.....	79
Figure IV.14 Thermogrammes DSC du PLA et des biocomposites PLA/Sj non traitées :(a) Premier cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement et (c) deuxième cycle de chauffage.....	82
Figure IV.15 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/20Sj à fibres traitées :(a) Premier cycle de chauffage, (b) Cycle de refroidissement et (c) deuxième cycle de chauffage.....	85
Figure IV.16 Micrographies MEB des biocomposites PLA/20Sj: (a) PLA/20Sjj-NT, (b) PLA/20Sj-NaOH, (c) PLA/20Sj-NaOH-Si et (d) PLA/20Sj-NaOH-Si /PLA-g-AM...	86
Figure IV.17 Images AFM des biocomposites PLA/Sj-NT : (a) 10%, (b) 20% et (c) 30%.....	87
Figure IV.18 Images AFM des biocomposites PLA/20Sj : (a) PLA/20Sjj-NT, (b) PLA/20Sj-NaOH, (c) PLA/20Sj-NaOH-Si et (d) PLA/20Sj-NaOH-Si /PLA-g-AM.....	88
Figure IV.19 Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et les biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.....	89
Figure IV.20 Variations du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA/20Sj en fonction du type de traitement.....	91
Figure IV.21 Variations du taux d'absorption d'humidité du PLA et des biocomposites PLA/Sj-NT en fonction des taux de fibres et d'humidité.....	92
Figure IV.22 Variations du taux d'absorption d'humidité des biocomposites PLA/30Sj en fonction du type de traitement et du taux d'humidité.....	93
Figure IV.23 Variations de la masse résiduelle du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.....	94
Figure IV.24 Variations de la masse résiduelle des biocomposites PLA/20Sj en fonction temps et du type de traitement.....	95

Chapitre V

Figure V.1 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34 TCN.....	99
Figure V.2 Diffractogrammes RX des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO à différents taux de MMTO.....	100
Figure V.3 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.....	101
Figure V.4 Variations de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.....	102
Figure V.5 Variations de la densité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.....	103
Figure V.6 Variations de la résilience des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux MMTO.....	104
Figure V.7 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO.....	106
Figure V.8 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO : (a) Premier cycle de chauffage, (b) Cycle de refroidissement et (c) Deuxième cycle de chauffage.....	108
Figure V.9 Images AFM des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO : (a) 0% MMTO, (b) 1% MMTO, (c) 3% MMTO et (d) 5% MMTO.....	109
Figure V.10 Variation du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, en fonction du temps.....	110
Figure V.11 Variations du taux d'absorption d'humidité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux d'humidité.....	111
Figure V.12 Variations de la masse résiduelle des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du temps et du taux de MMTO.....	112

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma I.1 Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un biopolymère.....	6
Schéma I.2 Voies d'obtention des biopolymères.....	9
Schéma I.3 Classification des fibres végétales.....	16
Schéma I.4 Structure de la cellulose.....	19
Schéma I.5 Liaison hydrogéné inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.....	19
Schéma I.6 Structure de la montmorillonite.....	27

Introduction générale

Introduction générale

Les fibres naturelles sont simplement définies comme des fibres qui ne sont pas synthétiques ou artificielles et dont les caractéristiques principales sont : origine naturelle végétale, animale ou minérale, production peu coûteuse, propriétés mécaniques spécifiques élevées, nature non abrasive et grande disponibilité. Les fibres des plantes, également appelées fibres végétales ou fibres lignocellulosiques, sont des matières riches en cellulose, hémicellulose et en lignine et sont utilisées dans diverses applications. Traditionnellement, ces fibres sont employées par les artisans ou dans les secteurs industriels notamment dans l'industrie textile ou comme source d'énergie [1]. Mais, avec l'augmentation de la conscience environnementale, l'épuisement des ressources pétrolières non renouvelables et la demande croissante pour le développement de produits durables, les fibres végétales sont, actuellement, de plus en plus destinées à des applications techniques, y compris l'automobile, la construction, l'emballage et l'isolation acoustique, via le développement des composites polymères/fibres naturelles. En effet, en raison de leurs avantages importants, tels que leur faible densité, leur capacité de renouvellement et leur biodégradabilité, les fibres organiques végétales représentent une alternative viable aux charges inorganiques telles que le verre ou d'autres fibres synthétiques dans la fabrication des matériaux composites [2].

Le Genêt d'Espagne (*Sj*) est un petit arbuste qui appartient à la famille des légumineuses et qui pousse dans tous les pays autour de la mer Méditerranée. Ses fibres possèdent de bonnes propriétés mécaniques, et de ce fait elles ont été utilisées pour renforcer plusieurs matrices polymères comme le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) et le polychlorure de vinyle (PVC) après traitement de surface [2-7]. Dans ce contexte, il a été constaté que le traitement de surface des fibres végétales par les solutions alcalines et par les agents de couplage permet d'induire des améliorations notoires sur les performances mécaniques et les propriétés thermiques et d'augmenter significativement la résistance à l'eau des composites. Ces effets ont été attribués à la meilleure adhésion à l'interface fibre/matrice, à la bonne dispersion de la charge et à l'atténuation du caractère hautement hydrophile des fibres cellulosiques par le traitement [2, 3, 7].

Actuellement, le poly (acide lactique) (PLA) est l'un des thermoplastiques biodégradables les plus intéressants, en raison de ses propriétés mécaniques attractives et la facilité de sa transformation, et pourrait être considéré comme le meilleur candidat pour substituer les polymères pétrochimiques [8]. Toutefois, sa fragilité, sa faible résistance

thermique et ses propriétés barrière au gaz et à l'humidité limitées, restreignent sensiblement son application [9]. Pour remédier à toutes ces inconvénients, le PLA est modifiée par le mélange avec d'autres polymères synthétiques ou naturels ou par l'incorporation de charges micro- ou nanométriques pour induire ou modifier des propriétés spécifiques selon l'application [8-10]. Dans ce même contexte, la stratégie consistant à incorporer des fibres naturelles dans le PLA est aussi particulièrement attrayante, car elle procure une nouvelle voie pour produire des composites biodégradables au plus faible coût. Toutefois, le manque de compatibilité entre les fibres végétales et le polymère hydrophobe confère de mauvaises propriétés mécaniques et thermiques aux composites [7]. Pour modérer cet inconvénient et améliorer l'adhérence entre les composants du matériau, la modification de la matrice et/ou de la surface de la fibre semble être l'une des étapes cruciales à réaliser avant l'élaboration du composite.

Une démarche supplémentaire visant encore à améliorer les propriétés thermiques et barrière des polymères consiste en l'incorporation de nanocharges de nature argileuse. Dans ce cadre, il a été démontré qu'en plus des améliorations considérables recensées sur l'ensemble des propriétés des composites, les particules d'argile présentent également un effet catalytique appréciable sur le processus de biodégradation des polymères [8].

Un ensemble de moyens susceptibles de procurer des biocomposites présentant des propriétés satisfaisantes ont été mis en œuvre, dans le cadre de cette thèse, pour l'élaboration de matériaux à base de PLA renforcé par les fibres de Genêt d'Espagne à différents taux. La faible compatibilité entre les fibres de *Sj* polaires et la matrice PLA apolaire a incité à modifier les fibres afin de leur octroyer un caractère hydrophobe et de garantir leur adhésion à la matrice. Pour cela, une opération de lavage des fibres de *Sj* par l'eau chaude a été d'abord envisagée, avant de procéder aux traitements chimiques par l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'agent de couplage de type silane. Des améliorations sur les propriétés des composites PLA/ *Sj* ont également été recherchées à travers l'incorporation de l'agent compatibilisant PLA greffé par l'anhydride maléique (PLA-g-AM) et de la montmorillonite organophile (MMTO) modifiée par un alkyl ammonium du type méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium.

La thèse présentée est structurée en cinq chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique comprenant d'abord des notions sur le PLA et ses propriétés structurales et thermiques ainsi que les travaux de recherche impliquant les biocomposites et les nanocomposites à base de PLA. Des généralités sur les fibres végétales et leurs compositions

chimiques ont aussi été évoquées dans cette partie. Le deuxième chapitre présente, en premier lieu, les matériaux utilisés et les compositions réalisées. Ensuite, les techniques analytiques ainsi que les conditions des essais de caractérisation ont été soigneusement décrites. L'étude présentée dans le troisième chapitre a exposé les résultats liés aux changements structuraux et morphologiques auxquels ont été exposées les fibres de *Sj* après les traitements de surface par le NaOH et l'agent de couplage. Le quatrième chapitre a été dédié aux résultats relatifs aux propriétés des biocomposites PLA/ *Sj* et à leurs discussions. Les effets du taux de fibres et des traitements sur les propriétés des biocomposites ont été extensivement détaillés. Enfin, le dernier chapitre a été consacré à l'étude des propriétés des composites après l'incorporation des nanoparticules d'argile. Enfin, la thèse a été achevée par la conclusion générale et la présentation des principales perspectives inspirées de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Bledzki A.K, Gassan J. Composite reinforced with cellulose based fibers. *Prog Polym Sci.* 1999; 24:221-274.
- [2] Ikhlef S, Nekkaa S, Guessoum M, et al. Effect of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/*spartium junceum* flour composite. *ISRN Polym Sci.* 2012; 2012:1-7.
- [3] Nekkaa S, Guessoum M, Benamara R, et al. Influence of surface flour treatment on the thermal, structural and morphological properties of polypropylene/*spartium Junceum* flour composites. *Polym Plast Technol Eng.* 2013; 52: 175–181.
- [4] Nekkaa S, Guessoum M, Grillet A.C, et al. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short *Spartium Junceum* fibers before and after treatments. *Int J Polym Mater.* 2012; 61:1021–1034.
- [5] Nekkaa S, Guessoum M, Chebira F, et al. Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of *spartium junceum* fiber-reinforced polypropylene composites. *Int J Polym Mater.* 2008 ; 57:771–784.
- [6] Nouar Y, Nekkaa S, Fernández-García M, et al. The thermal and thermomechanical behaviors of *spartium junceum* flour reinforced polypropylene composites: effects of treatment and flour content. *Compos Interfaces.* 2018; 25(12): 1067–1089
- [7] Bouhank S, Nekkaa S. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/*spartium junceum* fiber composites. *Cellulose Chem Technol.* 2015; 49 (3-4):375-385.
- [8] Medjdoub N, Guessoum M, Fois M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composite. *J Adhe Sci Technol.* 2016; 31: 1-19.
- [9] Chelghoum N, Guessoum M, Fois M, Haddaoui N. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends thermal, morphological and viscoelastic characterization. *J Polym Environ.* 2018 ; 26:342-354
- [10] Bouzidi F, Guessoum M, Fois M, 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.* 2017; 32: 496-515.

Chapitre I

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

De nos jours, le développement de matériaux issus à 100% de ressources renouvelables attire de plus en plus les chercheurs et les industriels pour des raisons [1] :

- ✓ économique, la diminution des ressources fossiles accompagnées d'une augmentation des prix du pétrole ont conduit à s'intéresser à des matériaux issus de bio-ressources ;
- ✓ écologique, le développement de matériaux biodégradables permettrait de limiter l'utilisation des matériaux plastiques nuisant fortement à l'environnement du fait de leur durabilité et du recyclage coûteux des déchets.

Un matériau composite est une association d'au moins de deux constituants de natures différentes et non miscibles. Par l'effet de synergie, il possède des propriétés meilleures que celles des substances qui le composent. De façon courante, on appelle « matériau composite » les arrangements de fibres noyées dans une matrice. Les renforts améliorent la résistance mécanique et la rigidité de la pièce. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres et permet également de transmettre les sollicitations auxquelles est soumise la pièce [2].

Les biocomposites à matrice biopolymère (composites biodégradables) sont une catégorie particulière de matériaux composites. Ils sont obtenus par mélange de polymères biodégradables avec des renforts aussi biodégradables, comme les fibres végétales [3]. Les biocomposites ont d'abord utilisé des charges sous formes diverses ayant des tailles de l'ordre micrométrique. Par la suite, les investigations ont révélé que plus les particules et la charge sont fines, leur dispersion dans la matrice est meilleure et donc, les propriétés des matériaux biphasés sont améliorées [2]. En effet, l'amélioration continue, et depuis les dernières années, l'idée d'incorporer en même temps un microrenfort (fibre végétale) avec un nanorenfort (l'argile) au sein des polymères commence à apparaître. Les propriétés apportées par les deux renforts se combineront dans le matériau et créeront éventuellement une synergie [4].

I.2 Biopolymères

I.2.1 Biodégradation

La biodégradation peut être définie comme un processus naturel de décomposition de la matière organique dans des milieux aérobie (en présence d'oxygène) ou anaérobie (en son absence) par l'intermédiaire de micro-organismes sous forme de dioxyde de carbone (CO_2), de méthane (CH_4), d'eau (H_2O), de sels minéraux et d'une biomasse [5-7]. Elle se produit en deux étapes présentées sur le Schéma I.1. La première est la fragmentation des polymères en petits segments à bas poids moléculaires par des réactions abiotiques (oxydation, photodégradation ou hydrolyse), ou par des réactions biotiques (dégradations par des microorganismes), succédée par une bioassimilation par ces microorganismes dans le but de leur minéralisation complète [8-11].

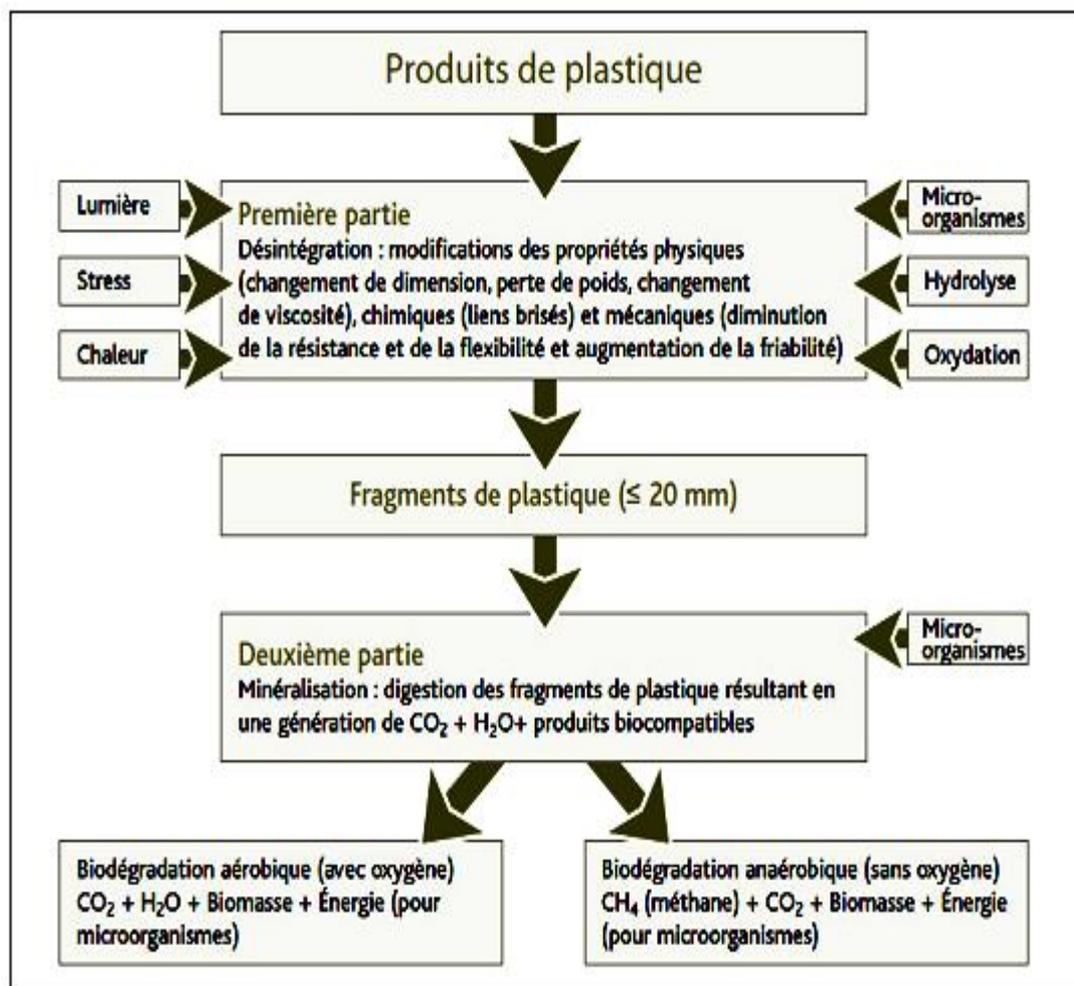


Schéma I.1 Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un biopolymère [12].

I.2.2 Biopolymères

Le terme biopolymère englobe à la fois des polymères «biodégradables» et des polymères «biosourcés» [11] :

- ✓ D'une part, **les polymères «biodégradables»**, ces matériaux sont des substances susceptibles d'être assimilées par des microorganismes en provoquant un processus de scission des chaînes macromoléculaires au sein du polymère, induisant leur minéralisation. Dans ce cas, on s'intéresse à la fin de vie des plastiques, l'origine des matières peut être biosourcée ou issue de ressources fossiles [13] [14].
- ✓ D'une part, **les polymères «biosourcés»**, le terme « biosourcé », ou « issu de ressources naturelles », ou encore « issu de ressources renouvelables » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants proviennent de la biomasse [7, 9, 15].

Seulement, très souvent on assimile aux biopolymères leur caractère dégradé. En effet un polymère biosourcé n'est pas forcément biodégradable et un polymère biodégradable n'est pas forcément biosourcé [11, 16]. Par exemple, la lignine d'origine naturelle (structure de polyphénols) est non biodégradable. Dans le même esprit, le caoutchouc naturel issu de l'Hévéa (polyisoprène cis-1,4) est un polymère naturel qui devrait être considéré comme un biopolymère, mais il ne se biodégrade pas. En revanche, le polychlorobiphényle (PCB), le polybutylène succinate (PBS) et le polycaprolactone (PCL) sont d'origine fossile, mais ils se biodégradent [16].

Les biopolymères qui sont à la fois biodégradables et biosourcés s'inscrivent donc dans une approche de développement durable au travers d'un cycle de vie durable représenté par la Figure I.1. Tous les matériaux issus d'agro-ressources, quelle que soit leur dégradation, ont l'avantage de n'avoir pratiquement aucun impact sur le carbone atmosphérique. En effet, tout le carbone dégagé lors de leur mise en œuvre et de leur traitement en fin de vie (incinération ou biodégradation) a été absorbé par les végétaux à l'origine des matières premières lors de leur croissance [17, 18].

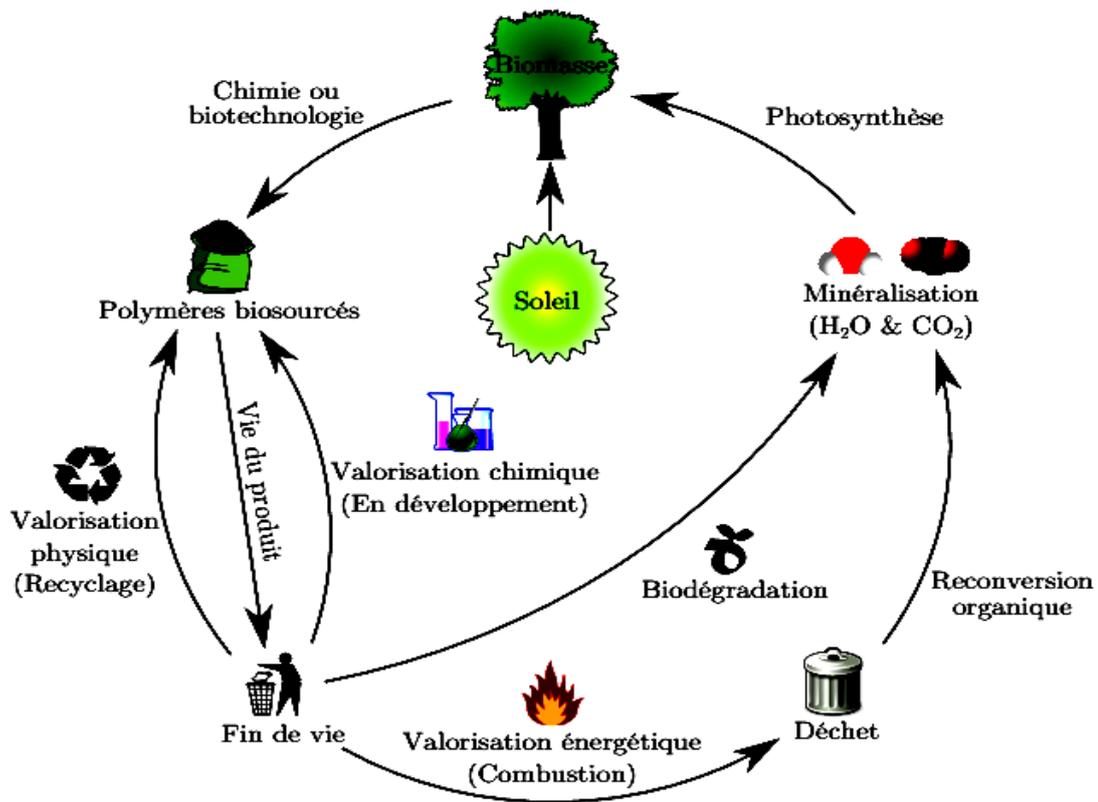


Figure I.1 Modèle du cycle de vie d'un biopolymère [19].

I.2.3 Classes des biopolymères

Généralement les biopolymères sont des polymères organiques produits naturellement par des organismes vivants. Ils sont classés selon leur mode d'obtention ou leur origine en trois catégories [20] : le Schéma I.2 résume les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétale.

- ✓ **Biopolymères issus de la biomasse.** Cette catégorie comprend les polysaccharides (amidon, chitosan, lignine, cellulose), les protéines (animales comme le collagène ou la caséine ou végétales telles que le gluten) et les résines naturelles.
- ✓ **Biopolymères de synthèse bactérienne.** Ce sont en général des polyesters et ils sont utilisables en l'état. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane.
- ✓ **Biopolymères obtenus par synthèse chimique.** Ils sont obtenus par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle renouvelable. L'exemple le plus connu est le polyacide lactique (PLA) qui, comme son nom l'indique, est un polymère d'unités d'acide lactique [20-23].

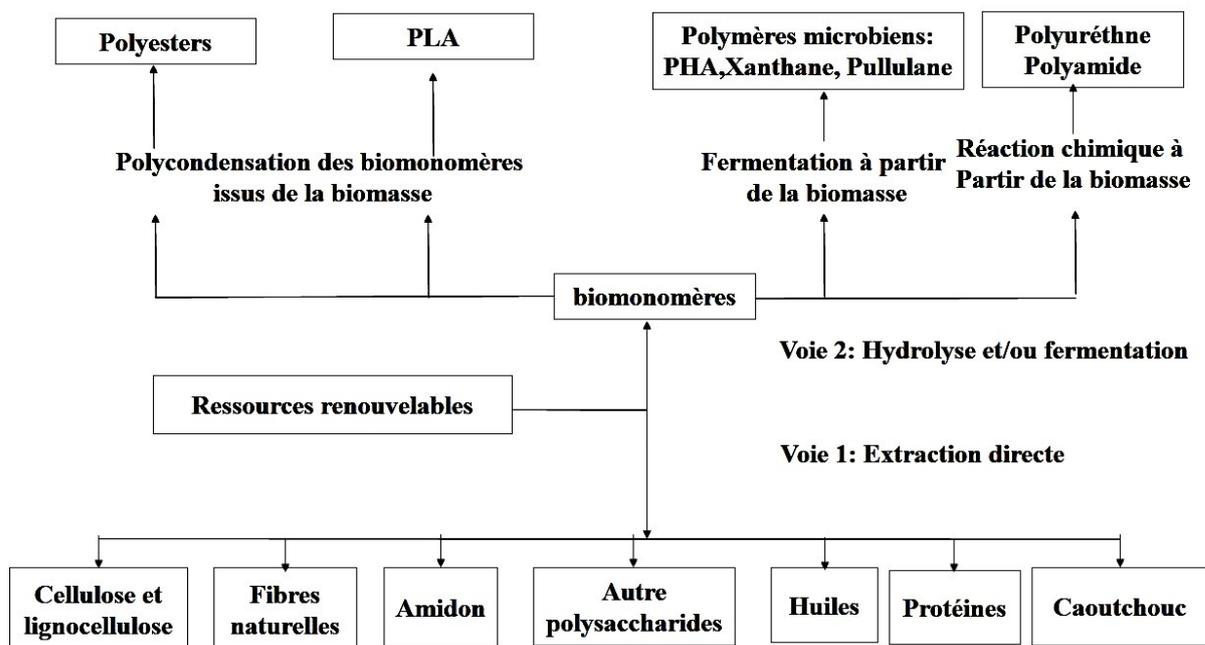


Schéma I.2 Voies d'obtention des biopolymères [8].

I.2.4 Intérêts environnementale et économique des biopolymères

Pour identifier le fait que les biopolymères pourraient potentiellement avoir une bio économie, il est important d'évaluer la durabilité des biopolymères à l'échelle globale. Cela pourrait servir comme une feuille de route des futurs développements technologiques des polymères plus durable. Malheureusement, en raison du manque d'informations, une telle estimation de la performance en matière de durabilité à l'échelle mondiale n'est pas possible. Les valeurs de performance ne peuvent être calculées que pour le réchauffement climatique des plastiques (Global Warming Potentiel (GWP)) dans le cadre de la durabilité environnementale. L'estimation montre que les polymères biosourcés pourraient économiser de 241 à 316 millions tonnes équivalentes CO₂ par an en substituant 65,8% de tous les polymères pétro-sourcés conventionnels [24].

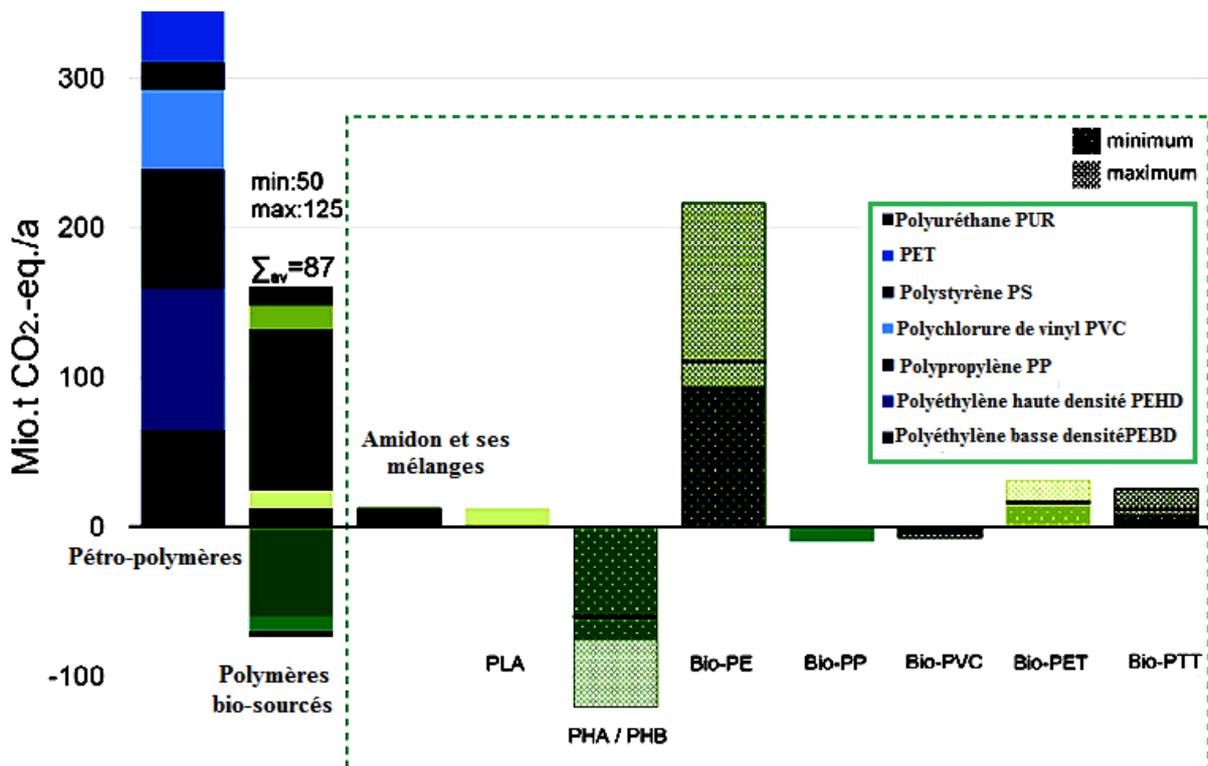


Figure I.2 Réchauffement climatique des polymères pétro-sourcés et de polymères biosourcés pour 65,8% de la demande mondiale en plastiques [24].

La Figure I.3(a) représente la capacité de production mondiale des bioplastiques entre 2011 et 2020. La production mondiale de bioplastiques devrait s'accroître, passant d'environ 8 millions de tonnes (Mt) en 2016 jusqu'à atteindre approximativement 12 Mt en 2020. L'étude indique que le polyéthylène téréphtalate (PET) biosourcé, l'amidon et ses différents mélanges, le polyamide PA et le PLA sont les polymères biodégradables les plus produits [24-26]. Ainsi, la Figure I.3(b) montre que les capacités de production du PLA pourraient atteindre les 800 000 tonnes en 2020 [27].

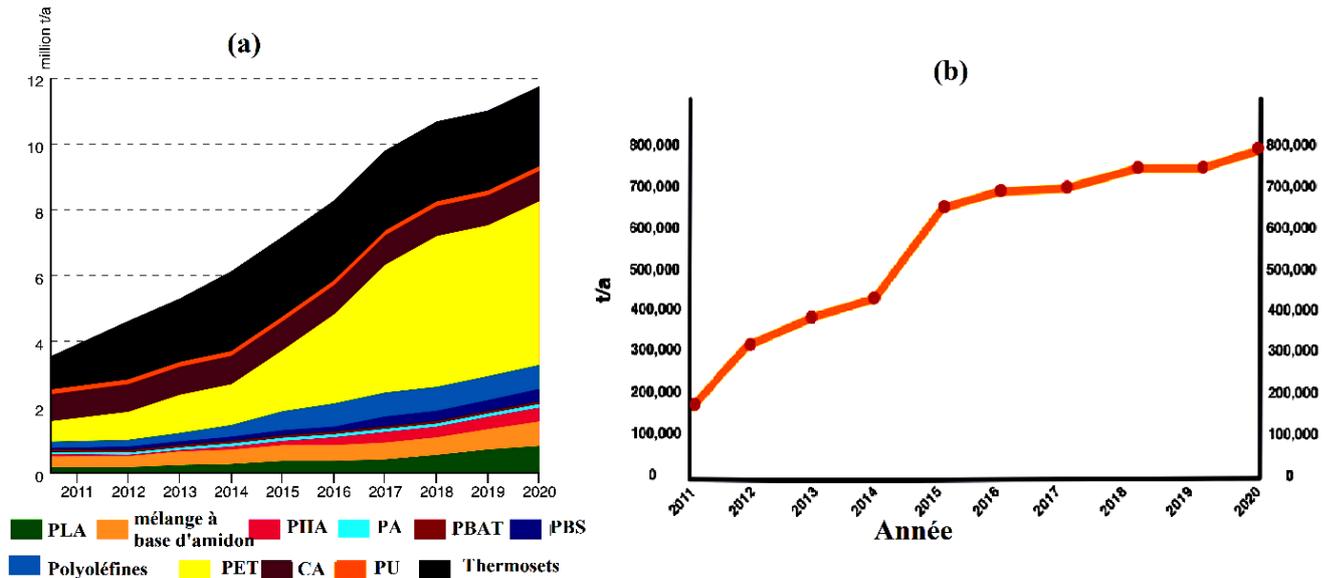


Figure I.3 (a) Evolution de la capacité de production mondiale des biopolymères entre 2011-2020 et (b) de celle du PLA entre 2011-2020 [26, 27].

I.3 Polyacide lactique

I.3.1 Présentation du polyacide lactique

Le polyacide lactique (PLA) est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique dérivant de la fermentation de sucres qui proviennent de ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, le blé, la betterave ou la pomme de terre, qui peuvent aider à atténuer la crise énergétique ainsi que de réduire la dépendance des combustibles fossiles Figure (4) [28-31].

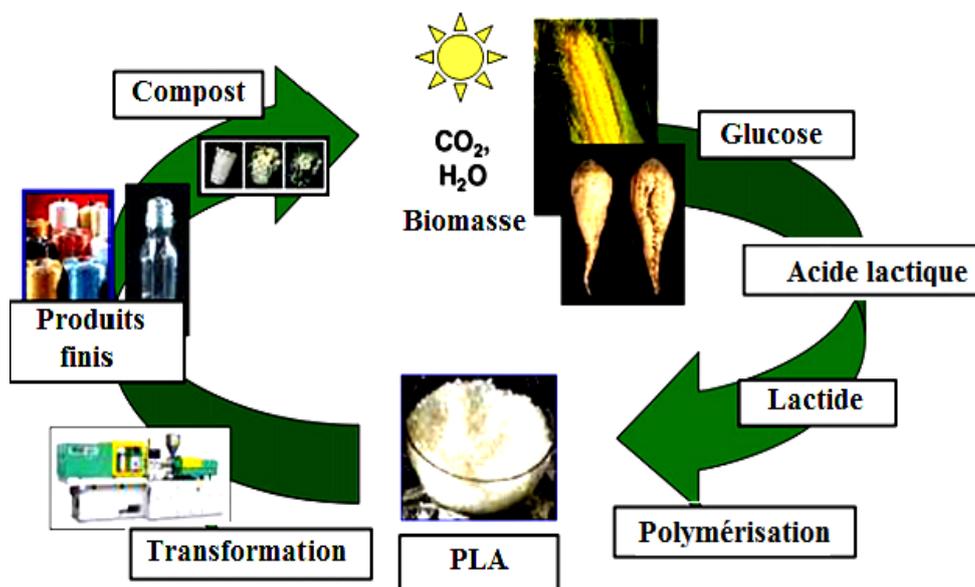


Figure I.4 Cycle de vie du PLA [27].

Les propriétés de renouvelabilité, biocompatibilité, ouvrabilité et économies d'énergie offre au PLA de nouvelles alternatives non seulement dans les domaines d'emballage ou et du biomédicale, mais également dans le domaine de matériaux composites durables. Ainsi, le renforcement de la matrice PLA avec des fibres naturelles ou synthétiques, l'ajout de micro- et nano-charges associées à des additifs sélectionnés, est considéré comme une méthode puissante permettant d'obtenir des caractéristiques spécifiques pour l'utilisation finale et l'amélioration majeure de ses propriétés [27,32].

I.3.2 Voies de synthèse du PLA

Le PLA provient de l'estérification de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon ou par synthèse chimique. L'acide lactique dérivé de la fermentation existe presque exclusivement sous la forme L (99,5% de l'isomère L et 0,5% de l'isomère D) [33]. Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux schémas, en fonction de la masse moléculaire souhaitée (Figure I.5). Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de polyacide lactique et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés polylactide [27, 34].

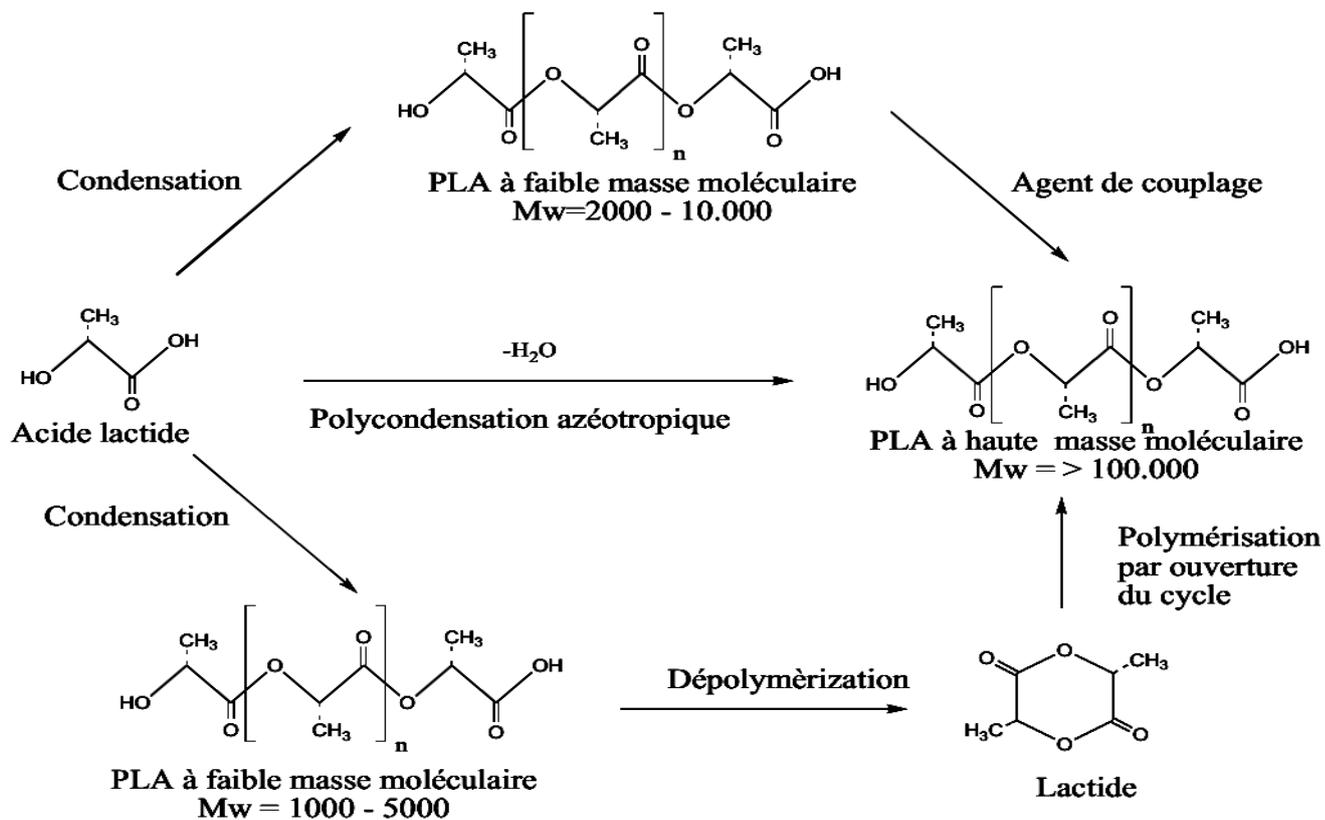


Figure I.5 Voies de synthèse du PLA [27].

- ✓ **La polycondensation directe de l'acide lactique** a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse du PLA. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires. Cependant, comme toute polymérisation par étape, la polycondensation de l'acide lactique nécessite du temps en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [35].
- ✓ **Dans la polymérisation par condensation azéotropique**, l'acide lactique est directement polycondensé en un polymère de haute masse molaire grâce à l'équilibre entre le monomère et le polymère qui est géré au sein d'un solvant organique [35]. Il a pour inconvénient d'utiliser une quantité relativement grande de catalyseur, qui se retrouve dans le produit final et qui peut être à l'origine de divers problèmes pendant la mise en œuvre ultérieure [36].
- ✓ **La polymérisation par ouverture du cycle** est la plus utilisée par les grands producteurs de PLA, car elle permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées et à moindre coût. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température ; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [35]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide. Les différents pourcentages des isomères de lactide formés dépendent de l'isomère d'acide lactique, de la température et du catalyseur utilisé [36].

I.3.3 Structure moléculaire et stéréochimie du PLA

Selon le type d'isomère lactide utilisé, le PLA présente trois configurations stéréochimiques : le L-lactique (PLLA), le D-lactique (PDLA), et le méso-lactique (PLDLA) comme le montre la Figure I.6, donnant respectivement, les structures des PLLA, le PDLA et le PLDLA (ou méso-PLA). Les configurations présentées par le PLA ont un impact notable sur son comportement à la fusion et ses propriétés. Le PLA cristallin correspond à celui synthétisé totalement à partir de l'acide L-lactique pur et le PLLA contenant de faibles teneurs en isomère D (<2%). Cependant, le PLA entièrement amorphe comporte une teneur élevée en isomère D (> 20%) [37-39].

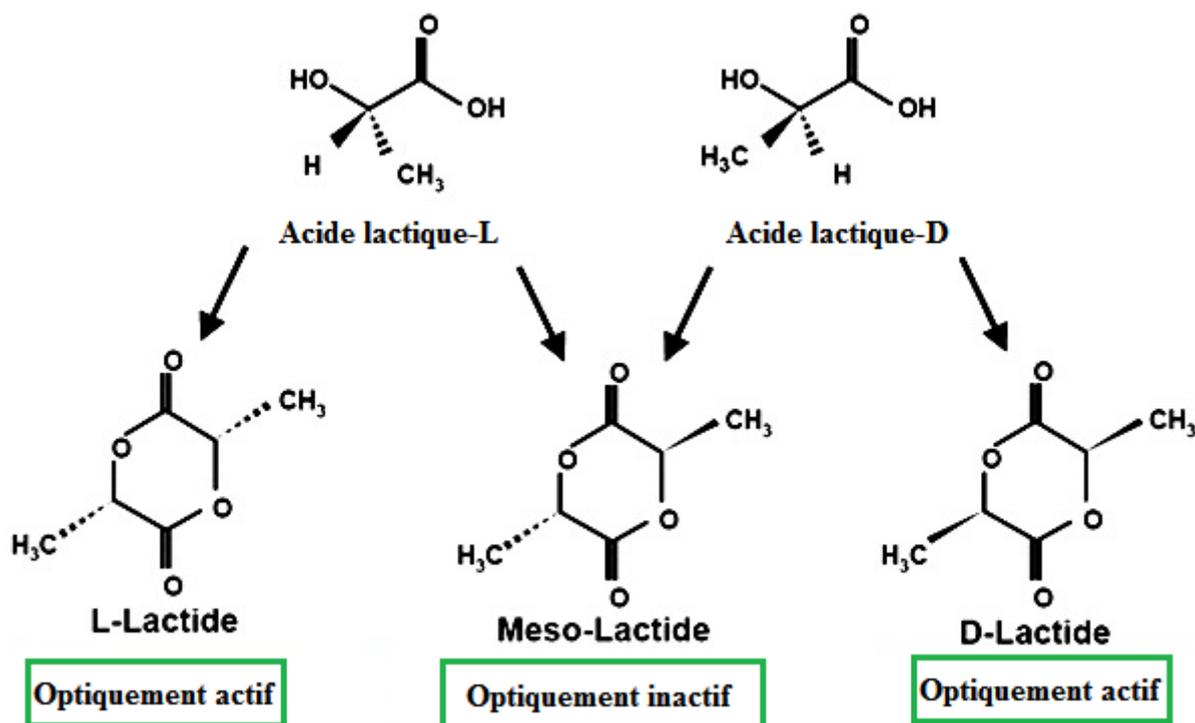


Figure I.6 Représentation des trois stéréoisomères du lactide [27].

I.3.4 Influence de la cristallinité sur les propriétés du PLA

La microstructure du PLA a été beaucoup étudiée au cours des dernières années, car le taux de cristallinité détermine une grande partie des propriétés du PLA [40-42]. Le PLLA est cristallin par contre le PDLA est amorphe. À cause de cette différence de cristallinité, le PLLA présente de meilleures propriétés mécaniques que le PDLA à masse moléculaire identique. En plus, le PLLA traité à chaud possède de meilleures propriétés mécaniques que celui non traité à cause de l'augmentation de la cristallinité, sous l'effet du chauffage. Le PLA lentement cristallisé devient très résistant mécaniquement, et montre ainsi que la présence des domaines cristallins a un effet positif sur la ductilité [34].

Le PLA est un matériau polymorphe : il peut se présenter sous différentes structures cristallines (les formes α , β et γ) selon ses conditions de préparation [43]. La cristallisation depuis l'état fondu mène à la formation de la forme α , qui est la plus commune. Une autre forme cristalline a aussi été trouvée et il s'agit d'une forme désordonnée, nommée α' , qui est obtenue à une température de cristallisation inférieure à 90°C, alors que le PLLA cristallise selon la forme α pour une température supérieure à 120°C. Il a été montré que la phase α' se transforme en phase α pendant le chauffage, entraînant lors de mesures de DSC, l'apparition d'un petit pic exothermique avant la fusion de la phase α [42].

I.3.5 Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique qui peut tout à fait être comparé aux polymères courants tant en terme de processabilité que de propriétés. Il possède un comportement plutôt fragile ; son module d'Young est relativement élevé et son élongation à la rupture plutôt faible. Cependant, ses propriétés mécaniques peuvent être très variables suivant le grade utilisé. En le plastifiant avec son propre monomère, le PLA peut passer d'un comportement rigide et fragile à un matériau souple et ductile [44]. La plupart des PLA disponibles sur le marché sont des mélanges ou des copolymères de PLLA et de PDLA afin de moduler leurs propriétés et de faciliter leurs mises en œuvre. Le Tableau I.1 regroupe les propriétés thermiques et mécaniques de plusieurs types de PLAs : un PLLA à taux de cristallinité élevé, un PDLA amorphe, un PLA commercial (mélange de PLLA et PDLA), un SC-PLA (PLA à forme cristalline stéréocomplexe) comparé à des polymères pétro-sourcés potentiellement concurrents dont le PS et le PET [45].

Tableau I.1 Propriétés des PLAs en fonction de leurs stéréochimies, comparées au PS et au PET [45].

Propriétés	PLLA	PDLA	PLA Commercial	SC-PLA	PS	PET
Température de fusion T_f (°C)	170-190	/	165-180	220-240	/	245
Température de transition vitreuse T_g (°C)	55-65	50-60	50-60	65-72	100	70
Module d'élasticité (MPa)	3600	2500	3500	-	3400	2450
Contrainte à la rupture (MPa)	60	4-5	68	90	45	57
Elongation à la rupture (%)	4	8,5	4-9	-	3	59

I.3.6 Amélioration des propriétés du PLA

Afin de réduire le coût de production des matériaux à base de PLA, l'acide lactique peut être polymérisé avec d'autres monomères. Le PLA peut aussi être mélangé avec d'autres polymères, des nanoparticules ou des fibres naturelles peuvent être ajoutées dans le PLA. En effet l'association de charges lignocellulosiques pourrait apporter une grande amélioration des propriétés des biocomposites ainsi obtenus (telles que la rigidité, la cristallinité, la stabilité thermique, etc.) [46-51].

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme un des domaines les plus développés ces dernières années. L'utilisation des renforts à l'échelle nanométrique permet d'améliorer significativement les propriétés du matériau renforcé. L'avantage de ces renforts réside dans la surface spécifique très élevée et la capacité de dispersion à l'échelle nanométrique. Les propriétés des matériaux obtenus sont spécifiques, surtout les propriétés thermiques, mécaniques et barrières. Un grand nombre de recherches ont été faites pour mélanger le PLA avec des nanoparticules. Les renforts nanométriques les plus utilisés actuellement sont les montmorillonites [52-57].

I.4 Fibres végétales

I.4.1 Présentation et propriétés des fibres végétales

Le terme « fibres naturelles » englobe les fibres d'origines végétale, animale et minérale. Les fibres végétales sont des filaments minces et allongés. Elles entrent dans la composition des végétaux en particulier le bois, ainsi que d'autres types de fibres dites agricoles (Schéma I.3) [58].

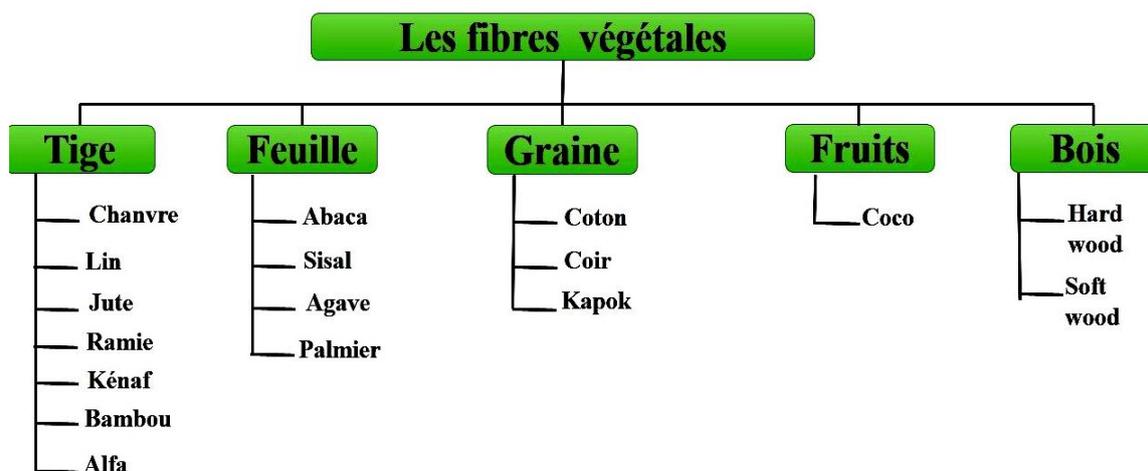


Schéma I.3 Classification des fibres végétales [58].

Actuellement, avec l'intérêt croissant pour les produits respectueux de l'environnement, l'utilisation des matériaux composites à fibres végétales s'est développée dans de nombreux secteurs tels que le bâtiment, l'automobile, les équipements industriels, l'électronique et le sport [59]. En effet, les fibres végétales présentent de nombreux avantages par rapport aux fibres traditionnellement utilisées (fibres de carbone ou fibres de verre) comme le faible coût, les propriétés mécaniques, la faible densité, la biodégradation, la disponibilité. Il s'agit de ressources renouvelables, neutres quant aux émissions de CO₂ dans l'atmosphère et requérant peu d'énergie pour être produites [60]. De nombreuses fibres

végétales présentent des propriétés mécaniques importantes, proches des fibres de verre, mais avec une densité moindre, ce qui les rend d'autant plus intéressantes pour des applications visant l'allègement de structure (Tableau I.2) [61].

Tableau I.2 Propriétés des fibres végétales [58, 62-66].

Fibres	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Résistance spécifique (GPa)	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Densité (Kg/m ³)	Humidité (%)
Coton	300-700	6-10	4-6,5	20-64	11,5-17	1550	8,5
Kapok	93,3	4	12,9	8-32	15-35	311-384	10,9
Bambou	575	27	18	2,7	10-40	1500	-
Lin	500-900	50-70	34-48	27-36	17,8-21	1400-1500	12
Chanvre	310-750	30-60	20-41	8,3-14	17-23	1400-1500	12
Jute	200-450	20-55	14-39	1,9-3,2	15,9-20,7	1300-1500	12
Ramie	915	23	15	60-250	28,1-35	1550	8,5
Sisal	80-840	9-22	6-15	1,8-3,1	18,3-23,7	1300-1500	11
Coir	106-175	6	5,2	0,9-1,2	16,2-19,5	1150-1250	13
Genêt d'Espagne	700	21-22	-	50-120	7-10	1360	2-12

I.4.2 Structure des charges végétales

De l'échelle macroscopique à nanoscopique, on constate que les fibres végétales possèdent une structure composite. Une fibre est un faisceau de fibres plus petites appelées fibres unitaires. Les fibres unitaires sont composées essentiellement de cellulose sous forme de fibrilles jouant le rôle de renfort, et sont entourées d'une matrice de lignine et d'hémicellulose. Elles ont une structure composite cylindrique multicouche comportant une cavité centrale appelée lumen. Elles sont composées de deux parois cellulaires concentriques, référencées comme primaire (P) et secondaire (S). La paroi secondaire est composée de trois couches de micro-fibrilles (S1, S2, S3) (Figure I.8) [67, 68]. La paroi primaire a une concentration de cellulose faible (10%) ce qui lui donne une élasticité importante. La deuxième (S2), qui est la plus épaisse, conditionne les propriétés mécaniques de la fibre. Elle est formée d'une structure en hélice ayant une haute concentration de cellulose (70%). L'angle d'hélice θ , c'est à dire l'angle entre les fibrilles et l'axe de la fibre est appelé angle microfibrillaire. Il influence le comportement mécanique global [69].

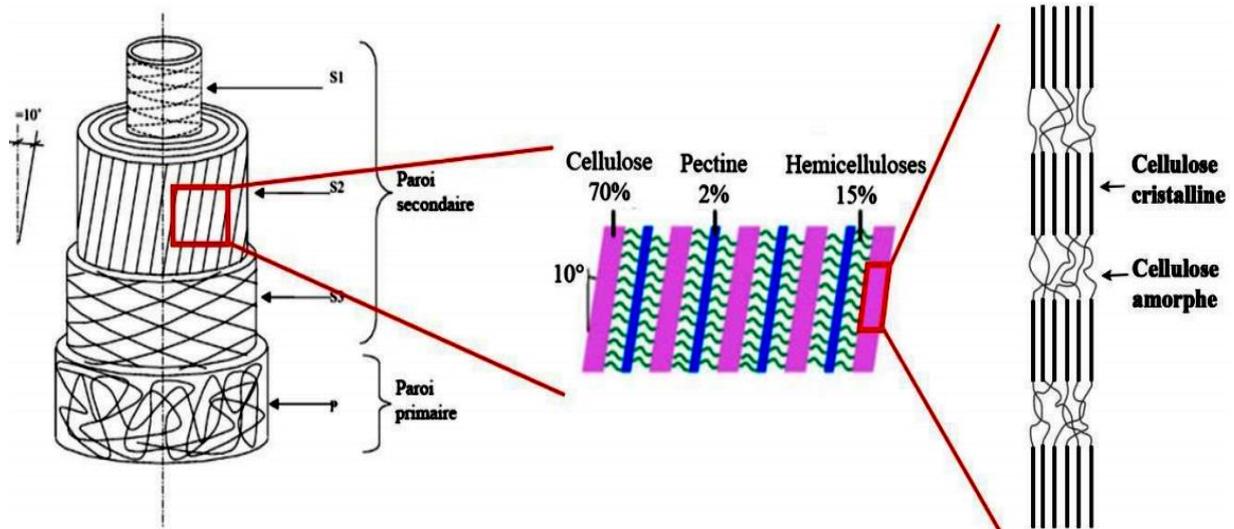


Figure I.7 Structure multi-échelle d'une fibre unitaire [60].

I.4.3 Composition chimique des fibres végétales

Les fibres végétales contiennent des polymères naturels qui leur confèrent des propriétés mécaniques intéressantes. Ces polymères naturels sont la cellulose (α -cellulose), les hémicelluloses, la lignine et les composés extractibles (cires, pectines) auxquels s'ajoute la matière inorganique en très faible quantité. La composition des fibres naturelles varie selon leurs origines botaniques, les conditions climatiques, la maturité et le mode d'extraction (Figure I.8) [70].

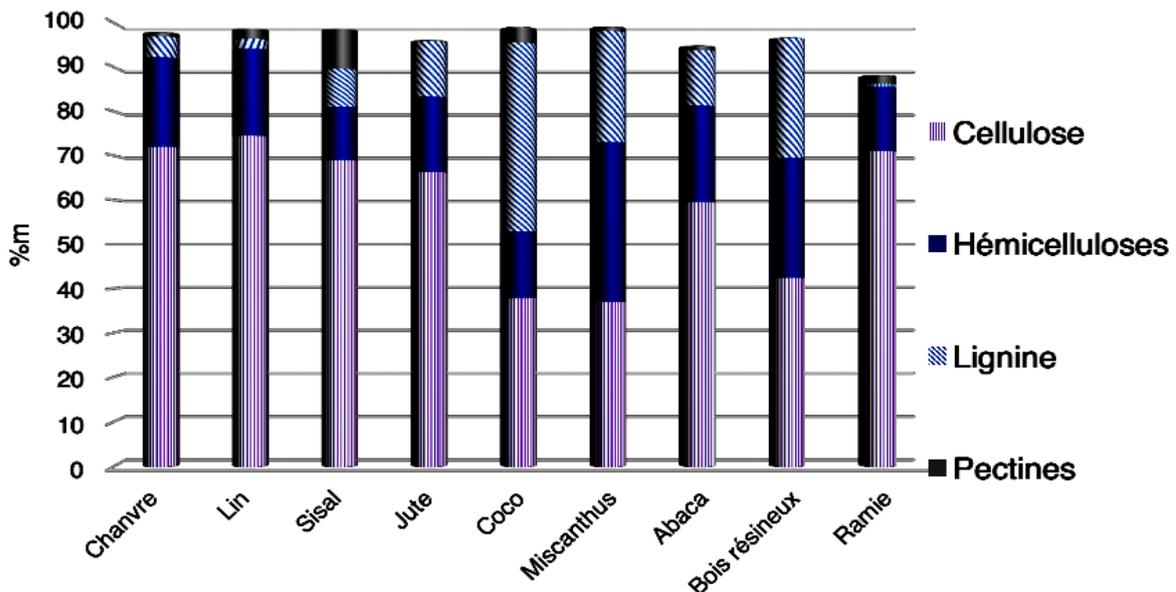


Figure I.8 Composition chimique des fibres végétales [61].

I.4.3.1 Cellulose

La cellulose est la molécule biologique la plus abondante à travers le monde et est le constituant principal de la paroi des cellules des fibres végétales. Elle fait partie de la famille des polysaccharides et détermine la plupart des propriétés physico-chimiques des fibres. De formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, la cellulose est un polymère linéaire à base de monomères de glucose liés entre eux par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) d'où son autre appellation poly (β -1,4-glucopyranosyl) (Schéma I.4) [71]. Chaque monomère de glucose possède trois groupes hydroxyles par motifs, un alcool primaire et deux alcools secondaires, ce qui rend possible de fortes liaisons inter- et intra-chaînes, renforçant ses propriétés mécaniques. Ces dernières favorisent l'organisation des chaînes en domaine cristallin de taille importante et confèrent ainsi aux structures cellulosiques une rigidité et une résistance chimique exceptionnelle (Schéma I.5) [72]. Malheureusement, ces groupes hydroxyles ont également une forte affinité pour l'eau et d'autres solvants ce qui rend les fibres de cellulose particulièrement sensible à l'humidité [60].

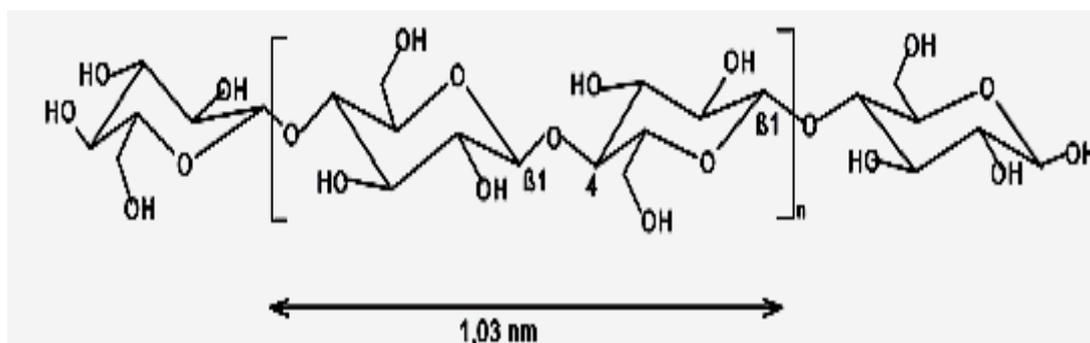


Schéma I.4 Structure de la cellulose [73].

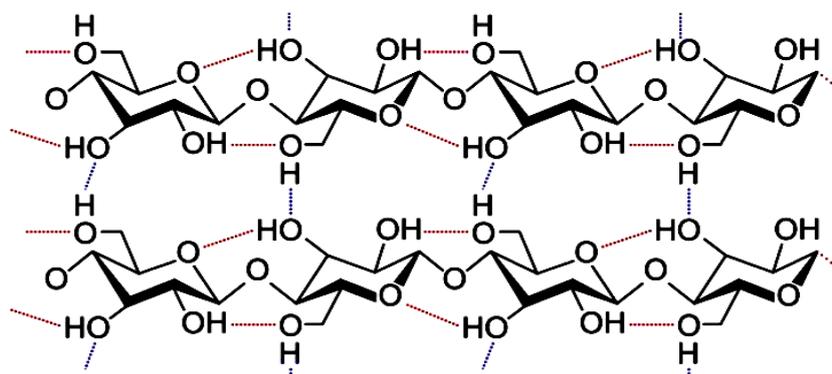


Schéma I.5 Liaison hydrogéné inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose [60].

I.4.3.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent une classe de polymères amorphes présentant une grande diversité de structure. Ce sont des polysaccharides de faible poids moléculaire. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques. Elles sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines [74].

I.4.3.3 Lignines

La lignine est, après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur terre. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est hydrophobe et contribue à la rigidité des fibres. Les lignines sont des polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différents de type phénylpropane (les alcools coniféryliques, les alcools sinapyliques et les alcools p-coumaryliques) [75].

I.4.4 Modification de la surface des fibres végétales

Les fibres végétales présentent en général de bonnes propriétés mécaniques, mais leur utilisation est limitée à cause de leur caractère hydrophile et de leur faible stabilité thermique. Des traitements (modification) de surface des fibres sont généralement nécessaires, d'une part pour améliorer la compatibilité (mouillage/polymère à l'état liquide) et l'adhérence fibre/matrice (résistance interfaciale au cisaillement/polymère à l'état solide), et d'autre part, pour diminuer le caractère hydrophile (présence de groupements hydroxyles) des fibres [76, 77].

Les différents traitements qui peuvent être appliqués sont généralement classés en deux catégories : chimique et physique. Les traitements chimiques modifient la composition de surface des fibres et créent des liaisons avec le polymère. Pour cela, plusieurs techniques ont été essayées ; chaque technique appliquée dépend également des propriétés que l'on veut conférer à la fibre. Le Tableau I.3 ci-dessous représente les différents traitements chimiques et leurs effets sur les propriétés des fibres végétales [62].

Tableau I.3 Les différents traitements chimiques et leurs effets sur les propriétés des fibres végétales [62].

Traitement	Effets
Alcalin	Réduit la teneur en lignine, améliore l'adhésion, la stabilité thermique et la résistance thermique
Acétylation	Améliore la résistance à la traction et à la flexion
Benzoylation	Améliore l'hydrophobicité
Enzyme	Réduit le taux de lignine
Greffage	Améliore la tenue aux UV, l'hydrophobicité et les propriétés mécaniques
Isocyanate	Modification de surface
Méthacrylate	Améliore la résistance à la traction et à la flexion
Peroxyde	Réduit la reprise d'humidité
Silane	Améliore l'hydrophobicité et les propriétés mécaniques
Chlorure de sodium	Améliore la résistance à la traction, le module d'Young et l'allongement à la rupture

I.4.4.1 Prétraitement

Le lavage préliminaire des fibres avant tout autre forme de traitement permet de retirer les cires, les impuretés et les extractifs présents sur la surface des fibres. Ces fibres doivent donc subir un prétraitement dont le rôle est de nettoyer la surface des fibres et d'améliorer la surface d'accrochage en augmentant le degré de fibrillation [78].

I.4.4.2 Traitement alcalin à la soude

Le traitement des fibres le plus couramment employé est le traitement alcalin appelé aussi la mercerisation. Il s'agit d'un procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but d'éliminer les composants indésirables de la fibre (l'hémicellulose, la lignine, la pectine et la cire), ce qui entraîne des modifications dimensionnelles, morphologiques et mécaniques des fibres (Figure I.9). La texturation de surface par apparition des microfibrilles provoque une rugosité. Ceci peut faciliter l'accrochage physique et générer une meilleure imprégnation par la matrice [75, 79].

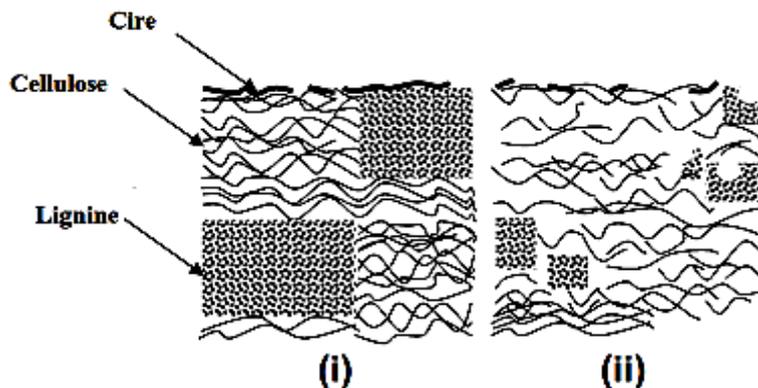
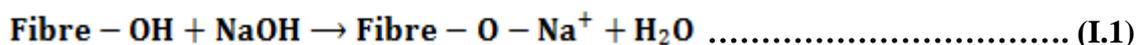


Figure I.9 (i) Structure des fibres de cellulose non traitée et (ii) fibres de cellulose modifiée par un traitement alcalin [80].

Le traitement alcalin correspond à une réaction d'ionisation du groupe d'hydroxyle en groupe alkoxy selon l'équation I.1 [80] :



Au cours de cette réaction, la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) agit sur la structure de la cellulose en changeant la structure cristalline de la cellulose I en cellulose II (Figure I.10). Ceci provoque un gonflement important résultant en des changements dans la longueur des fibres ainsi que les propriétés d'absorption d'eau [81].

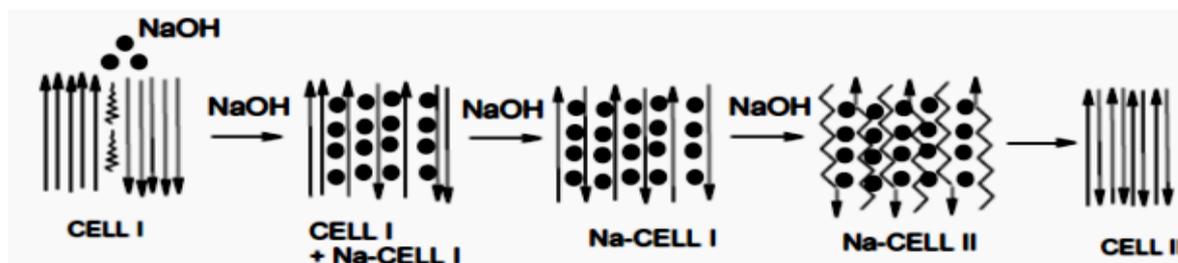


Figure I.10 Passage Cell I => Cell II pendant la mercerisation [82].

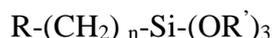
Dans la littérature, il apparaît une diversité importante de conditions de traitement alcalin. La concentration de l'alcalin, la température et le temps de traitement des fibres sont des paramètres essentiels du processus de traitement. L'optimisation de ces paramètres contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau composite (Tableau I.4) [83]. Après le traitement alcalin, beaucoup de groupes -OH sont présents sur la surface des fibres et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes et l'acide acétique [73].

Tableau I.4 Paramètres de traitement alcalin de diverses fibres végétales dans la littérature [84-88]

Fibres	Matrice	Concentration en NaOH	Temps	Température
Fibre de bois	PLA	25%	2h	50°C
Bambou	PP	0,05M ; 0,1M ; 0,2M ; 0,5M ; 1M.	24h	Ambiante
Jute	PP	0,06M	5h	70°C
Kénaif	PLA	5%	2h	Ambiante
Ramie	PLA	5%	3h	Ambiante

I.4.4.3 traitement par les silanes

Les silanes sont des molécules bifonctionnelles organosilicées de formule générales :



R étant un groupement organifonctionnel compatible avec la matrice et (-OR') une fonction hydrosable alcoxy, capable de créer des liaisons chimiques avec la charge [34].

Le mécanisme d'action des silanes avec les fibres végétales est présenté en quatre étapes, comme c'est montré sur la Figure I.11 :

- ✓ **Hydrolyse** : les monomères silanes sont hydrolysés en présence d'eau et de catalyseur (acide ou base) libérant de l'alcool et des groupes réactifs de silanols.
- ✓ **Condensation** : pendant le procédé d'hydrolyse, l'auto-condensation des silanols a lieu également. La condensation devrait être minimisée à ce stade pour laisser les silanols libres pour être adsorbés sur les groupes hydroxyles dans les fibres. Une petite taille moléculaire des monomères ou oligomères conditionne leur diffusion dans les parois cellulaires. Le taux de condensation des silanols est contrôlé en ajustant le pH du système hydrolysé. Un milieu acide est généralement préférable pour accélérer la vitesse d'hydrolyse des silanes, mais ralentit la condensation des silanols [59].
- ✓ **Adsorption** : les réactifs monomères ou oligomères de silanols sont physiquement adsorbés aux groupes hydroxyles des fibres végétales par liaisons hydrogènes à la surface des fibres et/ou dans les parois cellulaires, dépendamment de la taille moléculaire des monomères/oligomères de silanols formés. Les silanols libres sont également adsorbés et réagissent entre eux formant des structures rigides de polysiloxane liés à base de liaisons stables -Si-O-Si- [73, 89].

✓ **Greffage chimique** : à des températures élevées, les liaisons hydrogène entre les silanols et les groupements hydroxyles des fibres peuvent être converties en liaisons covalentes -Si-O-C- et libérer de l'eau. Les groupes silanols résiduels dans les fibres se condenseront les uns avec les autres. Les liens -Si-O-C- ne peuvent pas être stables lors l'hydrolyse. Cependant, ce lien est réversible une fois que l'eau est supprimée en augmentant la température [73, 89].

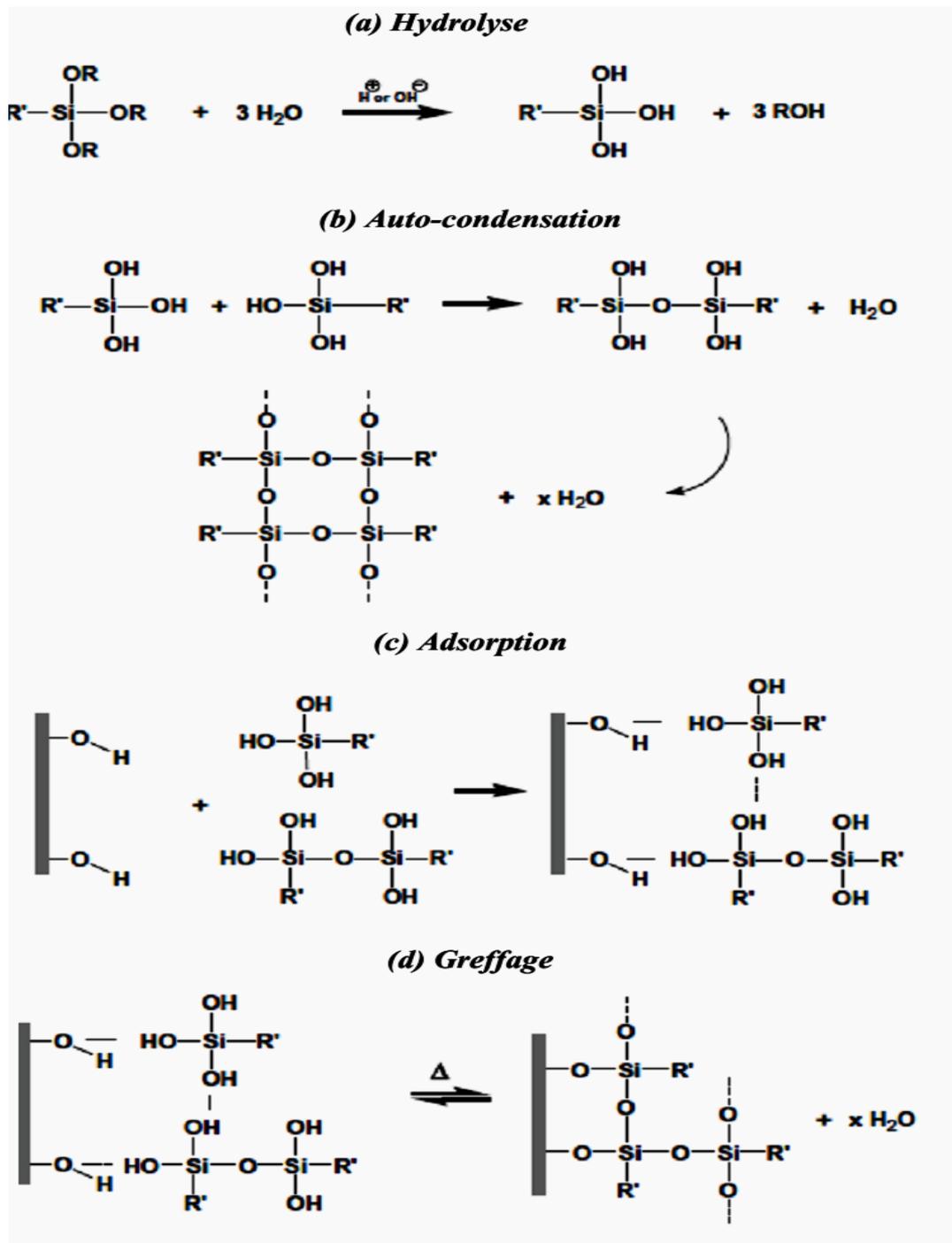


Figure I.11 Principe d'interaction fibre naturelle/silane [73, 89].

Orue et al. [46] ont étudié l'effet des modifications de surface des fibres de sisal sur les propriétés des fibres et l'adhésion interfaciale sisal/PLA. Les fibres de sisal ont été traitées avec du NaOH, du silane et la combinaison des deux traitements. Ils ont conclu que le traitement alcalin élimine les composants non cellulosiques (hémicelluloses, lignine) alors que le traitement par le silane rend les fibres plus hydrophobes. En outre, il a été constaté que le traitement par la combinaison de NaOH et de silane provoque une diminution plus nette de la résistance à la traction des fibres de sisal, tandis que la résistance au cisaillement du composite sisal / PLA est améliorée d'au moins 120% après ce traitement.

I.4.4.4 Agents compatibilisants malétés

L'anhydride maléique est un agent de couplage utilisé pour améliorer l'adhésion interfaciale des fibres végétales et la matrice polymérique. L'anhydride maléique réagit avec les groupes hydroxyles de la fibre et crée des liaisons covalentes avec la matrice polymère. De plus, la matrice du polymère greffée avec de l'anhydride maléique est également largement utilisée pour améliorer la résistance interfaciale, telle que du polypropylène ou du polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique. Ce processus s'effectue facilement lors de la procédure d'extrusion sans traitement préalable de la fibre [90].

Plusieurs auteurs [47-51] ont concentré leurs études sur l'influence du PLA greffé par de l'anhydride maléique (PLA-g-AM) utilisé comme compatibilisant sur les propriétés des composites à base de PLA renforcé par des fibres de ramie, de lin, de bois et de coco. Les améliorations constatées au niveau des propriétés des composites après l'ajout du PLA-g-AM ont été attribuées à l'établissement d'interactions chimiques à l'interface entre la matrice de PLA et la surface des fibres, renforçant l'adhérence entre les composants du matériau.

I.5 Genêt d'Espagne

Le Genêt d'Espagne 'Spanish broom', du latin : *Spartium Junceum*, est connu en Algérie sous le nom de 'Tertak'. Il est originaire d'Europe, d'Afrique du Nord et d'Asie occidentale. On le trouve en Espagne ainsi qu'en France et dans les régions méditerranéennes. C'est un arbrisseau, de la famille des légumineuses papilionacées, qui peut atteindre trois mètres de haut et dont les feuilles n'apparaissent qu'en avril au moment de la floraison (Figure I.12). Ses rameaux ont une forme cylindrique creuse, avec très peu de feuilles [91, 92].



Figure I.12 Image de l'arbuste du Genêt d'Espagne [91].

La composition chimique (% massique) approximative du Genêt d'Espagne est la suivante : la cellulose (44,5), l'hémicellulose (16,3), la lignine (18,5) et les pectines (13,3) [93].

Le Genêt d'Espagne présente plusieurs applications qu'on pourrait classer comme suit :

- ✓ Les tiges sont utilisées en vannerie et produisent des fibres pour la fabrication des cordages et toiles grossières. [91]
- ✓ Les fibres sont utilisées pour des applications techniques de renforcement des composites. En effet, dernièrement quelques études ont utilisé des fibres de *Sj* comme renfort de polymères thermoplastiques [93-98].

I.6 Montmorillonite

I.6.1 Définition

C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique, $Si_4O_{10}Al^{+3}(2-x)Mg^{+2}x(OH)_2$, dépend du gisement dont elle est extraite [99,100]. Les montmorillonites (MMT) sont formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Sa structure est donnée sur le Schéma I.6 [101].

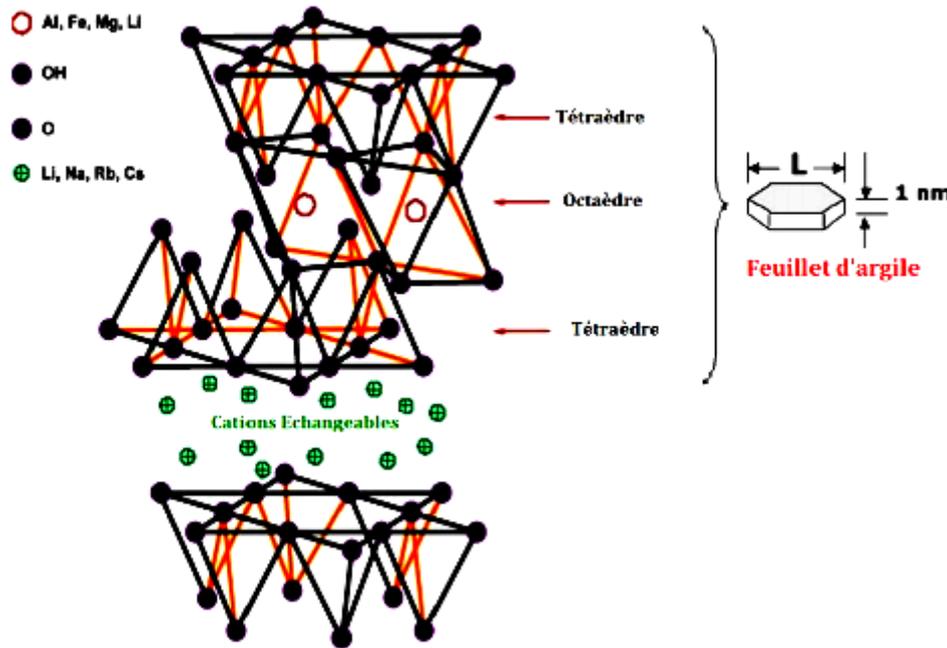


Schéma I.6 Structure de la montmorillonite [101].

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple Al^{3+} sera remplacé par Mg^{2+} . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire. Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile [102].

I.6.2 Modification organophile de la montmorillonite

Le caractère hydrophile de la montmorillonite rend sa dispersion difficile dans les matrices polymères présentant une hydrophobicité importante. L'échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicate la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations de compensation interfoliaires (Ca^{2+} ; Na^+) par des cations porteurs de chaînes alkyles ammoniums quaternaires. Cet échange se fait en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyles ammoniums au sein des galeries interfoliaires [103].

La montmorillonite dite organophile (OMMT) va avoir d'une part, un espace interlamellaire plus large qui facilite la pénétration et la diffusion des chaînes macromoléculaires et une meilleure compatibilité avec le polymère hydrophobe, d'autre part. Dans certains cas, les surfactants localisés dans les galeries de ces OMMT peuvent interagir

avec les matrices polymères ou initier la polymérisation des monomères induisant de meilleures propriétés interfaciales entre la phase inorganique (OMMT) et la matrice polymère [104].

I.7 Biocomposites polymère/fibres végétale/MMT

Ramesh et al. [105] ont étudié la possibilité de renforcer le PLA par la fibre de kenaf et par l'ajout de MMT. Des biocomposites hybrides à base de de PLA et de fibres de Kenaf ont été préparés en dispersant les différents taux d'argile montmorillonite (MMT) par extrusion à vis. Les biocomposites PLA/ 30% de fibres de kénaf traitées avec 6% de NaOH et avec l'incorporation de différents taux de nanoargile 1, 2 et 3% ont été élaborés. Les résultats de ce travail ont montré que les biocomposites à un taux d'argile de 1% ont présenté des propriétés mécaniques supérieures à celles des autres biocomposites. La résistance à la flexion et à la traction des biocomposites hybrides PLA/Kenaf traitées contenant 1% d'argile MMT a été améliorée de 46,41% et 5,77% respectivement par rapport aux biocomposites PLA seul. L'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage a révélé que l'argile a amélioré à la fois la micro-structure (morphologie) et la capacité de transfert de charge.

Eng et al. [106] se sont intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques et dynamiques des composites à base de PLA/polycaprolactone (PCL)/fibres de mésocarpe du fruit de l'arbre de l'huile de palme renforcé par une nanoargile hydrophile. Il a été observé une amélioration des propriétés en flexion et la résistance aux chocs et une réduction de la rigidité des biocomposites après l'ajout de seulement 1% en masse d'argile hydrophile. Les résultats trouvés ont montré aussi que l'ajout d'argile aux biocomposites améliore l'adhérence des fibres à la matrice. L'essai de l'absorption d'eau a montré que l'ajout de l'argile nanométrique a amélioré la résistance à l'eau des composites.

Arrakhis et al. [107] ont étudié les propriétés mécaniques et thermiques d'un composite hybride de polypropylène renforcé par les fibres de pomme de pin (30%) et d'argile. Pour améliorer la mouillabilité des charges par le polymère, les fibres ont subi un traitement par mercerisation à une concentration de 1,6 mol/l pendant 48 heures. Aussi, 8% d'agent de couplage SEBS-g-AM a été ajouté. Les résultats des propriétés mécaniques en traction ont indiqué que le module d'Young a augmenté de 80%, tandis que la résistance à la traction est restée inchangée après l'utilisation des deux types de charges. Pour les caractérisations de torsion et de dureté du composite, une augmentation de la résistance à la torsion est constatée avec l'addition d'argile, alors que les propriétés de dureté ont diminué lorsque la charge d'argile est élevée. La dégradation thermique a diminué avec l'ajout de fibres.

Références bibliographiques

- [1] Bordes P, Pollet E, Avérous L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog Polym Sci.* 2009 ; 34 (2) : 125-155.
- [2] Malha M. Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres doum. Thèse de doctorat. Université Mohamed V-AGDAL Rabat Maroc. 2013. 151 p.
- [3] Terzopoulou Z.N, Papageorgiou G.Z, Papadopoulou E, et al. Green composites prepared from aliphatic polyesters and bast fibers. *Ind Crop Prod.* 2015; 68: 60–79.
- [4] Zapata C. Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux. Thèse de doctorat d'Etat. Université de Toulouse France. 2004. 278 p.
- [5] Bastioli C. handbook of biodegradable polymers. Repra Technology Limited. ISBN: 1-85957-389-42005. United Kingdom. 549 p.
- [6] Rutot D, Dubois P. Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain. *chim nouv.* 2004; (86):66–75.
- [7] Wang X.L, Yang K.K, Zhong Wang Y. Properties of starch blends with biodegradable Polymers. *Macromol Sci, Part C, Polymer Rev.* 2003 ; 43 (3) :385–409.
- [8] Rabetafika H.N, Paquot M, Dubois P. Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol Agron Soc Environ.* 2006 ; 10(3) :185-196.
- [9] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable Polymers. *J Mater Sci.* 2009 ; 2:307-344.
- [10] Chandra R, Rustg R. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci.* 1999; 23:1273–1335.
- [11] Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur Polym J.* 2013 ; 49: 1215-1233.
- [12] Lapointe R. Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives. Mémoire pour l'obtention du grade de maitre. Université de Sherbrooke Canada. 2012. 80 p.
- [13] Tang X.Z, Kumar P, Alavi S, et al. Recent advances in biopolymers and biopolymer based nanocomposites for food packaging materials. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2012; 52:426–442.
- [14] Suprakas S.R, Mosto B. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog in Mater Sci.* 2005; 50:962–1079.

- [15] Yates M.R, Barlow C.Y. Life cycle assessments of biodegradable Commercial biopolymers-A critical review. *Resour Conserv Recy.* 2013 ; 78 :54-66.
- [16] Jarroux N. Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications. *Techniques de l'ingénieur Paris.* 2012 ; AM 3580.
- [17] Reti C. Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées application à l'acide polylactique. Thèse de Doctorat. Université LILLE 1 Science et Technologie France. 2009. 179 p.
- [18] Siracura V, Rocculi P, Romani S, et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Food Sci Technol.* 2008 ; 19 :634-643.
- [19] Regazzi A. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin. Thèse de doctorat. Université Mines ParisTech France.2013. 181 p.
- [20] Tănase E.E, Râpă M, Popa O. Biopolymers based on renewable resources - a review. *Sci. Bull. Series F. Biotechnologies.* 2014; 18:188-195
- [21] Rao M.G, Bharathi P, Akila R.M. A comprehensive review on biopolymers. *Sci Rev Cham Commun.* 2014; 4(2):61-68.
- [22] Okada M. Chemical synthesis of biodegradable polymers.*Prog Polym Sci.* 2002; 27:87-133.
- [23] Mensitieri G, Di Maio E, Buonocor G.G, et al. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources.*Trends Food Sci Technol.* 2011; 22:72-80.
- [24] Spierling S. Bio-based plastics -A review of environmental, social and economic. *J Clean Prod.* 2018; 185:476-491.
- [25] Shen L, Worrell E, Patel M. Present and future development in plastics from biomass. *Biofuel Biopro Bior.* 2010; 4(1):25-40.
- [26] Consensus sur l'explosion du marché des biopolymères. Disponible sur : <http://www.formule-verte.com/consensus-sur-lexplosion-du-marche-des-biopolymeres/>. Consulté le 01/06/2018.
- [27] Murariu M, Dubois P. PLA composites: from production to properties. *Adv Deliv Rev.* 2016; 107:17-46.
- [28] Rasal R.M, Janorkar A.V, Hirt D.E. Poly (lactic acid) modification. *Prog Polym Sci.* 2010; 35 (3):338-356.
- [29] Vink E.T.H, Rabago K.R, Glassner D.A, et al. Applications of life cycle assessment to nature workTM polylactide (PLA) production. *Polym Degrad Stab.* 2003; 80:403-419.

- [30] Suji H.T, Ikada Y. Blends of aliphatic polyesters.II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. *J Appl Polym Sci.* 1998; 67:405-415.
- [31] Drumright R.E, Gruber P.R, Henton D.E. Polylactic acid technology. *Adv Mater.* 2000; 12; 1841-1846.
- [32] Nagarajan V, Mohanty A.K, Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: focus on toughness and heat resistance. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016 ; 4 :2899-2916.
- [33] Ben Dhieb F. Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane. Mémoire pour l'obtention du grade de maitre. Université Laval de Québec Canada. 2014. 99 p.
- [34] Tran T.P.T. Developement de biocomposite à base de poly (acide lactique) et de balles céréalières vieillissement des biocomposites et traitements de surface des balles. Thèse de doctorat. Université MONTPELLIER 2 France. 2013. 224 p.
- [35] Medjdoub N. Etude des mélanges et des composites à base du système PLA (PEBD-PEBD-L): caractérisation morphologique et thermo-rhéologique et étude de la biodégradation. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif -1- Algérie. 2017. 118 p.
- [36] Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K, et al. Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Bull Chem Soc Jpn.*1995; 68:2125-2131.
- [37] Garlotta D. A literature review of poly (lactic acid). *J Polym Environ.*2001 ; 9: 63-84.
- [38] Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *J Mater Chem.* 2013; 1:13379-13398.
- [39] Huang J, Lisowski M, Runt J, et al. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. *Macromolecules.* 1998; 31:2593-2599.
- [40] Kolstad J.J. Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-meso-lactide). *J Appl Polym Sci.* 1996; 62:1079-1091.
- [41] Tsuji H, Ikada Y. Crystallization from the melt of poly (lactide) with different optical purities and their blends. *Macromol Chem Phys.* 1996; 197:3483-3499.
- [42] DiLorenzo M.L. Crystallization behavior of poly (L-lactic acid). *Eur Polym J.* 2005; 41:569-575.
- [43] Pan P, Inoue Y. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Prog Polym Sci.* 2009; 34(7):605-640.

- [44] Nampoothiri K.M, Nai N.R, John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour technol.* 2010 ; 101(22) :8493-8501.
- [45] Gay S. Elaboration de matrices microcellulaires de polymères biosourcé par la technologie CO₂ supercritique. Thèse de doctorat. Université Bretagne Loire France. 2017. 140 p.
- [46] Orue A, Jauregi A, Pena-Rodriguez C, et al. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. *Compos Part B Eng.* 2015; 73:132-138.
- [47] Yu T, Jiang N, Li Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composite compatibilized by malice anhydride. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2014; 64:139-146.
- [48] Arias A, Heuzey M.C, Huneault M.A. Thermomechanical and crystallization behavior of polylactide-based flax fiber biocomposite. *Cellulose.* 2013; 20:439-452.
- [49] Crikos A, Faludi G, Domjan A, et al. Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composite. *Eur Polym J.* 2015; 68: 592-600.
- [50] Wu C.S. Renewable resource-based composites of recycled naturel fibers and maleated polylactide bioplastic: characterization and biodegradability. *Polym Degrad and Stab.* 2009; 94:1076-1084.
- [51] Plackett D. Maleated Polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites. *J Polym Environ.* 2004 ; 12 (3):131-138.
- [52] Bouzidi F, Guessoum M, Fois M, et al. Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly (lactic acid) blend and copper modified nanoclay. *J Adhes Sci and Technol.* 2017; 32(5):496-515.
- [53] Medjdoub N, Guessoum M, Fois M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear lowdensity polyethylene and low-density polyethyleneternary blends and composites. *J Adhes Sci and Technol.* 2016; 31:1-19.
- [54] Fukushima K, Giménez E, Cabedo L, et al. Biotic degradation of poly (dl-lactide) based nanocomposites. *Polym Degrad Stab.* 2012; 97(8):1278-1284.
- [55] Pluta M. Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polym J.* 2004; 45(24): 8239-8251.
- [56] Kumar R, Yakabu M.K, Anandjiwala R.D. Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives. *Compos Part A ppl Sci Manuf.* 2010; 41(11):1620-1627.

- [57] Zaidi L, Kaci M, Bruzaud S, et al. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polym Degrad Stab.* 2010; 95(9):1751-1758.
- [58] Jha K, Kataria R, Verma J, et al. Potentiel biodegradable matrice and fiber treatment for green composites: A review. *AIMS Mater Sci.* 2019 ; 6(1): 119-138.
- [59] Xie Y, Hill C.A.S, Xiaoa Z. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Compos Part A: Appl Sci Manuf.* 2010 ; 41:806-819.
- [60] Freund L. Etude du Vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibres naturelle : approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat. Université de Lorraine France. 2018. 143 p.
- [61] Badji C. Vieillissement de matériaux composites renforcés de fibres naturelles : étude sur les propriétés d'aspect sur les émissions dans l'air intérieur. Université de Pau et des pays de l'Adour France. 2017. 311 p.
- [62] Peças P, Carvalho H, Salman H, et al. Natural fibre composites and their applications : Review. *J Compos Sci.* 2018 ; 66 :2-20.
- [63] Vaisanen T, Haapala A, Lappalainen R, et al. Utilisation of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *J Waste Manag.* 2016; 54:62-73.
- [64] Lotfi A, Li H, Dao D.V, et al. Natural fiber-reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability. *J Thermoplast Compos Mater.* 2019;1-47. doi.org/10.1177/2F0892705719844546.
- [65] Angelini L.G, Lazzeri A, Levita G, et al. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. *Ind Crop Prod.* 2000; 11: 145-161.
- [66] Cechiara T, Chidichimo G, Rondi G, et al. Chemical Composition, Morphology and Tensile Properties of Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) Fibres in Comparison with Flax (*Linum usitatissimum* L.) Fibres *Test East Eur.* 2014; 22(104):25-28.
- [67] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur.* 2013 ; AM5130.
- [68] Baley C, Bourmaud A. Average tensile properties of French elementary flax fibers. *Mater Lett.* 2014 ; 122:159–161.
- [69] Baley C. Renforcement des polymères par des fibres végétales. Journée scientifique et technique AMAC. *Revue des Composites et Matériaux Avancés.* 2006; 16 (1).

- [70] Bledzki A.K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. *Prog Polym Sci.* 1999; 24:221-274.
- [71] Gurunathan T, Mohanty S, Nayak S.K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos. Part A Appl Sci Manuf.* 2015 ; 77:1–25.
- [72] Sedan D. Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de Chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Limoges France. 2007. 128 p.
- [73] Bouhank S. Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulation et caractérisation. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif -1- Algérie. 2017. 130 p.
- [74] Scheller H.V, Ulvskov P. Hemicelluloses. *Annu Rev Plant Biol.* 2010 ; 61:263-289.
- [75] Karama B. Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa. Thèse de doctorat. Université de Sfax Tunisie. 2016. 131 p.
- [76] Faruk O, Bledzki A.K, Fink H.P, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* 2012; 37(11):1552-1596.
- [77] Kalia S, Kaith B.S, Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. *Polym Eng Sci.* 2009; 49(7):1253–1272.
- [78] Yahiaou L. Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas Sétif -1- Algérie. 2011. 93 p.
- [79] Hashim M.Y, Roslan M.N, Amin A.M, et al. Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: A Brief Review. *World Acad Sci Eng Technol.* 2012; 68: 1638-1644.
- [80] Kabir M.M, Wang H, Lau K.T, et al. Chemical treatments on plant based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Compos Part B Eng.* 2012 ; 43(7): 2883-2892.
- [81] Spinu M. Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose. Thèse de doctorat. École nationale supérieure des mines de Paris France. 2010. 169 p.
- [82] Leroux J. Modification des fibres cellulosiques amélioration des propriétés hydrophiles des pates bisulfites. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 France. 2003. 187 p.

- [83] Li X, Tabil L.G, Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J Polym. Environ.* 2007; 15:25–33.
- [84] Threepopnatkul P, Kaerkitcha N, Athipongarporn N. Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber-polycarbonate composites. *Compos Part B Eng.* 2009; 40(7):628-632.
- [85] Nguyen Tri P, Sollogoub C, Guinault A. Relationship between fiber chemical treatment and properties of recycled PP/bamboo fiber composites. *J Reinf Plast Compos.* 2010; 29(21)3244 -3256.
- [86] Rahman M.R, Huque M.M, Islam M.N, et al. Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by posttreatment. *Compos Part A Appl Sci. Manuf.* 2008; 39(11):1739-1747.
- [87] Huda M.S, Drzal L.T, Mohanty A.K, et al. Effect of fiber surface treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Compos Sci Technol.* 2008; 68(2):424-432.
- [88] Alawar A, Hamed A.M, Al-Kaabi K.K. Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Compos Part B Eng.* 2009; 40(7): 601 -606.
- [89] Julien J.M. Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique). Thèse de doctorat. Université de Lille 1-Sciences et Technologies France. 2011. 248 p.
- [90] Han H. Study of agro-composite hemp/polypropylene: treatment of fibers, morphological and mechanical characterization. Thèse de doctorat. Université de technologie de Troyes France. 2015. 204 p.
- [91] Nekkaa S. Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par des fibres végétales locale le Genêt d'Espagne. Thèse de doctorat d'Etat. Université Ferhat Abbas Sétif Algérie. 2007. 148 p.
- [92] Ozenda P. Flore du sahara. 2^{ème} Edition du centre national de la recherche scientifique. 15-quai anatole France 75700 Paris. 1983.
- [93] Bouhank S, Nekkaa S. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/*spartium junceum* fiber composites. *Cellulose Chem Technol.* 2015; 49 (3-4):375-385.

- [94] Ikhlef S, Nekkaa S, Guessoum M, et al. Effect of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/*spartium junceum* flour composite. ISRN Polymer Science. 2012; 2012:1-7.
- [95] Nekkaa S, Guessoum M, Benamara R, et al. Influence of surface flour treatment on the thermal, structural and morphological properties of polypropylene/*spartium Junceum* flour composites. Polym Plast Technol Eng. 2013; 52: 175–181.
- [96] Nekkaa S, Guessoum M, Grillet A.C et al. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short *Spartium Junceum* fibers before and after treatments, Int J Polym Mater. 2012; 61:1021–1034.
- [97] Nekkaa S, Guessoum M, Chebira F, et al. Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of *spartium junceum* fiber-reinforced polypropylene composites. Int J Polym Mater. 2008 ; 57:771–784.
- [98] Nouar Y, Nekkaa S, Fernández-García M, et al. The thermal and thermomechanical behaviors of *spartium junceum* flour reinforced polypropylene composites: effects of treatment and flour content. Compos Interfaces. 2018; 25(12): 1067–1089
- [99] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Mater Sci and Eng. 2000; 28: 1–63.
- [100] Sinha R.S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Poly Sci. 2003; 28: 1539–1641.
- [101] Nguyen Q. Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties. Adv Polym Tech. 2006 ; 25:270–285.
- [102] Chaoui S. Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : approche expérimentale. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif-1- Algérie. 2018. 127 p.
- [103] Bouzidi F. Elaboration et caractérisation de matériaux à base de polymères thermoplastiques et de nanocharges lamellaires et métalliques pour emballage. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif-1- Algérie. 2018. 141 p.
- [104] Krishnamoorti R, Vaia R.A. Giannelis E.P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. Chem Mater. 1996; 8:1728-34.
- [105] Ramesh P, Dutga Prasad B, Narayana K.L. Morphological and mechanical properties of treated kenaf fiber/MMT clay reinforced PLA hybrid biocomposites. AIP Conference Proceedings 2057, 020035. 2019;doi.org/10.1063/1.5085606.

[106] Eng C.C, Ibrahim N.A, Zainiddin N, et al. Enhancement of mechanical and dynamic mechanical properties of hydrophilic nanoclay reinforced polylactic acid/polycaprolactone/oil palm mesocarp fiber hybrid composites. *Inter J Polym Sci.*2014; 2014:1-18.

[107] Arrakhiz F.Z, Benmoussa K, Bouhfid R. Pine cone fiber/clay hybrid composite: mechanical and thermal properties. *Mater Design.* 2013 ; 50:376-381.

Chapitre II

Chapitre II

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

II.1 Objectif

Le principal objectif de cette étude consiste en l'élaboration et la caractérisation des biocomposites à base de poly (acide lactique) renforcé par les fibres de Genêt d'Espagne (PLA/Sj). Nous nous sommes intéressés, particulièrement, aux problèmes d'adhésion à l'interface fibre végétale/matrice polymérique. Le manque de compatibilité entre les fibres végétales et certains polymères, tient à la nature hydrophile des fibres végétales et au caractère hydrophobe de la matrice. Cette incompatibilité provoque une mauvaise dispersion des fibres et la formation d'un matériau hétérogène dont les propriétés mécaniques globales ne sont pas satisfaisantes. Afin d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice, les fibres ont été modifiées par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 7 %m et un agent de couplage de type silane qui est le hexadécyltriéthoxysilane (HDTES) à une concentration 5 %m. Aussi l'agent compatibilisant PLA-g-AM a été ajouté.

Le but de ce chapitre est :

- ✓ En premier lieu, de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des biocomposites;
- ✓ En second lieu, le mode opératoire suivi pour l'élaboration de ces biocomposites ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées sont soigneusement décrites.

II.2 Matériaux utilisés

II.2.1 La matrice

Au cours de cette étude, nous avons choisi le polyacide lactique comme matrice. Le PLA utilisé est fourni sous la forme de granulés transparents par la firme Nature Plast, sous l'appellation commerciale PLI005.

Le Tableau II.1 ci-dessous présente les principales caractéristiques du PLI005, telles qu'elles ont été données par la fiche technique fournie avec le polymère.

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

Tableau II.1 Principales caractéristiques du PLI005 [1].

Propriétés	Méthode	Valeur	Unité
Densité	ISO 1183	1,25	/
MFI (à 190°C et sous 2,16 Kg)	ISO 1133	10-30	g/10min
Température de fusion	/	170-180	°C
Contrainte à la rupture en traction	ISO 527	60	MPa
Allongement à la rupture en traction	ISO 527	4,7	%
Module d'Young en traction	ISO 527	3500	MPa
Module d'Young en flexion	ISO 178	3400	MPa
Choc Charpy (non entaillé)	ISO 179	25	KJ/m ²

II.2.2 Les charge

a. Genêt d'Espagne

C'est un arbuste atteignant 3 mètres de hauteur, glabre, à rameaux verts dressés, cylindriques, flexibles et à feuilles simples peu nombreuses à disposition éparées de 2 à 3 cm de long, et têt caduques [2, 3]. Habitat : côteaux, montagnes, terrains argileux, relativement commun par endroit dans le tell.

Tableau II.2. Caractéristiques générales des fibres de Genêt d'Espagne [91].

Propriété	Longueur de la fibre technique (mm)	Diamètre (µm)	Module en traction (GPa)	Déformation maximale (%)
Valeur	50-120	5-10	22	2,5-12

b. Montmorillonite

L'argile utilisée est une montmorillonite organophile fournie par la firme Nanocor sous le nom commercial Nanomer 1.34TCN. C'est une montmorillonite organophile (MMTO) modifiée par un alkyl ammonium du type méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium dont la structure est donnée par la figure II.1. C'est une poudre blanche à bronze dont la taille moyenne des agrégats est inférieure à 20µm.

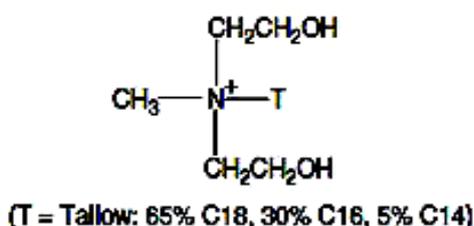


Figure II.1 Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium [4].

II.2.3 Produits chimiques

- **Hydroxyde de sodium** La soude caustique est une base forte fournie par Sigma-Aldrich. Elle se trouve sous forme de pastilles blanches de formes variables.

Formule chimique : NaOH,

- ✓ M = 40g/mol,
- ✓ Densité à 25°C : 2,13,
- ✓ Pureté : > 98 %,
- ✓ Hydrogène (H)% : 2,52,
- ✓ Sodium (Na)% : 57,48,
- ✓ Oxygène (O)% : 40.

- **Silane**

Le silane est un agent de couplage fourni par Sigma-Aldrich.

- ✓ Nom : hexadécyltriéthoxysilane (HDTES),
- ✓ Formule chimique : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$,
- ✓ Etat et couleur : Liquide transparent,
- ✓ Densité : 0,89.

- **Agent compatibilisant PLA-g-AM**

C'est un PLA modifié chimiquement. Le peroxyde de dicumyle (DCP) et l'anhydride maléique (AM) utilisés pour élaborer le PLA-g-AM ont été fournis par Sigma Aldrich. Le PLA a été mélangé, dans un mélangeur interne de type Brabender, avec des concentrations de 0,5 (% m) de DCP et (3% m) d'anhydride maléique à une vitesse de 30tr/min pendant 10 minutes, à une température de 180°C.

- **Ethanol**

L'éthanol est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- ✓ Formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
- ✓ Masse molaire : M = 46,07 g/mol,
- ✓ Densité (à 20°C) : 0,805 à 0,811.

- **Acide acétique**

L'acide acétique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma.

- ✓ Formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$,
- ✓ Masse molaire : M = 60,04 g/mol,
- ✓ Densité (à 20°C) : 1,0480 à 1,051,

✓ Point de cristallisation : 16,3 °C.

- les sels

Le chlorure de calcium (CaCl_2) et le sulfate de potassium (K_2SO_4) ont été fournis par Sigma Aldrich et ont été utilisés pour les études d'absorption d'humidité.

II.3 Organigrammes

Partie A : Préparation et traitement des fibres *Sj* et leur caractérisation

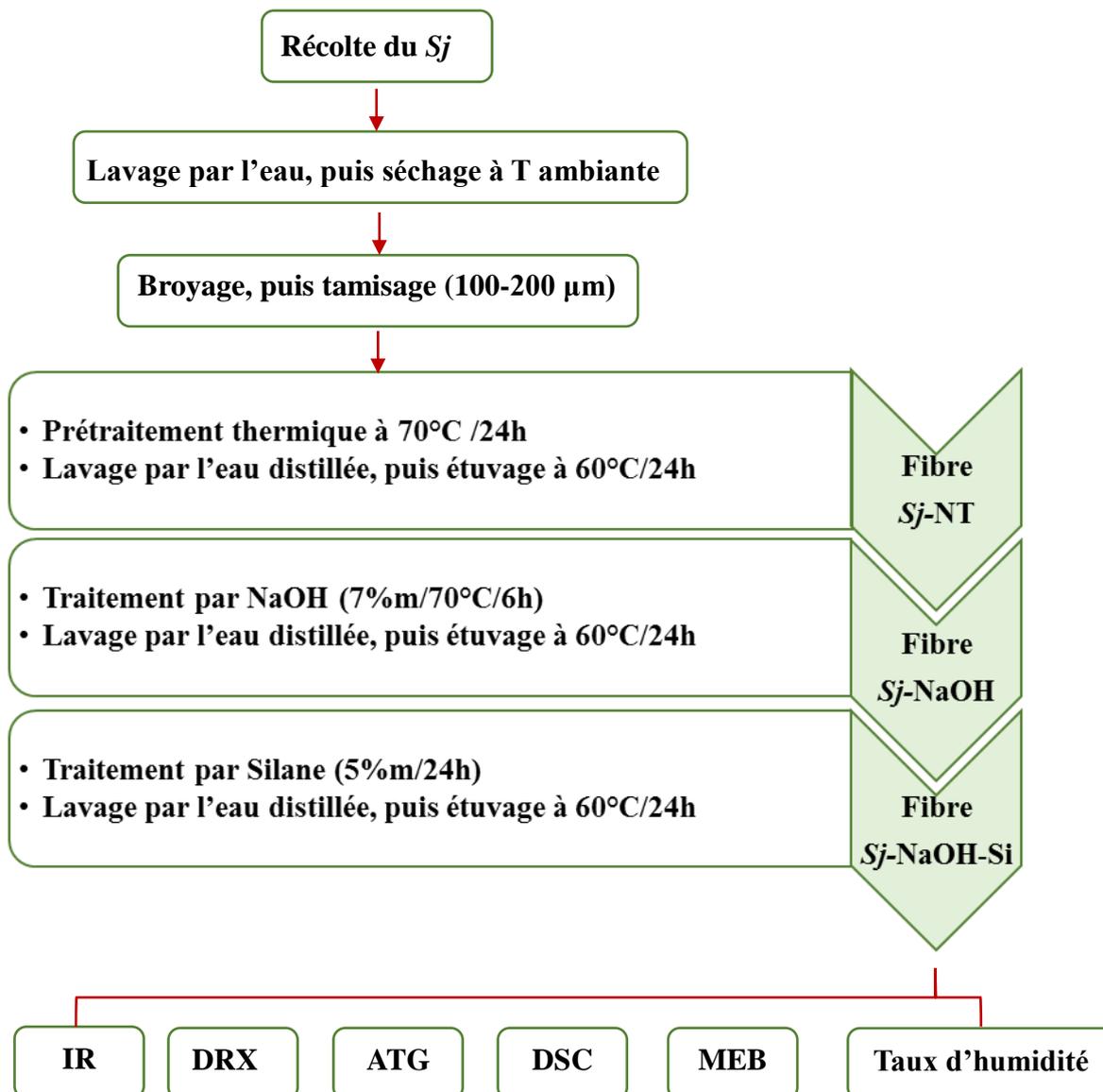


Figure II.2 Préparation, traitement et caractérisation de la fibre *Sj*.

Partie B : Préparation des biocomposites et leurs caractérisations.

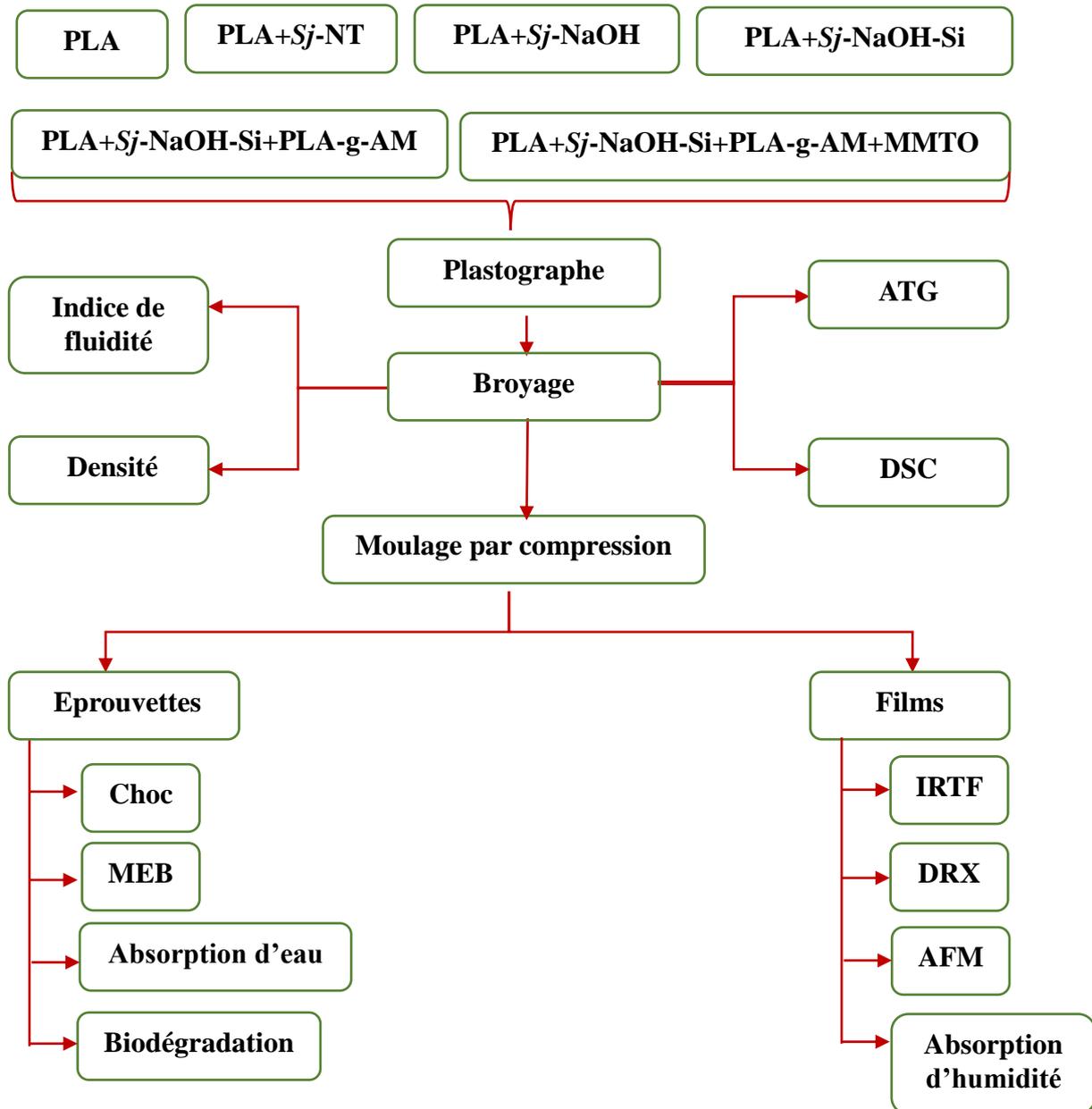


Figure II.3 Préparation et caractérisation des composites PLA/Sj.

II.4 Mise en œuvre des biocomposites

II.4.1 Préparation des fibres de Genêt d'Espagne

II.4.1.1 Préparation et prétraitement de la fibre de Sj

La récolte pour la production de fibres *Sj* s'effectue entre le début et la fin de fleuraison afin d'obtenir la meilleure qualité de fibre. La récolte a été faite au niveau de la région de Bordj Bou Arréridj, commune Bordj Zemoura. Les tiges du *Sj* ont été broyées puis tamisées dans une tamiseuse de la marque « Retsch». La granulométrie finale de la fibre est

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

entre [100-200] μm . Avant le traitement, les fibres ont subi un prétraitement thermique à une température de 70°C sous agitation pendant 4 heures. Après filtration, elles ont été lavées avec de l'eau distillée plusieurs fois, puis séchées dans une étuve à 60°C pendant 24 heures.

II.4.1.2 Traitement par NaOH

Une partie des fibres obtenues par prétraitement a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 7 %m sous agitation pendant 6 heures à la température 70 °C. Après filtration, la fibre est lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois, puis une neutralisation, confirmée au moyen d'un pH-mètre, a été effectuée avec une solution d'acide acétique pendant 30 min sous agitation à la température ambiante et est suivie d'un lavage avec de l'eau distillée. Enfin, la fibre (*Sj*-NaOH) a été séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 heures.

II.4.1.3 Traitement par NaOH et le silane

Une partie des fibres de *Sj* qui a été traitée par NaOH, a été immergée dans une solution eau/éthanol 60/40% (v/v) contenant 5 %m de l'agent de couplage silane (HTDES). Le pH de la solution est ajusté par l'acide acétique à une valeur comprise entre 3 et 4, ensuite la solution est agitée pendant 24 heures à la température ambiante, puis un lavage des fibres par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Les fibres traitées (*Sj*-NaOH-Si) sont étuvées à 60°C pendant 24 heures.

II.4.2 Préparation des biocomposites

Les composites, à base de PLA, de fibres de *Sj* et de PLA-g-AM et MMTO préalablement étuvés (60 °C/24h), ont été préparés sur un plastographe du type Brabender, assisté par un ordinateur qui visualise les variations du couple de malaxage en fonction du temps, à une vitesse de rotation de 50 tr/min, une température 180°C et un temps de malaxage de 10 min. Les biocomposites obtenus ont été découpés en petits morceaux, puis broyés à l'aide d'un broyeur de type « Breher Brabender ».

Tableau.II.3 Compositions des formulations réalisées.

Biocomposites	PLA (%m)	Sj (%m)	PLA-g-AM (%m)	MMTO (%m)
PLA	100	-	-	-
PLA/ Sj-NT	90	10	-	-
PLA/ Sj-NT	80	20	-	-
PLA/ Sj-NT	70	30	-	-
PLA/ Sj -NaOH	90	10	-	-
PLA/ Sj -NaOH	80	20	-	-
PLA/ Sj -NaOH	70	30	-	-
PLA/ Sj -NaOH-Si	90	10	-	-
PLA/ Sj -NaOH-Si	80	20	-	-
PLA/ Sj -NaOH-Si	70	30	-	-
PLA/ Sj -NaOH-Si/PLA-g-AM	80	10	10	-
PLA/ Sj -NaOH-Si/PLA-g-AM	70	20	10	-
PLA/ Sj -NaOH-Si/PLA-g-AM	60	30	10	-
PLA/ Sj -NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO	71,28	17,82	9,9	1
PLA/ Sj -NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO	69,84	17,46	9,7	3
PLA/ Sj -NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO	68,4	17,1	9,5	5

II.4.3 Préparation des éprouvettes et des films

Après l'étuvage des biocomposites à 40°C pendant une durée de 24 heures, des éprouvettes et des films 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 : 180°C ;
- ✓ Temps de préchauffage : 4 min ;
- ✓ Temps de dégazage : 1 min ;
- ✓ Temps de compression : 4-5 min ;
- ✓ Une pression maximale : 150 kg/cm².

II.5 Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont :

- ✓ Caractérisation structurale : spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) et Diffraction des rayons X (DRX) ;

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

- ✓ Caractérisation rhéologique : indice de fluidité (MFI) et mesure du couple de malaxage ;
- ✓ Caractérisation physique : mesure de densité ;
- ✓ Caractérisation mécanique : essai de choc (Izod) ;
- ✓ Caractérisation thermique : analyses thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle (DSC) ;
- ✓ Caractérisation morphologique : microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) ;
- ✓ Essais d'environnement : mesure du taux d'humidité de la fibre de GE, absorptions d'humidité et d'eau par les biocomposites et biodégradation.

II.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

L'analyse structurale des formulations préparées, du PLA-g-AM, de MMTO et des fibres de *Sj* a été réalisée entre 4000 et 500 cm^{-1} au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformé de Fourier du type « Perkin Elmer 1000 » avec un nombre de scans de 10 et une résolution 2 cm^{-1} . Pour cela, des films ont été préparés par compression à chaud dans une presse hydraulique de marque « Carver » et ce à une température de 180°C pendant une durée de 2 minutes. MMTO et les fibres de *Sj* ont été analysées sous forme des pastilles dans le bromure de potassium (KBr).

II.5.2 Diffraction des Rayons-X

L'analyse par DRX de nos échantillons a été effectuée sur un appareil « XPERT-Pro ». Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$). L'intensité présente est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ compris entre 5 et 70°. Les échantillons ont été préparés sous la forme de films de 1 mm d'épaisseur environ, par compression sur une presse manuelle à 180°C.

La technique de DRX a été utilisée pour déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Scherrer [5] :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (II.1)$$

- **L** : la taille des cristallites ;
- **K** : 0,89 ;
- **λ** : longueur d'onde des rayons X utilisés ;

- β : largeur à demi-hauteur du pic principal de diffraction ;
- θ : angle d'incidence du faisceau sur ce plan.

De nombreuses études ont utilisé la méthode de Ségal 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} , $2\theta = 22,7^\circ$) et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$). 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 serait la même à 18° qu'à $22,7^\circ$ [5].

$$I_c (\%) = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \cdot 100 \dots \dots \dots (II.2)$$

- I_{002} : est l'intensité du pic diffracté à $2\theta = 22,7^\circ$;
- I_{AM} : est l'intensité du pic diffracté à $2\theta = 18^\circ$.

D'autre part, l'utilisation de la DRX offre une facilité pour évaluer les indices de cristallinité (C_r) des composites en utilisant l'équation [8] :

$$C_r (\%) = \left[\frac{A_c}{A_T} \right] \cdot 100 \dots \dots \dots (II.3)$$

- A_c : est l'aire en dessous du pic de diffraction du plan (002), pic à $2\theta = 22,5^\circ$, et à partir du plan (101), pic à $(13-18^\circ)$;
- A_T : est l'aire au-dessous de toute la région dans les spectres DRX.

II.5.3 Mesure du couple de malaxage

Au cours de la préparation des formulations, nous avons procédé à l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps, afin d'avoir une idée sur les effets de l'incorporation du GE, du PLA-g-MA et de la MMTO sur la viscosité des biocomposites.

II.5.4 Indice de fluidité

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 terminant à son extrémité par une filière standard de longueur $8 \pm 0,025$ mm et de diamètre 2,095 mm. L'indice de fluidité ((IF) en g/10min) 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 180°C . L'indice de fluidité est calculé selon la formule suivante :

$$IF = \left[\frac{600 \cdot m_{\text{moy}}}{t} \right] (\text{g}/10\text{min}) \dots \dots \dots (II.4)$$

- m_{moy} : la masse moyenne des extrudât en grammes (g) ;
- t : l'intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât (s).

II.5.5 Densité

Le test a été réalisé au moyen d'un densimètre de type « Adventurer Ohaus ». La densité des échantillons d_{ech} a été déterminée en utilisant la relation suivante selon la norme NA 7706 / EN 1183 :

$$d_{\text{ech}} = \left[\frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{liq}}} \right] \cdot d_{\text{liq}} \dots \dots \dots (II.5)$$

- d_{liq} : la densité du liquide utilisé (Ethanol, $d= 0,80$) ;
- m_{air} : la masse de l'échantillon sec ;
- m_{liq} : la masse de l'échantillon dans un bécher qui contient l'éthanol et qui est placé sous le filet

II.5.6 Essai de choc-Izod

L'essai a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque « Ceast », type « Resil Impactor, modèle 6546/000 », consistant fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 J, incliné par un ongle de 150° et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours de l'impact. L'éprouvette sans entaille et ayant les dimensions (63x12,7x2) mm³ a été encastrée verticalement entre deux mâchoires par l'une de ses extrémités puis percutée. La résistance au choc des éprouvettes est exprimée par la relation [6] :

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} \dots \dots \dots (II.6)$$

- a_n : la résilience pour éprouvette sans entaille (kJ/m²) ;
- A_n : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en kilojoule (kJ) ;
- b : la largeur de l'éprouvette mesurée au centre de celle-ci en (m) ;
- h : l'épaisseur de l'éprouvette en (m).

II.5.7 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées à l'aide d'un analyseur de marque «DW5470H-3STA ». Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons de fibres de GE et de biocomposites avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, de 40°C à

600°C et sous azote. Un balayage de gaz inerte est assuré dans le compartiment balance, afin de protéger le mécanisme effectuant les pesées de tout risque d'oxydation. Le four contrôle l'atmosphère et la température de l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer les paramètres de dégradation des matériaux et donc leur stabilité thermique [7].

II.5.8 Analyse calorimétrique différentielle

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre de marque «Netzsch, modèle DSC 200 ». Un échantillon de masse de 10 mg est mis dans un creuset en aluminium et scellé. Pour les fibres traitées et non traitées, ces dernières ont été chauffées entre 20 et 600°C, avec une vitesse de 10°C/min. Cependant, les biocomposites ont été chauffés de 20 à 200°C à une vitesse de 10°C/min, maintenus à cette température pendant 3 minutes, puis refroidis jusqu'à 20°C. Enfin, un second scan est effectué jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min.

Les enthalpies de fusion ΔH_f ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité X_c est alors déterminé par la relation [8] :

$$X_c (\%) = \left[\frac{\Delta H}{\Delta H_f^\circ \cdot W_{PLA}} \right] \cdot 100 \dots \dots \dots (II.7)$$

Où $\Delta H = \Delta H_c$ pour les cycles de refroidissement ; ΔH_c étant l'enthalpie de cristallisation, ou $\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_c$ pour les seconds cycles de chauffage. Par ailleurs, ΔH_f° est l'enthalpie de fusion d'un polymère totalement cristallin à la température d'équilibre thermodynamique. Une valeur de ΔH_f° de 93,1 J/g [9] a été considérée pour le PLA. W_{PLA} est la fraction massique du PLA dans les biocomposites.

II.5.9 Microscopie électronique à balayage

La caractérisation morphologique des biocomposites ainsi que celle des fibres traitées et non traitées a été faite par un microscope électronique à balayage de marque «Joel NeoScope JMC-5000».

II.5.10 Microscopie à force atomique

Par rapport à la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique 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 provoque des dommages irréversibles) [10]. L'AFM peut de plus être utilisée pour déterminer la rugosité.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique de Polyacide lactique (PLA). fourni par la firme Nature Plast. France.
- [2] Fournier P. Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France II. Le chevalier Paris. 1999. 220 p.
- [3] Boullard B. Plantes médicinales du monde. Editeur : Estem France. 2001. 636 p.
- [4] Maluceli G, Ronchetti S, Lak N, et al. Intercallation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites. *Europ Polym J.* 2007 ; 43 :328-335.
- [5] Seki Y, Sarikanat M, Sever K, et al. Extraction and properties of ferula communis (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. *Compos Part B Eng.* 2013; 44:517-523.
- [6] Fernandes E.M, Mano J.F, Reis R.L. Hybridcork–polymer composites containing sisal fibre: Morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction. *Compos Struct.* 2013 ; 105:153–162.
- [7] Do Thi V.V. Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de Doctorat. Université de Grenoble France. 2011. 189 p.
- [8] Lei Y, Qinling W, Clemons C.M, et al. Phase structure and properties of poly (ethylene terephthalate)/high-density polyethylene based on recycled materials. *J Appl Polym Sci.* 2009; 113: 1710-1719.
- [9] Shim S.J.K, Selke S, Soto-Valdez H, et al. Migration of a-tocopherol and resveratrol from poly (L-lactic acid)/starch blends films into ethanol. *J Food Eng.* 2013 ; 116 : 814-828.
- [10] Chen T. 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 p.
- [11] Da Roz A.L, Ferreira A.M, Yamaji N, et al. Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. *Carbohy Polym.* 2012; 90:34-40.
- [14] Gautam N, Kaur I. Soil burial biodegradation studies of starch grafted polyethylene and identification of *Rizhobium mililoti* ther from. *J Environ Ecotoxicol.* 2013; 5:147-158.

Chapitre III

Chapitre III

Caractérisation des fibres de Genêt d'Espagne brutes et traitées

III.1 Analyse structurale par IRTF

Les spectres IRTF des fibres de *Sj* avant et après traitements sont représentés sur la Figure III.1. On observe une large bande centrée à 3433 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH) liés par des liaisons hydrogène et pouvant appartenir soit à la cellulose ou à l'eau absorbée et/ou adsorbée sur les fibres cellulosiques en raison de leur caractère hydrophile. La bande vers 2924 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons (C-H) des groupes alkyles de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. On trouve aussi une bande à 1737 cm^{-1} qui est associée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des substances d'hémicellulose ou de lignine. La bande se trouvant aux environs de 1632 cm^{-1} est attribuée à la déformation du groupe H-O-H de l'eau absorbée par la fibre, alors que celle à 1461 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation symétriques des groupements (-CH₂) dans la structure cellulosique. On note également la présence d'une bande à 1250 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de la liaison (C-O) des hémicelluloses et des composants aryl-alkyléther formant la lignine. Enfin, les vibrations des liaisons C-O et C-H de la cellulose sont associées aux bandes observées entre 1170 et 1050 cm^{-1} , et à 890 cm^{-1} , respectivement [1-4].

Après le traitement alcalin, on observe la disparition des principales bandes des fibres de GE non traitées, particulièrement celles situées autour de 1732 cm^{-1} et 1241 cm^{-1} . Ces résultats montrent que le traitement alcalin permet d'éliminer l'hémicellulose et une partie de lignine [5-8].

D'autre part, on constate que les deux spectres IRTF des fibres *Sj* traitées par NaOH (b) et par NaOH et Silane (c) sont identiques, et se caractérisent par l'absence des bandes d'absorption spécifiques des groupements Si-O-Si appartenant au silane vers 766 et 847 cm^{-1} . D'après les explications de Sgriccia et al. [9], et celles de Khan et al. [10], cela est dû à la faible concentration de silane utilisée qui fait que ces structures ne soient pas détectables par IRTF. En plus, l'efficacité des traitements dans la purification et l'élimination de parties des composants amorphes des fibres cellulosiques est prouvée à partir de l'analyse spectrale IRTF des fibres *Sj* non traitées et traitées.

Les bandes détectées entre 1420 - 1430 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont, respectivement, attribuées aux apports des structures cristallines et amorphes dans les fibres cellulosiques.

Pour cela, le rapport des absorbances des deux bandes A_{1430}/A_{900} pourrait être considéré comme un indice de cristallinité empirique et utilisé pour estimer les fractions cristallines et amorphe la cellulose. Dans notre travail, le rapport des absorbances calculé augmente de 0,22 pour les fibres *Sj* non traitées à 0,36 et 0,30 après les traitements alcalins et par le silane, respectivement. Cela confirme le fait que le traitement alcalin des fibres *Sj* a contribué efficacement à obtenir une structure cellulosique plus cristalline et ordonnée [11-13].

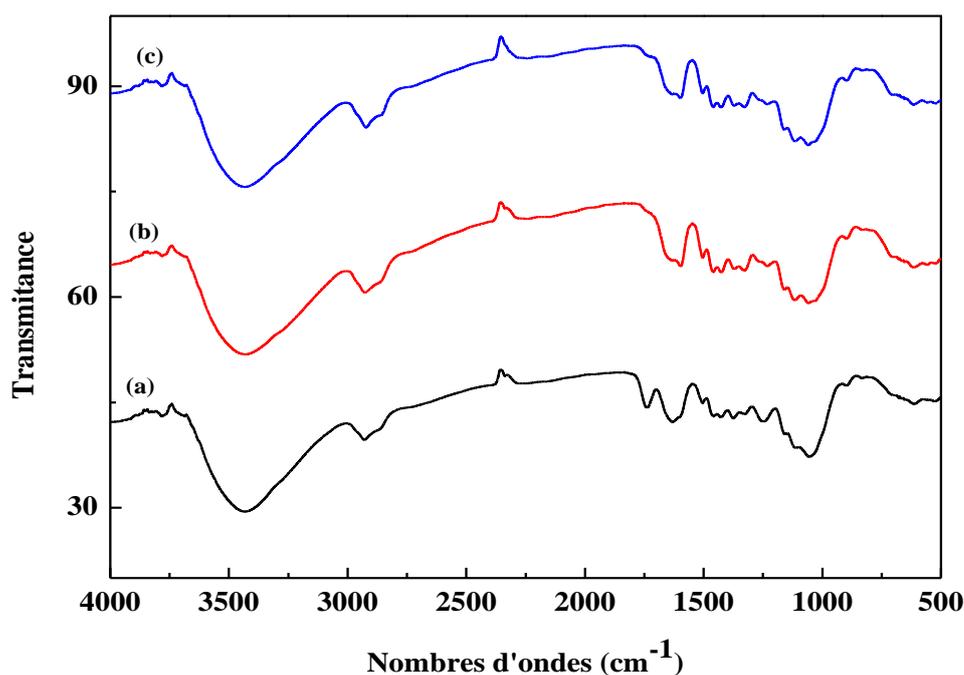


Figure III.1 Spectres IRTF des fibres de *Sj* : (a) *Sj*-NT, (b) *Sj*-NaOH et (c) *Sj*-NaOH-Si.

III.2 Effet des traitements sur la microstructure des fibres

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, le plus connu étant la cellulose I encore appelée cellulose native, constituant la partie cristalline de la cellulose [14]. La Figure III.2 représente les spectres DRX des fibres de Genêt d'Espagne traitées et non traitées. On constate que tous les spectres contiennent deux pics qui sont particulièrement bien définis pour les fibres végétales. La présence de ces pics de diffraction montre que les fibres de cellulose traitées et non traitées sont semi-cristallines. Le pic principal qui correspond au plan cristallographique (I_{002}) de la cellulose I se situe entre $2\theta = 18,82^\circ$ et $22,51^\circ$. Après les traitements (alcalins et alcalin-silane), on observe que les deux pics de fibres de *Sj* traitées deviennent plus intenses que ceux de fibres non traitées. Ceci peut être attribué à la dissolution d'une partie des matériaux amorphes recouvrant la fibre, comme il a été démontré

par les résultats de l'analyse IRTF. Ces résultats s'accordent aussi bien avec ceux présentés par plusieurs autres auteurs [7, 15, 16].

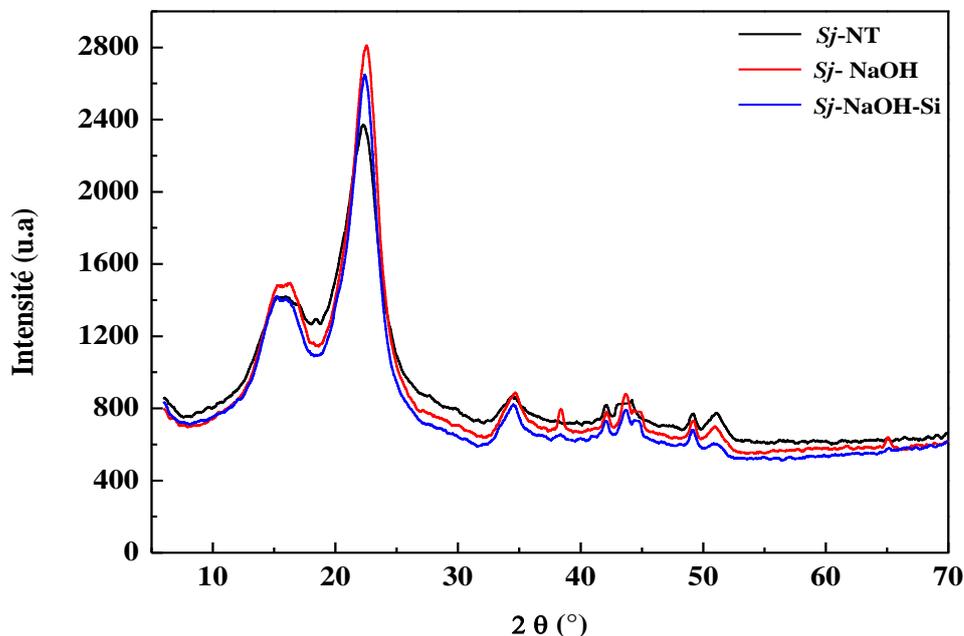


Figure III.2 Diffractogrammes RX des fibres de *Sj* non traitées et traitées.

La cristallinité de la cellulose reflète les propriétés physiques et chimiques de la fibre. D'une manière générale, la résistance à la traction, la rigidité, la densité relative et la stabilité dimensionnelle augmentent avec la cristallinité de la cellulose [17]. Afin de déterminer l'effet des traitements sur l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres de *Sj*, nous avons fait appel aux méthodes de Scherrer et de Ségäl, respectivement (équations II.1 et II.2) [6, 16, 17].

Le Tableau III.1 illustre l'évolution de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres de *Sj* après les traitements. D'après les valeurs du tableau, on constate que ces paramètres ont augmenté après le traitement des fibres par NaOH et NaOH-Silane. Ceci peut être expliqué par la réduction de la quantité de matériaux amorphes présents dans la fibre (solubilisation des hémicelluloses, graisses cires). On note aussi, que la fibre traitée par NaOH exhibe un indice de cristallinité légèrement supérieur à celui de la fibre traitée par NaOH-Silane. Ceci pourrait être dû, en premier lieu, à l'effet du traitement alcalin par la soude qui a provoqué une hydrolyse des constituants amorphes de la fibre, ce qui a augmenté la quantité de cellulose cristalline. En second lieu, ce résultat pourrait être attribué à un meilleur réarrangement des chaînes de cellulose avec l'élimination de matériaux amorphes de la fibre causée par le milieu alcalin qui dépolymérise la cellulose [18]. Aussi, les indices de

crystallinité ont augmenté avec la taille des cristallites, car la surface des cristallites qui correspondent aux régions cellulosiques amorphes a diminué [17].

Tableau III.1 Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites des fibres de *Sj* non traitées et traitées

Traitement	I ₀₀₂	I _{am}	I _c (%)	L (nm)
<i>Sj</i> -NT	2372,48	1268,88	46,52	3,30
<i>Sj</i> -NaOH	2812,12	1144,27	59,31	3,55
<i>Sj</i> -NaOH-Si	2650,56	1090,99	58,84	3,70

III.3 Caractérisation thermique des fibres

III.3.1 Propriétés thermiques

La Figure III.3 représente les thermogrammes DSC des fibres de Genêt d'Espagne traitées et non traitées. On observe un pic endothermique entre 75-120°C qui correspond à l'évaporation de l'humidité absorbée par la fibre cellulosique [19-21]. Le premier pic exothermique est assigné à la décomposition de la cellulose et la formation de 1,6-anhydroglucose. Le maximum de ce pic se trouve à environ 350°C pour les fibres de GE non traitées, et à environ 370°C pour les fibres de *Sj* traitées par NaOH et NaOH-Silane. Ceci est dû à l'élimination des composants amorphes après le traitement (hémicellulose, pectines, cires et les impuretés) qui recouvrent les micro-fibrilles de cellulose ; ces composants sont thermiquement moins stables. Cependant, la décomposition des fibres traitées concerne directement le composant cellulosique dont la stabilité thermique améliorée déplace les exothermes à des températures plus élevées. [23]. Une autre différence significative entre les processus exothermiques des fibres non traitées et traitées est observée et concerne le deuxième pic à 490°C. Ce pic est particulièrement intense pour les fibres non traitées et presque inexistant pour les fibres traitées. En fait, l'apparition de ce pic est principalement liée à la rupture des liaisons chimiques du composant de protolignine présent dans la fibre [19, 20, 22]. Similairement, Yang et al. [23] ont proposé que le processus de décomposition de la lignine se déroule dans la même plage de température que celle observée dans notre cas. L'absence de ce pic dans le cas des fibres traitées suggère que le traitement alcalin a induit la rupture des liaisons glycosidiques et des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires responsables de la cohésion de la cellulose.

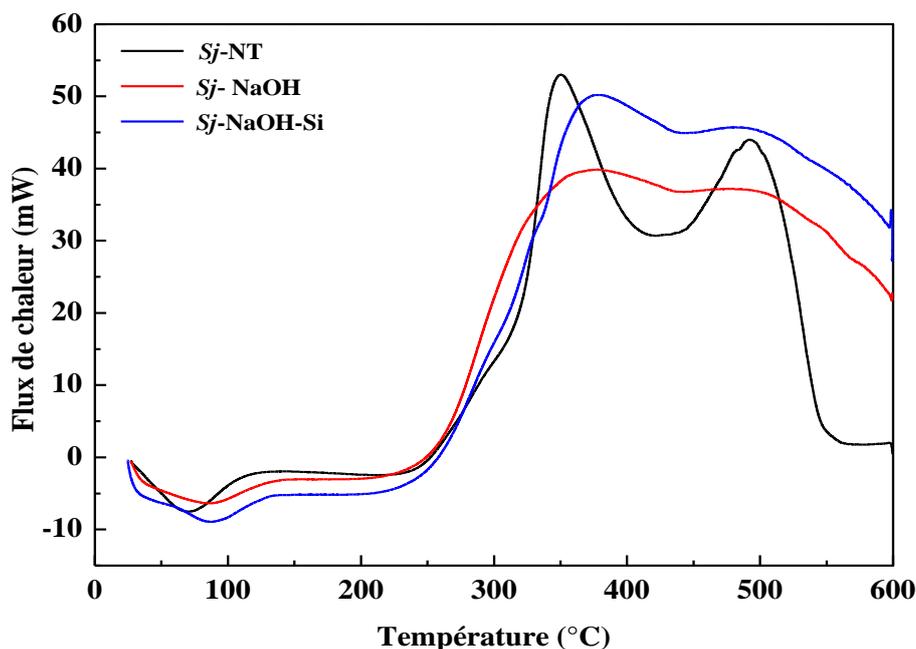
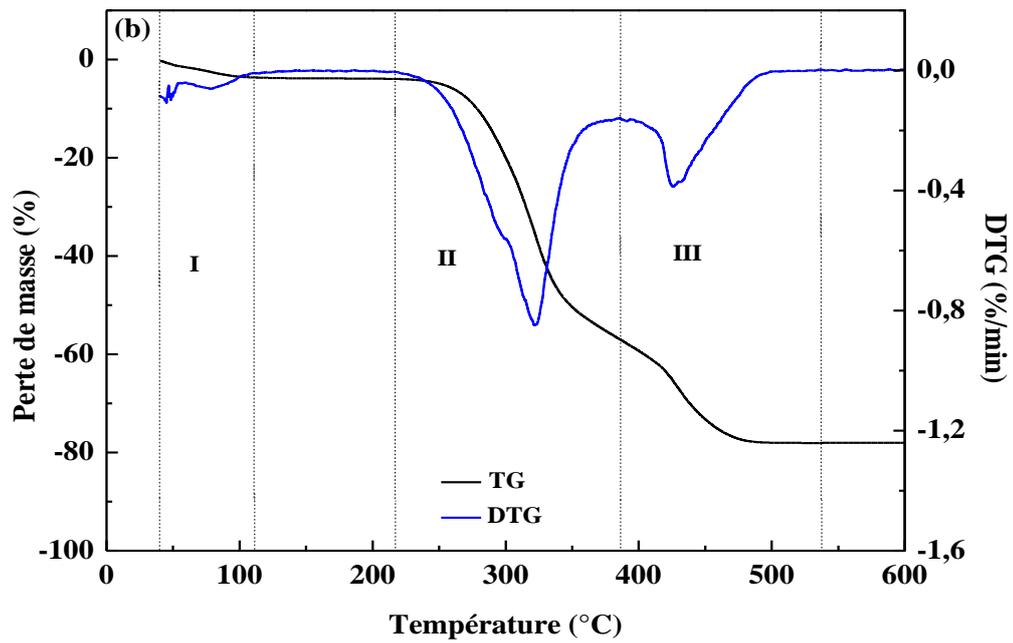
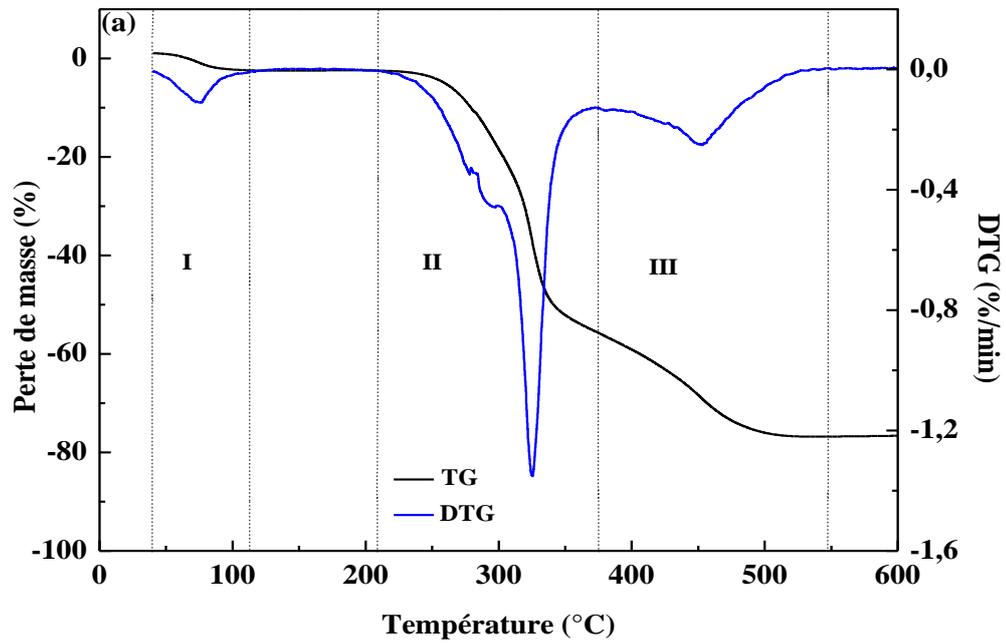


Figure III.3 Thermogrammes DSC des fibres de *Sj* non traitées et traitées

III.3.2 Décomposition thermique des fibres

Les données des analyses thermiques de la fibre cellulosique indiquent que sa dégradation est due principalement à la pyrolyse de la cellulose. Le comportement thermique de la fibre cellulosique représente la somme des comportements individuels de ses trois principaux constituants : cellulose, hémicellulose et lignine. Les hémicelluloses sont mentionnées comme étant les moins résistantes et la lignine la plus résistante [24].

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique des fibres de *Sj* traitées et non traitées sont illustrés sur les Figures III.4 (a), (b) et (c). La décomposition thermique de la fibre *Sj* avant et après traitement montre trois stades. Le premier stade (région I), compris entre 37°C et 150°C, résulte de l'évaporation de l'eau. La présence des groupements hydroxyles sur les chaînes de cellulose et d'hémicellulose permettent la fixation de molécules d'eau avec des liaisons fortes, ce qui explique le début de la déshydratation pour des températures inférieures à 100°C. Le deuxième stade (région II) de 209°C à 386°C correspond à la décomposition des hémicelluloses et des liaisons glycosides présentes dans la cellulose, et par conséquent à la dégradation de la cellulose vers 360°C.



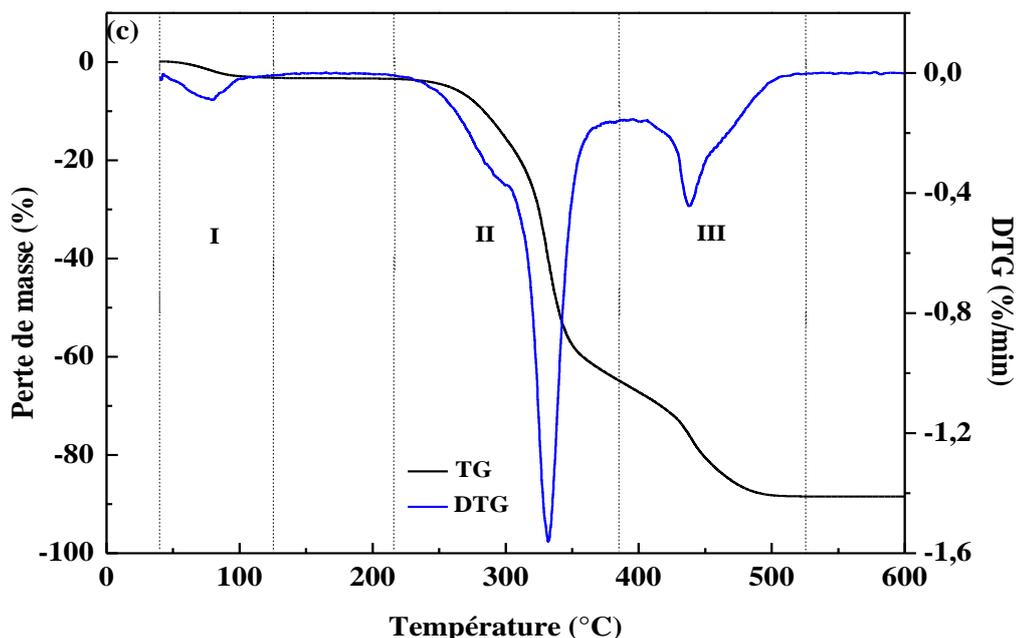


Figure III.4 Thermogrammes TG et DTG des fibres de *Sj* : (a) *Sj*-NT, (b) *Sj*-NaOH et (c) *Sj*-NaOH-Si.

On remarque au niveau de la courbe DTG obtenue, notamment pour la fibre de GE non traitée (Figure (III.4 (a))), la présence d'un pic à environ 297°C qui correspond à la décomposition de l'hémicellulose et des pectines. Pour les fibres traitées par NaOH et NaOH-Silane (Figure III.4 (a) et (b)), ce pic n'existe pas. Ceci confirme que l'hémicellulose, les pectines et les impuretés ont été éliminées de la fibre après le traitement, tel qu'il a été déjà démontré par les résultats obtenus par IRTF et DRX. De plus, le pic intense centré vers 325°C pour les fibres non traitées est associé à la décomposition de la cellulose, ce qui s'accorde avec les résultats observés dans cette plage de température pour l'analyse DSC. Quand la température dépasse 400°C (troisième stade), c'est la dégradation thermique de la lignine qui est considérée comme étant le constituant le plus stable thermiquement relativement aux autres constituants des fibres végétales.

Le Tableau III.2 illustre les paramètres de dégradation thermique des fibres *Sj* avant et après traitement et qui sont notamment T_{d0} : la température de début de dégradation, T_{df} : la température finale de dégradation, T_{dmax} : la température au maximum de dégradation et V_d : la vitesse de décomposition. On constate qu'il y a une augmentation de la température de début de décomposition de la cellulose (deuxième stade) et de la lignine (troisième stade) après les processus de traitements. Ceci peut être attribué au fait que NaOH dissout les hémicelluloses et pectines qui sont moins stables thermiquement relativement aux lignines et à la cellulose,

Caractérisation des fibres de Genêt d'Espagne

ce qui améliore la stabilité thermique de la fibre *Sj*. Le traitement par le silane peut aussi provoquer la dissolution partielle des hémicelluloses, des cires, des pectines et des impuretés de la surface des fibres [25-29].

Tableau III.2 Valeurs des paramètres de dégradation thermique de fibres de *Sj*.

Traitement	<i>Sj</i> -NT	<i>Sj</i> -NaOH	<i>Sj</i> -NaOH-Si
Stade de décomposition I			
T _{d0} (°C)	40	40	40
T _{df} (°C)	113	111	125
T _{dmax} (°C)	75	78	79
V _d (%/min)	0,06	0,06	0,08
Perte de masse (%)	2,37	3,72	3,13
Stade de décomposition II			
T _{d0} (°C)	209	216	216
T _{df} (°C)	375	385	386
T _{dmax} (°C)	325	321	332
V _d (%/min)	0,32 1,25	0,37 0,86	0,27 1,26
Perte de masse (%)	55,82	57,09	65,08
Stade de décomposition III			
T _{d0} (°C)	375	385	386
T _{df} (°C)	547	536	537
T _{dmax} (°C)	453	426	438
V _d (%/min)	0,14	0,34	0,32
Perte de masse (%)	76,7	78,13	88,57

III.4 Morphologies des fibres de *Sj* avant et après traitements

Les micrographies MEB des fibres de Genêt d'Espagne avant et après traitements sont données à la Figure III.5. Les fibres végétales présentent une structure tridimensionnelle avec de nombreuses distorsions et possèdent une rugosité élevée susceptible d'interpénétrer avec la matrice polymère. La fibre de GE non traitée (Figure III.5 (a)) se compose de plusieurs fibres élémentaires disposées en faisceaux qui présentent une structure régulière grâce à l'hémicelluloses, la lignine et les cires qui les entourent. Les fibres élémentaires possèdent une forme régulière et une surface lisse, et sont liés ensemble par la lignine. Les faisceaux résultent de la compression de plusieurs fibres élémentaires à longueurs différentes ce qui crée

Caractérisation des fibres de Genêt d'Espagne

des défauts superficiels et des irrégularités responsables de la rugosité des fibres. Après les traitements, les micrographies données aux Figures III.5 (b) et III.5 (c) montrent que la rugosité des fibres est considérablement réduite en raison de l'élimination de la lignine et de la pectine. Aussi, ces micrographies confirment que les traitements n'ont pas détruit la structure fibrillaire des fibres de *Sj* qui ont ainsi préservé leur forme fibreuse.

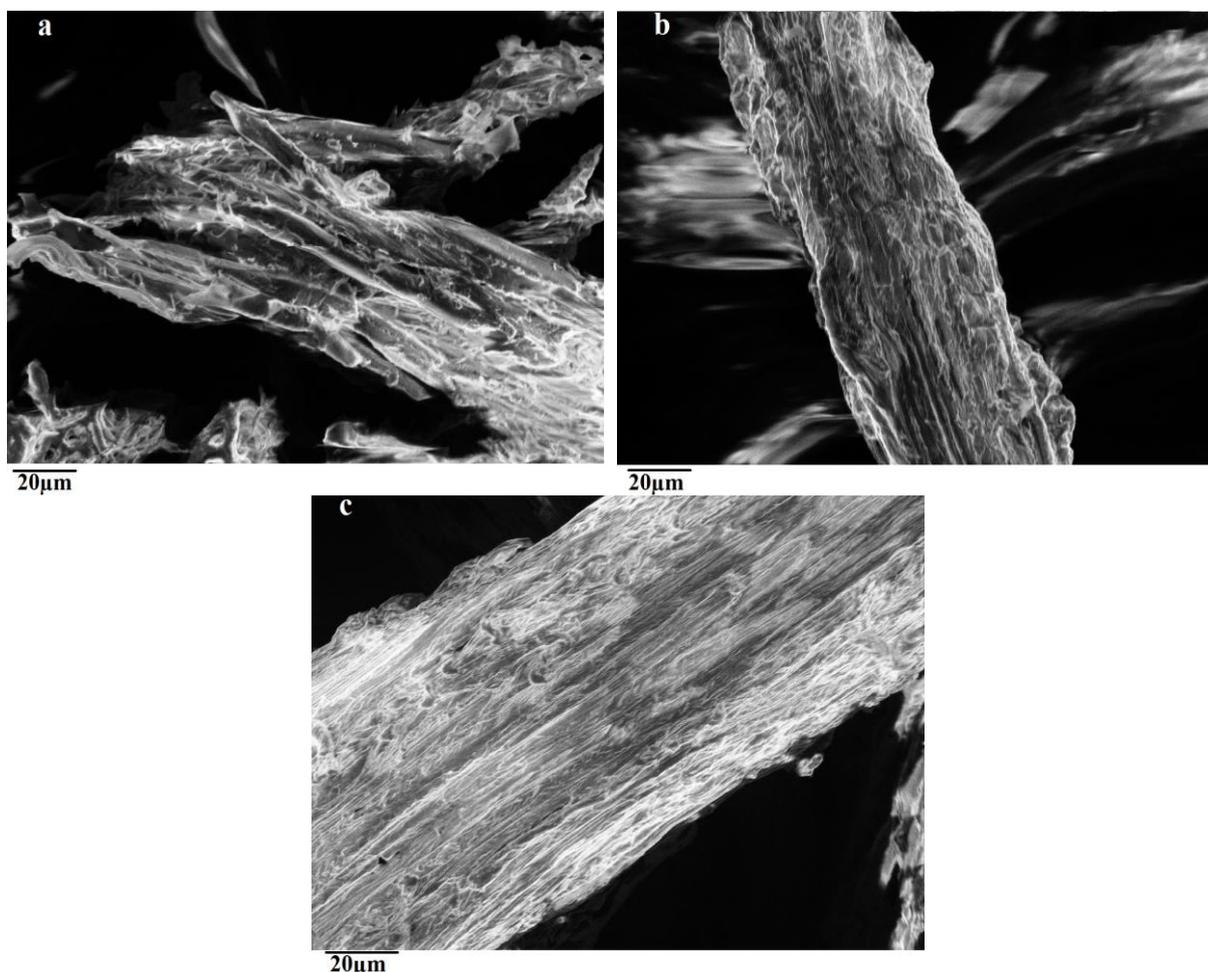


Figure III.5 Micrographies MEB des fibres de *Sj* : (a) *Sj*-NT, (b) *Sj*-NaOH et (c) *Sj*-NaOH-Si.

D'après ces résultats, il s'avère que les traitements chimiques provoquent la désagrégation des faisceaux en fibrilles plus perceptibles, augmentant ainsi la surface de contact polymère/fibre et facilitant l'accrochage pour une meilleure adhésion interfaciale.

III.5 Effets des traitements sur le taux d'humidité

L'hémicellulose est un composé formé de molécules de sucre et d'autres substances solubles dans l'eau et dans les solutions alcalines. La lignine est également soluble dans les solutions alcalines. Donc, une quantité importante d'hémicellulose et de lignine se solubilisent pendant les traitements [30]. Le taux d'absorption d'humidité est un paramètre primordial pour l'élaboration des composites. En effet, les matrices polymériques sont de

Caractérisation des fibres de Genêt d'Espagne

nature hydrophobe et la présence d'eau est très néfaste. La Figure III.6 illustre les variations du taux d'humidité de la fibre de *Sj* en fonction du traitement. On remarque une diminution du taux d'absorption d'eau, qui s'explique par une plus faible aptitude des fibres à capter les molécules d'eau après les traitements. Des résultats similaires ont été reportés par Park et al. [31] qui ont trouvé une diminution du taux d'humidité des fibres de Jute après les traitements par NaOH et par le silane. Ce comportement est clairement dû à la réduction des composants amorphes qui sont riches en groupements hydroxyles, ce qui diminue le caractère hygroscopique des fibres de *Sj*. Dans le cas du traitement par le silane, la diminution du taux d'humidité peut aussi être expliquée par la diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage [32].

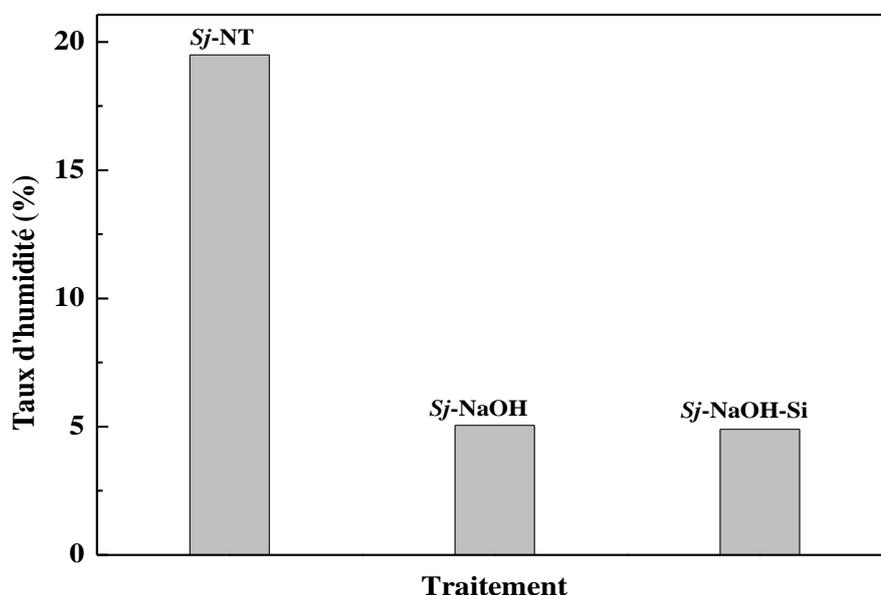


Figure III.6 Variations du taux d'humidité des fibres de *Sj* en fonction du traitement.

Références bibliographiques

- [1] Harini S, Harsojo S. Effect of combined treatment methods on the crystallinity and surface morphology of kenaf bastfibers. *Cellulose Chem Technol.*2014; 48 (1–2):33–43.
- [2] Thao Trana T.P, Bénézeta J.C, Bergeret A. Rice and einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid) (PLA) biocomposites: effects of alkaline and silane surface treatments of husks.*Ind Crops Prod.*2014;58:111–124.
- [3] Benyahia A, Merrouche A, Rahmouni Z.E.A, et al. Study of the alkali treatment effect on the mechanical behavior of the composite unsaturated polyester-Alfafibers. *Mech Ind.* 2014; 15:69–73.
- [4] Ciolacu D, Ciolacu F, Popa VI. Amorphous cellulose-structure and characterization. *Cellulose Chem Technol.*2011; 45(1–2):13–21.
- [5] Ikhlef S, Nekkaa S, Guessoum M, et al. Effect of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/spartium junceum flour composite.*ISRN Polym Sci.*2012;2012:1–7.
- [6] Bouhank S, Nekkaa S. Effects of chemical treatments on the structural,mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/spartium junceum fiber composites. *Cellulose Chem Technol.*2015;49(3–4):375–385.
- [7] Orue A, Jauregi A, Pena-Rodriguez C, et al. The effect of surface modificaions on sisalfiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. *Compos Part B Eng.* 2015; 73:132–138.
- [8] Syed Draman S.F, Daik R, Abdul Latif F, et al. Characterization and thermal decomposition kinetics of kapok (*Ceiba pentandra*L.)–based cellulose. *Bioresources.*2014; 9(1):8–23.
- [9] Sgriccia N, Hawley M.C, Misra M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2008;39:1632–1637.
- [10] Khan M.A, Drzal L.T. Characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)-treated jute surface cured by UV radiation. *J Adhes Sci Technol.* 2004; 18(3):381–393.
- [11] Deepa B, Abraham E, Cherian B.M, et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour Technol.* 2011; 102:1988–1997.
- [12] Oh S.Y, Yoo D.I, Shin Y, et al. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr Res.*2005; 340:417–428.

- [13] Poletto M, Zattera A.J, Santana R.M.C. Structural differences between wood species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *J Appl Polym Sci.* 2012; 126:E336–E343.
- [14] Sedan D. Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de Chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Limoges France. 2007. 128 p.
- [15] Sreenivasan V.S, Ravindran D, Manikandan V, et al. Mechanical properties of randomly oriented short sansevieria cylindrical fibre/polyester composites. *Mater Des.* 2011;32:2444–2455
- [16] Beckermann G.W, Pickering KL. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: fibre treatment and matrix modification. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2008; 39:979–988.
- [17] Sreenivasan V.S, Somasundaram S, Ravindran D, et al. Microstructural, physic chemical and mechanical characterisation of sansevieria cylindricafibres—an exploratory investigation. *Mater Des.* 2011;32:453–461.
- [18] Sreenivasan V.S, Ravindran D, Manikandan V, et al. Influence of fibre treatments on mechanical properties of short sansevieria cylindrica/polyester composite. *Mater Des.* 2012; 37:111–121.
- [19] Cerchiara T, Chidichimo G, Gallucci M.C, et al. Use of Spanish broom (*spatium junceum L.*) canvas as a painting support: evaluation of the effects of environmental conditions. *J Cult Heritage.* 2009; 10:396–402.
- [20] Ray D, Sarkar B.K, Basak R.K, et al. Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers. *J Appl Polym Sci.* 2002; 85:2594–2599.
- [21] Bismarck A, Mohanty A.K, Aranberri-Askargorta I, et al. Surface characterization of natural fibers; surface properties and water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. *Green Chem.* 2001; 3:100–107.
- [22] Faulstich de Paiva J.M, Frollini E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. *Macromol Mater Eng.* 2006; 291:409–417.
- [23] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel.* 2007; 86(12–13):1781–1788.
- [24] Zainudin E.S, Sapuan S.M, Abdan K, et al. Thermal degradation of banana pseudo-stem filled unplasticized polyvinyl chloride (UPVC) composites. *Mater Des.* 2009; 30:557–562.

- [25] El-Sabbagh A. Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylenecomposites on mechanical and thermal behavior. *Compos Part B Eng.* 2014; 57:126–135.
- [26] Lu N, Oza S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications. *Compos Part B Eng.* 2013; 44:484-490.
- [27] Rahmoune M.A, Benhamou A, Fernane F, et al. Effect of treatment with soda and dimethoxydimethylsilane on water absorption and thermal stability of olive pomace flour and date stone. *J Mater Environ Sci.* 2015 ; 6 :2655-2664.
- [28] Fiore V, Scalici T, Nicoletti F, et al. A new ecofriendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. *Compos Part B: Eng.* 2016; 85:150-160.
- [29] Ferreira S.R, Silva F.A, Lima P.R.L, et al. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber–matrix bond in cement based systems. *Constr and Build Mater.* 2015; 101:730–740.
- [30] Barreto A.C.H, Rosa D.S, Fechine P.B.A, et al. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2011; 42(5):492–500.
- [31] Park J.M, Kim P.G, Jang J.H, et al. Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. *Compos Part B Eng.* 2008; 39:1042–1061.
- [32] Nekkaa S, Guessoum M, Haddaoui N. Water absorption behavior and impact properties of spartium junceum fiber composites. *Int J Polym Mater.* 2009; 58:468–481.

Chapitre IV

Chapitre IV

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

IV.1 Analyse structurale par IRTF

La Figure IV.1 présente les spectres infrarouge du PLA et du PLA-g-AM. Les bandes d'absorption observées à 3660 et à 3500 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des groupements hydroxyles -OH. L'allure fine de ces deux bandes traduit le fait que les fonctions -OH sont plutôt libres. Les deux bandes vers à 2999 et 2943 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement -CH₃. Une bande d'absorption à 1764 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement carbonyle C=O de l'ester présent dans le PLA. La série de larges bandes d'absorption centrées vers 1453 et 1305 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des liaisons -C-H alors que la seconde série de bandes observées à 1274 et 1045 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupement C-O. Les deux bandes détectées à 872 et 754 cm^{-1} sont attribués à d'autres vibrations de déformation des C-H dans le PLA [1-4].

Le spectre IRTF du PLA-g-AM exhibe, en plus des bandes d'absorption du PLA citées plus haut, un épaulement à 1730 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des fonctions carbonyle de l'anhydride maléique.

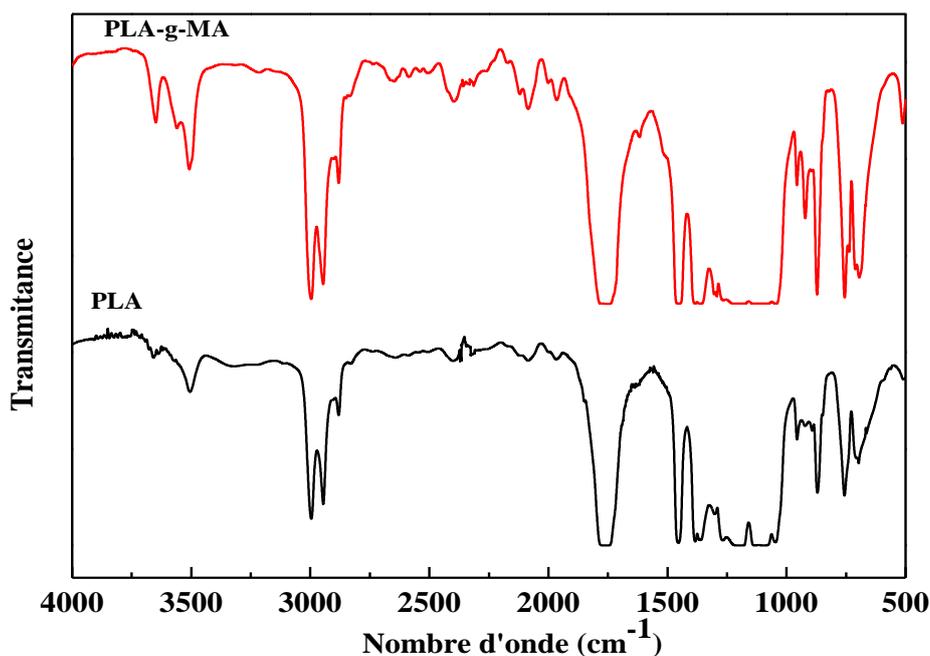


Figure IV.1 Spectres IRTF du PLA et du PLA-g-AM.

IV.2 Analyse morphologique par DRX

IV.2.1 Effet du taux de fibres

La Figure IV.2 présente les diffractogrammes de la matrice PLA et des biocomposites PLA/Sj à différents taux de fibres. Le diffractogramme RX du PLA présente deux pics à $2\theta = 16,5^\circ$ et $18,8^\circ$ correspondant aux plans réticulaires 110/200 et 203, respectivement. Le premier pic est pointue ce qui confirme la structure semi cristalline de ce polymère [5,6]. D'après La superposition des diffractogrammes RX du PLA avec ceux des biocomposites contenant des taux croissants de fibres Sj non traitées, on constate qu'il n'y a pas un grand changement dans l'allure générale du diffractogramme des biocomposites par rapport à celle du PLA. Cela montre que le taux de fibres n'affecte pas le processus de cristallisation du PLA. Néanmoins on note un décroissement de l'intensité maximale de pic à $2\theta (16,5^\circ)$ avec l'augmentation du taux fibres Sj non traitées. Ceci est expliqué par le fait qu'en présence de fibres de Sj, le taux de cristallinité du PLA est affecté [7].

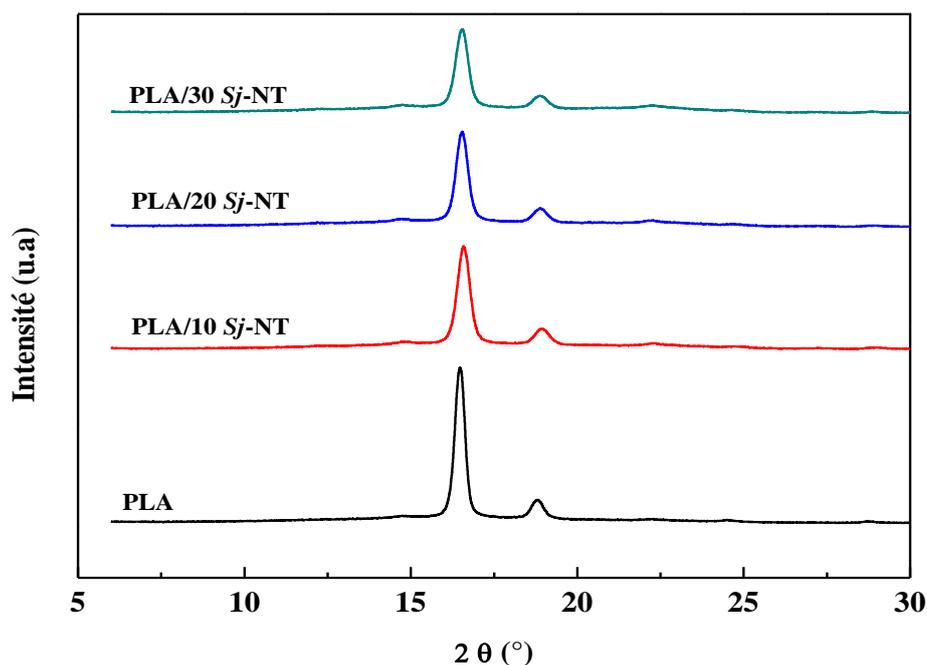


Figure IV.2 Diffractogrammes RX du PLA et des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées.

IV.2.1 Effet du traitement des fibres

La Figure IV.3 compare les diffractogrammes RX des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées. Les diffractogrammes obtenus sont similaires à ceux observés précédemment. En outre, on relève un accroissement de l'intensité maximale de pic à $2\theta (16,5^\circ)$ après le traitement et avec l'ajout de 10% d'agent compatibilisant PLA-g-AM. Ce

résultat pourrait être dû à l'élimination partielle des composants amorphes par les solutions de NaOH et de silane, ce qui augmente la teneur en cellulose plus cristalline et par le fait que l'agent compatibilisant favorise la cristallisation de la matrice PLA en utilisant les fibres de Sj comme des sites de nucléation [8].

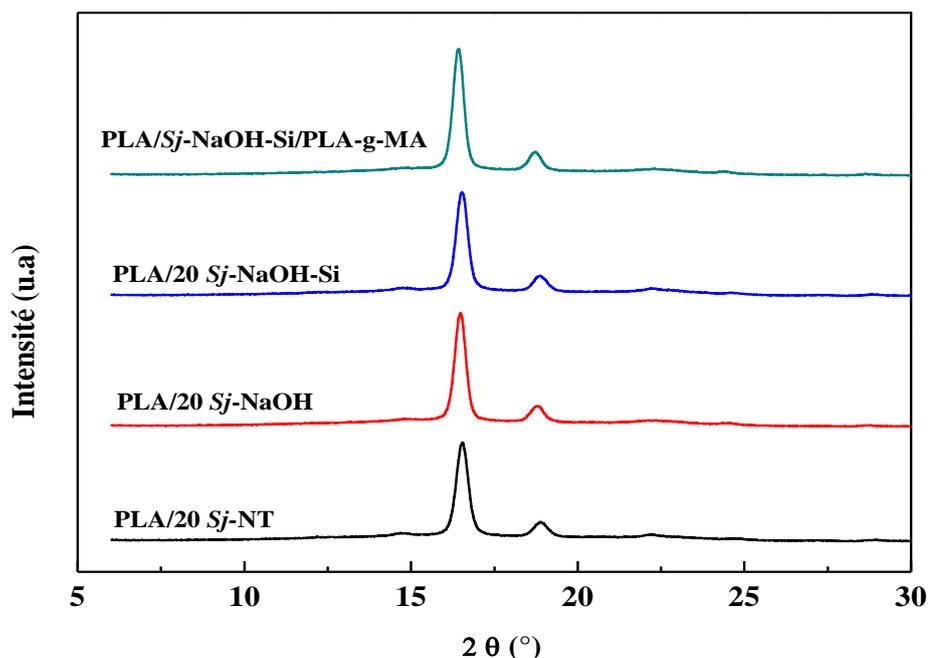


Figure IV.3 Diffractogrammes RX des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées.

IV.3 Mesure du couple de malaxage

IV.3.1 Effet du taux de fibres

Les variations du couple de malaxage du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du temps et du taux de fibres Sj non traitées sont données sur la Figure IV.4. Au début, nous observons une augmentation évidente du couple de malaxage due à la résistance des polymères qui n'ont pas encore atteint l'état de fusion. Ainsi, le couple de malaxage du PLA atteint une valeur maximale d'environ 95 N.m, alors que les biocomposites PLA/Sj à des taux de fibres 20 et 30 % montrent des valeurs inférieures et qui sont de l'ordre 88 N.m et 79 N.m respectivement. Après 3-5 minutes, une chute du couple est notée et est attribuée à l'effet de plastification de la masse fondue, intervenant après la diminution des interactions entre les chaînes voisines. Enfin, le couple de malaxage diminue lentement pour atteindre une valeur finale constante, qui représente le couple de stabilité [9].

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

Après la stabilité, il est observé que l'ajout de fibres *Sj* fait augmenter légèrement le couple de malaxage des biocomposites et cette augmentation est d'autant plus prononcée que le taux de *Sj* est plus élevé. Cela est dû à la dispersion des particules de *Sj*, qui augmente la viscosité du biocomposite. En effet, les fibres créent des zones d'enchevêtrements qui rendent le biocomposite, se trouvant à l'état fondu, d'autant plus résistant au cisaillement que le taux de charge est important. Par conséquent, le malaxage des biocomposites nécessite un effort supérieur à celui dépensé pour l'élaboration de la matrice PLA seule [9].

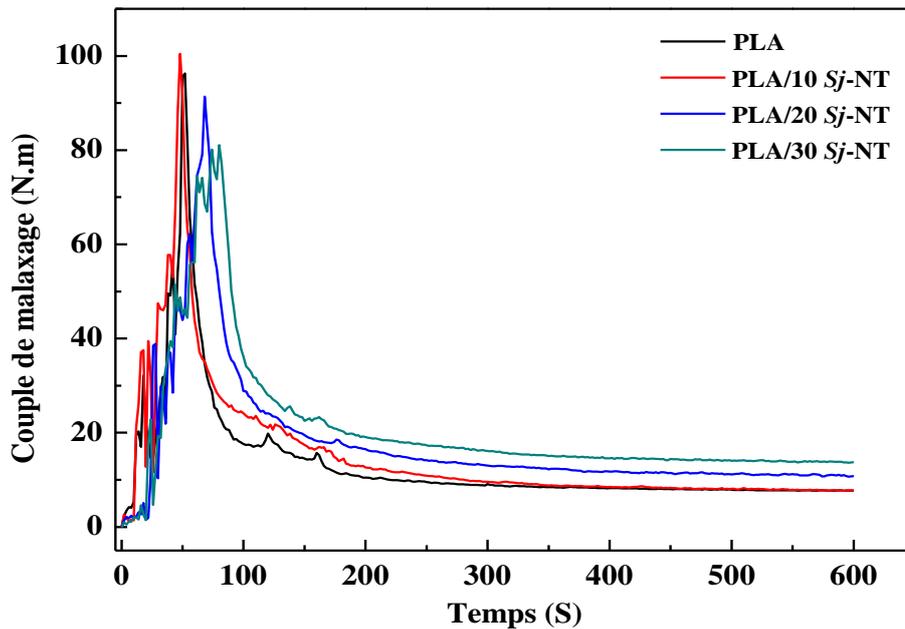


Figure IV.4 Variations du couple de malaxage du PLA et des biocomposites PLA/*Sj* en fonction du temps et du taux de *Sj* non traitées.

IV.3.2 Effet du traitement des fibres

La Figure IV.5 montre les variations du couple de malaxage du PLA et des biocomposites PLA/20*Sj*, en fonction du temps et du type de traitement et après l'ajout du compatibilisant PLA-g-AM. Avant le palier de stabilité, les valeurs du couple de malaxage des biocomposites PLA/*Sj* à fibres non traitées sont nettement supérieures à celles des biocomposites PLA/*Sj* à fibres traitées. Après la stabilité, une augmentation notable du couple de malaxage pour les biocomposites à fibres traitées comparés à celui des composites à fibres non traitées est observée. L'augmentation du couple est essentiellement attribuée à l'existence d'interactions résultant en une meilleure dispersion des fibres au sein de la matrice [10].

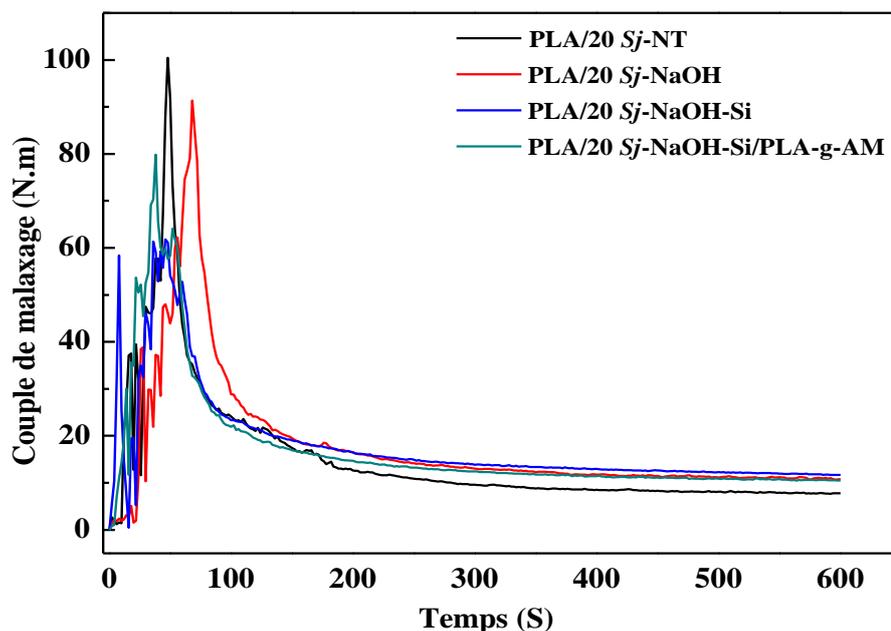


Figure IV.5 Variation du couple de malaxage des biocomposites PLA/20Sj en fonction du temps et du type de traitement.

IV.4 Mesure de l'indice de fluidité

IV.4.1 Effet du taux de fibres

La Figure IV.6 illustre la variation de de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées. On observe une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de fibres. Plusieurs études ont montré que les particules de fibres végétales incorporées dans une matrice polymère augmentent le frottement et empêchent l'écoulement, ce qui entraîne une viscosité plus élevée des biocomposites [11]. Ce résultat peut être aussi expliqué par la nature des fibres Sj qui est une matière lignocellulosique. Les chaînes de cellulose ont tendance à former des ponts hydrogène intra- et intermoléculaires qui sont responsables de la formation de structures supramoléculaires qui génèrent des agrégats. Ces derniers constituent des obstacles aux mouvements libres des chaînes polymériques et empêchant l'écoulement du biocomposite, ce qui est à l'origine de l'augmentation du couple de malaxage et de l'abaissement de l'indice de fluidité. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà trouvés par Nekkaa et al. [12].

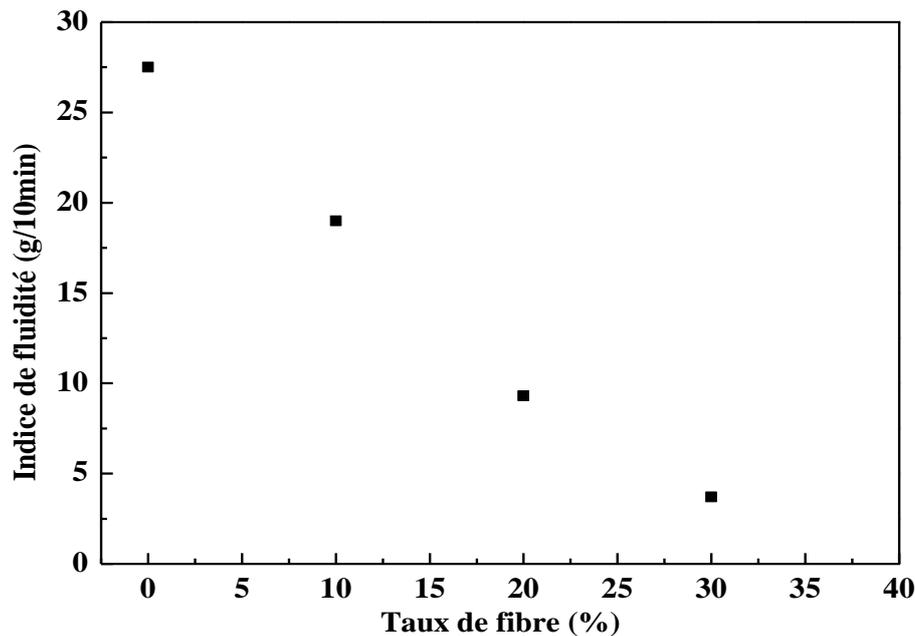


Figure IV.6 Variation de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.

IV.4.2 Effet du traitement des fibres

La Figure IV.7 représente les variations de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/Sj en fonction des différents traitements. On constate une légère diminution de l'indice de fluidité des biocomposites à fibres traitées comparés à ceux à fibres non traitées. Ceci peut être dû à l'amélioration de l'adhésion et de la compatibilité fibre/matrice après les traitements et par conséquent à la génération d'une meilleure dispersion des fibres dans la matrice. Les interactions liant les fibres au polymère entravent l'écoulement des chaînes qui sont associées aux fibres par différents type d'interactions. En d'autres termes, les fibres retardent la progression des chaînes de polymère dans la filière au cours de l'essai. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Tabi et al. [13].

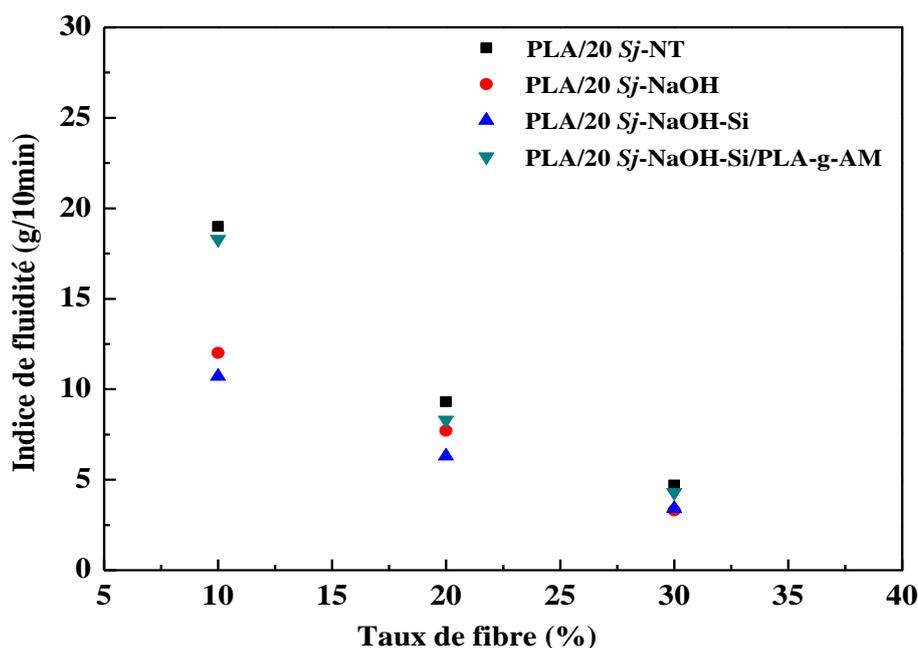


Figure IV.7 Variations de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées et traitées.

IV.5 Mesure de la densité

IV.5.1 Effet du taux de fibres

L'évolution de la densité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres de Sj est présentée sur la Figure IV.8. On observe une augmentation de la densité des biocomposites avec l'augmentation du taux de fibres. Cette augmentation est peut-être associée aux groupes hydrophiles des fibres, qui sont susceptibles d'attirer l'humidité de l'atmosphère ce qui augmente, par conséquent la densité des biocomposites et affecte leur stabilité dimensionnelle [14]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Tawakkal et al. [15], qui ont signalé que le PLA seul n'absorbait qu'environ 2 % d'humidité, relativement aux biocomposites à taux de charge de 70 %, qui peuvent absorber jusqu'à 13 % d'humidité.

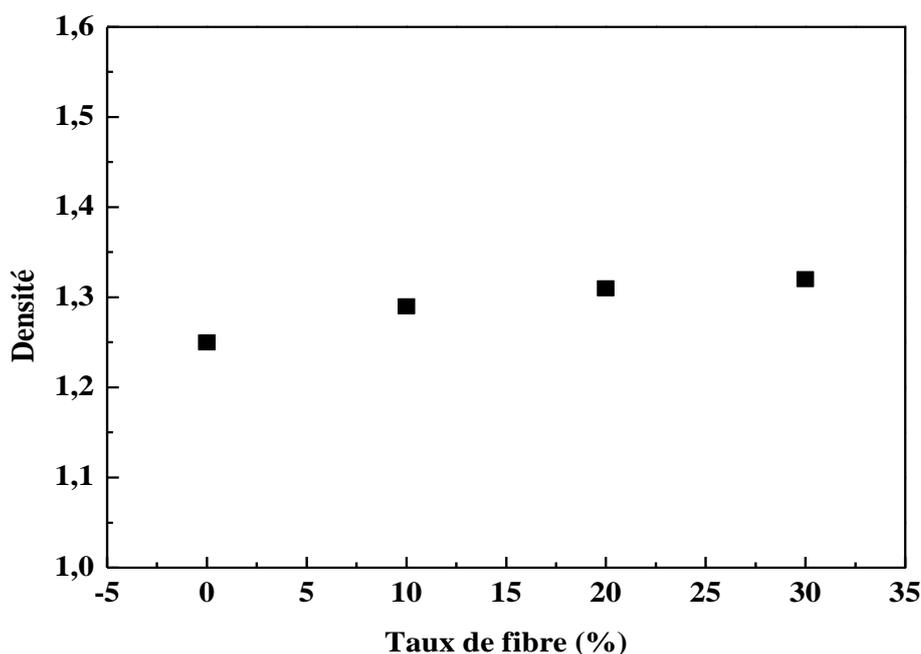


Figure IV.8 Variation de la densité du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.

IV.5.2 Effet du traitement des fibres

L'influence des traitements sur la valeur de la densité des biocomposites PLA/Sj est illustrée sur la Figure IV.9. Les biocomposites à fibres traitées révèlent des variations mineures sur les valeurs de densité et qui sont fonction de l'aptitude des fibres à absorber l'humidité au sein des composites et de l'effet de la solution du traitement sur la consistance des fibres. Ainsi, une augmentation faible de la densité des biocomposites à fibres traitées par NaOH à un taux de 30 % de fibres est observée. Ceci est peut-être dû au traitement alcalin des fibres végétales qui permet d'éliminer les constituants pariétaux qui ont des structures amorphes telles que la lignine. Aussi, on constate que l'incorporation de PLA-g-AM n'a aucun effet sur la densité des biocomposites.

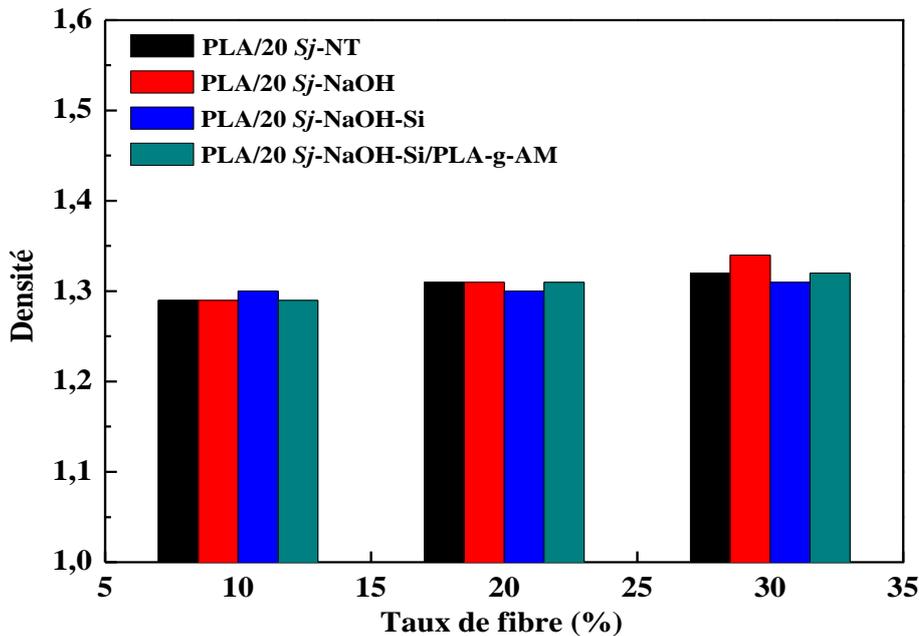


Figure IV.9 Variation de la densité des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées et traitées.

IV.6 Comportement au choc

IV.6.1 Effet du taux de fibres

Les propriétés mécaniques d'un matériau composite sont généralement étudiées pour obtenir une appréciation approximative de la qualité de la région d'interface entre la matrice polymérique et la charge ajoutée. La Figure IV.10 montre les variations de la résistance au choc du PLA et des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées, en fonction de taux de fibres. Initialement, le PLA présente une résilience d'environ 15,6 KJ/m², mais qui diminue brutalement du fait de l'incorporation des fibres de Sj non traitées ; plus le taux de fibres est élevé et plus la résistance au choc du biocomposite est faible. En effet, cette dernière atteint des valeurs de 8,2, 6,1 et 5,4 KJ/m², ce qui implique une diminution de 47, 61 et 65% après l'ajout de 10, 20 et 30% de fibres de Sj, respectivement. Ces résultats indiquent que la région interfaciale est faible en raison de la faible adhérence entre la matrice PLA et les fibres de Sj non traitées. Le manque d'adhérence fibre/matrice ajouté à la rigidité élevée des fibres de Sj les empêchant de se plier pour absorber l'énergie à l'impact lors de la sollicitation, créent des zones de forte concentration locales de contraintes à l'interface. À ces endroits, le transfert de contrainte est inexistant et, par conséquent, l'énergie de l'initiation de la fissure est considérablement réduite, ce qui conduit à la rupture précoce des biocomposites [16].

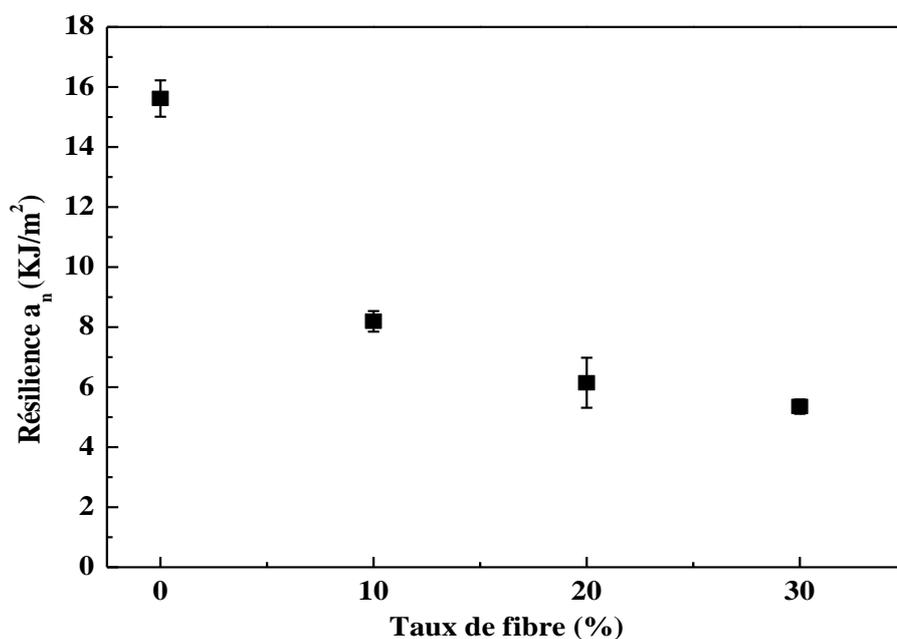


Figure IV.10 Variation de la résilience du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.

IV.6.2 Effet du traitement des fibres

La Figure IV.11 illustre l'influence des traitements chimiques des fibres sur les variations de la résistance aux chocs des biocomposites PLA/Sj. Les résultats montrent que les traitements alcalin et par le silane ainsi que la combinaison des traitements alcalin-silane et l'ajout de l'agent compatibilisant PLA-g-AM présentent des biocomposites avec des résiliences supérieures à celles des biocomposites à fibres non traitées. Par exemple, pour les biocomposites à 20 % de fibres Sj traitées, la résilience a augmenté à 7 ; 8,7 et 9,7 KJ/m^2 , ce qui implique des améliorations par 13 ; 40 et 56,50% pour les biocomposites à fibres PP/Sj-NaOH, PP/Sj-NaOH-Si et PP/Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM, respectivement.

De même, les biocomposites à taux de fibres traitées plus élevés ont montré des augmentations identiques de la résilience, relativement aux biocomposites à fibres non traitées. Une telle amélioration de la résistance aux chocs est essentiellement attribuée au fait que le traitement alcalin élimine les substances qui liaient les fibres en faisceaux. Cela induit une extension importante de la zone de contact et favorise l'ancrage des fibres dans la matrice polymère, ce qui renforce l'adhérence à l'interface entre les deux composants. De plus, la contribution positive de l'agent de couplage réside dans l'efficacité du transfert de contrainte à l'interface fibre/matrice [17]. L'ajout du PLA-g-AM aux biocomposites à fibres traitées par

NaOH et par le silane permet un transfert de contrainte plus efficace des fibres à la matrice, par rapport au composite sans compatibilisant. De même, les biocomposites contenant 10 et 20% de fibres non traitées et traitées présentent des valeurs de résilience supérieures à celles à 30%. Cela peut être expliqué par le fait que plus le taux de fibres est faible et plus leur dispersion dans le composite est meilleure.

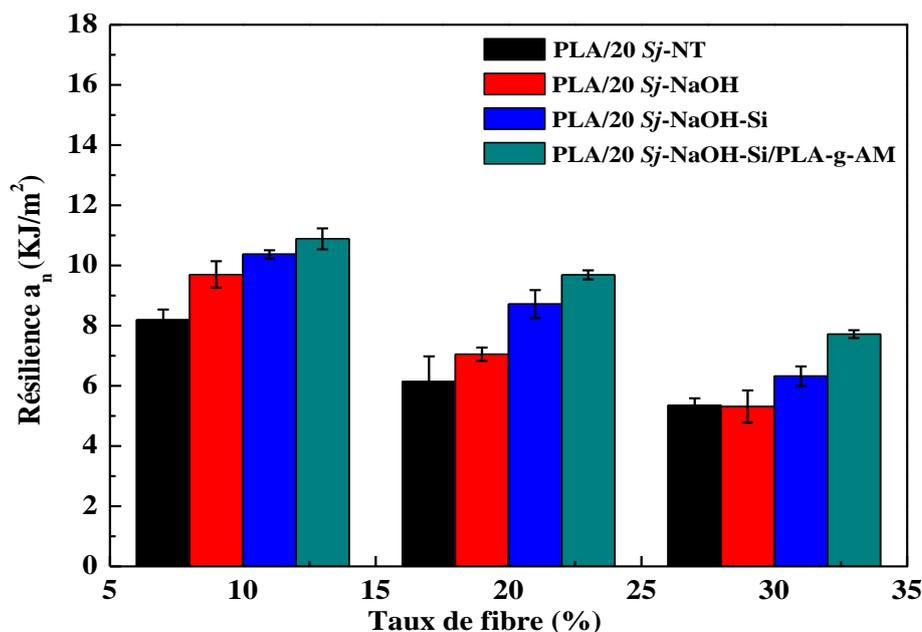


Figure IV.11 Variations de la résilience des biocomposites PLA/Sj en fonction du type de traitement.

IV.7 Stabilité thermique

IV.7.1 Effet du taux de fibres

Les Figures IV.12(a) et IV.12(b) présentent les thermogrammes TG et DTG du PLA et des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées, respectivement. Les caractéristiques thermiques correspondantes sont résumées dans le tableau IV.1. La décomposition du PLA se fait en une seule étape qui s'étend de 292 à 406°C. En effet, Sivalingam et al. [18] ont signalé le même comportement thermique pour le PLA, avec une température à la vitesse maximale de dégradation de 295°C. Les auteurs ont indiqué qu'au cours de cette étape, deux principaux mécanismes ont lieu: le premier se déroule à basse température et est lié aux phénomènes de scission de chaînes macromoléculaires. Au fur-à-mesure que la température augmente, un second mécanisme se produit et est assigné au processus de dépolymérisation du PLA avec formation de monomères et de composés volatiles tels que le CO₂ et le CO.

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

La dégradation thermique des biocomposites PLA/Sj montrent deux stades de décomposition. Le premier stade s'effectue entre 300 et 450°C et est dû à la dépolymérisation du PLA. Le second stade se produit aux environs de 450°C et correspond à la dégradation des fibres cellulosiques. D'après les thermogrammes, on remarque que l'incorporation des fibres dans la matrice polymérique a conduit à une diminution de la température de début de décomposition (T_d) qui diminue de 292°C pour le PLA pur à 257°C, 244°C et 239°C pour les biocomposites à 10, 20 et 30 % de fibres, respectivement. On note également que la T_{dmax} (qui correspond à la température à laquelle on enregistre une vitesse de perte maximale) du premier stade de dégradation des biocomposites PLA/Sj est plus faible que celle du PLA pur. En conclusion, il paraît que l'incorporation des fibres végétales a diminué la stabilité thermique du PLA en raison de la dégradation des constituants des fibres tels que l'hémicellulose et les pectines dont les résidus accélèrent à la fois la décomposition du PLA et celle de la cellulose [19].

Tableau IV.1 Valeurs des paramètres de décomposition du PLA et des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées.

PLA/Sj	PLA	PLA/10 Sj	PLA/20 Sj	PLA/30 Sj
Premier stade de décomposition				
T_{d0} (°C)	292	257	244	239
T_{df} (°C)	406	392	399	446
T_{dmax} (°C)	377	364	360	375
V_d (%/min)	2,49	3,13	3,07	1,85
Perte de masse (%)	93	86	84	74
Deuxième stade de décomposition				
T_{d0} (°C)	-	456	448	490
T_{df} (°C)	-	530	533	565
T_{dmax} (°C)	-	464	482	505
V_d (%/min)	-	0,06	0,08	0,03
Perte de masse (%)	-	91	92	77

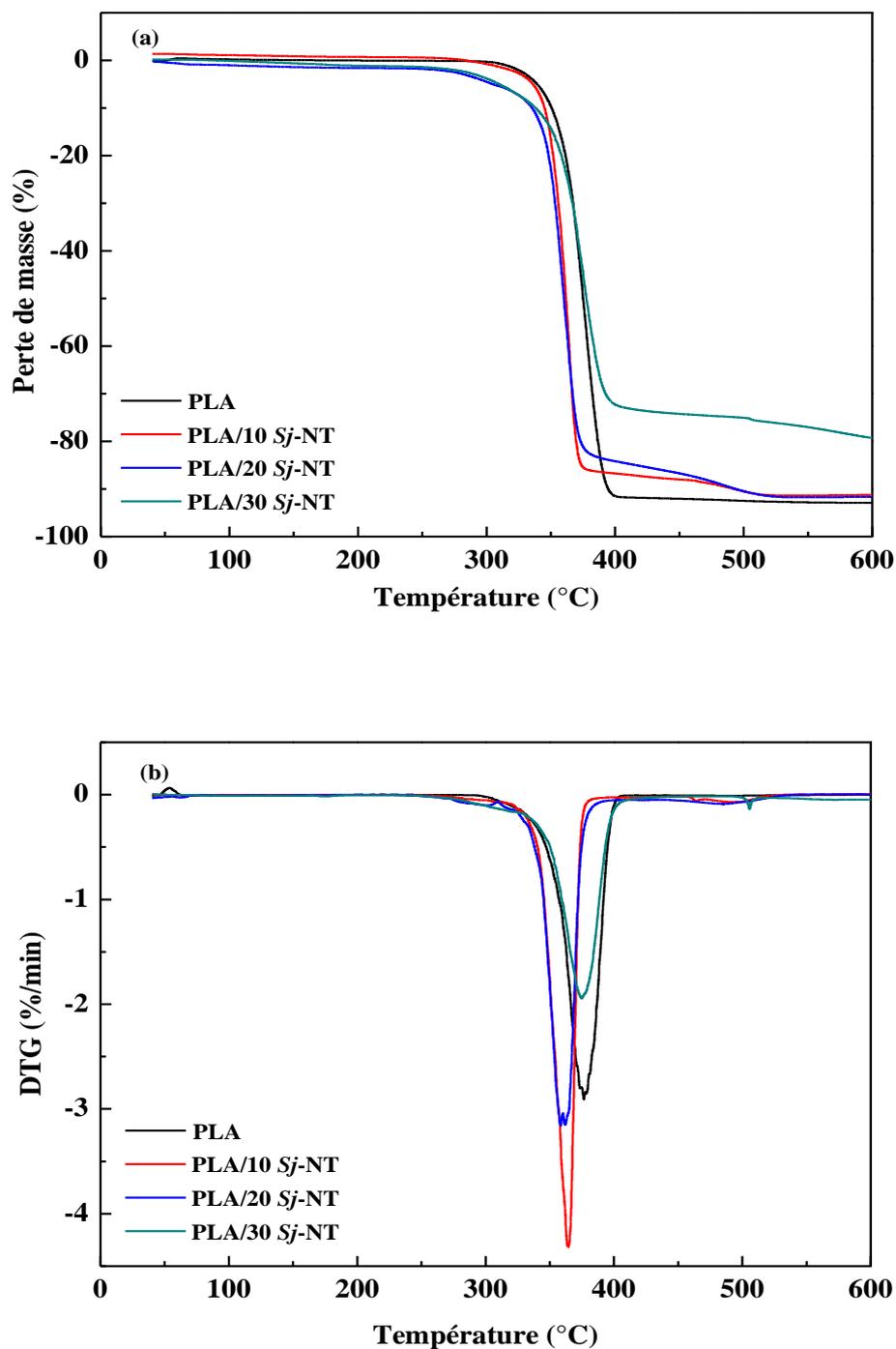


Figure IV.12 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG du PLA et des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées.

IV.7.2 Effet du traitement des fibres

Les Figures IV.13(a) et IV.13(b) montrent les thermogrammes TG et DTG des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées. Les résultats sont résumés sur le tableau IV.2. On constate qu'il y a une augmentation de la température de début de

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

décomposition (T_d) et la température de décomposition maximale (T_{dmax}) après les traitements des fibres, confirmant ainsi que le traitement améliore la stabilité thermique des biocomposites. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'adhésion interfaciale fibres/matrice est améliorée. Aussi, le traitement alcalin élimine graduellement l'hémicellulose, la lignine et les impuretés de la fibre ce qui provoque une amélioration de la stabilité thermique des fibres DE Sj, comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Chung et al. [20].

Les masses résiduelles à 600°C sont de L'ordre de 1,2 ; 3,4 ; 3,4 et 4,2 (%) pour les biocomposites PLA/Sj-NT, PLA/Sj-NaOH, PLA/Sj-NaOH-Si et PLA/Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM, respectivement. On note que les biocomposites à fibres traitées montrent des valeurs de résidus relativement élevées par rapport aux biocomposites à fibres non traitées. Le traitement par NaOH améliore l'interaction entre la matrice et la fibre et provoque une meilleure dispersion, ce qui assure une meilleure protection thermique des biocomposites [21].

Tableau IV. 2 Valeurs des Paramètres de décomposition des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées.

PLA/Sj	PLA/Sj-NT	PLA/Sj-NaOH	PLA/Sj-NaOH-Si	PLA/Sj-NaOH-Si /PLA-g-AM
Premier stade de décomposition I				
T_{d0} (°C)	244	246	261	257
T_{df} (°C)	399	460	590	410
T_{dmax} (°C)	360	374	377	357
V_d (%/min)	3,07	0,84	1,73	2,36
Perte de masse (%)	84	43	78	80
Deuxième stade de décomposition II				
T_{d0} (°C)	448	470	-	474
T_{df} (°C)	533	578	-	567
T_{dmax} (°C)	482	487	-	524
V_d (%/min)	0,08	0,13	-	0,08
Perte de masse (%)	92	66	-	87

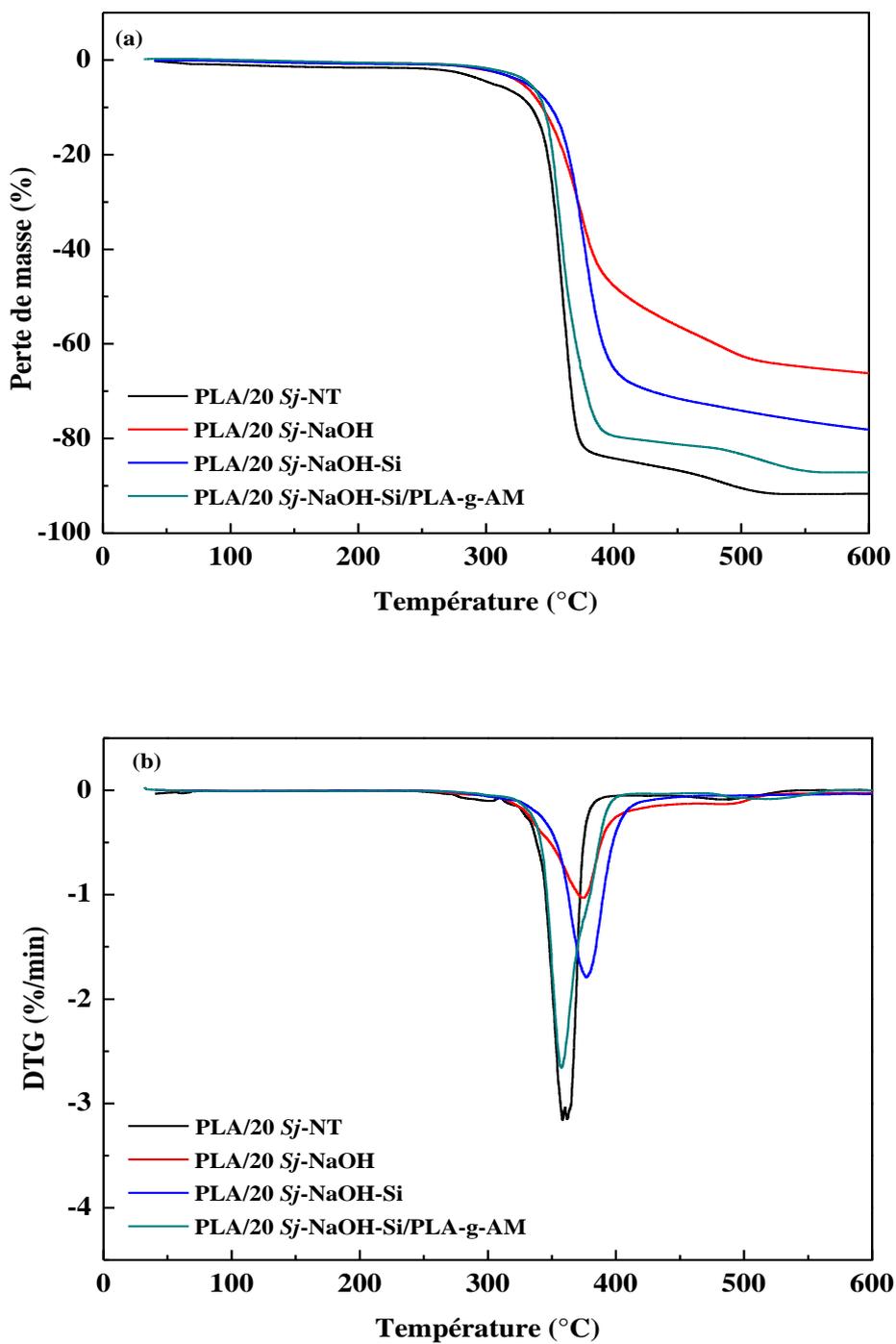


Figure IV.13 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées.

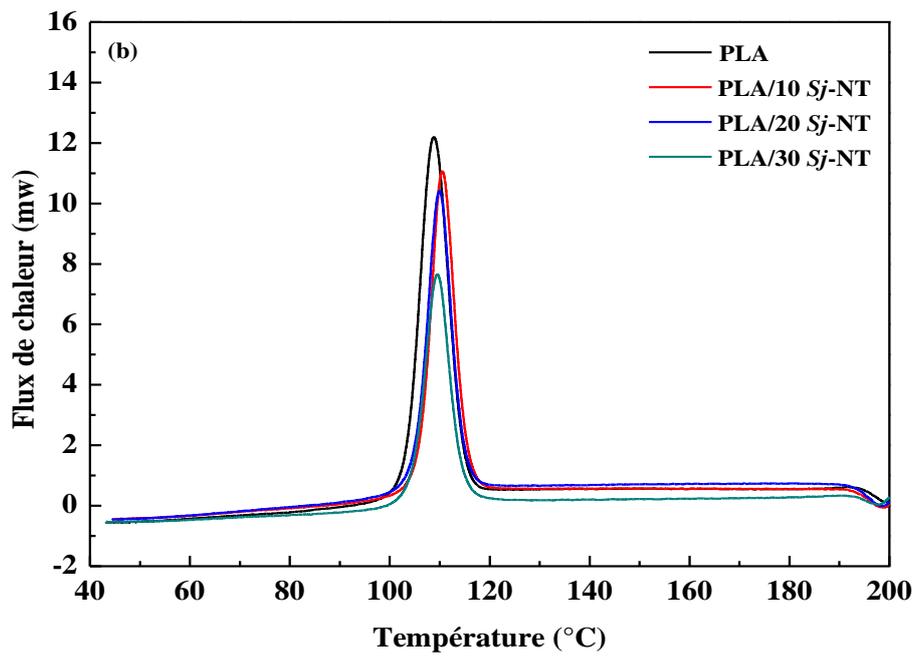
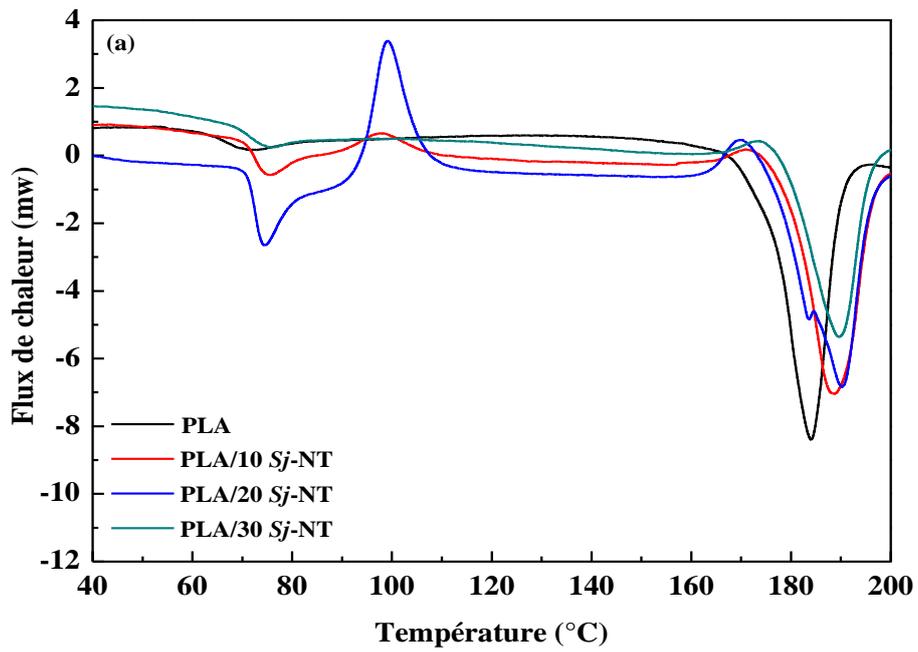
IV.8 Propriétés thermiques

IV.8.1 Effet du taux de fibres

Les premiers thermogrammes de chauffage des composites PLA et PLA/Sj à fibres non traitées, donnés en Figure IV.14(a), montrent principalement la température de transition vitreuse (T_g) de la matrice PLA autour de 70°C et qui ne change pas avec l'ajout de fibres. Les exothermes de cristallisation ne sont détectées que pour les biocomposites contenant 10 et 20 % de fibres Sj non traitées, car le PLA pur et le biocomposite à un taux 30 % de fibres Sj ont probablement totalement cristallisé au cours du processus de refroidissement. En outre, il a été observé que les températures de fusion (T_f) ont augmenté de 181°C pour le PLA pur à 188°C pour les biocomposites. Ce résultat suggère qu'en présence de fibres non traitées, des cristaux plus ordonnés sont formés, probablement en raison de leur effet de nucléation. En plus, les enthalpies de fusion dépendent de la contribution du PLA dans les matériaux.

Les thermogrammes de refroidissement (Figure IV.14 (b)) du PLA et des biocomposites et PLA/Sj présentent un pic de cristallisation prononcé dont l'aire dépend de la contribution du PLA dans les composites. Un léger effet de nucléation modifie le comportement de cristallisation à froid des composites à 10 et 20 % de fibres Sj, ce qui augmente la température de cristallisation (T_c) à des valeurs plus élevées par rapport à celle du polymère pur. Ceci suggère qu'en raison de la meilleure dispersion atteinte à ces deux concentrations, les fibres de Sj non traitées agissent en tant que sites de nucléation permettant une plus grande tendance du PLA à se réorganiser en cristallites.

Les deuxièmes thermogrammes de chauffage (Figure IV.14 (c)) montrent un comportement assez différent des premiers cycles de chauffage. Les valeurs de T_g du PLA dans les composites restent inchangées et aucun pic de cristallisation n'est observé pour tous les taux de fibres. Cependant, le processus de fusion révèle deux pics endothermiques dus à la présence de deux populations cristallines différentes, dont la fusion se produit autour de 173 et 181°C dans le cas du PLA pur et à environ 180 et 189°C pour la phase de PLA dans les biocomposites. L'apparition de deux pics de fusion a été rapportée par de nombreux auteurs [22-24] qui ont expliqué que le PLA présente deux phases cristallines, à savoir une structure désordonnée pseudo-orthorhombique et une autre structure orthorhombique ordonnée. En outre, on a observé que l'aire du second pic correspondant aux cristallites ordonnés est plus importante. Ceci implique une contribution plus importante de cette fraction au processus de fusion du PLA pur et de la phase PLA dans les biocomposites [25].



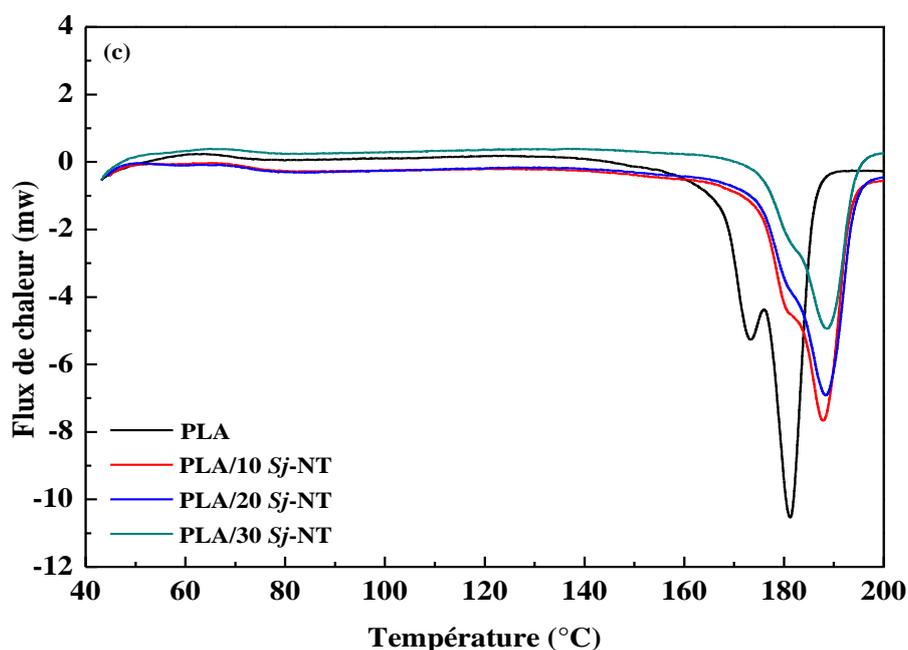


Figure IV.14 Thermogrammes DSC du PLA et des biocomposites PLA/Sj non traités : (a) Premier cycle de chauffage, (b) cycle de refroidissement et (c) deuxième cycle de chauffage.

Les températures de fusion plus élevées des biocomposites par rapport au PLA pur signifient que la taille des sphérulites et l'épaisseur des lamelles cristallines ont augmenté. La diminution notable de la contribution du premier pic de fusion lié aux cristallites désordonnés qui apparaît uniquement sous la forme d'un épaulement, implique qu'en présence de fibres *Sj* non traitées, il se forme plus de structures ordonnées, ce qui apporte une confirmation supplémentaire quant à l'effet nucléant des fibres de *Sj*. L'observation d'un tel comportement suggère que les fibres *Sj*, même non traitées, interagissent avec le PLA grâce aux groupes fonctionnels présents dans les structures à la fois de la fibre et de la matrice.

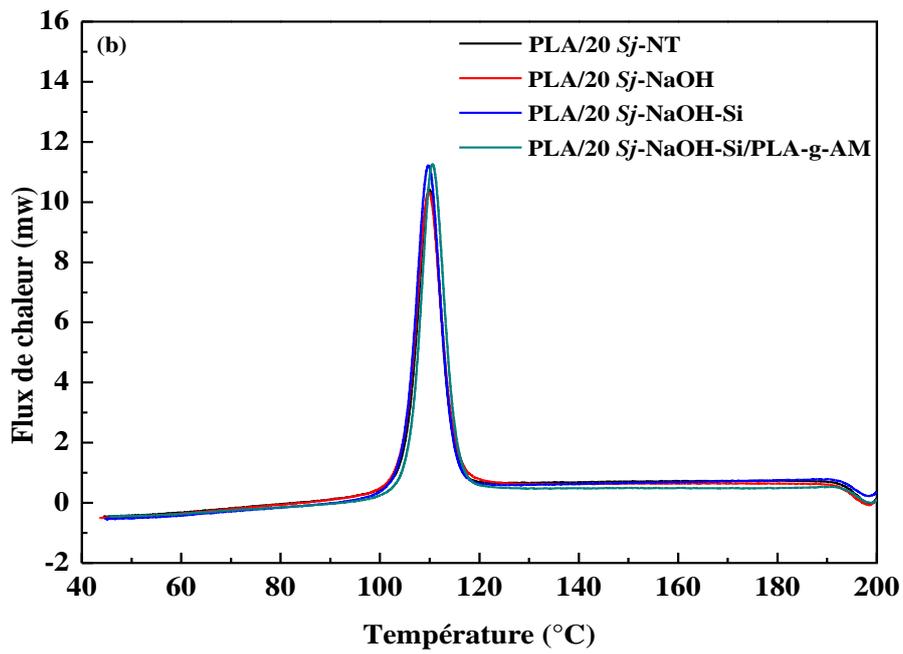
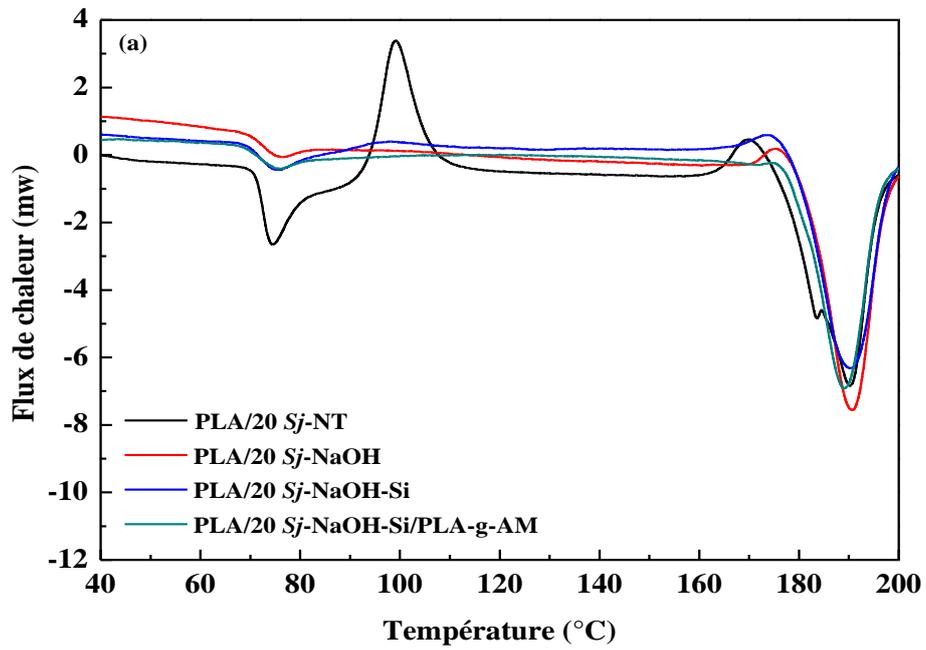
Tableau IV.3 Analyse des thermogrammes DSC pour les biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées.

PLA/Sj	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
PLA	69	109	46	173	181	57
PLA/10Sj-NT	73	110	46	-	188	51
PLA/20Sj-NT	72	110	40	-	188	43
PLA/30Sj-NT	73	110	30	-	189	35

IV.8.2 Effet du traitement des fibres

Le premier et le second thermogrammes de chauffage de la phase PLA dans le composite contenant 20% de fibres *Sj* traitées (Figure IV.15(a)-(c)) ne montrent aucun changement sur la région de transition vitreuse, l'absence du pic de cristallisation à froid du PLA et enfin l'existence d'un seul endotherme coïncidant avec celui du PLA dans le biocomposite à fibres non traitées et dû aux structures ordonnées orthorhombiques. Le petit épaulement correspondant à la structure pseudo-orthorhombique disparaît pour les biocomposites à fibres traitées en raison de la diminution de la rugosité des fibres qui favorise la croissance de cristallites plus parfaits que ceux formés à la surface des défauts et des irrégularités des fibres. Les traitements améliorent la dispersion des fibres, ce qui augmente leur surface de contact avec la matrice et favorise l'effet de nucléation.

Sur les thermogrammes de refroidissement (Figure IV.15(b)), les pics de cristallisation de la phase PLA apparaissent à la même température et présentent une enthalpie de cristallisation équivalente à celle du biocomposite à fibres non traitées. Ceci met en évidence l'effet négligeable de traitement des fibres sur ce comportement pendant les cycles de refroidissement. Les biocomposites PLA/*Sj*-NaOH-Si/PLA-g-AM, présentent des thermogrammes de chauffage et de refroidissement identiques à ceux des biocomposites non compatibilisés (PLA/*Sj*-NaOH-Si). Cependant, on observe un changement dans le processus de fusion, qui présente un comportement à double pic dû à la croissance de cristallites désordonnées et ordonnées en présence du compatibilisant. Aussi, la température de fusion des cristaux orthorhombiques diminue de 2°C par rapport au même biocomposite sans compatibilisant. Ceci indique que dans le biocomposite compatibilisé, plusieurs interactions sont impliquées, ce qui limite la capacité de la phase PLA à cristalliser et permet ainsi la croissance de cristallites désordonnés. En outre, en raison de cette mobilité réduite des chaînes, les cristaux orthorhombiques sont moins parfaits et/ou plus petits que ceux développés par le biocomposite non compatibilisé.



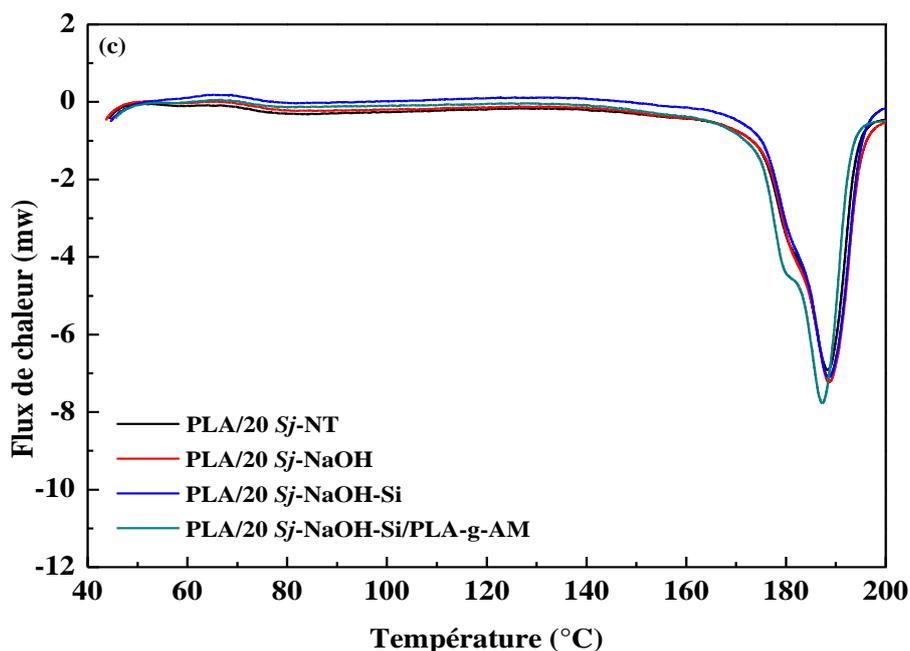


Figure IV.15 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/20Sj à fibres traitées :(a) Premier cycle de chauffage, (b) Cycle de refroidissement et (c) deuxième cycle de chauffage.

Tableau IV.4 Analyse des thermogrammes DSC des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et t traitées.

PLA/Sj	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
PLA/Sj-NT	72	110	40	-	188	43
PLA/Sj-NaOH	73	110	41	-	188	44
PLA/Sj-NaOH-Si	74	110	33	-	188	42
PLA/Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM	72	110	38	-	187	46

IV.9 Effets des traitements sur la morphologie

L'examen des surfaces de rupture des biocomposites PLA/20Sj avec les fibres non traitées et traitées a donné les micrographies présentées par la Figure IV.16. Pour le biocomposite à fibres non traitées, la micrographie (a) montre que l'adhésion au niveau de la région interfaciale est plutôt faible et des vides sont observés entre les fibres et la matrice. La mauvaise imprégnation des fibres non traitées par la matrice rend impossible le transfert de contrainte entre les constituants du biocomposite. À l'inverse, les micrographies (b) et (c) révèlent une meilleure adhésion assurée par une interface plus cohérente entre les deux phases [26]. La fibrillation accrue des fibres traitées permet leur meilleure mouillabilité par la

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

matrice. Ceci garanti une surface de contact plus grande, permettant un transfert de contrainte plus efficace qui a entraîné l'augmentation de la résistance choc, comme il a été déjà observé.

De plus, la combinaison du traitement de surface et du compatibilisant a permis d'améliorer davantage l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Cet effet synergique est le résultat de la fibrillation importante des fibres reliées également à la matrice par l'interaction des groupes hydroxyles de la cellulose avec les groupes anhydrides maléique portés par les chaînes du compatibilisant.

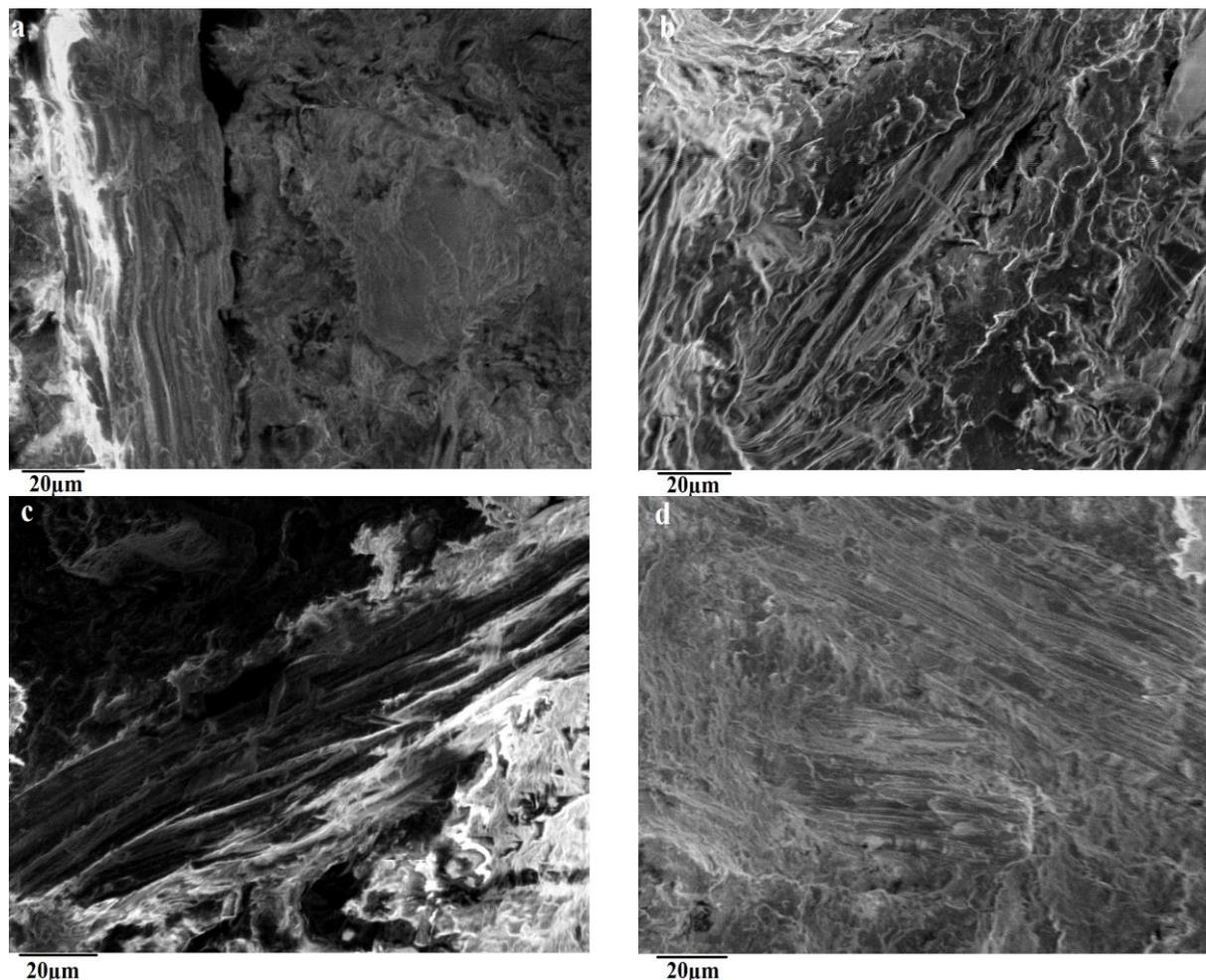


Figure IV.16 Micrographies MEB des biocomposites PLA/20Sj: (a) PLA/20Sj-NT, (b) PLA/20Sj-NaOH, (c) PLA/20Sj-NaOH-Si et (d) PLA/20Sj-NaOH-Si /PLA-g-AM.

IV.10 Caractérisation des biocomposites par AFM

IV.10.1 Effet du taux de fibres

Les Figures IV.17 (a)-(c) illustrent les micrographies des surfaces des biocomposites PLA/Sj à fibres non traitées à 10, 20 et 30% de fibres, respectivement, observées par microscopie à force atomique. On note que le taux de fibres Sj exerce un effet remarquable sur la topographie des biocomposites ; plus la contribution en Sj dans les biocomposites est

importante et plus la rugosité augmente. Pour cela, des valeurs de rugosité assez élevées et de l'ordre de 110, 176 et 192 nm ont été relevées pour les biocomposites PLA/Sj à 10, 20 et 30 % de fibres non traitées, respectivement. Ceci est dû à la mauvaise affinité qui engendre un faible degré d'intégration de la fibre au sein de la matrice, et donc une topographie relativement rugueuse [27].

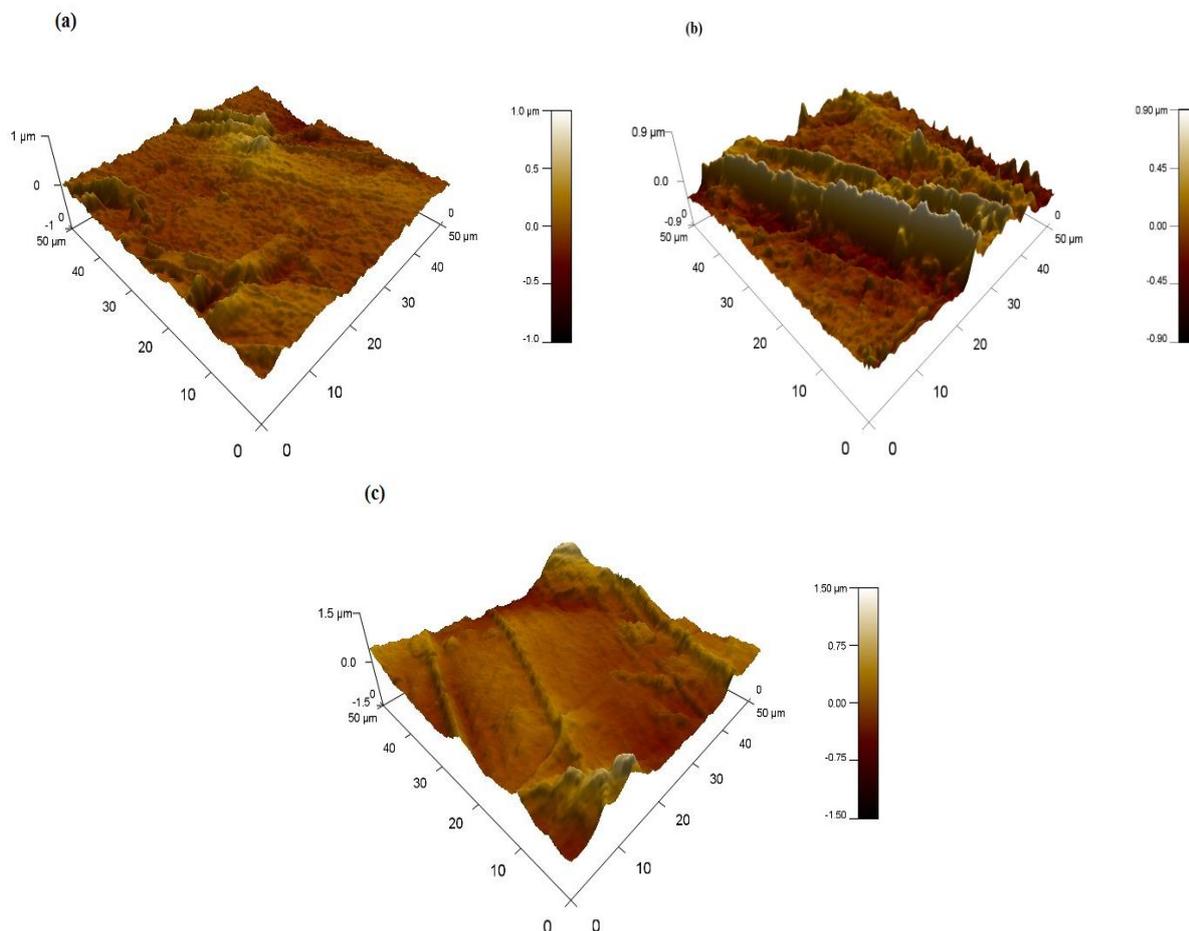


Figure IV.17 Images AFM des biocomposites PLA/Sj-NT : (a) 10%, (b) 20% et (c) 30%.

IV.10.2 Effet du traitement des fibres

Les Figures IV1.8(a)-(d) reportent les micrographies des surfaces des biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées, observées par AFM. L'observation de la surface du biocomposite PLA/20Sj-NT (Figures IV1.8 (a)) montre une topographie hétérogène, avec des tâches claires sur un fond sombre formant la matrice, et des vides entre les différents reliefs et la matrice, ce qui mène à dire qu'il y a une séparation évidente des deux phases du biocomposite (PLA/Sj). Une telle topographie résulte du manque d'affinité fibre/matrice qui entraîne une mauvaise adhésion à l'interface des deux composants et une valeur de rugosité de l'ordre de 176 nm. Par ailleurs, dans le cas des biocomposites à fibres traitées (Figures IV1.8(b) et (c)), les micrographes présentent une surface plus uniforme de couleur marron

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

claire avec disparition des taches blanches, qui signifie une amélioration de la dispersion des fibres au sein de la matrice. Ceci est aussi à l'origine d'une réduction de la rugosité de 176 nm à 165 nm et 131nm, pour les biocomposites PP/20Sj-NaOH et PP/20Sj-NaOH-Si, respectivement. Les changements dans la topographie des biocomposites sont attribués au traitement alcalin qui réduit l'aspect hydrophile des fibres, ce qui résulte en une amélioration de l'affinité à l'interface (PLA/Sj) et une bonne dispersion de la charge qui mène à la formation d'un matériau homogène avec un meilleur aspect de surface. Ces observations sont en accord avec ceux observés par Mylsamy et al. [28].

En plus, on note que le biocomposite PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM (Figure IV.1.8 (d)) présente une rugosité plus élevée de l'ordre de 277 nm, relativement au biocomposite PLA/20Sj-NaOH-Si, dont la rugosité n'est que de 131 nm. Ceci est dû à la présence de la phase PLA-g-AM qui en s'interposant entre la matrice et les fibres pourrait recouvrir ces dernières ce qui augmente la taille de la phase renfort et donc aussi la rugosité. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par El Achaby [29].

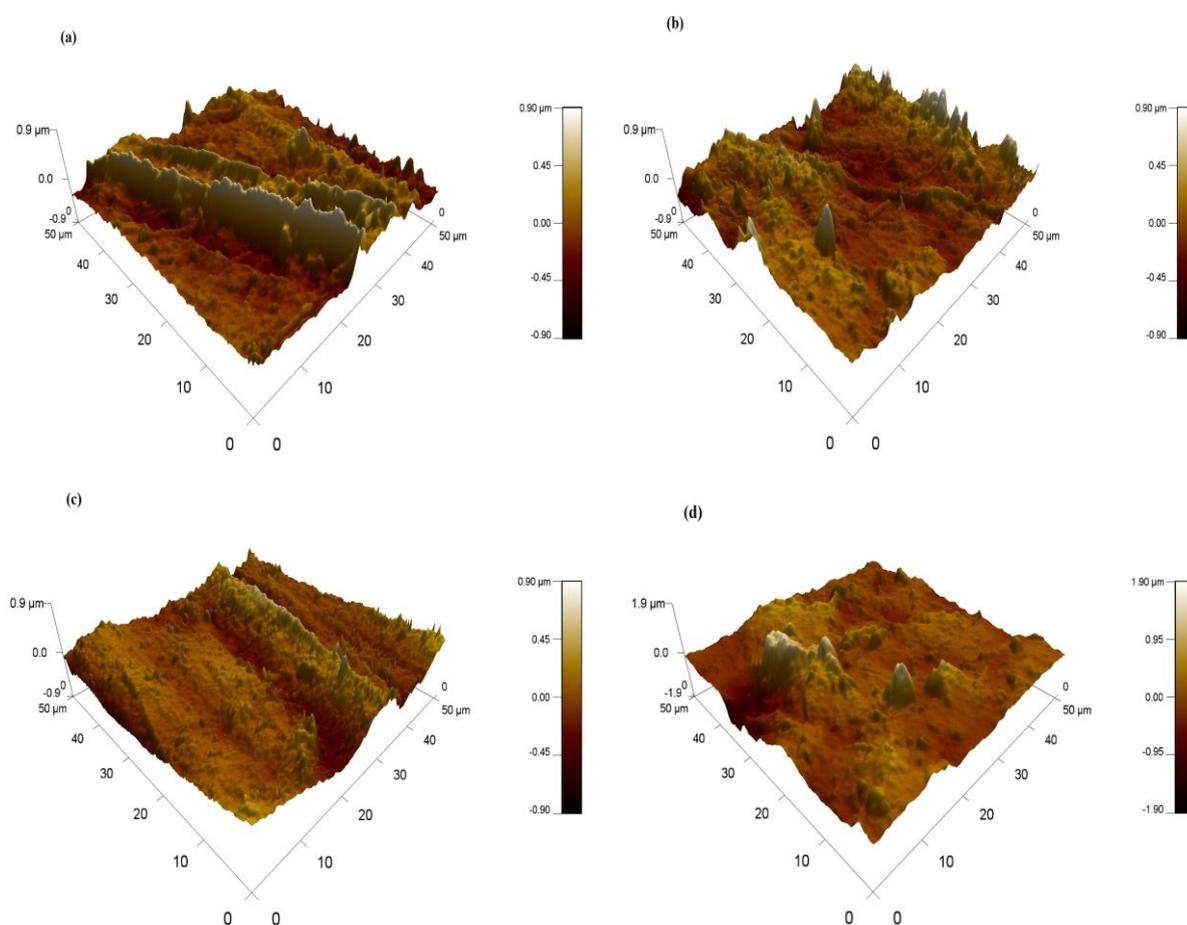


Figure IV.18 Images AFM des biocomposites PLA/20Sj : (a) PLA/20Sj-NT, (b) PLA/20Sj-NaOH, (c) PLA/20Sj-NaOH-Si et (d) PLA/20Sj-NaOH-Si /PLA-g-AM.

IV.11 Evaluation du Taux d'absorption d'eau

IV.11.1 Effet du taux de fibres

La Figure IV.19 reporte les variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et les biocomposites PLA/Sj-NT. Il est observé que le taux d'absorption d'eau dépend étroitement du temps et de la quantité de fibres présente dans le biocomposite. On remarque, qu'au début, la vitesse d'absorption d'eau par les biocomposites est importante, puis elle diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation, c'est-à-dire la formation d'un pallier montrant un taux d'absorption d'eau constant, après 400h d'immersion dans l'eau. On note également, que le taux d'absorption d'eau augmente avec le taux de fibres. Ainsi, le taux maximal d'absorption d'eau pour le PLA pur est de 0,73 %, puis s'accroît pour atteindre des valeurs de 3,22 ; 6,68 et 10,32 % pour les biocomposites PLA/Sj-NT à 10, 20 et 30% de fibres, respectivement.

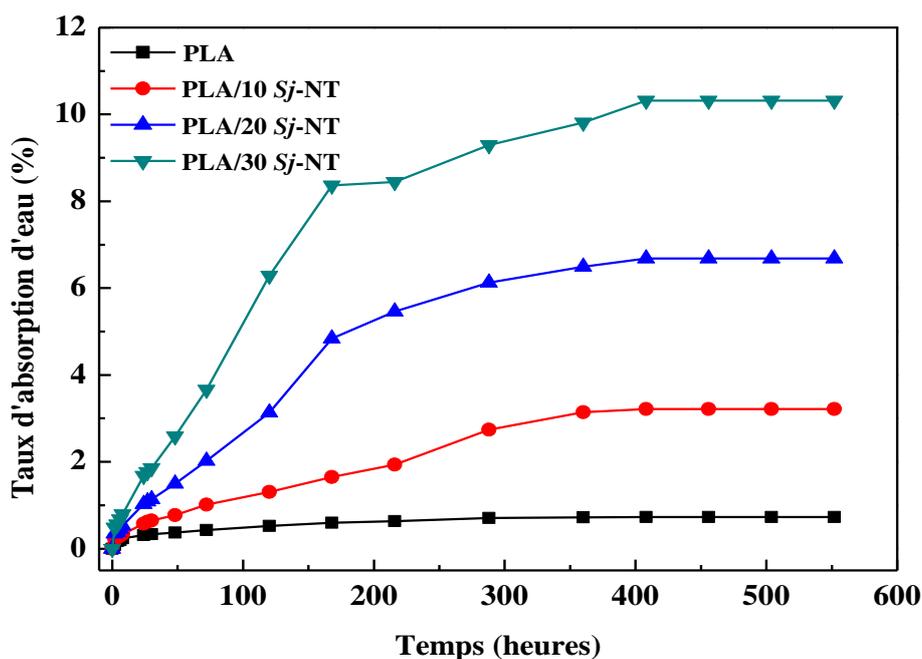


Figure IV.19 Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et les biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.

Le PLA présente une assez grande aptitude à l'absorption d'eau qui lui confère un caractère hydrophile relativement important causé par la tendance de ses groupes polaires terminaux à s'associer aux molécules d'eau via la formation de ponts hydrogène. Lorsque la fibre Sj est incorporée au PLA, sa tendance à l'absorption d'eau augmente. En effet, la fibre Sj est une charge lignocellulosique qui présente un caractère hydrophile prononcé attribué à la

présence des groupes hydroxyles dans sa structure, ce qui lui permet de capter des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène à sa surface. L'augmentation du taux de fibres conduit inévitablement à une plus grande concentration de groupements hydroxyles dans le biocomposite, provoquant à une augmentation du taux d'absorption d'eau. Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux présentés déjà par Orue et al. [30].

IV.11.2 Effet du traitement des fibres

La Figure IV.20 représente les variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et par les biocomposites PLA/20Sj à fibres non traitées et traitées. Nous remarquons que le traitement des fibres a contribué à une décroissance notable du taux d'absorption d'eau.

Dans le cas du traitement alcalin, la décroissance du taux d'absorption d'eau des biocomposites est attribuée à l'élimination des composants amorphes tels que la lignine, l'hémicellulose et les cires. D'autre part, le traitement alcalin favorise également l'activation des groupes hydroxyles de l'unité de cellulose par la rupture des liaisons hydrogène. Ainsi, après le traitement, la topologie de la surface de la fibre est modifiée et devient plus hydrophobe, ce qui conduit à une meilleure adhésion fibre/matrice, comme il a été conclu précédemment.

Pour le traitement par NaOH suivi par le silane, l'élimination des cires, de l'hémicellulose et de la lignine de la surface des fibres augmenté la disponibilité des sites pour l'interaction cellulose-silane, ce qui permet d'établir des liaisons chimiques avec les groupements hydroxyles de la fibre et réduit le nombre de groupes OH libres qui seraient responsables de la formation de ponts hydrogène avec les molécules d'eau. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par Ore et al. [30].

Par ailleurs, on constate aussi que l'incorporation du PLA-g-AM a contribué à la diminution du taux d'absorption d'eau des biocomposites. Ceci est attribué à la réaction des groupements anhydrides du compatibilisant avec les groupements hydroxyles présents à la périphérie des fibres Sj, via un processus d'estérification. Cette réaction tend à réduire la polarité et l'hygroscopicité des fibres ce qui diminue le taux d'absorption d'eau des biocomposites.

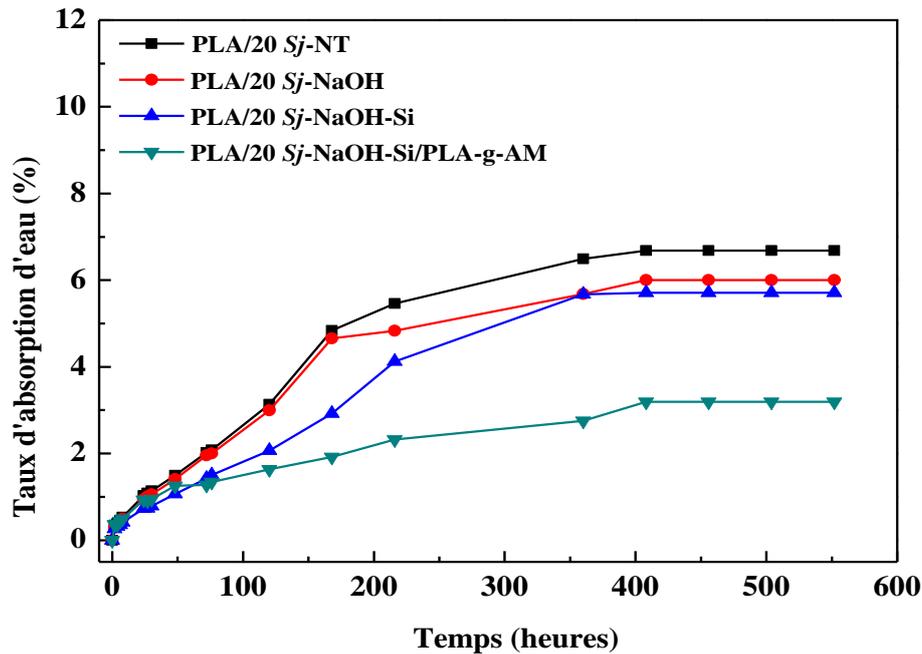


Figure IV.20 Variations du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA/20Sj en fonction du type de traitement.

IV.12 Evaluation du taux d'absorption d'humidité

IV.12.1 Effet du taux de fibres

La mesure de l'aptitude à l'absorption d'humidité par le PLA et les biocomposites PLA/Sj-NT, en fonction du taux d'humidité sont indiquées sur la Figure IV.21. On remarque que le comportement des biocomposites en milieu humide est identique à celui dans l'eau. La composition des biocomposites est également déterminante car plus le taux de fibres Sj augmente et plus le caractère hydrophile des biocomposites PLA/Sj est plus prononcé. Aussi, on note que l'absorption d'humidité augmente avec l'augmentation du taux d'humidité.

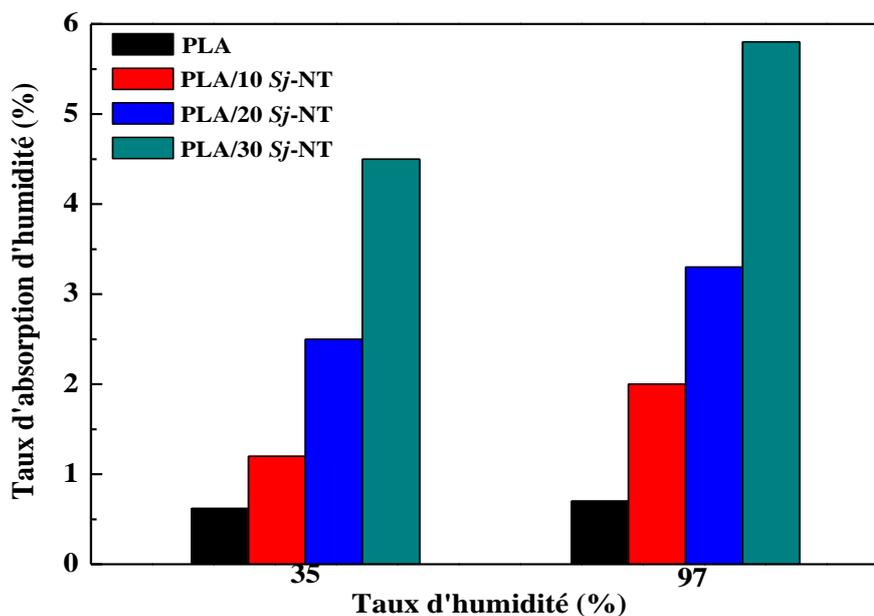


Figure IV.21 Variations du taux d'absorption d'humidité du PLA et des biocomposites PLA/Sj-NT en fonction des taux de fibres et d'humidité.

IV.12.2 Effet du traitement des fibres

Les mesures de l'aptitude à l'absorption d'humidité par le PLA et les biocomposites PLA/Sj à fibres traitées pour un taux en fibres de 30 %, en fonction du taux d'humidité sont présentées sur la Figure IV.22. On remarque que le traitement a contribué à une diminution du taux d'absorption d'humidité. Ce comportement est dû au traitement qui a conduit à une augmentation des interactions fibre/matrice, ce qui a réduit le nombre de groupes OH libres de la cellulose responsables de la formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Ces résultats supportent bien ceux déjà reportés par Ramirez et al. [31].

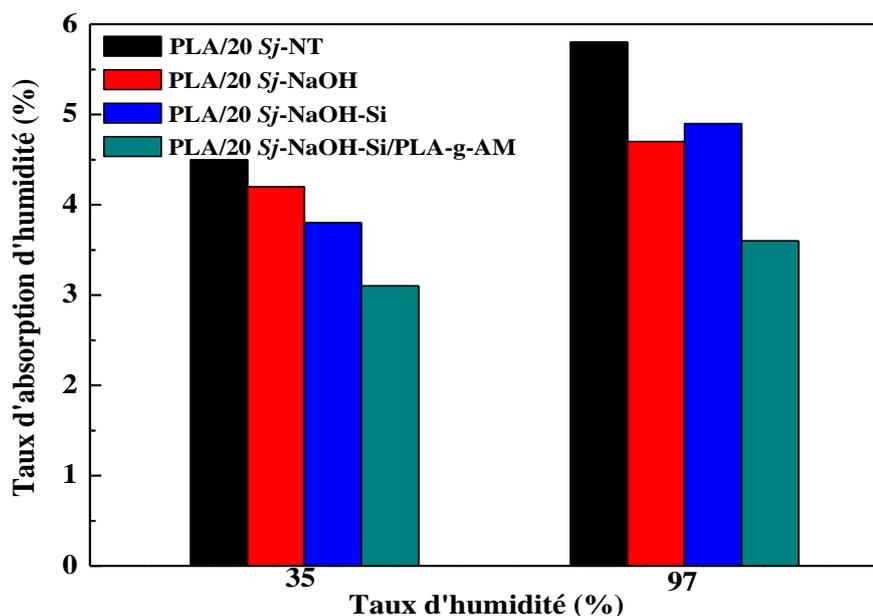


Figure IV.22 Variations du taux d'absorption d'humidité des biocomposites PLA/30Sj en fonction du type de traitement et du taux d'humidité.

IV.13 Evaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol

IV.13.1 Effet du taux de fibres

La Figure VI.23 reporte les variations de la masse résiduelle des biocomposites PLA/Sj sur une période d'enfouissement de 3 mois, en fonction du taux de fibres non traitées. On note que plus le taux de fibres *Sj* augmente et plus la perte de masse s'accroît. La biodégradation est visualisée par l'observation d'une perforation des films en raison de l'assimilation des domaines de fibres *Sj* et de PLA par les microorganismes. La biodégradation des biocomposites 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 types de micro-organismes susceptibles de dégrader les polyesters aliphatiques dont le PLA [32].

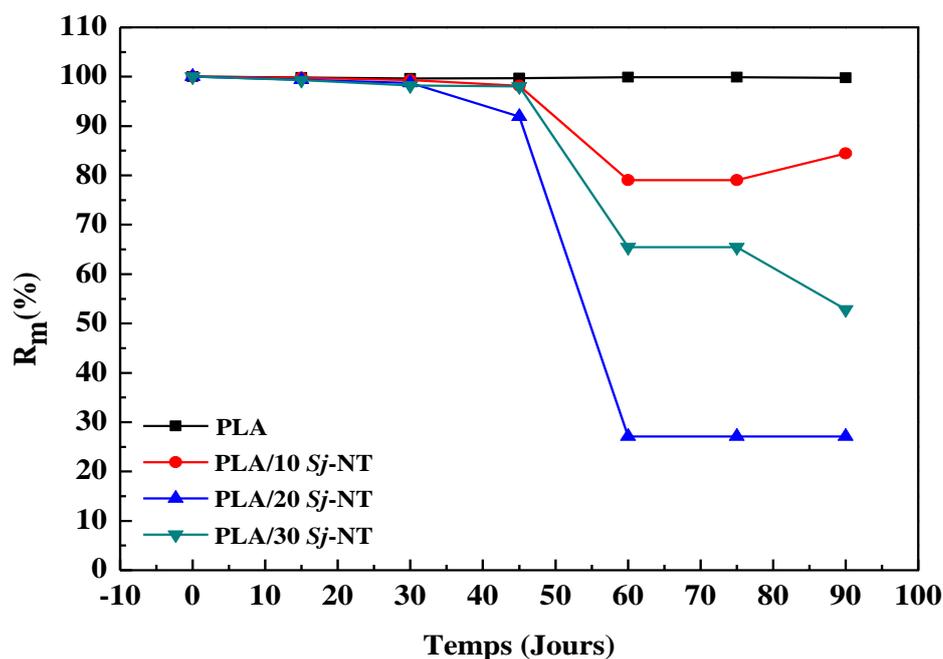


Figure IV.23 Variations de la masse résiduelle du PLA et des biocomposites PLA/Sj en fonction du taux de fibres non traitées.

IV.13.2 Effet du traitement des fibres

La Figure VI.24 montre les variations de la masse résiduelle des biocomposites PLA/20Sj, sur une période d'enfouissement de 3 mois. On note que le taux de biodégradation des biocomposites PLA/Sj à fibres traitées est plus faible par rapport à celui du biocomposite PLA/20Sj-NT. Cette réduction de la biodégradation est attribuée à l'amélioration de l'adhésion interfaciale fibre/matrice (comme le confirme le résultat obtenu par l'AFM). En effet, l'amélioration de l'adhésion permet d'éviter la pénétration facile des microorganismes dans les biocomposites à fibres traitées ce qui réduit le taux de bioassimilation des fibres.

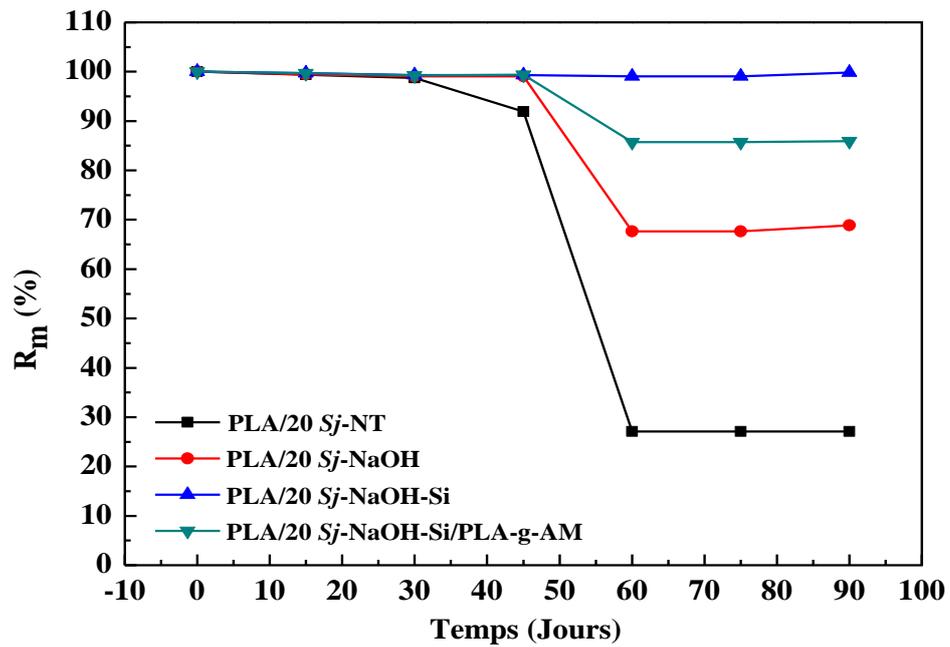


Figure IV.24 Variations de la masse résiduelle des biocomposites PLA/20Sj en fonction temps et du type de traitement.

Références bibliographiques

- [1] Ruan J.M, Zhou Z.C, Li Y.J. Preparation of monomer of degradable biomaterial poly (Llactide). *J Cent South Univ T.* 2005; 12:246-250.
- [2] Yu T, Jiang N, Li Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. *Comp Part A: Appl Sci Manuf.* 2014; 64:139-146.
- [3] Hwang S.W. Grafting of maleic anhydride on poly (L-lactic acid) Effects on physical and mechanical properties. *Polym Test.* 2012; 31:333-334.
- [4] John J. Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone. *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* 1997; 48:1139 -1148.
- [5] Abbas Ali N, Mohammed Noori F.T. Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films. *Chem Mater Res.* 2014; 6 (1):44-51.
- [6] Dong F, Yan M, Jin C, et al. Characterization of Type-II Acetylated Cellulose Nanocrystals with Various Degree of Substitution and Its Compatibility in PLA Films. *Polym J.* 2017; 9 (9):346.
- [7] Nizamiddin S, Jadhav A, Qureshi S.S, et al. synthesis and characterization of polylactide/rice husk hydrochar composite. *Sci Rep.* 2019; 9:5445.
- [8] Zhang L, Sun C, Wan L, et al. Effect of MAH-g-PLA on the Properties of Wood Fiber/Poly(lactic acid) Composites. *Polym J.* 2017; 9:591.
- [9] Chun K.S, Husseisyah S, Yeng C.M. Green composites from kapok husk and recycled polypropylene: Processing torque, tensile, thermal, and morphological properties. *J Thermoplast Compos Mater.* 2015; 29:1517-1535.
- [10] Wolfgang G, Razaina T, Rajesh K, et al. Fiber-reinforced cellulosic thermoplastic composites. *J Appl Polym Sci.* 1999; 3:1329-1340.
- [11] Matuana L.M, Diaz C.A. Strategy To Produce Microcellular Foamed Poly (lactic acid)/Wood Flour Composites in a Continuous Extrusion Process. *Ind Eng Chem Res.* 2013 ; 52 :12032-12040.
- [12] Nekkaa S. Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale le Genêt d'Espagne. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1. Algérie. 2007. 148p.
- [13] Tabi T, Tamas P, Kavacs J.G. Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly (lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources. *Express Polym Lett.* 2013 ; 7(2):107-119.

- [14] Birnin-Yauri A.U, Ibrahim N.A, Zainuddin N, et al. Influence of kenaf corefiber incorporation on the mechanical performance and dimensional stability of oil palmfiber reinforced poly (lactic acid) hybrid biocomposites. *BioResources*. 2016; 11(2):3332-3355.
- [15] Tawakkal I.S.M, Talib R.A, Abdan K, et al. Mechanical and physical properties of kenaf-derived cellulose (KDC)-filled polylactic acid (PLA) composites. *BioResources* 2012;7(2):1643-1655.
- [16] Ikhlef S, Nekkaa S, Guessoum M, et al. Effect of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/*spartium junceum* flour composite. *ISRN Polymer Science*. 2012; 2012:1-7.
- [17] Nekkaa S, Guessoum M, Grillet A.C et al. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short *Spartium Junceum* fibers before and after treatments, *Int J Polym Mater*. 2012; 61:1021–1034.
- [18] Sivalingam G, Madras G. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly (caprolactone) poly (d,l-lactide), poly (glycolide). *Polym Degrad Stab*. 2004; 84:393-398.
- [19] Lee S.H, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio based coupling agent. *Comp Part A: Appl Sci Manuf*. 2006; 37:80-91.
- [20] Chung T.J, Park J.W, Lee H.J. The Improvement of Mechanical Properties, Thermal Stability, and Water Absorption Resistance of an EcoFriendly PLA/Kenaf Biocomposite Using Acetylation. *Appl Sci*. 2018; 8:376.
- [21] Daud Y.M, Yee T.G, Adnan S.A. Tensile and thermal degradation properties of poly (lactic acid)/Typha Latifolia biocomposites. *Green Design and Manufacture: Advanced and Emerging Applications*. 2018; 2030:020048.
- [22] Zhang J.M, Tashiro K, Tsuji H, et al. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(l -lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*. 2008; 41:1352–1357.
- [23] Mustapa I.R, Shanks R.A, Kong I. Melting behavior and dynamic properties of poly(lactic acid)-hemp-nanosilica composites. *Asian Trans Basic Appl Sci*. 2013; 3:29–37.
- [24] Chelghoum N, Guessoum M, Fois M, et al. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. *J polym Environ*. 2018; 26:342-354.

Caractérisations des biocomposites PLA/Sj

- [25] Medjdoub N, Guessoum M, Fois M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composite. *J Adhe Sci Technol*. 2016; vol 31: 1-19.
- [26] Oksman K, Clemons C. Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene–wood Flour. *J Appl Polym Sci*. 1998; 67:1503–1513.
- [27] Mohammad Haafiz M.K, Hassan A, Zakaria Z, et al. Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palmbiomass microcrystalline cellulose. *Carbohydr Polym*. 2013; 98:139-146.
- [28] Bodîrlău R, Spiridon I, Teacă C.A. Influence of components ratio upon mechanical properties of wood/thermoplastic polymer composites. *Cell Chem and Technol*. 2009; 43:205-209.
- [29] Albano C, Ichazo M, González J, et al. Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber. *Mater Res Innov*. 2001; 4: 284-293.
- [30] Orue A, Eceiza A, Rodrigues C.P, et al. Water Uptake Behavior and Young Modulus Prediction of Composites Based on Treated Sisal Fibers and Poly (Lactic Acid). *Materials*. 2016; 9:400.
- [31] Ramirez M.G.L, Satyanarayana K.G, Iwakiri S. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. *Carbohydr Polym*. 2011; 86:1712-1722.
- [32] Ikada I. Electron Microscope Observation of Biodegradation of Polymers. *J environ polym degrad*. 1999 ; 7 :197–201.

Chapitre V

Chapitre V

Effets de l'argile sur les propriétés des biocomposites PLA/Sj

V.1 Analyse structurale par IRTF de la montmorillonite organophile

Le spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34 TCN, donné par la Figure V.1, montre une bande d'absorption centrée à 3628 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles libres. La bande d'absorption située entre 3500 et 3100 cm^{-1} est assignée aux vibrations de valence des hydroxyles liés appartenant à l'eau adsorbée sur la montmorillonite. Aussi, l'eau adsorbée à la surface de l'argile hydrophile est mise en évidence par la bande d'absorption à 1633 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison O-H du groupe H-O-H. Le spectre montre aussi les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C-H dans les groupements CH_2 du sel d'ammonium méthyl dihydroxyéthyl tallow hydrogéné vers 2930 et 2858 cm^{-1} et les vibrations de déformation asymétrique dans le plan des C-H du groupement CH_3 à 1478 cm^{-1} . Une forte bande assignée aux vibrations de la liaison Si-O-Si entrant dans la composition de la silice est détectée vers 1045 cm^{-1} . Les bandes situées à $919, 793\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH alors que celle observée à 529 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al [1,2].

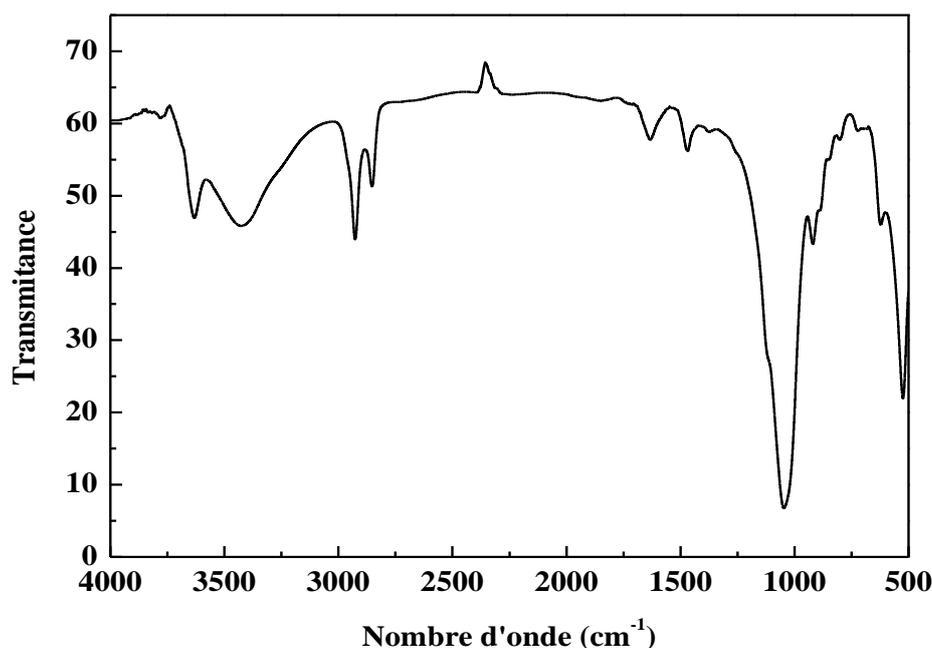


Figure V.1 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34 TCN.

V.2 Analyse morphologique par DRX

La superposition des diffractogrammes RX des biocomposites PLA/20Sj/PLA-g-AM avec ceux des PLA/20Sj/PLA-g-AM/MMTO contenant 1, 3 et 5% de montmorillonite montre que le taux de nanocharge incorporé ne semble pas affecter le processus de cristallisation du PLA.

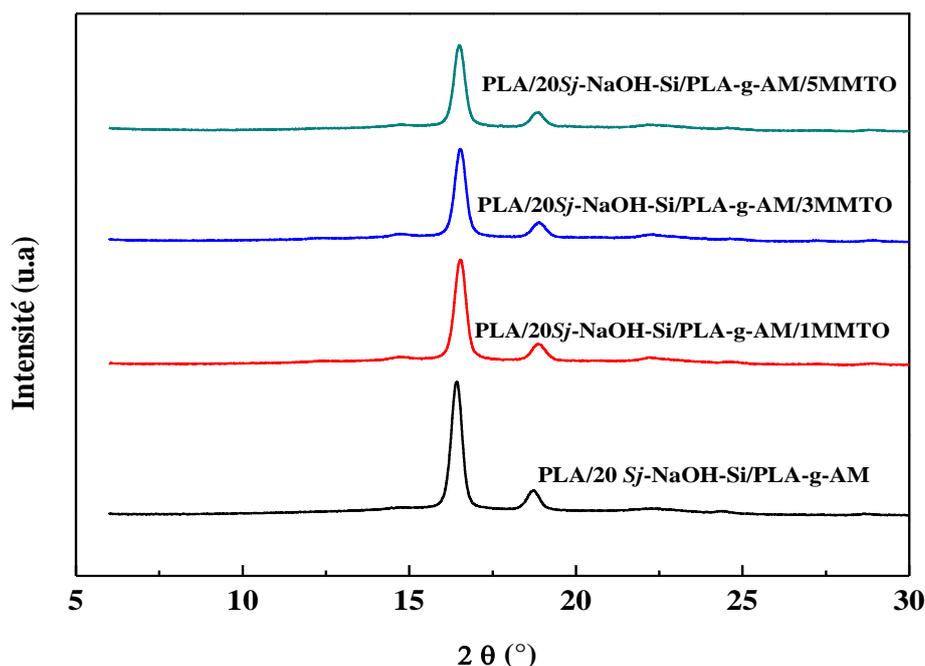


Figure V.2 Diffractogrammes RX des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO à différents taux de MMTO.

IV.3 Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage

La Figure V.3 illustre les rhéogrammes des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, à différents taux de MMTO. L'incorporation de MMTO au biocomposite engendre une diminution évidente mais assez faible du couple de malaxage, et ce quel que soit le taux de MMTO dans le biocomposite. Ceci peut être expliqué par le fait que les particules de nanocharge comportent de longues chaînes alkyles qui agissent en tant que plastifiant, facilitant le glissement des chaînes de PLA les unes par rapport aux autres, ce qui est à l'origine de la réduction du couple de malaxage.

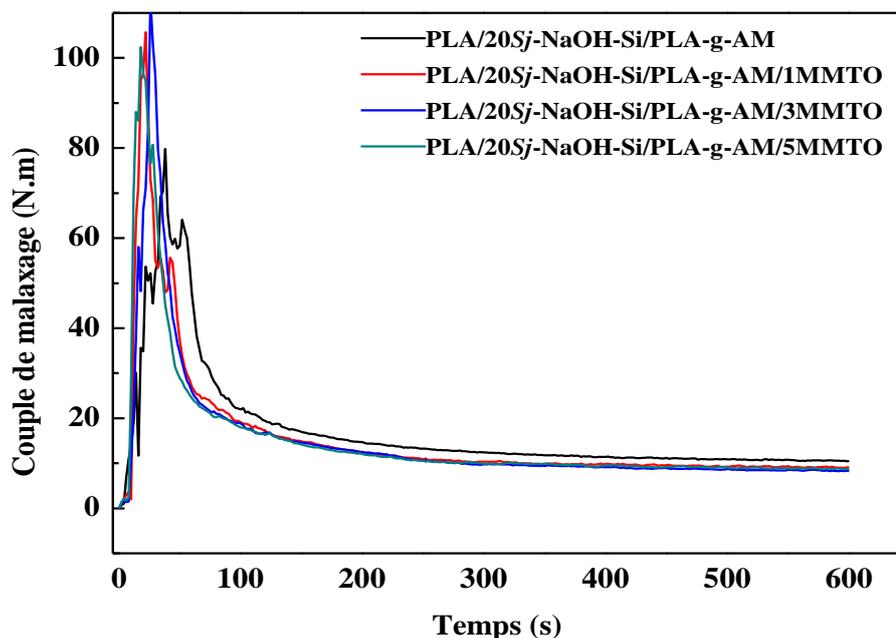


Figure V.3 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.

V.4 Mesure de l'indice de fluidité

Les variations de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, en fonction du taux de MMTO sont représentées sur la Figure V.4. On observe une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de MMTO. Ce résultat est dû essentiellement à un effet retardateur d'écoulement exercé par feuillets de MMTO qui, en présence aussi des fibres, causent un encombrement qui s'oppose à l'écoulement des chaînes de PLA. Cet encombrement vis-à-vis de la libre évolution des chaînes de PLA dans la filière pourrait être également favorisé par l'occurrence d'interactions entre les feuillets d'argile et les particules de Sj grâce aux groupements hydroxyles portés simultanément par ces deux composants.

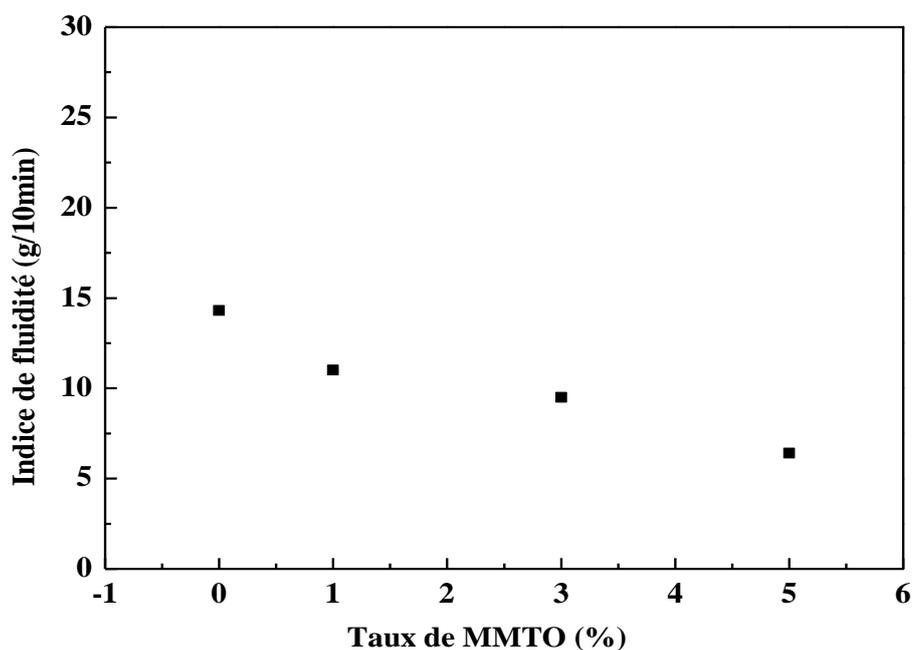


Figure V.4 Variations de l'indice de fluidité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.

V.5 Mesure de la densité

La Figure V.5 montre l'influence de l'incorporation de MMTO sur la densité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO. D'après la figure, on constate qu'il y a une légère augmentation de la densité avec l'incorporation de MMTO. Ceci s'explique par le fait que MMTO présente une densité plus élevée que celle du polymère, donc son incorporation dans le biocomposite va augmenter légèrement sa densité.

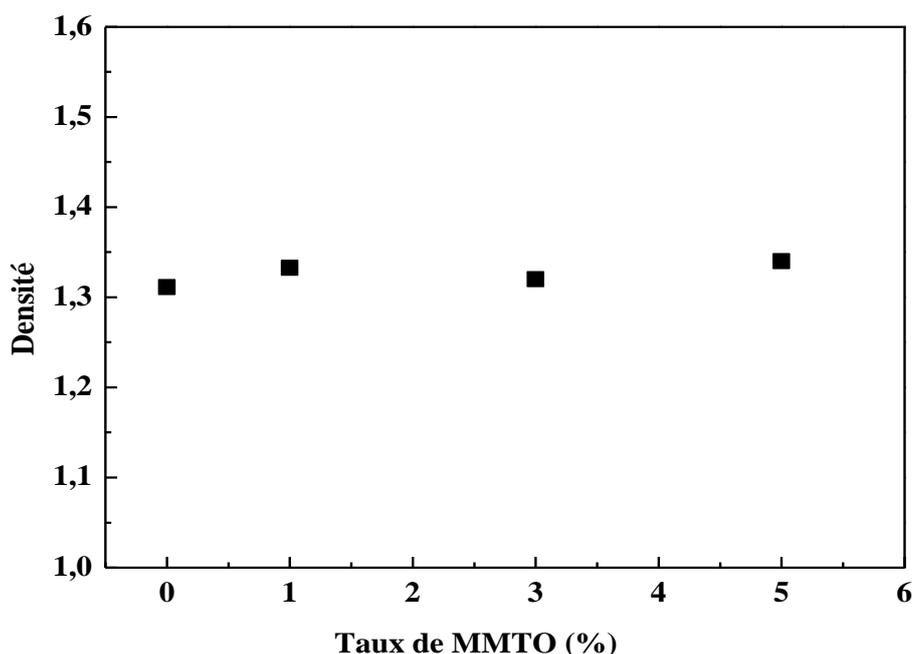


Figure V.5 Variations de la densité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.

V.6 Comportement au choc

L'évolution de la résistance au choc des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, en fonction du taux de MMTO est reportée sur la Figure V.6. La courbe montre que l'incorporation de l'argile fragilise le biocomposite par suite au fait que les particules d'argile constituent des sites de concentration des contraintes qui sont des zones faibles pouvant induire la rupture fragile des biocomposites. Pour des taux d'argile supérieurs, les interactions particule/particule sont favorisées au détriment des interactions particule/polymère, ce qui génère des agrégats, considérés comme des sites initiateurs de la rupture fragile des biocomposites.

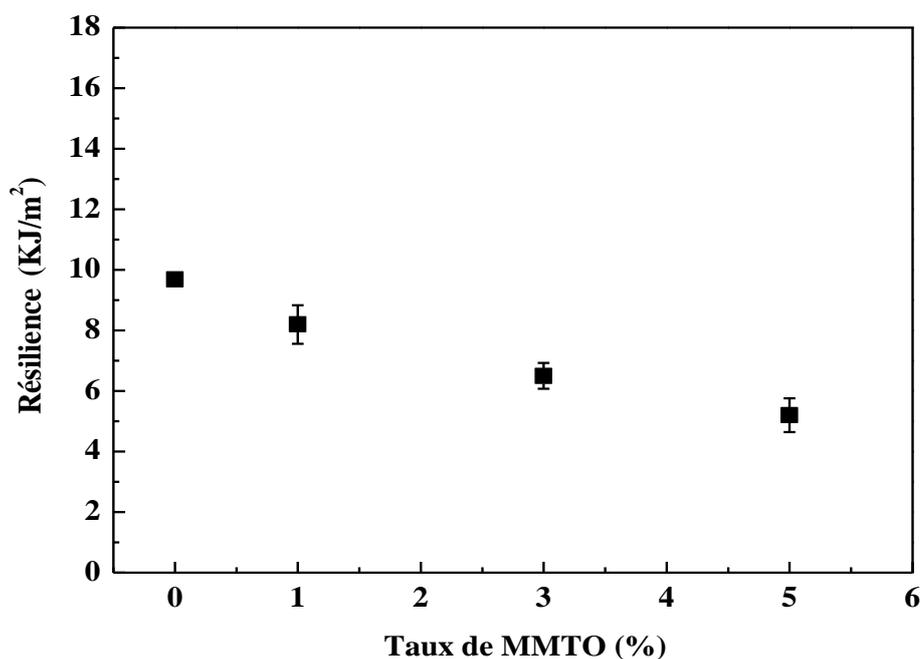


Figure V.6 Variations de la résilience des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux MMTO.

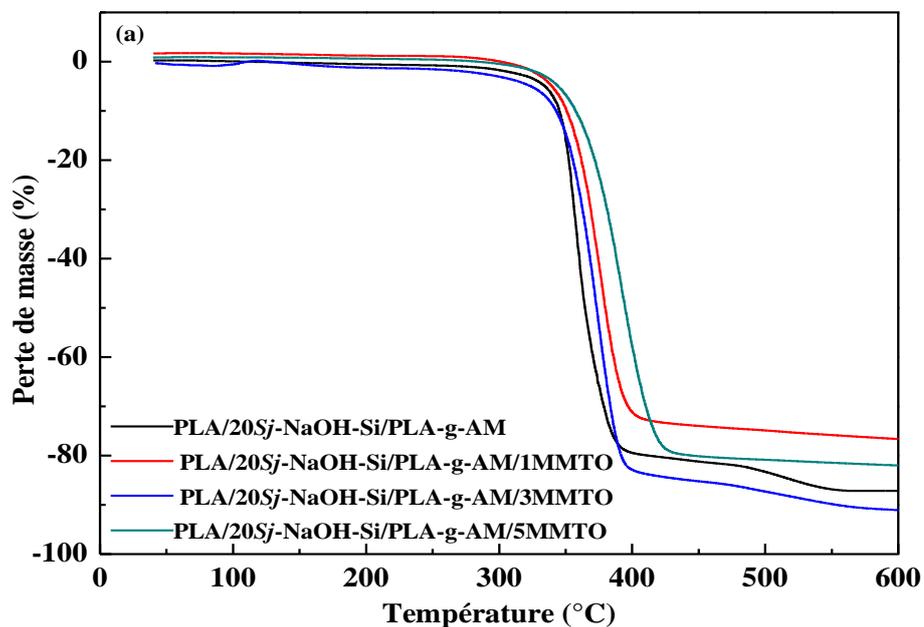
V.7 Stabilité thermique

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, sont donnés par les Figures V.7(a)-7(b) représentant les courbes TG et DTG, respectivement. A partir de ces courbes, nous avons également évalué les paramètres de dégradation donnés sur le tableau V.1. L'introduction de l'argile a provoqué un glissement des températures de décomposition des biocomposites vers de plus hautes valeurs en comparaison au biocomposite sans argile. Ceci indique que l'addition de l'argile augmente la stabilité thermique du biocomposite. Cette amélioration de la tenue thermique des biocomposites est attribuée à l'effet barrière ou 'char' joué par les feuillets d'argile qui retardent la combustion du biocomposites. Les feuillets d'argile peuvent empêcher le dégagement et le départ des gaz de volatilisation issus de la décomposition du polymère, ainsi que la transmission de la chaleur du milieu extérieur vers l'intérieur du matériau limitant ainsi la décomposition rapide du matériau.

Effets de l'argile sur les propriétés des biocomposites PLA/Sj

Tableau V.1 Valeurs des paramètres de décomposition des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO

MMTO (%)	0	1	3	5
Première stade de décomposition I				
T _{d0} (°C)	257	260	261	264
T _{df} (°C)	410	450	465	476
T _{dmax} (°C)	357	375	373	392
V _d (%/min)	2,36	1,6	2	1,4
Perte de masse (%)	80	77	91	82
Deuxième stade de décomposition II				
T _{d0} (°C)	474	-	-	-
T _{df} (°C)	567	-	-	-
T _{dmax} (°C)	524	-	-	-
V _d (%/min)	0,08	-	-	-
Perte de masse (%)	87	-	-	-



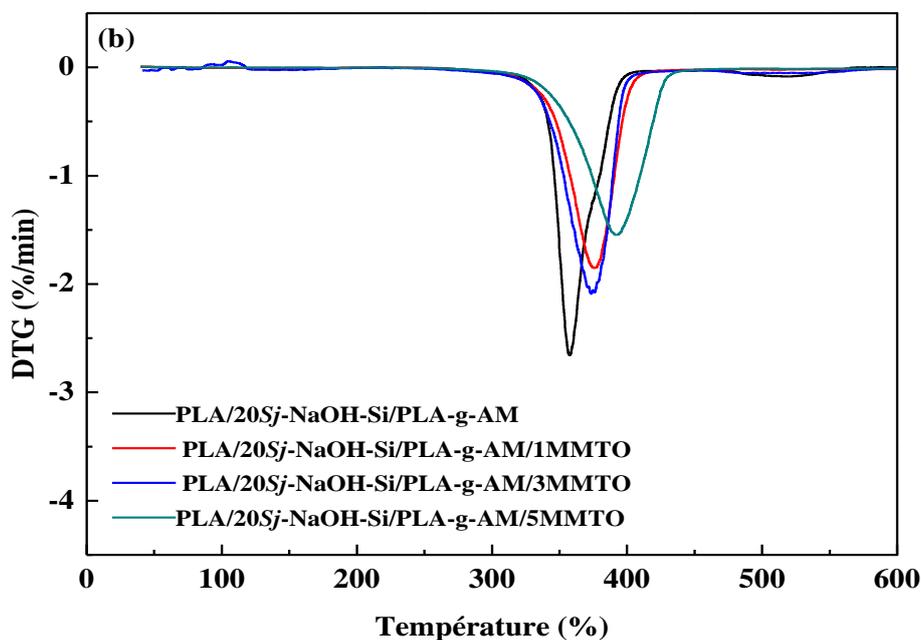
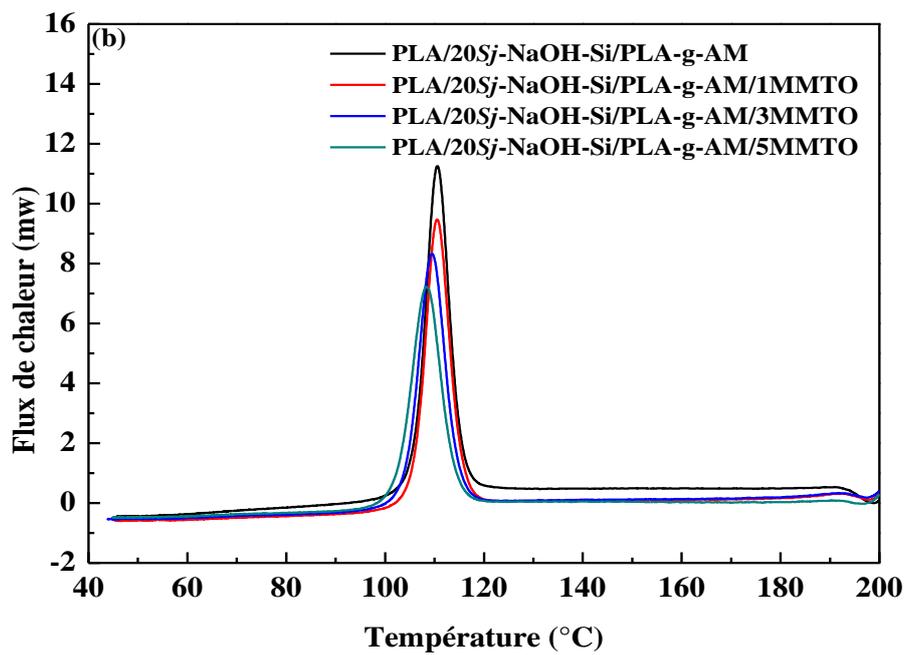
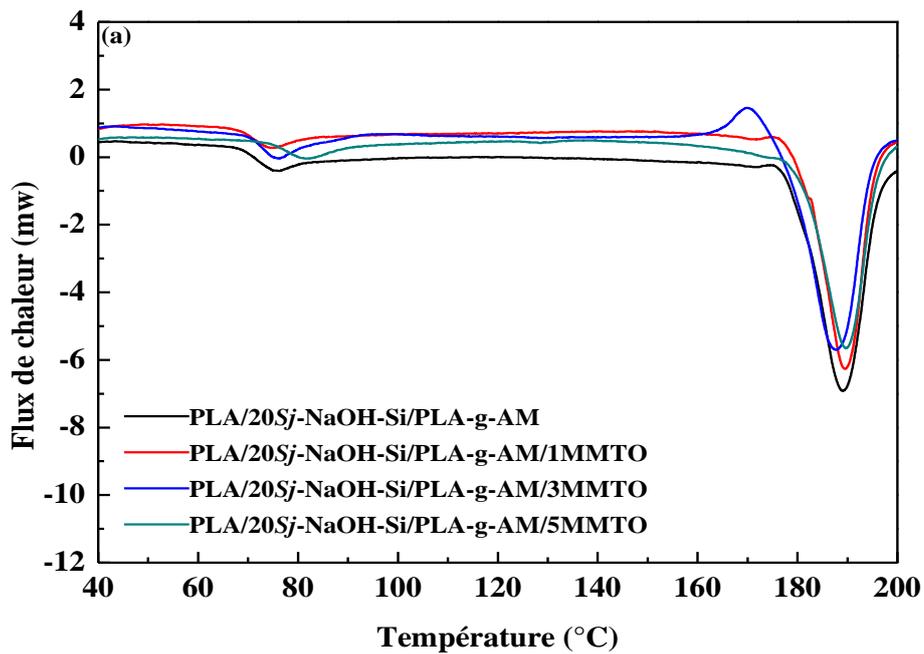


Figure V.7 Thermogrammes (a) TG et (b) DTG des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO.

V.8 Propriétés thermiques

Les Figures V.8(a)-8(c) représentent les thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage, du cycle de refroidissement et du second cycle de chauffage des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO. Les propriétés thermiques de ces biocomposites (Tableau V.2), montrent principalement une T_g autour de 70°C , qui semble indépendante du taux de MMTO. Il est observé aussi que T_f a augmenté de 187°C pour le biocomposite PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM à 190°C pour le composite PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO à un taux d'argile de 5%. Ceci laisse penser que MMTO se comporte comme un agent de nucléation favorisant la formation de cristaux plus ordonnés dont la fusion se produit à une température plus élevée. Une légère diminution de la température de cristallisation pour le biocomposite à 5% de MMT est observée, indiquant une meilleure aptitude à la cristallisation. Ceci est également accompagné par une variation dans les contributions des populations cristallines ordonnées et désordonnées dans le processus de fusion du PLA. Dans ce contexte plusieurs auteurs [3, 4] ont suggéré que les agrégats de particules d'argile peuvent agir comme agent de nucléation et augmentent la cristallinité [5]. Or, lorsque l'argile est totalement exfoliée au sein du polymère sous forme de plaquettes individuelles, elle inhibe notablement la cristallisation [6].



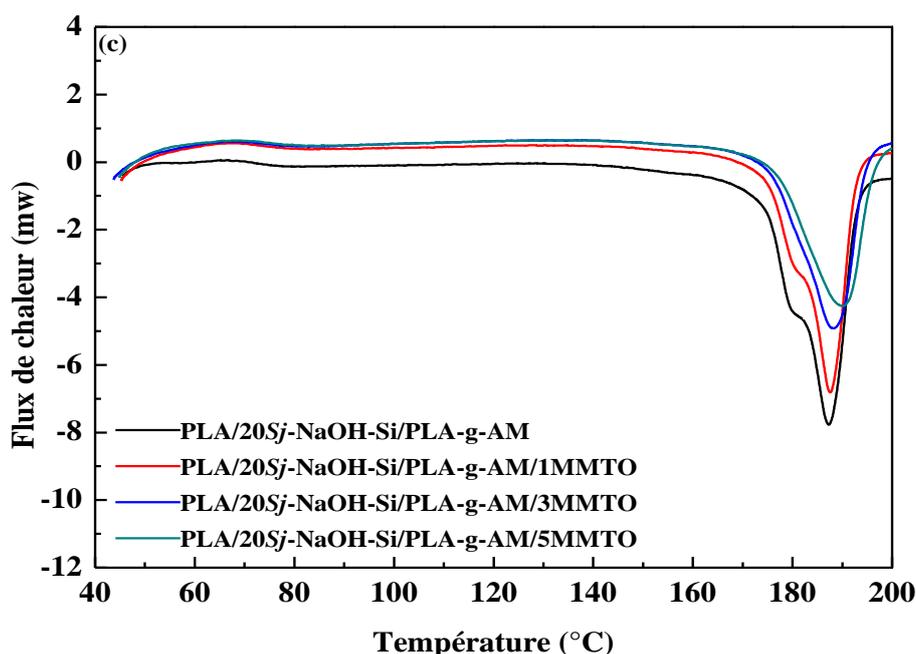


Figure V.8 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO: (a) Premier cycle de chauffage, (b) Cycle de refroidissement et (c) Deuxième cycle de chauffage.

Tableau V.2 Analyse des thermogrammes DSC pour les biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO à différents taux de MMTO.

MMTO (%)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
0	72	110	37,7	-	187	46,5
1	71	110	32,6	-	188	39,7
3	73	109	33,8	-	188	44,6
5	78	108	30,8	-	190	43,0

V.9 Caractérisation des biocomposites par AFM

La Figure V.9 visualise les micrographies des surfaces du biocomposite PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, à différents taux de MMTO, observées par AFM. Les observations ont montré que l'ajout de MMTO au sein du biocomposite a entraîné une diminution notable de la rugosité. En effet, les valeurs de la rugosité passent de 277 nm pour le biocomposite PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM à 186, 54 et 127 nm pour les biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO contenant 1, 3 et 5% de MMTO, respectivement. Ceci pourrait être dû à la contribution de MMTO dans l'affinement de la morphologie en

Effets de l'argile sur les propriétés des biocomposites PLA/Sj

assurant une dispersion optimale de la farine dans la matrice. Ceci rend possible la rupture des agrégats de charge et diminue en conséquence la rugosité.

Dans ce contexte, il a été reporté que les charges nanométriques, en particulier les argiles peuvent permettre l'affinement de la morphologie et favoriser la compatibilisation dans le cas des composites et des mélanges de polymères [7]. Ceci est possible du fait que lors du malaxage, l'établissement d'interactions entre les feuillets d'argile et les particules de la farine ne permet pas à ces dernières d'interagir ensemble et former des agrégats, ce qui résulte en leur meilleure dispersion au sein de la matrice.

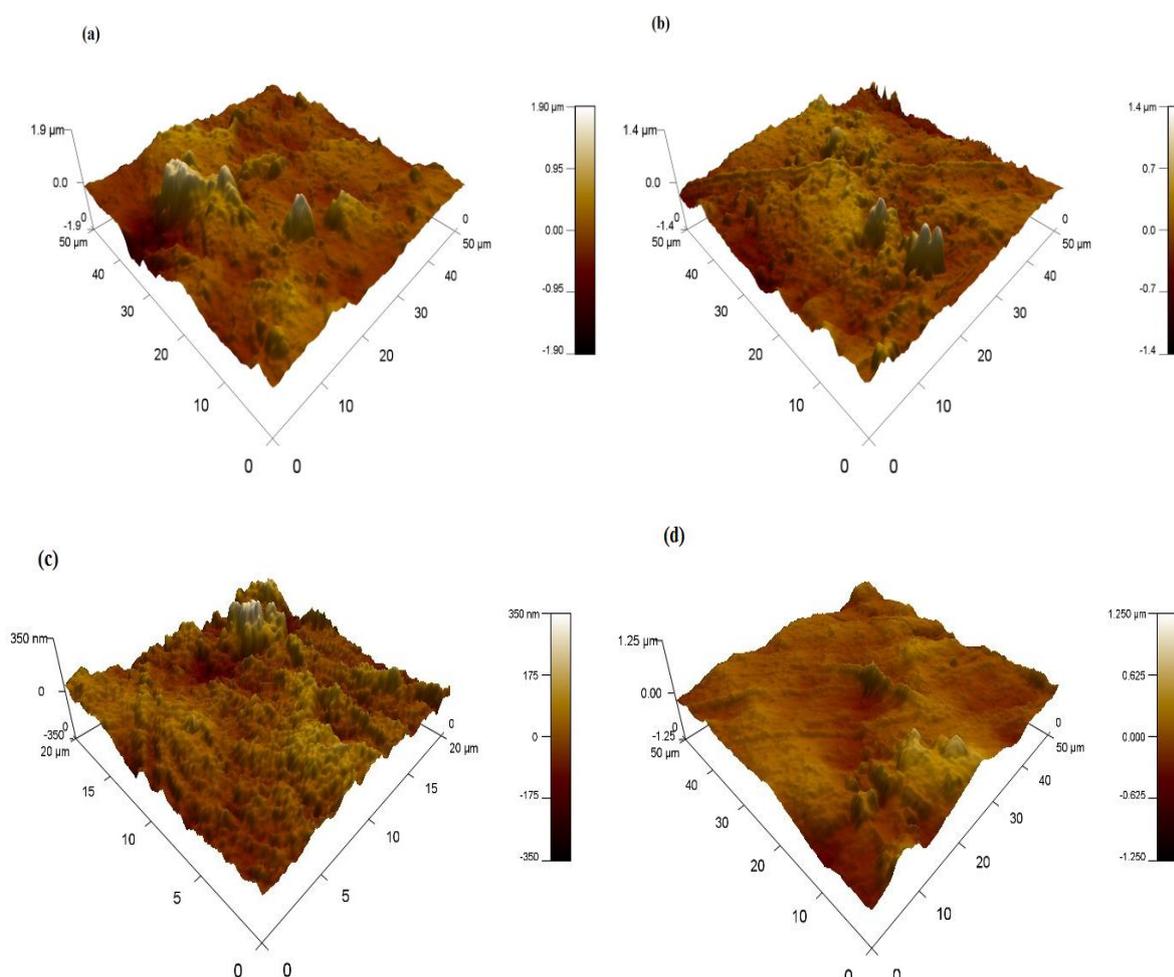


Figure V.9 Images AFM des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO : (a) 0% MMTO, (b) 1% MMTO, (c) 3% MMTO et (d) 5% MMTO.

V.10 Evaluation du taux d'absorption d'eau

La Figure V.10 illustre les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO. D'une manière générale l'incorporation de MMTO qui est hydrophile provoque une augmentation du taux

Effets de l'argile sur les propriétés des biocomposites PLA/Sj

d'absorption d'eau des biocomposites tout dépend du taux de MMTO. En effet, les particules de l'argile présentent un caractère hydrophile prononcé dû à la présence de cations hydratables dans ses galeries inter-couches. Aussi, elle comporte dans sa structure des groupes hydroxyles qui ont une grande tendance à former des ponts hydrogène avec les molécules d'eau [8].

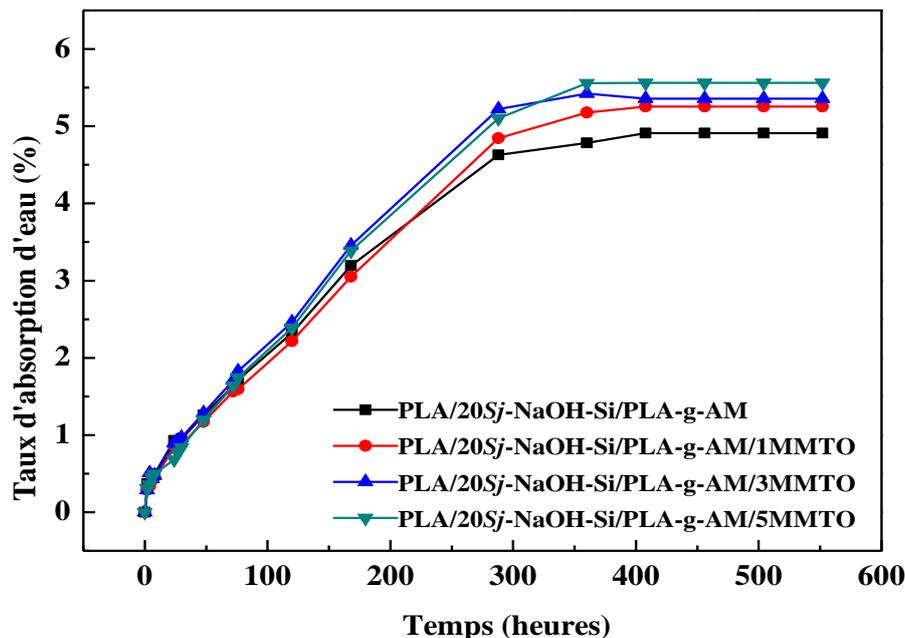


Figure V.10 Variation du taux d'absorption d'eau des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, en fonction du temps.

V.11 Evaluation du taux d'absorption d'humidité

L'évaluation de l'aptitude à l'absorption d'humidité par les biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, en fonction des taux de MMTO et d'humidité a donné les résultats indiqués sur la Figure V.11. D'une manière générale, l'incorporation de MMTO, qui est un matériau hautement hydrophile, provoque l'augmentation du taux d'absorption d'humidité des biocomposites. L'aptitude à l'absorption d'humidité s'accroît d'une manière proportionnelle au taux de MMTO. Aussi, la tendance au gonflement de l'argile s'intensifie à mesure que le taux d'humidité augmente, ce qui conduit à un taux d'absorption d'humidité plus élevé lorsque le taux de MMTO est plus important.

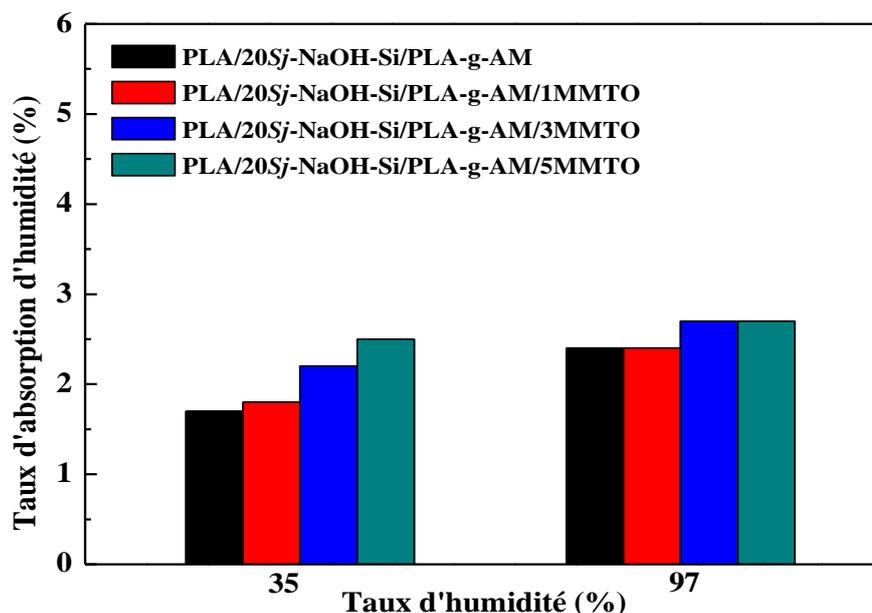


Figure V.11 Variations du taux d'absorption d'humidité des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du taux d'humidité.

V.12 Evaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol

La Figure V.12 représente les variations du poids résiduel des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO, après une période d'enfouissement dans le sol de 3 mois. On note que la biodégradation des biocomposites est significativement favorisée après l'incorporation d'argile. Ce résultat est attribué aux groupements hydroxyles terminaux de l'argile qui augmentent considérablement l'hydrophilie des biocomposites en permettant l'accès plus aisée des micro-organismes vers l'intérieur des matériaux. En effet, la diffusion des micro-organismes responsables de la dégradation hydrolytique des chaînes de PLA est notablement facilitée vue leur présence dans l'eau provenant de l'environnement dégradant et qui diffuse en quantité plus importante vers l'intérieur du biocomposite en raison du caractère hydrophile prononcé de l'argile. En d'autres termes, la fragilité accrue des biocomposites aux attaques par les micro-organismes présents dans le sol est principalement due au rôle catalytique de l'interface polymère/argile qui induit une absorption plus importante d'eau chargée de micro-organismes qui accèdent plus facilement aux groupements clivables des chaînes de PLA [8-11]. Après hydrolyse sévère, la fragmentation se produit et crée une plus grande surface de contact avec le milieu dégradant, ce qui permet l'assimilation à la fois du polymère et des fibres.

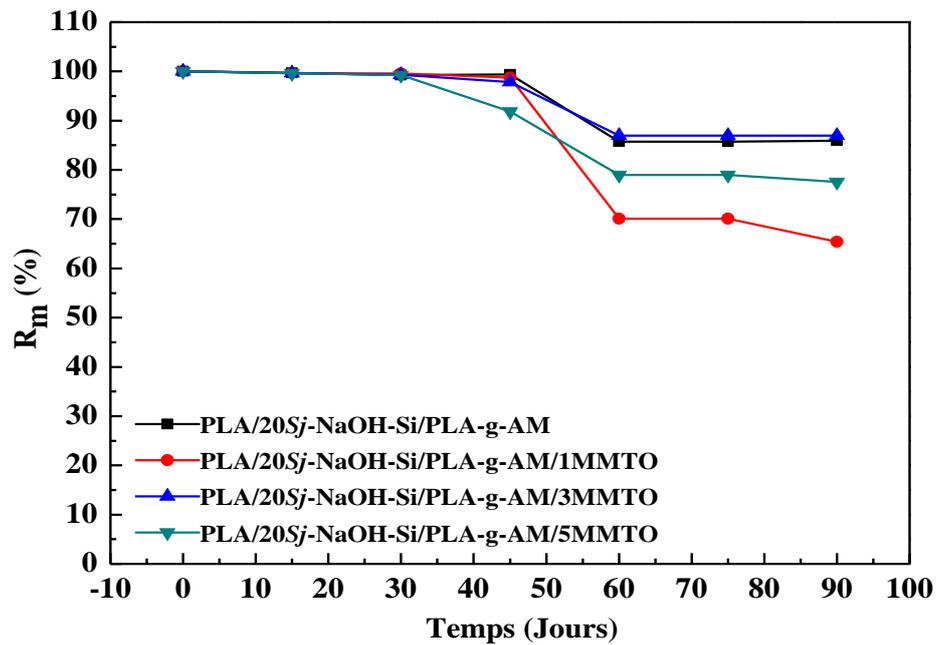


Figure V.12 Variations de la masse résiduelle des biocomposites PLA/20Sj-NaOH-Si/PLA-g-AM/MMTO en fonction du temps et du taux de MMTO.

Références bibliographiques

- [1] Guessoum M, Nekkaa S, Fenouillot-Rimlinger F, et al. Effects of Kaolin Surface Treatments on the Thermomechanical Properties and on the Degradation of Polypropylene. *Int J Polym Sci.* 2012; 2012: 9.
- [2] Durmus A, Woo M, Kasgoz A, Macosko C W, et al. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties. *Eur Polym J.* 2007; 43:3737-3749.
- [3] Fukushima K, Tabuani D, Camino G. Poly (lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties. *Mater Sci Eng C.* 2012; 32:1790-1795.
- [4] Krishnamachari P, Zhang J, Lou J, et al. Biodegradable poly (lactic acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: a study of morphological, thermal and mechanical properties. *Int J Polym Anal Charact.* 2009; 14:336-350.
- [5] Avella M, Vlieger J. De, Errico J, et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.* 2005; 93:467-474.
- [6] Arroyo O, Huneault M, Favis B D, et al. Processing and Properties of PLA/Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites. *Poly Composites.* 2010 ; 31 :114-127.
- [7] Meziane O. Optimisation de la dispersion d'un silicate lamellaire dans un system hybride de polymères réactifs. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Setif-1- Algérie. 2018.148p.
- [8] Zhou Q, Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. *Polym Degrad Stab.* 2008; 93:1450–1459.
- [9] Madhavan Nampoothiri K M, Nair N, John P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour Technol.* 2010; 101:8493–8501.
- [10] Park KI, Xanthos M A. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids. *Polym Degrad Stabil.* 2009; 94:834–844.
- [11] Abreu AS, Oliveira M, Machado AV. Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends. *Appl Clay Sci.* 2015; 104:277–285.

Conclusion

Conclusion générale

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'une fibre végétale locale en vue de son utilisation comme fibre de renfort pour matériau composite. Ainsi, les fibres de Genêt d'Espagne (*Sj*) ont été incorporées à une matrice polyacide lactique (PLA) dans le but de juger de leur potentiel à fournir des biocomposites avec un bon compromis performances/biodégradabilité. Le problème crucial dans ce type de matériaux est le manque d'affinité des matrices polymères pour le renfort végétal. Pour cela, nous nous sommes intéressés, en premier lieu, au problème d'adhésion à l'interface fibre/matrice et avons appliqué trois différents traitements de surface ; le premier traitement s'est résumé en la modification de *Sj* avec NaOH, le deuxième a consisté en l'association de NaOH et d'un silane alors que dans le troisième, nous avons utilisé la combinaison NaOH-Silane/PLA-g-AM. La mise en évidence des modifications a été réalisée par les analyses IRTF, DRX, DSC, ATG, MEB et par la mesure du taux d'absorption d'humidité. Par la suite, l'impact des traitements des fibres et l'effet d'une nanocharge (MMTO) sur l'ensemble des propriétés des biocomposites ont été aussi étudiés.

Les résultats obtenus en analyse structurale ont montré que la microstructure des fibres du Genêt d'Espagne a changé après les processus de traitement. La disparition des bandes d'absorption centrées aux environs 1740 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} indique que les traitements ont éliminé les hémicelluloses et une fraction de lignine, ce qui a aussi augmenté l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres de *Sj*. De plus, la caractérisation thermique par les analyses thermogravimétrique et calorimétrique différentielle ont montré que le traitement de surface a augmenté la stabilité thermique des fibres. L'étude morphologique par la microscopie électronique a révélé que la rugosité des fibres est considérablement réduite en raison de l'élimination de la lignine et de la pectine grâce aux traitements.

D'autre part, la caractérisation des biocomposites PLA/*Sj* a mis en évidence une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de fibres et l'ajout de la montmorillonite. L'augmentation du couple de malaxage et la diminution de l'indice de fluidité des biocomposites à fibres traitées a été attribuée à l'existence d'interactions résultant en une meilleure dispersion des fibres au sein de la matrice. Les résultats de la caractérisation physique ont montré que l'incorporation de *Sj* non traitées et de MMTO au sein de la matrice polymérique ont augmenté sa densité. Par ailleurs, l'étude des propriétés mécaniques a montré que la résilience a diminué avec l'augmentation du taux de fibres non traitées, mais, une

Conclusion générale

amélioration est constatée après le traitement. Ceci a été confirmé par l'observation de la morphologie qui a montré que la combinaison du traitement et de l'agent compatibilisant PLA-g AM contribue à une meilleure adhésion fibre-matrice. Ces résultats ont aussi été supportés par la microscopie à force atomique qui a révélé une réduction dans les valeurs de la rugosité des surfaces des composites en raison de la bonne adhésion fibre-matrice obtenue sous l'effet du traitement de surface des fibres de *Sj* et de l'ajout de MMTO.

La caractérisation thermique a mis en évidence une diminution de la stabilité thermique du PLA suite à l'ajout des fibres de *Sj* non traitées. Toutefois, il a été noté une amélioration due au traitement des fibres et à MMTO. Aussi, les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle ont permis de confirmer que les fibres de *Sj* non traitées, traitées et que les particules d'argile agissent en tant que sites de nucléation en augmentant la température de fusion du PLA et la fraction des cristallites ordonnés.

L'étude des propriétés environnementales a montré que le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de fibres *Sj* dans les biocomposites. Le traitement des fibres a été d'un grand apport car il a contribué à une diminution notable du taux d'absorption d'eau. Aussi, l'évaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol a permis de conclure une certaine résistance après le traitement car le taux de biodégradabilité des biocomposites PLA/*Sj* à fibres traitées est devenu plus faible que celui constaté pour les composites correspondants à fibres non traitées. Or, en présence de MMTO, l'aptitude à la biodégradation des biocomposites s'est améliorée en raison de l'effet catalytique notable assurée par les particules d'argile qui augmentent le taux de décomposition,

Perspectives

Perspectives

L'ensemble des résultats obtenus a montré que l'ajout des fibres de Genêt d'Espagne au PLA a conduit à une amélioration des différentes propriétés des biocomposites PLA/Sj. Cependant, ceci permet encore d'entrevoir de nombreuses autres perspectives. Parmi celles-ci on pourrait penser à :

- ✓ déterminer la loi la cinétique d'absorption d'eau de différents biocomposites étudiés ;
- ✓ effectuer une caractérisation rhéologique des biocomposites PLA/Sj par l'analyse dynamique mécanique (DMA) ;
- ✓ caractériser les composites PLA/Sj/MMTO par microscopie électronique à transmission (MET) pour mettre en évidence le type de dispersion obtenue ;
- ✓ utiliser le Sj avec d'autres types de matrices biodégradables.

Résumé

Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveaux matériaux biocomposites à base de poly (acide lactique) (PLA) et de fibres végétales dont le Genêt d'Espagne (*Sj*). Le problème d'incompatibilité à l'interface *Sj*/PLA a été remédié par un traitement alcalin (NaOH), la combinaison du NaOH et d'un silane et par le traitement NaOH-Silane et l'association du PLA-g-AM. Les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des fibres ont révélé une réduction des parties amorphes et de la rugosité et une augmentation de l'indice de cristallinité et de la stabilité thermique après le traitement. Pour la mise en évidence des effets du taux de fibres, de leurs modifications et de celui de l'incorporation d'une montmorillonite organophile (MMTO) sur les propriétés des biocomposites, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés des biocomposites à fibres traitées par rapport à ceux à fibres non traitées. Aussi, l'incorporation de MMTO a révélé un effet catalytique notable qui favorise la biodégradation des biocomposites.

Mots-clés : Genêt d'Espagne, Biocomposite, Polyacide lactique, Traitement de surface, Montmorillonite.

Abstract

This study is a contribution for the research of new biocomposite materials based on poly (lactic acid) and natural fibers such as *Spartium Junceum* fibers (*Sj*). The problem of incompatibility at *Sj*/PLA interface has been remedied by an alkaline treatment (NaOH), the combination of NaOH and a silane and by the treatment NaOH-Silane and the addition of PLA-g-MA. The various techniques used for the characterization of the fibers have revealed a reduction in the amorphous parts and in the roughness and an increase in the crystallinity index and the thermal stability after the treatment. To point out the effects of the fibers content, their modifications and the incorporation of organophilic montmorillonite (MMTO) on the properties of biocomposites, various characterization technics have been used. The results showed an improvement in the properties of biocomposites with treated fibers compared to those with untreated ones. Also, the incorporation of MMTO has revealed a notable catalytic effect which promotes the biodegradation of biocomposites.

Keywords: *Spartium Junceum*, Biocomposite, Poly lactic acid, Surface Treatment, Montmorillonite.

ملخص

تشكل هذه الدراسة مساهمة في البحث عن مواد مركبة جديدة قائمة على البولي لاكتيك اسيد والياف الطرطاق. تم علاج مشكلة عدم التوافق بين ألياف الطرطاق والبولي لاكتيك اسيد *Sj* /PLA عن طريق العلاج القلوي (NaOH)، والجمع بين NaOH-Silane و NaOH-Silane / PLA-g-MA. كشفت التقنيات المختلفة المستخدمة لتحديد خصائص الألياف عن انخفاض في الأجزاء غير المتبلورة وفي الخشونة وزيادة في مؤشر البلورة والاستقرار الحراري بعد المعالجة. تمت دراسة تأثيرات مستوى الألياف وتعديلاتها ودمج المونتموريلونيت العضوية (MMTO) على خواص المركبات الحيوية. أظهرت النتائج تحسناً في خواص المركبات الحيوية مع الألياف المعالجة مقارنة بالألياف غير المعالجة. أيضاً، كشف دمج MMTO عن تأثير حفاز ملحوظ والذي يعزز التحلل الحيوي للمركبات الحيوية.

كلمات مفتاحية: الطرطاق، المواد المركبة، البولي لاكتيك اسيد، المعالجة السطحية، المونتموريلونيت.