

République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Et de la recherche scientifique



Université Abderrahmane Mira Béjaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

*Mémoire de fin de cycle*

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

**Thème**

---

**Elaboration et caractérisation d'un biocomposite  
à matrice polyester**

---

**Réalisé par :**

Mlle MOHAMMEDI Dalila

Mlle OUADI Ouassila

**Soutenu le 29/09/2020 devant un jury composé de :**

Dr. ZAIDI Lynda

Présidente

Dr. KERROUCHE Djamila

Examinatrice

Dr. BAOUZ Touffik

Encadreur

**Année Universitaire : 2019-2020**

# *Remerciements*

Nous remercions en premier lieu **ALLAH** tout puissant de nous avoir donné non seulement les moyens mais aussi le courage, la force et la volonté nécessaire pour la réalisation de ce modeste travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre gratitude et sincères remerciements à notre encadreur **Dr BAOUZ touffik** pour la haute qualité de son encadrement, son suivi, sa disponibilité, confiance, les encouragements, les précieux conse.

Un grand merci pour la présidente de jury **Dr. ZAIDI Lynda** et **Dr. KERROUCHE Djamila** pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions nos chers ami(e)s qui sont toujours présent et fidèles.

Notre reconnaissance va particulièrement à l'ensemble des enseignants du département Génies des procédés l'université **A/MIRA** de Bejaia tout ce qui ils qu'il m'a accordés durant ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à nos parents, nos frères et sœurs pour leur soutien moral et leur encouragement.

Nous a été transmis tout au long de notre formation.

Enfin on remercie tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes chers parents pour tous les sacrifices consentis, pour leur soutien  
durant toutes mes années d'études,*

*Toute ma famille*

*Chaque personne qui a perdu un membre de son corps*

*Ma reconnaissance est également formulée envers tous mes enseignants  
et Mes camarades.*

**DALILA**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents*

*Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie*

*Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie*

*A mes chères sœurs : Siham et Dalila*

*A mes chers frères : Bouzid, Makhlouf, Abd Elmoumene et Ahmed*

*À ma binôme et amie Dalila et sa famille*

*À toutes mes copines de chambre G 507*

*A toute la promotion polymères 2019 2020, chacun à son nom*

*A mes amies, et tous les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leur cœur*

***Ouassila***

# Listes d'abréviations

**A** : Amidon.

**AA** : Acide acrylique.

**ABS** : Acrylonitrile-butadiène-styrène.

**AEMMAG** : Acrylate d'éthylène-méthyle-méthacrylate de glycidyle.

**AM** : Anhydride maléique.

**ATG** : L'analyse thermogravimétrique.

**ATP** : Amidon thermoplastique.

**BR** : La balle de riz.

**BPO** : Peroxyde de benzoyle.

**CBP** : Composites bois-plastique.

**CFN** : Les composites à fibres naturelles.

**CMC** : Cellulose microcristalline.

$\Delta H_f$  : Chaleur de fusion.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage.

**FB** : Farine de bois.

**FE** : Faine d'écrevisse.

**FR** : Farine de riz.

**FNC** : Fibres de noix de coco verte.

**FS** : Fibres de sisal.

**GB** : Gluten de blé.

**GL** : Glycérol.

**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**MEB** : La microscopie électronique à balayage.

**MMA** : Méthacrylate de méthyle.

**NC** : Noir de carbone.

**OPEFB** : Grappes de fruits vides de palmier à huile.

**PA** : Peau d'amande.

**PA6** : Polyamide 6.

**PA6,6**: Polyamide 6,6.

**PBAT**: Poly (butylène adipate-co-terephthalate).

**PBS**: Poly butylène succinate.

**PC**: Polycarbonate.

**PCL** : Polycaprolactone.

**PE –g-MA** : Polyéthylène greffé par anhydride maléique.

**PHA** : Polyhydroxyalkanoate.

**PHB** : Polyhydroxybutyrate.

**PHBV** : Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).

**PLA** : Poly (acide lactique).

**PMMA** : Poly méthacrylate de méthyle.

**PP –g-MA** : Polypropylène greffé par anhydride maléique.

**PVA**: Polyvinyle alcool.

**SAN**: Styrène –Acrylonitrile.

**Tm** : Température de fusion.

**3D** : Trois dimensions.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL.....	7
<b>Tableau I.2</b> : Les Polymères miscible ou compatible avec la PCL.....	8
<b>Tableau I.3</b> : Présente les principales applications de la PCL.....	9
<b>Tableau I.4</b> : Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.....	13
<b>Tableau IV. I</b> : Effet de la teneur en farine de bois sur la chaleur de fusion des composites PCL et PCL-g-AA.....	40

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production.....	4
<b>Figure I.2</b> : Schéma de matériau composite.....	5
<b>Figure I.3</b> : Types de matrices utilisés pour former des composites .....	6
<b>Figure I.4</b> : Schéma de la structure d'une fibre végétale.....	11
<b>Figure I.5</b> : Structure chimique de la cellulose. ....	11
<b>Figure I.6</b> : Structure chimique de l'hémicellulose. ....	12
<b>Figure I.7</b> : Monomères et unités constituant la lignine .....	12
<b>Figure I.8</b> : Structure de la lignine isolée d'un peuplier, prédite par RMN. ....	13
<b>Figure I.9</b> : Structure du bois (observations multi-échelles) .....	15
<b>Figure I.10</b> : Exemples d'applications des biocomposites, (a) : emballage alimentaire, (b) : valise, (c) : lunettes, (d) : panneaux de portières de voitures, (e) : lavabo. ....	17
<b>Figure II.1</b> : Processus de dégomme chimique.....	21
<b>Figure IV.1</b> : Spectres IRTF de (A) PCL, (B) PCL-g-AA, (C) PCL/FB(30 % en poids), et (D) PCL-g-AA/FB (30 % en poids).....	35
<b>Figure IV.2</b> : Spectres IRTF au voisinage des pics C-O et C = O déformation par flexion pour les PCL purs et les composites avec différentes teneurs en amidon : (A) PCL pure, (B) PCL-g-AA, (C) PCL/WF (30 % en poids), et (D) PCL-g-AA/amidon (30 % en poids).....	36
<b>Figure IV.3</b> : Spectres de diffraction des rayons X des PCL purs et des composites : (A) PCL pure, (B) PCL/FB (30 % en poids), et (C) PCL-g-AA/FB (30 % en poids).....	37
<b>Figure IV.4</b> : Diagrammes de couple en fonction du mélange pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB.....	38
<b>Figure IV.5</b> : Température de fusion en fonction de la teneur en HB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB.....	39
<b>Figure IV.6</b> : Micrographies SEM de mélanges PCL/FB (30 % en poids) et PCL-g-AA/FB (30 % en poids).....	41
<b>Figure IV.7</b> : Résistance à la traction et allongement à la rupture en fonction de la teneur en FB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB.....	43



# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	4
I.1. Les Polymères biodégradables.....	4
I.1.1. Les polymères biodégradables d'origine fossile.....	4
I.1.2. Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables.....	4
I.2. Les matériaux biocomposites.....	5
I.2.1. Matrice.....	5
I.2.1.1. Polycaprolactone.....	6
I.2.1.1.1. Définition.....	6
I.2.1.1.2. Procédés d'obtention.....	7
I.2.1.1.3. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL.....	7
I.2.1.1.4. Applications industrielles de la polycaprolactone.....	8
I.2.2. Renfort.....	10
I.2.2.1. Les fibres végétales.....	10
I.2.2.1.1. Définition de la fibre végétale.....	10
I.2.2.1.2. Structure de la fibre végétale.....	10
I.2.2.1.3. Composition chimique des fibres végétales.....	11
I.2.2.1.4. Intérêt de l'utilisation des fibres naturelles.....	13
I.2.2.2. Fibre du bois.....	14
I.2.2.2.1. Définition.....	14
I.2.2.2.2. Structure du bois.....	14
I.2.2.2.3. Composition chimique du bois.....	15
I.2.3. Facteur influant sur les propriétés des matériaux composites.....	15

I.2.3.1. Orientation des fibres.....	15
I.2.3.2. Influence de la nature et la quantité des constituants.....	15
I.2.3.3. Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques du composite.....	16
I.2.3.4. Adhésion renforts-matrice.....	16
I.2.3.5. Influence de la morphologie des fibres.....	17
I.2.4. Applications des biocomposites.....	17
<b>Chapitre II : Elaboration des biocomposites.....</b>	<b>18</b>
II.1. Méthodes d'extraction des fibres végétales.....	18
II.1.1. Procédés d'extraction mécaniques.....	18
II.1.2. Procédés d'extraction chimiques.....	19
II.1.3. Procédés d'extraction biologiques.....	19
II.1.4. Procédés d'extraction combinés.....	20
II.2. Démarches de compatibilisation.....	21
II.2.1. Méthodes physiques.....	22
II.2.2. Méthodes chimiques.....	22
II.3. Mise en œuvre des biocomposites.....	22
<b>Chapitre III : Rappels bibliographiques.....</b>	<b>24</b>
III. Rappels bibliographiques.....	24
<b>Chapitre IV : Partie expérimentale.....</b>	<b>33</b>
IV.1. Matériel.....	33
IV.2. Préparation des échantillons.....	33
IV.2.1. Préparation du copolymère PCL- g-AA.....	33
IV.2.2. Préparation des mélanges.....	34
IV.3. Caractérisation des mélanges.....	34

IV.3.1. Analyses (IRTF), (DRX) et (DSC) du PCL et du PCL-g-AA après le mélange.....	34
IV.3.2. Essais mécaniques.....	34
IV.3.3. Morphologie des mélanges.....	35
IV.4. Résultats et discussion.....	35
IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.....	35
IV.4.2. Diffraction des rayons-X.....	37
IV.4.3. Mesures du couple.....	38
IV.4.4. Test DSC.....	39
IV.4.5. Morphologie des mélanges.....	41
IV.4.6. Propriétés mécaniques.....	42
<b>Conclusion</b> .....	44

# Introduction

## Introduction

Un matériau composite est constitué d'un renfort et d'un liant. Ce dernier étant couramment appelé matrice. Le renfort, comme son nom l'indique, va assurer la tenue mécanique du composite. La matrice pour sa part, assure la cohésion entre les différents éléments et gère les flux d'efforts, tout en garantissant la tenue à l'environnement et à la température. Il existe différents types de matériaux composites en fonction du couple renfort/matrice choisi. Parmi les renforts fibreux couramment utilisés, on peut citer :

- Les fibres de verre, actuellement les plus utilisées ; [1]
- Les fibres de carbone, utilisées pour des applications structurales ; [2]
- Les fibres d'aramide, utilisées pour des applications beaucoup plus ciblées, comme la protection balistique ; [3]
- Les fibres naturelles, quant à elles sont en pleine émergence du fait de leur faible coût et de leur impact positif sur l'environnement. [4]

Il existe également différents types de matrices et on distingue trois grandes familles : les matrices organiques, les matrices céramiques et les matrices métalliques. Parmi les matrices organiques, trois catégories de polymères peuvent être utilisées :

- Les polymères thermoplastiques ;
- Les polymères thermodurcissables ;
- Les élastomères.

Ces dernières années, les recherches concernant le développement de nouveaux matériaux possédant de hautes performances et un coût abordable sont en pleine expansion. Avec l'émancipation de la conscience environnementale, ces recherches se sont particulièrement focalisées sur les matériaux respectueux de l'environnement, les termes « renouvelable », « recyclable » et « durable » sont dans l'air du temps. Ceci met en évidence l'émergence d'un nouveau type de matériau, renouvelable et facilement dégradable, les biocomposites.[5]

Un matériau sera dit « bio-composite » s'il possède au moins un élément biodégradable parmi sa matrice et son renfort. On fera donc la différence entre un matériau bio-composite entièrement biodégradable, constitué d'un renfort et d'une matrice biodégradables, et un composite partiellement biodégradable, possédant soit une matrice soit un renfort

# Introduction

biodégradable. Il y a de ce fait l'émergence de deux thématiques importantes sur les matériaux bio-composites, la première vise à l'élaboration de matériaux 100% biodégradables, alors que la deuxième s'intéresse au remplacement des renforts synthétiques par des fibres naturelles.

L'élaboration de matériaux composites entièrement biodégradables peut être réalisée en utilisant des fibres naturelles comme renfort et des matrices polymères biodégradables telles que l'acide polylactique (PLA), le polyhydroxybutyrate (PHB) ou la polycaprolactone (PCL). [6] Ces composites possèdent l'avantage d'être respectueux de l'environnement, durables et totalement biodégradables. En fin de cycle, ils peuvent être recyclés ou compostés sans engendrer de toxicité pour l'environnement. De manière générale, il en ressort que l'ajout de fibres permet d'augmenter significativement la rigidité du composite, ainsi que sa résistance mécanique. [7,8]

L'émergence des polymères synthétiques à base de matières premières issues du pétrole a relégué les polymères naturels à un rôle de spectateur. Cependant, depuis ces deux dernières décennies, une attention croissante est à nouveau prêtée à l'utilisation de ces composés et ceci pour diverses raisons :

- Le souhait de réduire l'impact environnemental ;
- La quantité limitée des sources de pétrole et la diminution de la dépendance aux produits pétroliers;
- L'amélioration des bases de données concernant les propriétés et morphologies des matériaux naturels.

L'objectif de notre mémoire de fin de cycle est l'élaboration et la caractérisation expérimentale d'un nouveau matériau biocomposite ; se base de polycaprolactone (PCL) comme matrice renforcée par une fibre végétale locale dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles locales. Cependant, en raison de la situation sanitaire que traverse l'Algérie suite à la pandémie du coronavirus, ce travail a été réalisé théoriquement en adoptant, pour la partie expérimentale initialement définie dans notre plan d'action, un travail existant dans la littérature.

Le plan de travail élaboré pour atteindre cet objectif est décomposé en quatre chapitres

- **Le premier chapitre** : étude bibliographique des polymères biodégradables et les biocomposites matrice et renforts (PCL et FB).

# Introduction

- **Le deuxième chapitre :** élaboration d'un biocomposite Polycaprolactone/Farine de bois (PCL/FB).
- **Le troisième chapitre :** comprend les matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales utilisées.
- **Le quatrième chapitre :** est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats à partir des différents tests.

Pour compléter le présent travail. Notre mémoire se termine par une conclusion générale.

## Références bibliographiques

- [1] GFRP Composites market by resin type, <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glass-fiber-reinforced-plastic-composites-market-142751329.html>.
- [2] Fibres de carbone, <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/fibres/texfib.htm>.
- [3] Roos, Guimon and R. Vincent. "Fibres d'aramide : éléments pour l'évaluation des risques." INRS, Document pour le Médecin du Travail 95 (2003) : 12.
- [4] Saheb, Nabi and Jyoti , Jog. "Natural fiber polymer composites: a review." *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute* 18.4 (1999): 351-363.
- [5] Faruk, Omar et al. "Bicomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010." *Progress in polymer science* 37.11 (2012): 1552-1596.
- [6] Barkoula, Garkhail, Peijs, Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate, *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 34–42.
- [7] N. Graupner, Herrmann, Müssig, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 810–821.
- [8] Oksman, Skrifvars, Selin, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1317–1324.

## Chapitre I : Etude bibliographique

### I.1. Les Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont des polymères qui se dégradent rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation des molécules simples et des fragments de plus petite taille.

Les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables. [1]

#### I.1.1. Les polymères biodégradables d'origine fossile

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la polycaprolactone (PCL), le PBAT etc. [2]

#### I.1.2. Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Ces bioplastiques sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et animales, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables. Cette classe comprend l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le polyacide lactique (PLA), PHA, PHB. [2]

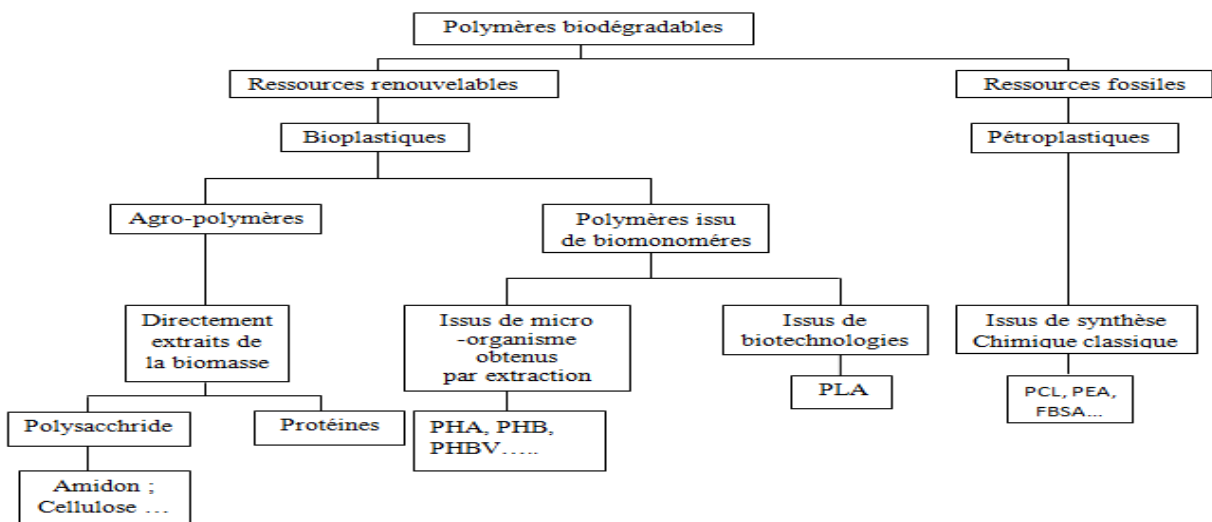
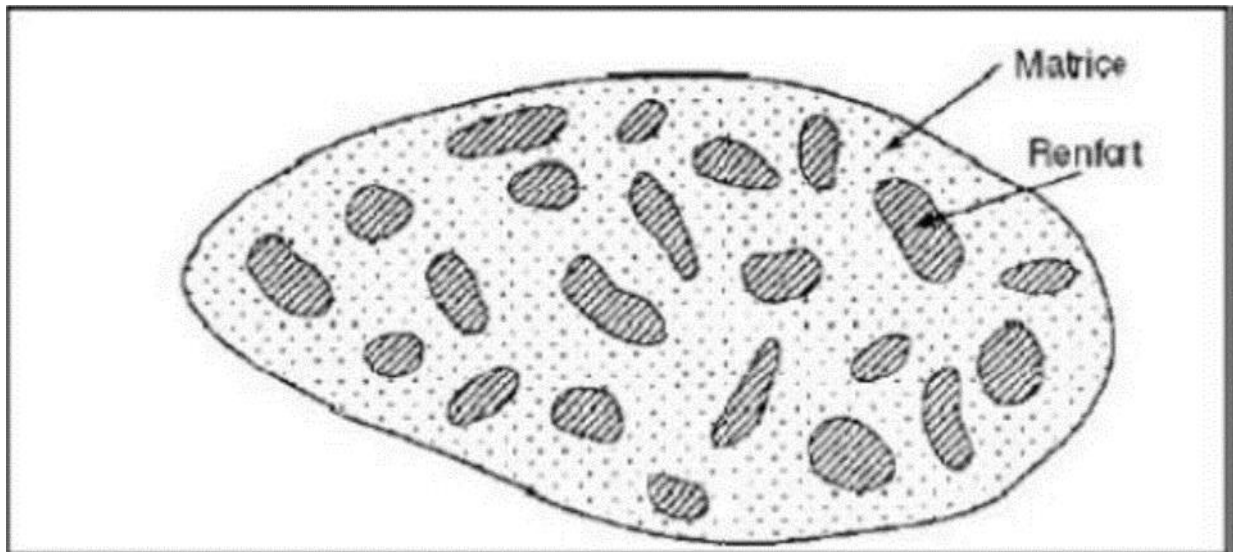


Figure I.1 : Classification des bioplastiques basée sur leurs gammes de production. [2]



## I.2. Les matériaux biocomposites

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion. L'un des deux composants est un renfort qui assure la tenue mécanique, et l'autre une matrice qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charge entre les renforts. Le nouveau matériau ainsi élaboré possède des performances supérieures à celles des éléments pris séparément. [3]



**Figure I.2** : Schéma d'un matériau composite. [4]

Les biocomposites sont des composites dont au moins une des phases est d'origine biologique. Si traditionnellement le renfort est à base de silice, carbonate de calcium, argiles, fibres de verre etc, dans le cas des biocomposites, il est généralement en fibres naturelles, en bois recyclé ou encore en déchets de papiers. Par ailleurs, la matrice peut être d'origine naturelle (Biopolymère) ou synthétique. A cet effet, 03 catégories de biocomposites sont à distinguer [5] :

- i. Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.
- ii. Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- iii. Biocomposites à matrice et renfort naturels.

Dans notre étude on s'intéresse aux biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.

### I.2.1. Matrice

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier

d'utilisation. [6] Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformables et présenter une certaine compatibilité avec le renfort pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques assez élevées. [7] La classification des différents types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la (figure I.3).

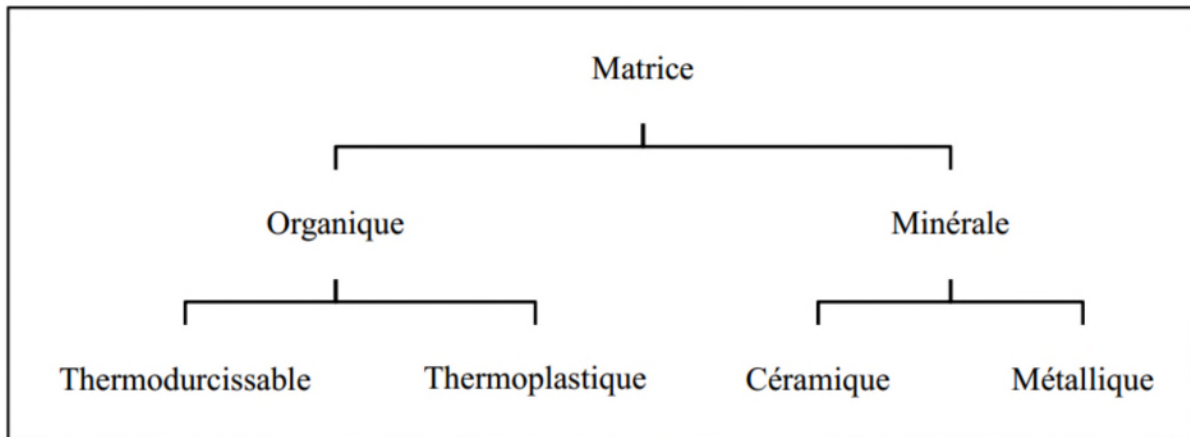


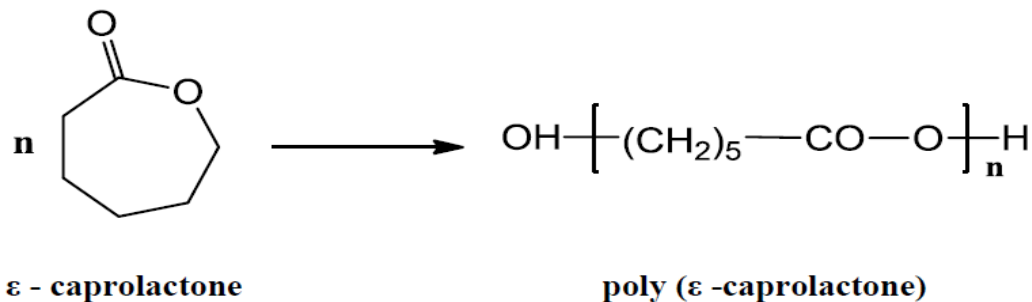
Figure I.3 : Types de matrices utilisés pour former des composites. [8]

Parmi les polymères biodégradables d'origine fossile utilisé comme une matrice synthétique on peut citer la « polycaprolactone ».

### I.2.1.1. Polycaprolactone

#### I.2.1.1.1. Définition

La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique, obtenu par polymérisation d'ouverture de cycle du monomère ( $\epsilon$ -caprolactone). [9, 10]



## II.2.1.1.2. Procédés d'obtention

Ces dernières années, des efforts considérables ont été faits pour développer des catalyseurs efficaces pour la polymérisation d'ouverture du cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone très utilisé pour la synthèse des polyesters aliphatiques avec un poids moléculaire adéquat. Jusqu'ici, ces catalyseurs basés sur divers métaux tels que l'aluminium, le titane, le zinc, l'étain, et le métal de terre rare ont été rapportés. [11, 12]

## II.2.1.1.3. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL sont reportées dans le (tableau I.1). [13, 14]

**Tableau I.1** : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL.

Propriétés	PCL
Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,11
Degré de polymérisation	500 [10]
Température de transition vitreuse (°C)	-55, - 60
Température de fusion (°C)	55- 65 [15]
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité (%)	67- 68
Module d'Young (MPa)	190
Résistance (MPa)	26-42 [11, 16]
Allongement à la rupture (%)	800-1100
Solubilité	Soluble dans le chloroforme, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, benzène, toluène, cyclohexanone et 2-nitropropane. Peu soluble dans l'acétone, 2- butanone, acétate d'éthyle, et insoluble dans les alcools, les huiles, et éther diéthylique. [17, 18]

## ➤ Miscibilité de la PCL

La PCL est miscible ou compatible avec une grande variété de polymères (tableau I.2). [19, 21]

**Tableau I. 2** : Les Polymères miscible ou compatible avec la PCL.

Polymères	Miscibilité ou compatibilité des polymères avec la PCL
Polyvinyl chlorure PVC	Miscible
Styrène -Acrylonitrile SAN	Miscible
Acrylonitrile-butadiène-styrène ABS	Miscible
Phenoxy®	Miscible
Nitrocellulose	Miscible
Polyepichlorohydrine	Miscible
Polycarbonate PC	Miscible
Polyvinyl alcool PVA	Compatible
Polyvinyl butyral	Compatible
Polyéthylène téréphtalate	Compatible

### II.2.1.1.4. Applications industrielles de la polycaprolactone

Grace aux bonnes caractéristiques et propriétés biologiques de la PCL tel que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, sa perméabilité élevée, son utilisation dans les systèmes de libération contrôlée est très intéressante. [11]

**Le tableau I.3** : présente les principales applications de la PCL :

Domaines	Applications
<b>Chimie industrielle</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Un additif pour que les résines amélioré leurs caractéristiques de traitement et leurs propriétés d'utilisation finales (par exemple : résistance à l'impact). Il peut être mélangé à de l'amidon pour abaisser son coût et augmenter la biodégradabilité. [22]</li> <li>- Peintures marines antifouling [poly (e-caprolactone - co-d- valerolactone)]. [23]</li> <li>- Il est principalement utilisé comme plastifiant dans les domaines de l'emballage et des adhésifs. [22]</li> <li>-Matériaux de construction : Lamelles de soufflage (copolymère compose de PA6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 400%, moulage par injection (copolymère composé de PA6,6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 120%. [16]</li> </ul>
<b>La technologie biomédicale</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elle est particulièrement intéressante pour la préparation des dispositifs implantables à long terme. [21]</li> <li>- Dispositifs de fixation orthopédiques. [22, 24]</li> <li>- En odontologie ou art dentaire (en tant que Resilon) pour le traitement des lésions parodontales. [22]</li> <li>- Fil de suture : vendu sous le nom de marque Monocryl. [20, 22]</li> </ul>
<b>Industrie pharmaceutique et cosmétique</b>	Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules. [12, 25, 26]
<b>Agriculture</b>	Films pour emballage Agriculture. [27]

## **I.2.2. Renfort**

Le renfort représente la phase discontinue d'un matériau composite. Il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibre comme les fibres de verre, de carbone ainsi que les fibres végétales (lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, grignon d'olive ... etc.). [28, 29, 30]

Les renforts des biocomposites sont généralement des fibres naturelles. Celles-ci étant classées selon leur nature fibres minérales (telles que l'amiante), fibres animales (principalement constituées de protéines) et fibres végétales (sisal, jute etc...). Les deux premières étant respectivement nocives pour la santé et limitées du point de vue performance. Ce sont les fibres végétales qui suscitent un intérêt très important. [31]

Dans cette présente étude, nous nous sommes focalisés sur les renforts végétaux.

### **I.2.2.1. Les fibres végétales**

#### **I.2.2.1.1. Définition de la fibre végétale**

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicellulose et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante. [32]

#### **I.2.2.1.2. Structure de la fibre végétale**

En première approche, une fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle micro fibrillaire.

Habituellement, dans un matériau composite, le taux de renfort et l'orientation des fibres conditionnent les caractéristiques élastiques et à la rupture de même, les propriétés physiques des fibres naturelles sont principalement déterminées par la composition physico-chimique, la structure, le pourcentage de cellulose, l'angle micro fibrillaire, la section et le degré de polymérisation. En résumé, pour un pourcentage de cellulose donné, plus l'angle micro fibrillaire sera faible et plus la rigidité et la résistance de la fibre seront élevées ; plus l'angle micro fibrillaire sera important et plus l'allongement à rupture sera important. [33]

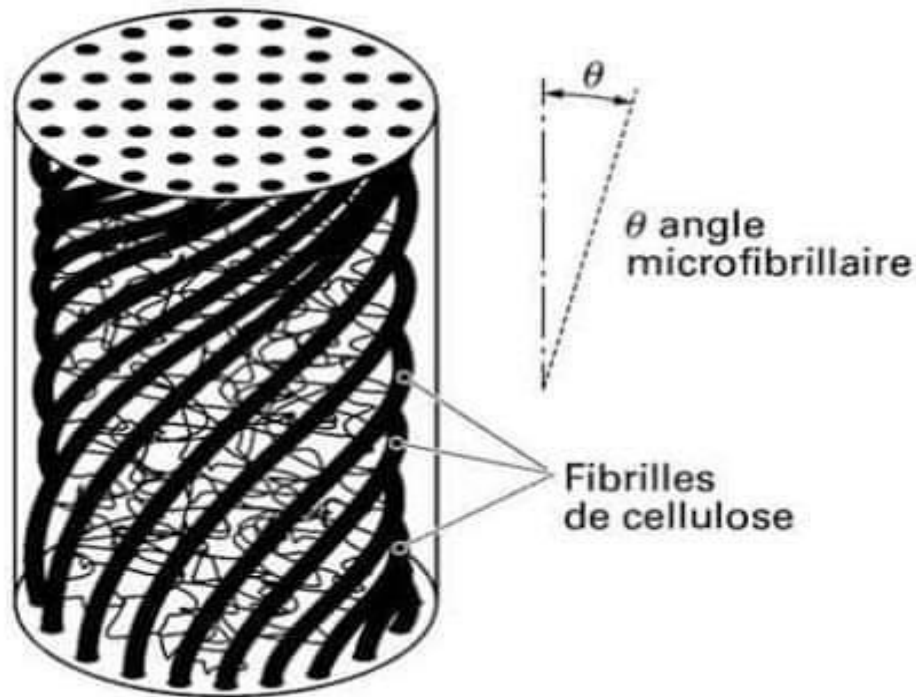


Figure I.4 : schéma de la structure d'une fibre végétale. [33]

#### I.2.2.1.3. Composition chimique des fibres végétales

Les fibres sont principalement constituées de 03 polymères, à savoir la cellulose, la lignine et les hémicelluloses et à moindre mesure d'extractibles comprenant des cires, de la pectine ainsi que des sels inorganiques. Les proportions de ces constituants sont très variables. Effectivement, elles diffèrent d'une plante à une autre et dépendent des conditions de croissance. [34, 35]

- a. **La cellulose** : considérée comme le biopolymère le plus répandu sur terre. Elle est synthétisée par voie enzymatique au sein des cellules végétales. Ce polymère est linéaire et a pour unité le  $\beta$ -D-Glucopyranose avec un degré de polymérisation d'environ 10000. Ses unités sont liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type  $\beta$ -(1,4) comme schématisé ci-après (figure I.5). Chaque monomère possède 03 groupements hydroxyle, ce qui fait que des liaisons de type hydrogène inter et intramoléculaire sont à même de s'établir en causant un caractère fortement hydrophile. [36,37]

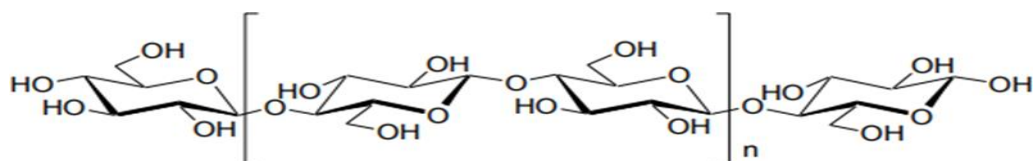
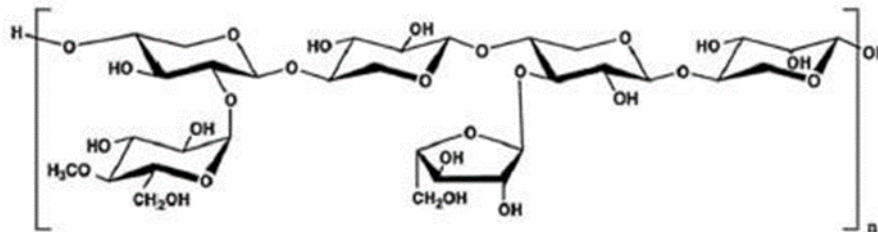


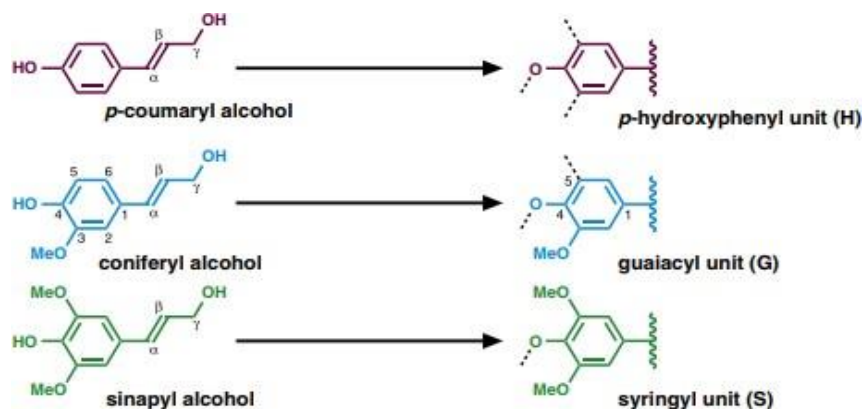
Figure I.5 : Structure chimique de la cellulose. [36]

- b. Les hémicelluloses :** sont une classe de polymères représentant 25 à 30% de la biomasse lignocellulosique (figure I. 6). Ce sont un ensemble de polysaccharides résultant de la polymérisation de divers sucres tels que : la xylose, l'arabinose, le galactose, le glucose, le mannose ainsi que de l'acide glucuronique et galaturonique. Elles sont similaires à la cellulose. Néanmoins, elles possèdent un degré de polymérisation 10 à 100 fois plus bas et un fort taux de ramification. Elles présentent aussi un caractère hydrophile et une solubilité dans les solutions alcalines. [37,38]



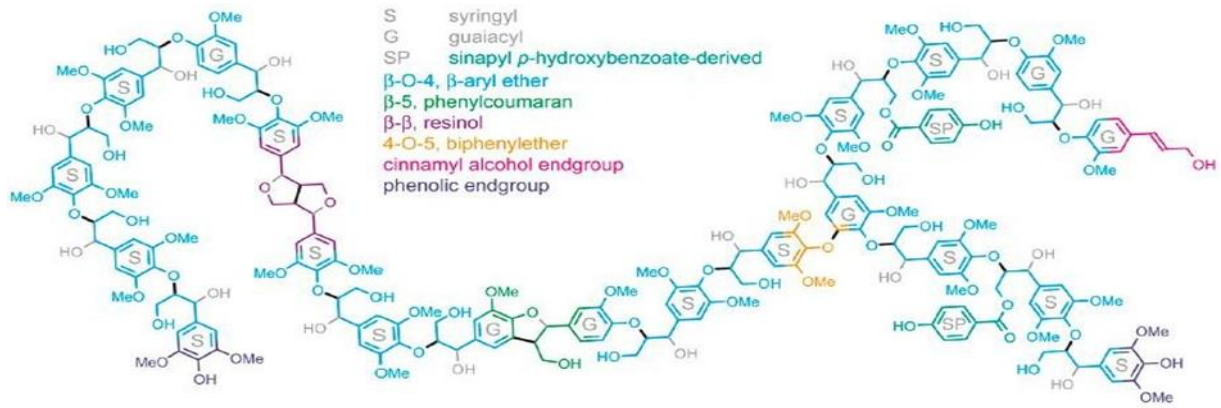
**Figure I.6 :** Structure chimique de l'hémicellulose. [37]

- c. La lignine :** représente un groupe de biopolymères aromatiques. Sa synthèse se fait par polymérisation radicalaire des alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique. Ce qui conduit à la formation d'unités p-hydroxyphenyl (H), Guaiacyl (G) et Syringyl (S) respectivement (figure I.7). Ces dernières vont se lier entre elles via des liaisons éthers ou carbone-carbone de manières aléatoires. Il en résulte une structure tridimensionnelle et amorphe difficile à déterminer. [37,39] La figure I.8 schématise une représentation de la lignine, isolée d'un peuplier, telle qu'elle a été prédite par analyse RMN.



**Figure I.7 :** Monomères et unités constituant la lignine. [39]





**Figure I.8** : Structure de la lignine isolée d'un peuplier, prédite par RMN. [40]

**I.2.2.1.4. Intérêt de l'utilisation des fibres naturelles**

D'une manière générale, l'utilisation des fibres naturelles comme renfort de matériaux Composites se justifie pour :

- Valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés, les composites à fibres naturelles ouvrant de nouveaux débouchés aux produits agricoles.
- Développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur l'environnement. Les fibres naturelles sont des matériaux de qualité qui se fabriquent et se recyclent naturellement sur terre depuis des millions d'année (matériaux biodégradables et renouvelables).

Les principaux avantages des fibres naturelles sont leur coût, leur légèreté, leur disponibilité et leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées (Tableau I.4) Grâce à un compromis idéal rigidité/résistance/légèreté, les composites renforcés par des fibres végétales concurrencent efficacement les matériaux traditionnels contenant des charges ou fibres minérales. [41]

**Tableau I.4** : Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.

Avantages	Inconvénients
Faible coût	Absorption d'eau
Propriétés mécaniques spécifiques importantes (Résistance et rigidité)	Faible stabilité dimensionnelle
Biodégradabilité	Biodégradabilité

Non abrasif pour les outillages	Faible tenue thermique (200°C à 300 °C max)
Neutre pour l'émission de CO2	Fibres anisotropes
Demande peu d'énergie pour être produite	Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, de météo .....
Pas de résidu après incinération	Pour des applications industrielles, demande de la gestion
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Renfort discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique.	
Ressource renouvelable	

Parmi les fibres végétales utilisées comme renforts naturels on cite la « fibre du bois ».

## I.2.2.2. Fibre du bois

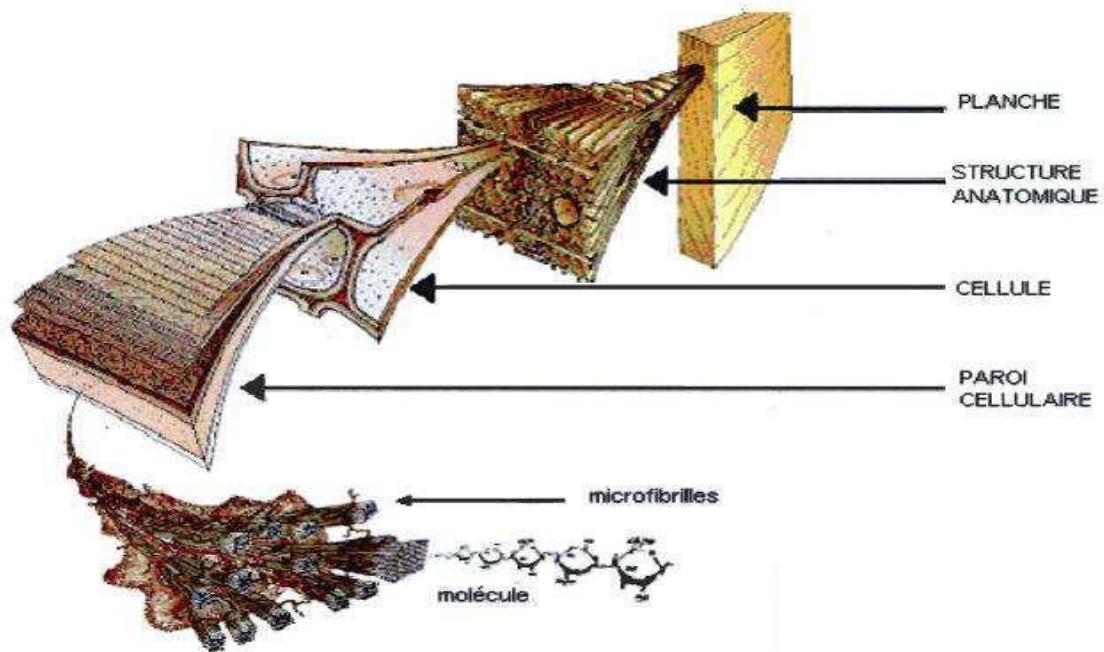
### I.2.2.2.1. Définition

Le bois est la plante fibreuse la plus utilisée de manière non-alimentaire, que ce soit pour la construction, le chauffage ou pour la fabrication de papier. Notons également que la viscose est réalisée à partir de pulpe de bois. [42]

La farine de bois est obtenue par broyage de bois tendre. Toutes les propriétés du bois dépendent dans une certaine mesure de la quantité d'eau qu'il recèle. Le bois vert peut contenir jusqu'à 50% d'eau. Par séchage à l'air (entre 2 et 10 ans) ou par étuvage quelques jours, cette quantité d'eau diminue aux environs de 14%. Le bois subit alors un retrait, mais son module et sa résistance augmentent. [43] Ci-après nous détaillerons la structure et la composition chimique du bois qui est la fibre choisie dans notre étude pour élaborer les différents composites.

### I.2.2.2.2. Structure du bois

On observe la structure du bois à multi-échelles soit : Echelle macrostructure, échelle microstructure et échelle ultrastructure (Figure I.9).



**Figure I.9 :** Structure du bois (observations multi-échelles). [44]

#### **I.2.2.2.3. Composition chimique du bois**

Les parois cellulaires du Bois sont formées par des bio-polymères soit la cellulose (40 -50 %), les hémicelluloses (5 - 20 %) et la lignine (20 - 30%), et par les extractifs (plus de 2 %). Ces pourcentages pouvant changer selon l'espèce, les conditions climatiques, l'âge de l'arbre, etc. Ces polymères sont responsables des principales propriétés physiques et mécaniques du bois. [45]

### **I.2.3. Facteur influant sur les propriétés des matériaux composites**

#### **I.2.3.1. Orientation des fibres**

L'orientation des fibres est principalement définie selon la direction de l'effort principal de traction d'un élément. Cela est dû au fait que l'ajout de fibres dans la matrice améliore le comportement mécanique en traction principalement. Le plan de fissuration se développe généralement perpendiculairement par rapport à l'effort de traction. Ainsi l'orientation d'une fibre sera dite favorable si elle est parallèle à l'effort principal de traction et donc perpendiculaire au plan de fissuration. [46]

#### **I.2.3.2. Influence de la nature et la quantité des constituants**

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus

difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. Plusieurs études ont montré qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres lignocellulosique a aussi pour conséquence directe, la multiplication des problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygrosopique et putrescible. [47]

### **II.2.3.3. Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques du composite**

En plus d'être recyclables et écologiques, les composites à fibres naturelles (CFN) présentent des propriétés mécaniques susceptibles de répondre aux exigences industrielles et donc de concurrencer des matériaux non dégradables dans plusieurs domaines d'application. Cependant, un des obstacles majeurs au développement de l'utilisation des CFN est l'effet de l'environnement, en particulier l'humidité et la chaleur qui peuvent entraîner la dégradation des pièces et les rendre impropres à l'usage. De plus, l'hétérogénéité des matériaux composites rend l'étude des processus de vieillissement et d'endommagement plus complexes, notamment dans le cas des composites injectés constitués d'une matrice thermoplastique renforcée par des fibres végétales. Le comportement hydrophile des renforts s'oppose à l'hydrophobie de la matrice, engendrant ainsi des mécanismes d'absorption différents. Le phénomène de diffusion de l'eau est dépendant de la nature des fibres, des porosités dans le matériau et de la qualité d'adhésion fibre/matrice. [48]

### **I.2.3.4. Adhésion renforts-matrice**

Dans la littérature, nous retrouvons de nombreuses études faisant état des effets des traitements de surface des charges sur les propriétés à la fois mécaniques et thermiques. Ces traitements de surface peuvent être de différentes natures ; chimiques, thermiques ou physiques. L'insertion de charges minérales renforçantes est connue pour améliorer certaines caractéristiques comme la raideur et les performances aux hautes températures des matériaux polymères. Les propriétés mécaniques résultant du renforcement des matériaux polymères par des charges minérales semblent dépendre considérablement de la nature des interfaces charges/matrice. Une forte adhésion aux interfaces conduit généralement à de meilleures propriétés du composite. En effet, de nombreux agents de couplage, capables de constituer une forte adhésion aux interfaces, ont été identifiés sur des matrices polymères. [49]

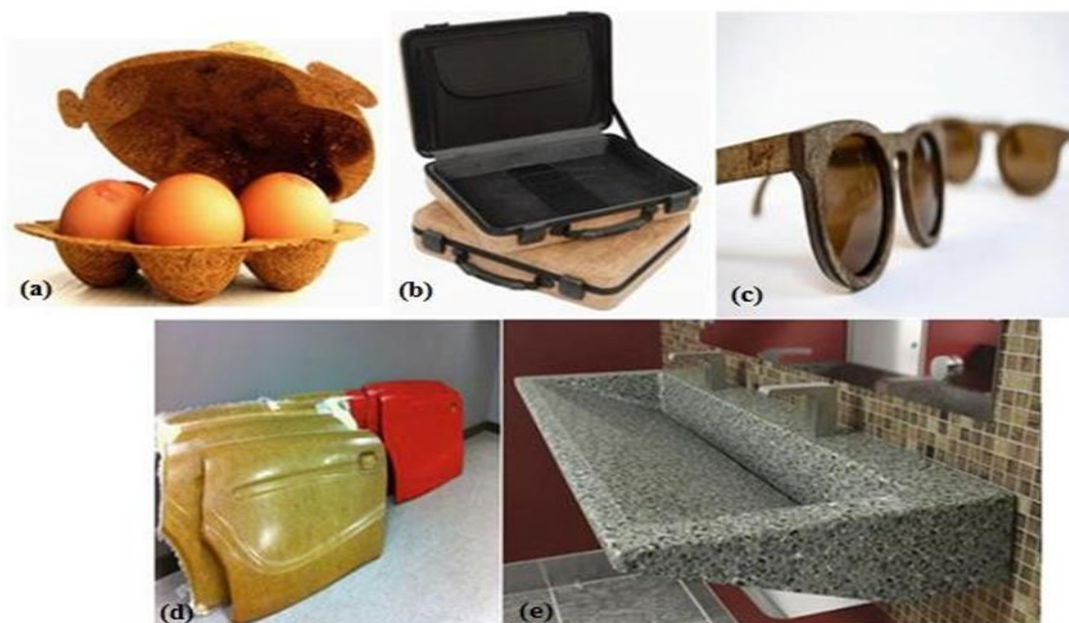
## I.2.3.5. Influence de la morphologie des fibres

La morphologie des fibres inclut aussi d'autres paramètres que la longueur des fibres, comme leur diamètre, l'épaisseur des cellules et le diamètre des lumens. Ces paramètres varient tous à divers niveaux, en fonction de la nature des fibres.

## I.2.4 Applications des biocomposites

- **Le secteur des emballages** : sous forme d'emballage alimentaire, sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, couverts, gobelets, boîtes etc.
- **Produits d'hygiène et cosmétiques** : des bioplastiques peuvent être incorporés dans des produits variés : cotons-tiges, couches et produits d'hygiène.
- **Applications agricoles** : utilisés comme de films de paillage biodégradables, pots de culture, agrafes pour les plantes et comme sacs à compost.
- **Secteur automobile** : les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicules ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles.
- **Applications diverses** : des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des coques de téléphone... [50]

La (figure I.10) présente quelques exemples d'applications des biocomposites.



**Figure I.10** : Exemples d'applications des biocomposites, (a) : emballage alimentaire, (b) : valise, (c) : lunettes, (d) : panneaux de portières de voitures, (e) : lavabo. [51]

## Références bibliographiques

- [1] Fontanille, Michel and Yves Gnanou. "Chimie et physico-chimie des polymères, édition Dunod." (2002): 424.
- [2] Rhim, Jong-Whan, Hwan-Man Park and Chang-Sik Ha. "Bio-nanocomposites for food packaging applications." *Progress in polymer science* 38.10-11 (2013) : 1629-1652.
- [3] Michel, "Aide-mémoire de science des matériaux." (2005).
- [4] Berthelot, Jean-Marie. "Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures." 245 (1999): 172.
- [5] John, Maya Jacob and Sabu Thomas. "Biofibres and biocomposites." *Carbohydrate polymers* 71.3 (2008): 343-364.
- [6] Abdeldjalil and Rabhi Nabil. "Comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles (Fibre de Cactus)." Université Kasdi Marbah Ouargla (2013).
- [7] Gornet, Laurent. "Généralités sur les matériaux composites." (2008).
- [8] Adeniyi, Adewale George et al. "A review of coir fiber reinforced polymer composites." *Composites Part B: Engineering* 176 (2019): 107305.
- [9] Abedalwafa, Mohammed et al. "Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: a review." *Rev. Adv. Mater. Sci* 34.2 (2013) : 123-140.
- [10] Detrez, Fabrice, Seguela and Coulon. "Etude par MFA des mécanismes de déformation dans des systèmes polymères semi-cristallins modèles à base de polycaprolactone." *Congrès français de mécanique. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie, 2007.*
- [11] Reguant, Jordi and Marguerite Rinaudo. "Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale." *CERMAV-CNRS, BP 53 (1999) : 38041.*
- [12] Wawrezynieck, Anne et al. "Biodisponibilité et vecteurs particuliers pour la voie orale." *médecine/sciences* 24.6-7 (2008) : 659-664.
- [13] Quelenis, Nina. "Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation." *Fiche technique emballage, Fiche 45 (2008).*

- [14] Makuuchi, Keizo et al. "Process for producing crosslinked polycaprolactone." U.S. Patent No. 5,977,203. 2 Nov. 1999.
- [15] Tuba, Ferenc et al. "Hydrolysis induced deterioration of compressive properties of poly- $\epsilon$ -caprolactone." FME Transactions 37.1 (2009) : 33-37.
- [16] Elouaer, Abdelmonem. Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales. Diss. Reims, 2011.
- [17] Sarzaem, Ali et al. "Cytotoxic effect of ICD-85 (venom-derived peptides) on HeLa cancer cell line and normal LK cells using MTT Assay." (2012): 696-701.
- [18] Sinha, et al. "Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview." International journal of pharmaceutics 278.1 (2004): 1-23.
- [19] Averous, Luc. "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review." Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews 44.3 (2004): 231-274.
- [20] Gunatillake, Pathiraja A and Raju Adhikari. "Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering." Eur Cell Mater 5.1 (2003): 1-16.
- [21] Aroguz, Ayse , Hasan , Engin and Bahattin , Baysal. "The assessment of miscibility and morphology of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (para-chlorostyrene) blends." European polymer journal 43.2 (2007) : 403-409.
- [22]:[\(2007-2008\)](http://www.encyclopediefrancais.com)  
<http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/Polycaprolactone>.
- [23] Fay, Fabienne et al. "Protecting biodegradable coatings releasing antimicrobial agents." Journal of applied polymer science 106.6 (2007) : 3768-3777.
- [24] Ayala, Giovanna Gomez, et al. "Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) modified by functional groups: Preparation and chemical–physical investigation." European Polymer Journal 45.11 (2009): 3217-3229.
- [25] Park, Mingli Ye and Kinam Park. "Biodegradable polymers for microencapsulation of drugs." Molecules 10.1 (2005) : 146-161.
- [26] Wawrezynieck, Anne, et al. "Biodisponibilité et vecteurs particuliers pour la voie orale." médecine/sciences 24.6-7 (2008) : 659-664.

- [27] Rabetafika, Holy-Nadia et al. "Développement durable et ressources renouvelables." *Projet CP/45*, Janvier (2006).
- [28] Hagege, Benjamin. *Simulation du comportement mécanique des milieux fibreux en grandes transformations : application aux renforts tricotés*. 2004.
- [29] Huguet, Stéphane. *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère*. Lyon, INSA, 2002.
- [30] Avila, Marcelo Hernandez. *Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés*. INSA de Lyon, 2007.
- [31] Pickering, Kim , Aruan Efendy and Tan Minh Le. "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 83 (2016) : 98-112.
- [32] Michaud, Franck. "Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au postformage." (2003).
- [33] Blankenhorn, Paul et al. "Temperature and moisture effects on selected properties of wood fiber-cement composites." *Cement and concrete research* 29.5 (1999): 737-741.
- [34] Jawaid, Mohammad, Mohd Sapuan Salit and Othman Y. Alothman, eds. *Green biocomposites: design and applications*. Springer, 2017.
- [35] Johansson, Caisa et al. "Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications—a review of recent developments." *BioResources* 7.2 (2012): 2506-2552.
- [36] Siqueira, Gilberto, Julien Bras and Alain Dufresne. "Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications." *Polymers* 2.4 (2010): 728-765.
- [37] Motaung, Tshwafo Elias and Linda Zikhona Linganiso. "Critical review on agrowaste cellulose applications for biopolymers." *International Journal of Plastics Technology* 22.2 (2018): 185-216.
- [38] Fan, Mizi and Feng Fu, eds. *Advanced high strength natural fibre composites in construction*. Woodhead Publishing, 2016.
- [39] Deuss, Peter , and Katalin Barta. "From models to lignin: Transition metal catalysis for selective bond cleavage reactions." *Coordination Chemistry Reviews* 306 (2016): 510-532.



- [40] Stewart, Jaclyn et al. "The effects on lignin structure of overexpression of ferulate 5-hydroxylase in hybrid poplar1." *Plant physiology* 150.2 (2009) : 621-635.
- [41] Belkacemi, Cherifa. *Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiés à renfort en matière végétale*. 2006.
- [42] Michaud, Franck. "Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au postformage." (2003).
- [43] BOUHANK, Salim. *Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations*. 2017.
- [44] Mahfoudh, Abir. "Etude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques." (2013).
- [45] Garcia, Rosilei Aparecida. "Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitements physico-chimiques." (2005).
- [46] Delsol, Sébastien. *Évaluation du coefficient d'orientation dans les bétons renforcés de fibres métalliques*. École Polytechnique de Montréal, 2012.
- [47] Bouhank "Effet d'absorption d'eau sur le comportement mécanique des composites PP/farine cellulosique." *Mémoire de Master, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas Sétif* (2012).
- [48] Bensalem, Karim. *Étude expérimentale et numérique du vieillissement hygrothermique d'un composite en polypropylène renforcé par des fibres courtes de chanvre*. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2014.
- [49] Plueddemann, Edwin. "Nature of adhesion through silane coupling agents." *Silane coupling agents*. Springer, Boston, MA, 1991. 115-152.
- [50] Gornet, Laurent. "Généralités sur les matériaux composites." (2008).
- [51] Jawaid, Mohammad, Mohd Sapuan Salit, and Othman. Allothman, eds. *Green biocomposites: design and applications*. Springer, 2017.

### Chapitre II : Elaboration des biocomposites

L'élaboration des biocomposites nécessite la synergie de plusieurs paramètres. En effet, le choix des matières premières (fibres et polymères), les techniques entreprises pour compatibiliser leurs interfaces ainsi que les procédés sélectionnés pour leur mise en œuvre vont directement influencer les propriétés fonctionnelles du matériau obtenu. Ce chapitre a donc pour objectif de traiter ces trois aspects.

#### II.1. Méthodes d'extraction des fibres végétales

La séparation des fibres ou le processus d'extraction a un impact majeur sur le rendement en fibres et la qualité finale de la fibre. Il influence la structure, la composition chimique et les propriétés des fibres. Les procédures peuvent être divisées en procédé de séparation biologique, mécanique et chimique. Dans certains cas, on procède par la combinaison de deux ou plusieurs traitements différents, par exemple, un traitement mécanique suivi d'un chimique, ou bien un traitement chimique suivi d'un traitement biologique, etc. Par exemple, pour avoir des fibres d'alfa filable, l'extraction a été effectuée par un procédé mécanique suivi d'une extraction chimique et finalement les fibres obtenues sont traitées par une enzyme. [1]

##### II.1.1. Procédés d'extraction mécaniques

L'extraction mécanique consiste à passer la matière fibreuse à travers une ou plusieurs machines permettant de détruire les matières non cellulosiques et de dégrader les fibres. La matière première utilisée au cours de ce procédé, doit être sèche ou légèrement rouie. Parmi les machines utilisées, on distingue les « raspadors » appelés aussi les décortiqueuses. Il s'agit de machines employées surtout dans l'extraction des fibres d'agave par une simple action de battage et de grattage. Cette technique est adoptée pour plusieurs fibres végétales telles que : les fibres d'alfa, les fibres d'agave, les fibres de bambou et les fibres de sisal. De nos jours, ces machines deviennent plus automatisées et sans intervention manuelle. Après l'étape d'extraction et de séchage, les fibres demeurent collées les unes aux autres d'où la nécessité de faire un peignage. Bien qu'il s'agisse d'une méthode beaucoup plus simple et une alternative plus rentable pour séparer la fibre de la plante, l'inconvénient majeur de cette méthode, les fibres produites sont beaucoup plus grossières et moins fines par rapport à celles obtenues par rouissage ou par traitement chimique. [2] De plus, il y a un risque de modification des caractéristiques mécaniques des fibres à cause des sollicitations que subissent ces dernières.

### II.1.2. Procédés d'extraction chimiques

L'extraction chimique des fibres végétales consiste à traiter la matière fibreuse dans une solution contenant un ou plusieurs agents chimiques dans des conditions bien déterminées. L'extraction consiste à dissoudre la lignine, l'hémicellulose et toutes autres matières extractibles qui lient les fibres entre eux pour obtenir les fibres. Plusieurs produits chimiques peuvent être utilisés pour cet effet qui constitue des solvants pour les matières liantes des fibres dans la plante.

Pour se faire, la feuille ou la tige sont immergés dans des réservoirs chauffés contenant des solutions d'acide sulfurique, de la chaux chlorée, d'hydroxyde de sodium ou de potassium et du carbonate de sodium pour dissoudre le composant pectine. L'utilisation d'agents tensio-actifs dans le processus assure une simple élimination des composants non souhaités, les non celluloses adhérant aux fibres par dispersion. Une enquête sur les procédures d'extraction des fibres de Vakka (*Roystonea regia*), de palmier dattier et de bambou a été reportée par Murali et Mohana. [3] Dans leurs études, les bandes fibreuses de bambou ont été extraites au moyen d'un procédé chimique dans lequel les matériaux gommeux et la pectine sont enlevés. Le procédé d'extraction chimique donne un rendement d'environ 33% de fibres.

Dans ce sens, une méthode basée sur l'action de l'hydroxyde de sodium a été appliquée sur les feuilles de Typha de la variété australis à une température de 80 à 100°C pendant une durée de 2 à 4 heures. [4] Pour le traitement alcalin, il devient non préférable lorsqu'on dépasse une certaine valeur de concentration en soude ce qui provoque une altération des propriétés physiques et chimiques des fibres.

Dans une autre étude, l'extraction a été effectuée sur la tige de Typha domingensis par le procédé soude-anthraquinone ; sulfite alcalin-anthraquinone et sulfite alcalin anthraquinone-méthanol à haute température 165 °C pendant 90 à 120 min. [5] L'extraction chimique produit des fibres de haute qualité mais augmente les coûts pour le produit final.

### II.1.3. Procédés d'extraction biologiques

Le traitement biologique consiste à dégrader les matières liantes des fibres à l'aide des microorganismes qui se développent dans le milieu de traitement (bain de rouissage) ou bien en utilisant des enzymes qui activent l'opération de dégradation de ces matières (traitement enzymatique).

Parmi les procédés d'extraction biologiques, on distingue le rouissage utilisé pour l'extraction des fibres végétales telle que le lin, le sisal, le jute, le palmier, etc. Il s'agit en fait d'une macération des plantes ou de certains organes pour faciliter la séparation de l'écorce filamenteuse. Les périodes de séjour des plantes dans le bain de rouissage varient selon la variété de la plante, son âge et sa forme. L'eau de mer (solution faiblement basique) est largement utilisée pour attaquer les feuilles de la plante d'agave en faisant décomposer la pulpe et extraire les fibres pour une durée de trois mois. [6]

Un autre traitement biologique a été fréquemment utilisé, il s'agit du traitement enzymatique. Les enzymes sont des catalyseurs biologiques permettant d'activer une réaction ou une substance spécifique. Les noms des enzymes dérivent de la réaction catalysée, en ajoutant le suffixe -ase. Exemple : la catalyse d'une cellulose est effectuée par une cellulase, et celle d'une amylose par une amylase. [6]

Parmi les avantages de l'utilisation des enzymes par rapport à un catalyseur chimique, on distingue :

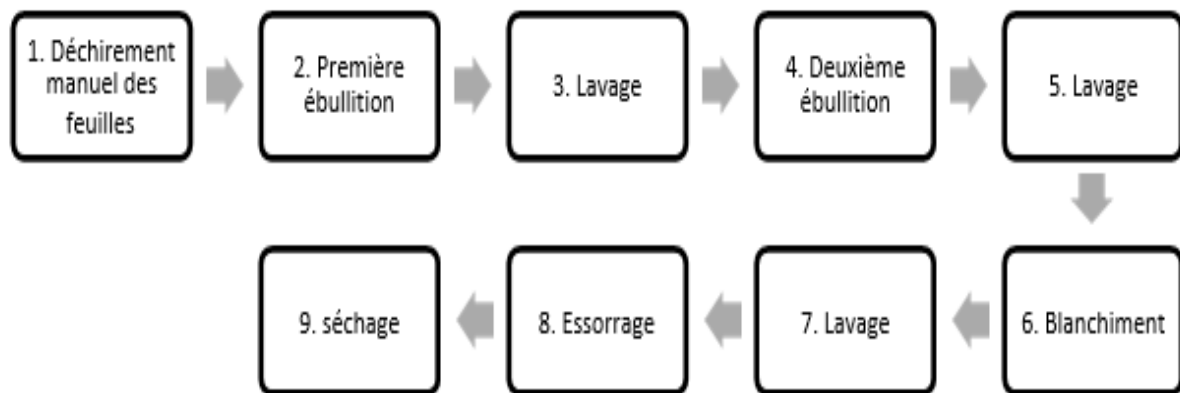
- La rapidité du traitement : la vitesse d'une réaction est catalysée 106 à 1023 fois plus élevée que de celle non catalysée.
- Spécificité de fonctionnement : les enzymes fonctionnent avec une substance ou selon une réaction particulière. D'où les produits secondaires issus de ce traitement sont de quantité minimale.

Malgré ces avantages, les pectinases sont capables d'hydrolyser la liaison glycosidique de la cellulose et donc la cellulose elle-même ce qui constitue un inconvénient majeur pour l'utilisation de ces microorganismes. [6]

### II.1.4. Procédés d'extraction combinés

Autres que les méthodes d'extraction simples, on trouve les procédés d'extraction combinés qui nécessitent une succession des traitements.

Dans le but d'extraire les fibres de Typha, une combinaison d'un rouissage et d'un dégommage chimique a été utilisée par Li-yan-Liu et al [7] : les feuilles de typha sont émergées dans l'eau de rouissage pendant 2 semaines. Puis, un dégommage chimique est effectué selon le processus suivant :



**Figure II.1:** Processus de dégomme chimique

Ce procédé est utilisé aussi pour l'extraction des fibres d'alfa. Il s'agit d'une alternation des processus entre mécanique, chimique, enzymatique, chimique et mécanique. [8] Un autre exemple d'extraction des fibres de palmiers peut être mentionné où les fibres sont extraites à partir des pétioles des plantes de palmier doum. En premier lieu un procédé mécanique d'extraction des fibres est réalisé. Par la suite les fibres obtenues sont immergées dans une solution de soude pendant 2 heures à une température de 90°C.

## II.2. Démarches de compatibilisation :

La relation entre la structure et les performances des matériaux composites à base de polymère a rapidement avancé dans les dernières années. Les matériaux performants du futur se basent sur la connaissance approfondie de la relation : structure-morphologique-composition-propriétés. Les propriétés de ces matériaux composites dépendent essentiellement des caractéristiques de l'interface polymère-charge. [9]

Les composites polymère/fibres végétales sont produits par l'addition des fibres végétales comme renfort à la matrice polymérique. L'interface fibre/matrice joue un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. Une des caractéristiques importantes de l'interface entre les fibres cellulosiques et la matrice polymérique, provient de la nature même du constituant cellulosique. [10]

La présence des groupements hydroxyles à la surface des fibres rend les fibres végétales très hydrophiles. [11] La nature hydrophile des fibres végétales est à l'origine du manque de

compatibilité avec la matrice polymère plus hydrophobe. Très peu de liaison existent entre la phase renfort et la phase matrice. Cette incompatibilité provoque une mauvaise dispersion des fibres dans la matrice et la formation d'un matériau hétérogène. [11, 12]

Pour pallier cet inconvénient et parvenir à une parfaite dispersion de la fibre dans la matrice polymérique et une amélioration de l'adhésion entre les fibres végétales et les matrices thermoplastiques, il est apparu intéressant de modifier l'interface fibre/matrice. [13, 14] Pour ce faire, diverses méthodes sont répertoriées dans la littérature. Celles-ci étant classées en deux catégories, traitements physiques et traitements chimiques.

### II.2.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurales et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique. On peut citer entre autres [15] :

- L'irradiation par Ultra-violet ;
- Les traitements par décharges électriques (corona, plasma froid) ;
- Le traitement par irradiation  $\gamma$  ;

### II.2.2. Méthodes chimiques

Récemment, des méthodes de modification chimique de la surface des charges ou fibres, ont été développées par réaction de différents agents. Citons pour exemple le traitement par l'anhydride maléique, l'acide stéarique, l'anhydride acétique, le glycédyde méthacrylate ou des silanes etc.

Plusieurs autres travaux ont fait l'objet de modification de l'adhésion interfaciale par l'ajout d'agent compatibilisant. On cite à titre d'exemple : le PP-G-MA, le PE-G-MA. Ces travaux ont montré l'efficacité d'une modification de l'interphase charge/matrice, soit par traitement de la surface de la charge ou de la matrice, ou bien par incorporation d'un agent comptabilisant, pour améliorer les interactions entre les constituants. [16]

## II.3. Mise en œuvre des biocomposites

De manière générale, les procédés classiques de mise en œuvre des polymères sont aussi utilisés pour les biocomposites. Parmi ces procédés on retrouve le moulage au contact, la pultrusion, l'enroulement filamentaire, l'extrusion, le moulage par injection etc. Cependant,

certaines précautions doivent être prises. Dans le cas de courtes fibres, par exemple, (de 500 microns à 5mm en général) il est nécessaire d'effectuer un pré-mélange afin d'assurer une bonne dispersion. [17,18] Certains des procédés les plus fréquemment rencontrés dans la littérature sont présentés ci-dessous.

L'extrusion d'un mélange de fibres cellulosiques et d'un thermoplastique est une technique qui permet la réalisation complète du biocomposite. Par ailleurs, il est recommandé d'utiliser une extrudeuse bi-vis. Car celle-ci permet d'effectuer un bon mélange grâce à l'important taux de cisaillement qu'elle peut développer. Ce dernier, ne doit pas être trop excessif au risque de réduire le facteur de forme des fibres. [19] Le moulage au contact consiste à appliquer successivement dans un moule : un agent de démoulage (cire ou feuille de téflon), des couches de renforcement constituées de mat, de tissus ou de fibres coupées et imprégnées de résines. Ce procédé offre l'avantage d'être peu coûteux grâce à la simplicité de son outillage. [17]

RTM-resin transfert molding, par ce procédé des mats de fibre tissés vont être placés au sein d'un moule fermé. Ensuite la résine est y injectée par un ou plusieurs points suivant la taille et la géométrie de la pièce à réaliser. [17]

Il est à noter que plusieurs facteurs peuvent significativement influencer la qualité du biocomposite produit. Le type et propriétés de la fibre, l'humidité qu'elle peut contenir ou encore la température de mise en œuvre sont des paramètres clés à contrôler.

## Références bibliographiques

- [1] Geneau-Sbartai, Céline. Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bivaissée et injection moulage de tourteau de tournesol. 2006.
- [2] Thomas et al. "Natural fibres: structure, properties and applications." Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. 3-42.
- [3] Rao, Murali Mohan and Mohana Rao. "Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo." Composite structures 77.3 (2007): 288-295.
- [4] Mortazavi, and Kamali Moghaddam. "An analysis of structure and properties of a natural cellulosic fiber (Leafiran)." Fibers and Polymers 11.6 (2010): 877-882.
- [5] Khider, Tarig Osman, Safa Omer and Osman Taha. "Alkaline pulping of Typha domingensis stems from Sudan." World Applied Sciences Journal 16.3 (2012) : 331-336.
- [6] Dallel, Mohamed. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.) : Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil. 2012.
- [7] Liu, Li Yan, Yong Liang Han and Xue Rong Zhang. "Research on the spinnability of the renewable cattail fiber." Advanced Materials Research. Vol. 332. Trans Tech Publications Ltd, 2011.
- [8] Rogge, Eva. "Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (Esparto grass) en vue d'applications textiles." Mémoire de maîtrise pour l'obtention du grade académique de master, Génie des matériaux, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace (UHA, Mulhouse, France), Année universitaire (2010).
- [9] Fiber, effect of interface in natural. "L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques." Revue Roumaine de Chimie 52.4 (2007): 409-414.
- [10] Liu, Feipeng et al. "Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix." Composite Interfaces 2.6 (1994): 419-432.
- [11] Varma, Anantha Krishnan, and Krishnamoorthy. "Composites of glass/modified jute fabric and unsaturated polyester resin." Composites 20.4 (1989) : 383-388.
- [12] Pouteau, "Matériaux composites à renforts fibres naturelles d'origine végétale, supplément Technique." en ligne (2004).



- [13] Chun and Woodhams. "Use of processing aids and coupling agents in mica-reinforced polypropylene." *Polymer composites* 5.4 (1984): 250-257.
- [14] Schneider and Brebner. "Wood-polymer combinations: The chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents." *Wood Science and Technology* 19.1 (1985) : 67-73.
- [15] Djillali, Nouara. Etude et valorisation du grignon d'olive dans le domaine des composites. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.
- [16] Dupins, Dominique et al. Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [17] Kueny, Raphaël. Biocomposites : composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles. Université de Lorraine, 2013.
- [18] Faruk, Omar et al. "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010." *Progress in polymer science* 37.11 (2012) : 1552-1596.
- [19] Ragoubi, Mohamed. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Nancy 1, 2010.

### Chapitre III : Rappels bibliographiques

Dans ce chapitre, un bref aperçu de différents articles s'étant intéressés à l'élaboration de biocomposites à base de fibres naturelles et de biopolymères est donné. Plus particulièrement, les travaux ayant utilisé la fibre du bois, ainsi que quelques travaux ayant travaillé sur la PCL.

**Bi, Hongjie, et al [1]** ont étudié des composites uniques de biomasse à mémoire de forme imprimés en trois dimensions (3D). Les composites à base de polyuréthane, de PCL et de farine de bois (FB) à teneur réglable ont été préparés par malaxage en fusion en utilisant le procédé d'extrusion. La teneur en PCL a été utilisée pour ajuster la température de transition de la mémoire de forme et améliorer le taux de fixation de la forme des composites. Les propriétés de cristallisation, thermiques, mécaniques et de mémoire de forme de différents composites ont été étudiées. Les résultats des tests de diffraction des rayons X (DRX) et de DSC ont montré que le pic de cristallisation et la température de fusion des différents composites n'ont pas été modifiés de manière évidente. À mesure que la teneur en PCL augmentait, la résistance à la traction des composites diminuait d'abord puis augmentait, et l'allongement à la rupture diminuait progressivement. Les résultats des tests de mémoire de forme à réponse thermique ont montré que, lorsque la teneur en PCL était de 30 % en poids, les composites avaient un taux de récupération de forme élevé et un taux fixe (tous deux ~100 %). En outre, du noir de carbone (NC) a été ajouté au composite comme matériau de conversion photothermique avec un rapport préférentiel pour obtenir la performance de mémoire de forme à réponse photothermique. Avec l'ajout du NC, la conductivité thermique des composites a été améliorée. Dans les mêmes conditions, plus les échantillons imprimés en 3D sont épais, plus le temps de récupération de la forme de l'échantillon est long ; et plus l'intensité lumineuse est importante, plus le temps de récupération de la forme de l'échantillon est court. Comparé au composite sans NC, le modèle de fleur imprimé avec les composites contenant du NC avait une meilleure performance de mémoire de forme en réponse photothermique.

**Dalu, Mohammed, et al [2]** dans cette étude, ont étudié la faisabilité de composites bois-plastique (CBP) à base d'acide polylactique (PLA), comme matériau de matrice thermoplastique à base biologique, et de farine de bois traitée utilisée comme renfort organique du matériau de matrice. Les quantités de farine de bois dans les composites étaient de 30, 40 et 50 % en poids par rapport aux charges de fibres. Le polyéthylène greffé à l'anhydride maléique comme agent de couplage a également été utilisé pour améliorer la compatibilité entre la fibre et la matrice plastique. La densité, la teneur en vides, l'absorption d'eau, le gonflement en

épaisseur, l'essai de traction, les propriétés de flexion, la résistance aux chocs, les propriétés thermiques, la caractérisation microstructurale et morphologique et la durabilité contre la pourriture blanche et la pourriture brune ont été utilisés pour caractériser les propriétés des CBP. Les résultats ont révélé que les CBP avec de la farine de bois non traitée avaient des densités plus élevées que celles des CBP avec de la farine de bois traitée pour les mêmes teneurs en bois, en raison de la teneur en vides plus élevée des composites farine de bois traitée-PLA. En outre, l'absorption d'eau et le taux de gonflement de l'épaisseur des panneaux de particules orientées ont augmenté avec la teneur en fibres des panneaux de particules orientées. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les composites PLA avec une teneur en farine de bois traité de 40 % en poids ont montré les meilleures performances mécaniques parmi les différentes teneurs en fibres. Le pourcentage de perte de poids et le taux résiduel augmentaient avec l'augmentation de la teneur en farine de bois et de la température.

**Karakus, Kadir [3]** a étudié des composites polymères à base de polycaprolactone (PCL) préparé par une machine de moulage par injection. La polycaprolactone (PCL) et la farine de paille de blé a été utilisés respectivement comme matrice polymère et charge organique. Les effets de la charge de farine de paille de blé sur les propriétés mécaniques des composites fabriqués a été étudiés. Les comportements thermiques (ATG et DSC), les propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la flexion et aux chocs) des composites fabriqués a été déterminés. Selon les résultats des tests, l'ajout de paille de blé dans la matrice PCL a réduit la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs des composites tout en améliorant le module de traction, la résistance à la flexion et le module de flexion.

**Valdés, Arantzazu, et al [4]** ont élaboré des biocomposites PCL/peau d'amande (PA) qui ont été préparés par extrusion et moulage par injection à différentes teneurs (0, 10, 20, 30 % en poids) afin de revaloriser ce résidu agricole. Les particules d'PA ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEBEC), la spectroscopie infrarouge de réflectance totale atténuée (IRTF-RTA) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les hémicelluloses ont été les premiers composés thermiquement dégradés ( $263 \pm 2$  °C), suivi de la cellulose ( $330 \pm 5$  °C) et de la lignine ( $401 \pm 3$  °C), avec un résidu de 20 % qui était associé à la teneur en fibres présentes dans l'PA. Les propriétés mécaniques, morphologiques, thermiques et d'absorption d'eau, ainsi que la dégradation enzymatique par la lipase de *Pseudomonas* ont été évaluées pour les biocomposites obtenus. Une amélioration significative du module de Young's avec un gain de 73 % à une charge de 30 % en poids d'PA a été obtenue par rapport au PCL pur. Une augmentation de la dureté et une diminution de l'allongement à la

rupture et de l'énergie d'impact ont également été observées avec une augmentation de la teneur en PA due à l'effet de renforcement. Des enthalpies thermiques DSC plus faibles et une cristallinité plus élevée ont été obtenues pour les biocomposites. Par ailleurs, une certaine diminution de la stabilité thermique et des valeurs d'absorption d'eau plus élevées ont également été constatées avec l'ajout d'PA. Enfin, la présence d'PA a retardé la dégradation enzymatique du PCL, montrant une perte de poids plus importante du PCL pur après 25 jours d'étude, suivie d'un PCL avec 10 % en poids d'PA.

**Felix, M, et al [5]** se sont intéressés à la combinaison de farine d'écrevisse (FE, avec 60% de protéines) et de la Polycaprolactone (PCL) et ont préparé avec succès des biocomposites par un procédé qui consiste en deux étapes : mélange avec du glycérol (GL) comme plastifiant et moulage par injection des mélanges FE/GL/PCL. Les mesures par rhéomètre et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des mélanges se sont avérées utiles pour sélectionner les conditions de moulage par injection appropriées. Une amélioration remarquable des propriétés mécaniques a été constatée pour les systèmes contenant des PCL, même lorsque la structure cristalline reste intacte. La PCL apporte une contribution dominante à la réponse élastique et confère une plus grande capacité à absorber l'énergie avant la rupture.

**García, Arantzazu Valdés, et al [6]** se sont intéressés à l'étude de la dégradation de la PCL par les micro-organismes qui est une caractéristique très intéressante pour son utilisation potentielle dans des applications massives, comme l'emballage des aliments. Les mélanges de PCL avec des fibres naturelles, telles que celles provenant des déchets agricoles et alimentaires, ont prouvé leur efficacité en permettant une réduction substantielle des coûts des matériaux, mais aussi en jouant un rôle de renforcement des propriétés mécaniques. Cette étude a été centrée sur l'évaluation des propriétés morphologiques, mécaniques, thermiques, de barrière et de dégradation de l'environnement de compostage de nouveaux biocomposites à base de PCL et de charge de peau d'amande (PA) à différentes teneurs (0, 10, 20 et 30 % en poids). Les résultats ont montré une nette amélioration des propriétés mécaniques, ce qui correspond à un gain de module élastique de 17 % pour une charge de particules de 10 % en poids. Une diminution des enthalpies de fusion et de cristallisation et des valeurs de cristallinité plus élevées ont été obtenues pour les biocomposites par rapport au PCL pur. Une certaine diminution de la stabilité thermique et une augmentation des propriétés de barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau ont également été observées pour les composites à teneur croissante en charges. Les composites PCL/PA ont montré une biodégradabilité plus élevée que le PCL pur, ce qui peut s'expliquer par la diminution de l'enthalpie de cristallisation de la matrice polymère

et par une meilleure hydrophilie. Les composites à base de PCL renforcés avec une charge de 10 % en poids de peau d'amande se sont révélés être des matériaux écologiques prometteurs pour l'emballage alimentaire, présentant un taux de désintégration élevé, augmentant le potentiel de valeur ajoutée des déchets agricoles et réduisant le coût de l'emballage.

**Sabo, Ronald, et al [7]** se sont intéressés sur le système polycaprolactone (PCL) renforcé de cellulose microcristalline (CMC), de farine de bois (FB), ou des deux qui ont été caractérisées avant et après une exposition à diverses conditions environnementales pendant 60 jours. Les composites PCL/FB avaient la plus grande résistance à la traction et le plus grand module par rapport aux PCL purs ou aux composites PCL contenant de la CMC. La microscopie électronique a montré une meilleure adhérence entre les particules de FB et de PCL qu'entre les particules de CMC et de PCL. Ni la farine de bois ni la cellulose MCC ne semblent affecter de manière significative la cristallinité des PCL. Le conditionnement environnemental n'a entraîné qu'une détérioration mineure des propriétés mécaniques, bien que les échantillons trempés dans l'eau aient connu une détérioration des propriétés mécaniques plus importante que ceux dans des environnements très humides ou gelés. Après un test modifié de 12 semaines sur un bloc de sol, les échantillons fabriqués avec de la farine de bois ont perdu du poids et ont montré des signes de décomposition après exposition au champignon brun *Gloeophyllum trabeum*.

**Marrakchi, Z et al, [8]** se sont intéressés sur la combinaison des fibres d'alfa avec la polycaprolactone (PCL) et en utilisant l'imprégnation comme technique de traitement. Les fibres d'alfa ont été utilisées pour préparer des films qui étaient imprégnés de solutions de PCL afin de produire des composites dans un processus continu. Les résultats du microscope électronique à balayage, ont montré que la matrice PCL formait des films continus et homogènes. Des analyses mécaniques dynamiques ont montré que le plateau caoutchouteux de la matrice vierge a été considérablement prolongé. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a indiqué que la capacité de cristallisation de la matrice PCL a augmenté avec l'augmentation de la cellulose du renforcement. Enfin, des composites produits ont été évalués en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau, et il a révélé que ce paramètre augmentait jusqu'à 130, indiquant que leur mouillabilité avait diminué de façon radicale.

**Campos, A et al [9]** ont exploré l'effet de l'irradiation par UV-C des biocomposites à base d'amidon thermoplastique (ATP) et de PCL chargés de fibres sisal. Le biocomposite a été irradié aux UV-C à température ambiante sous atmosphère d'air. Les changements structurels et morphologiques produits lorsque les films ont été exposés à l'irradiation UV pendant 142 h ont été surveillés à l'aide de la microscopie MEB, des essais de traction mécanique, de la DSC,

de la DRX, de l'ATG et de spectroscopie IRTF. L'ajout de 5 à 10 % de fibres dans les composites a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques, grâce à une dispersibilité plus efficace des fibres dans la matrice et à une bonne compatibilité entre les fibres et la matrice polymérique. Toutefois, après irradiation, les propriétés de traction ont diminué en raison de la scission des chaînes. Les échantillons de PCL et d'ATP irradiés ont exhibé une augmentation de la cristallinité, tandis que les mélanges et composites ont illustré une diminution de la cristallinité. Les études par DSC et par DRX ont suggéré une interaction entre les polymères du mélange via les groupes carboxyle dans l'amidon thermoplastique et la PCL et les groupes hydroxyle dans les fibres.

**Wang, Yanling, et al, [10]** ont élaboré des biocomposites en utilisant de l'acide polylactique (PLA) comme matrice et de la farine de bois (FB) comme charge par extrusion à deux vis. En raison de la faible mouillabilité entre la farine de bois et la matrice de PLA, les propriétés du composite PLA/farine de bois ne sont pas bonnes. Ainsi, les agents de couplage au silane (comme agent de traitement de surface de la farine de bois) et les modificateurs interfaciaux (divers copolymères) ont été utilisés pour améliorer leur adhérence interfaciale. Les effets du taux de la farine de bois, des types d'agents de couplage au silane et de leur contenu, des modificateurs interfaciaux et de leur concentration sur les propriétés et la morphologie des biocomposites PLA/FB ont été systématiquement étudiés en détail, y compris les microstructures et les propriétés mécaniques et rhéologiques. Les résultats ont révélé que les propriétés des biocomposites devraient être améliorées par la dispersion des farines de bois dans les microfibrilles et l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PLA et la FB avec l'ajout d'époxy-silane ou d'acrylate d'éthylène-méthyle-méthacrylate de glycidyle (AEMMAG). En particulier, le modificateur interfaciale AEMMAG a amélioré non seulement l'action interfaciale mais aussi la résistance à l'impact du PLA. Par ailleurs l'étude a indiqué que les modificateurs interfaciaux de l'époxy-silane et de l'AEMMAG ont pu améliorer efficacement l'interaction entre la matrice de PLA et la FB et améliorer encore principalement la résistance à l'impact et l'allongement à la rupture des biocomposites PLA/FB.

**Wu, Chin-San [11]** a évalué les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites fabriqués par de la PCL renforcés les fibres de noix de coco verte (FNC). Les mélanges contenant de la PCL greffé avec de l'acide acrylique (PCL-g-AA/FNC) ont présenté des propriétés mécaniques nettement meilleures en raison d'une meilleure compatibilité entre les deux composants. La dispersion des FNC dans la matrice PCL-g-AA était nettement plus homogène en raison de la création de macromolécules ramifiées et réticulées par des réactions

entre les groupes carboxyles dans la PCL-g-AA et les groupes hydroxyles dans les FNC. La résistance à la rupture des composites PCL-g-AA/FNC était considérablement plus élevée que celle des composites PCL/FNC. En outre, le mélange PCL-g-AA/FNC a été plus facilement transformé en raison de sa viscosité plus faible à l'état fondu.

**Hamid Mohammad Zhariff Abdul et al, [12]** ont élaboré des biocomposites de polycaprolactones (PCL) et des fibres de grappes de fruits vides de palmier à huile (OPEFB) ont été préparés et caractérisés. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des biocomposites, l'OPEFB a été modifiée par greffage avec du méthacrylate de méthyle (MMA). La modification de la fibre a été réalisée à 70°C sous atmosphère d'azote en utilisant du peroxyde d'hydrogène comme initiateur et du Fe<sup>2+</sup> comme catalyseur. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré que, après modification, les vibrations d'étirements des OH dans l'échantillon ont diminué, tandis que l'absorption de C=O ont augmentée. Les OPEFB greffés et non greffés ont été utilisés pour préparer des biocomposites PCL/OPEFB-g-PMMA et PCL/OPEFB. La résistance à la traction et à la flexion du composite PCL/OPEFB-g-PMMA ont été améliorée, ce qui indique une bonne interaction entre l'OPEFB-g-PMMA et la PCL. Une amélioration de la résistance à l'impact peut également être observée dans le composite PCL/OPEFB-g-PMMA. Les micrographies des échantillons de la surface fracturée examinés par microscopie électronique à balayage ont montré une meilleure adhérence entre l'OPEFB greffé et la PCL.

**Zhao Qiang et al [13]** se sont intéressé à de nouveaux éocomposites à base de polymère dégradable, de polycaprolactone (PCL) et de la matière lignocellulosique, la balle de riz (BR). Les éocomposites ont d'abord été étudiés en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La méthode des sols (c'est-à-dire un milieu de sol simulé) a été utilisé pour étudier le comportement de biodégradation des éocomposites PCL/BR, et analyse quantitative du comportement de dégradation des deux composants (c'est-à-dire PCL et BR) a été réalisée par une méthode TGA modifiée. Les résultats démontrent que l'incorporation de charges BR peut, dans une certaine mesure, inhiber la cristallisation de la phase PCL. En outre, la présence de charges BR a un peut accélérer la dégradation de la matrice PCL dans les éocomposites, et l'effet d'accélération s'accroît avec l'augmentation de la teneur en BR, ce qui a été expliqué par réduction de la cristallinité de la matrice polymère, l'amélioration de l'hydrophilie et la capacité de dépolymérisation du substrat.

**Finkenstadt, V. L., et al [14]** se sont proposé d'étudier la PCL contenant du gluten de blé (GB) (jusqu'à 50% p/p) comme charge pour former un composite polymère biodégradable. Un



examen microscopique a montré un système de matrice contenant des particules bien dispersées. Le composite a été évalué pour ses propriétés de traction. La résistance à la traction du composite a diminué au fur et à mesure que la teneur en GB augmentait, passant de 20 (0% GB) à 6MPa (50% GB). Cependant, la réduction de la résistance à la traction ne correspondait pas au modèle Nicolais-Narkis, ce qui indiquait qu'il y avait une certaine adhérence entre la GB et la PCL. Un allongement élevé (>900%) a été observé dans les composites PCL/GB avec un taux de GB jusqu'à 20%; qui a par la suite diminué jusqu'à 400% lorsque le taux de GB a atteint 35% en poids, et finalement à moins de 100% lorsque le taux de GB a été fixé dans l'intervalle 40-50%. Il y a eu une transition induite par les particules à un volume critique calculé de 0,3 correspondant à 30 % de GB en poids par rapport au PCL.

**Lee, Sun-Young, et al [15]** se sont intéressé aux composites à base de farine de bois (FB) et d'acide polylactique (PLA) chargé de talc préparés par mélange à l'état fondu et par moulage par injection. Les effets de la charge et du traitement au silane sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites ont été étudiés. Le renforcement par la FB et du mélange FB/talc du PLA pur entraîne une légère diminution de la transition vitreuse et des températures cristallines des composites. L'utilisation de la FB, du talc et du silane dans les composites entraîne des baisses de plus en plus importantes de la cristallinité des composites. L'ajout du talc et du silane dans les composites PLA/FB a amélioré le module de traction. La résistance à la traction des composites a par contre légèrement diminué avec l'ajout du talc, mais elle s'est amélioré considérablement avec l'utilisation de 1 % en poids de silane. L'analyse morphologique des composites a montré une amélioration de la liaison interfaciale avec le traitement au silane.

**M.D. Sanchez-Garcia et al [16]** ont élaboré des biocomposites moulés par solvant de PLA, de polyhydroxybutyrate-co-valérate (PHBV) et de PCL contenant des fibres de microcellulose alfa purifiées en fonction de la teneur en charge. Les résultats de la microscopie MEB et de la microscopie optique ont démontré qu'une bonne dispersion des fibres dans la matrice a été obtenue pour les trois biopolymères. Cependant, une agglomération nuisible des fibres pour les échantillons dont la teneur en fibres dépassait 5 % en poids a été clairement observée. La chaleur de fusion (liée à la cristallinité) des biopolymères PCL et PHBV semi-cristallins a diminué, en particulier dans les biocomposites à faible teneur en fibres, mais elle semble avoir été légèrement augmentée dans les biocomposites PLA hautement amorphes. Conformément aux données morphologiques, la perméabilité directe à l'eau et au D-limonène a diminué de manière significative dans les biocomposites à faible teneur en fibres. La réduction de la perméabilité



était principalement liée à une diminution de la diffusivité, mais la solubilité était également favorable. La principale conclusion de ce travail est que les fibres de cellulose purifiée peuvent également être utilisées pour améliorer les propriétés barrières des biopolyesters thermoplastiques d'intérêt, par exemple, dans diverses applications comme les emballages et les membranes.

**Arbelaiz, A., et al [17]** ont étudié les composites préparés en mélangeant la PCL avec des faisceaux de fibres de lin courtes. Afin d'améliorer l'adhérence des fibres avec la matrice, un copolymère poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-g-anhydride maléique (PCL-g-AM) a été préparé dans un mélangeur interne. La réaction de greffage de l'anhydride maléique (AM) sur le polymère PCL a été réalisée en présence de peroxyde de dicumyle comme initiateur. Les propriétés mécaniques ont été analysées en fonction de la concentration du compatibilisant et de la quantité des fibres. En outre, les propriétés thermiques des composites Lin/PCL et lin/PCL-g-AM ont également été examinées par analyse ATG. Les composites fabriqués avec des faisceaux de fibres de lin et une matrice de PCL-g-MA ont montré la plus grande résistance à la traction et à la flexion. La microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fracturées a confirmé l'amélioration de l'adhérence entre les faisceaux de fibres de lin et la matrice PCL-g-AM. Les résultats obtenus par ATG ont montré que l'ajout des fibres et la modification de la matrice réduisaient légèrement la stabilité thermique des composites. La corrélation entre les propriétés mécaniques expérimentales des composites PCL renforcés par les faisceaux de fibres de lin courts et les valeurs calculées par divers modèles empiriques a également été analysée. Pour les composites constitués de la matrice PCL-g-AM, un bon accord a été trouvé entre le modèle empirique et les valeurs expérimentales pour toutes les teneurs en fibres. Cependant, pour les composites formés par la matrice PCL, un bon accord n'a été distingué que lorsque la teneur en fibres de lin ait atteint le taux de 20 % en poids, mais au-delà de cette valeur, la résistance expérimentale s'est avérée bien inférieure aux prévisions.

**Wu, Chin-San [18]** a proposé d'étudier le composite d'acide poly(3-hydroxybutyrique) et de farine de bois (PHB/farines de bois) et le composite PHB/farine de bois greffé d'acide acrylique. Il a été trouvé les propriétés mécaniques du PHB se sont considérablement détériorées lorsqu'il a été mélangé à de la farine de bois, en raison de la mauvaise compatibilité entre les deux phases. Une dispersion et une homogénéité bien meilleures des farines de bois dans la matrice polymère ont été obtenues lorsque le PHB-g-acide acrylique (AA) a été utilisé à la place du PHB dans le composite. L'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du composite PHB-g-AA/farines de bois, notamment une augmentation de la résistance à la traction au point de

rupture, a démontré sa supériorité par rapport au composite PHB/farines de bois. En outre, les composites PHB-g-AA/farines de bois ont été plus facilement transformés en raison de leur plus faible viscosité à l'état fondu. Une réduction de la résistance à la traction à la rupture après exposition au sol et aux environnements enzymatiques a également été observée dans les deux mélanges, en particulier à une teneur élevée en farines de bois.

**Hee-Soo Kim [19]** s'est intéressé à la production de biocomposites à base de farine de riz (FR) et de farine de bois (FB) chargés de polybutylène succinate (PBS) comme alternatives aux matériaux plastique conventionnel (polyoléfines) chargés par des fibres cellulosiques. Le PBS est l'un des polymères biodégradables, issu de la réaction de condensation du 1,4-butanediol et de l'acide succinique, qui peut être dégradé naturellement dans l'environnement naturel. Les propriétés mécaniques entre les plastiques conventionnels et les biocomposites PBS chargés de farine agricole ont été comparé. La biodégradabilité et les propriétés mécaniques des biocomposites PBS renforcés par de la farine agricole ont été évaluées en fonction du contenu et de la taille des particules de charge les farines agricoles. Lorsque la taille des particules de charge a diminué, la résistance à la traction des biocomposites a augmenté, mais la résistance aux chocs a diminué. L'ajout d'agrofines au PBS a produit une diminution plus rapide de la résistance à la traction, de la résistance à l'impact Izod et du pourcentage de perte de poids des biocomposites lors de l'essai d'enfouissement naturel du sol. Ces résultats soutiennent l'application des biocomposites en tant que matériaux respectueux de l'environnement.

**Di Franco, C. R., et al [20]** se sont intéressé à la sensibilité des mélanges polycaprolactone/amidon (PCL/A) et des mélanges polycaprolactone/amidon renforcés par des fibres de sisal (FS-PCL/A) et la dégradation dans différents environnements a été évaluée. Les composites et la matrice non chargée ont montré une stabilité hydrolytique à un pH de 7,2 à deux températures différentes (25°C et 40°C). Les fibres étaient stables dans des conditions hydrolytiques et semblaient favoriser l'entrée de l'eau et ensuite, le gonflement et l'hydrolyse de l'amidon (le composant le plus biodisponible). À une teneur plus élevée en fibres, les composites deviennent plus stables sur le plan hydrolytique, probablement en raison de la présence d'un réseau physique fibre-fibre. L'attaque microbienne en milieu aqueux a été mise en évidence par la présence d'un biofilm, en particulier à la surface des fibres. Dans l'enfouissement dans le sol, les PCL/A et 15%FS-PCL/S ont été dégradés à environ 50% de la masse initiale. Le schéma de perte de poids montré par le composite a été associé à la présence de fortes interactions fibre-fibre et fibre-matrice, qui sont absentes dans la matrice pure.

## Références bibliographiques

- [1] Bi, Hongjie et al. "Three-Dimensional-Printed Shape Memory Biomass Composites for Thermal-Responsive Devices." *3D Printing and Additive Manufacturing* 7.4 (2020): 170-180.
- [2] Dalu, Mohammed et al. "Characterization of tanalith E treated wood flour filled polylactic acid composites." *Polymer Testing* 76 (2019): 376-384.
- [3] Karakus, Kadir. "Polycaprolactone (PCL) based polymer composites filled wheat straw flour." *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* 16.1 (2016).
- [4] Valdés, Arantzazu et al. "Characterization and enzymatic degradation study of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-based biocomposites from almond agricultural by-products." *Polymer Degradation and Stability* 132 (2016): 181-190.
- [5] Felix et al. "Development of crayfish protein-PCL biocomposite material processed by injection moulding." *Composites Part B: Engineering* 78 (2015): 291-297.
- [6] García, Arantzazu Valdés et al. "Characterization and degradation characteristics of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues." *Polymer degradation and stability* 108 (2014): 269-279.
- [7] Sabo, Ronald et al. "Effect of environmental conditions on the mechanical properties and fungal degradation of polycaprolactone/microcrystalline cellulose/wood flour composites." *BioResources* Volume 8, Number 3, pp. 3322-3335; 2013 8.3 (2013): 3322-3335.
- [8] Marrakchi et al. "Biocomposites based on polycaprolactone reinforced with alfa fibre mats." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43.4 (2012): 742-747.
- [9] Campos et al. "The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers." *Polymer degradation and stability* 97.10 (2012): 1948-1955.
- [10] Wang, Yanling et al. "Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly (lactic acid) and wood flour biocomposites." (2011): 281-294.
- [11] Wu, Chin-San. "Preparation and characterizations of polycaprolactone/green coconut fiber composites." *Journal of applied polymer science* 115.2 (2010): 948-956.

- [12] Hamid, Mohammad Zhariff Abdul et al. "Effect of grafting on properties of oil palm empty fruit bunch fiber reinforced polycaprolactone biocomposites." *Journal of reinforced plastics and composites* 29.18 (2010): 2723-2731.
- [13] Zhao, Qiang et al. "Biodegradation behavior of polycaprolactone/rice husk eco-composites in simulated soil medium." *Polymer Degradation and Stability* 93.8 (2008): 1571-1576.
- [14] Finkenstadt et al. "Mechanical properties of green composites with polycaprolactone and wheat gluten." *Journal of applied polymer science* 110.4 (2008): 2218-2226.
- [15] Lee, Sun-Young et al. "Thermal and mechanical properties of wood flour/talc-filled polylactic acid composites: Effect of filler content and coupling treatment." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 21.3 (2008): 209-223.
- [16] Sanchez-Garcia . Gimenez and Lagron. "Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers." *Carbohydrate Polymers* 71.2 (2008): 235-244.
- [17] Arbelaiz et al. "Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content." *Carbohydrate Polymers* 64.2 (2006): 224-232.
- [18] Wu, Chin-San. "Assessing biodegradability and mechanical, thermal, and morphological properties of an acrylic acid-modified poly (3-hydroxybutyric acid)/wood flours biocomposite." *Journal of applied polymer science* 102.4 (2006): 3565-3574.
- [19] Kim, Hee-Soo, Han-Seung Yang and Hyun-Joong Kim. "Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 97.4 (2005): 1513-1521.
- [20] Di Franco et al. "Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre." *Polymer Degradation and Stability* 86.1 (2004): 95-103.

### **Chapitre IV : Etudes sur les mélanges polycaprolactone/farine de bois**

Ce chapitre a pour objectif d'analyse du comportement mécanique, thermique et morphologique des mélanges polycaprolactone/farine de bois.

#### **IV.1. Matériel**

- La PCL, d'une masse molaire de 80 000 g/mol, a été fourni par Solvay (Warrington, Royaume-Uni) ;
- L'acide acrylique (AA), un produit commercial d'Aldrich (Milwaukee, WI), a été purifié par recristallisation à partir de chloroforme avant utilisation ;
- L'initiateur utilisé dans cette étude était le peroxyde de benzoyle (BPO) qui a été purifié en le dissolvant dans du chloroforme et en le reprecipitant avec du méthanol ;
- La farine de bois (FB). Fournis par Zell Wildshausen GMBH (Steinheim, Allemagne), étaient le Celluflex ;
- La distribution granulométrique de la FB est de 100% plus fine que 250  $\mu\text{m}$ , 87% plus fine que 100  $\mu\text{m}$ , et 37% plus fine que 50  $\mu\text{m}$  ;
- La teneur en humidité et la densité apparente de la farine de bois sont de  $8 \pm 2 \%$  et  $\sim 0,10 - 0,12 \text{ g/cm}^3$ , respectivement ;
- Le copolymère PCL-g-AA a été produit dans laboratoire comme décrit ci-dessous. [1]

#### **IV.2. Préparation des échantillons**

##### **IV.2.1. Préparation du copolymère PCL- g-AA**

Le greffage de l'AA sur la PCL fondu a été réalisé en utilisant le xylène comme agent d'interface et le BPO comme initiateur sous une atmosphère d'azote à  $85 \pm 2^\circ\text{C}$ . La réaction a duré 6 h avec une vitesse du rotor de 60 tr/min. Le produit de greffage (4 g) a été dissous dans 200 ml sous un reflux de xylène à  $85^\circ\text{C}$ , puis la solution a été extraite cinq 5 fois en utilisant 600 ml d'acétone froide pour chaque opération d'extraction. Le polymère insoluble dans l'acétone, qui a été séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit, a été utilisé pour mesurer le pourcentage de greffage par une méthode de titrage. Les résultats ont montré que le pourcentage de greffage du produit issu de la réaction de greffage était d'environ 6,05 % en poids lorsque le taux du BPO et celui de l'AA étaient maintenues à 0,3 % en poids et 10 % en poids, respectivement. [1]

### **IV.2.2. Préparation des mélanges**

Les mélanges ont été préparés par un instrument Brabender "Plastograph" 200Nm MIXER W50EHT (Duisburg, Allemagne) avec un rotor à pales pendant 15 minutes dans des conditions où la vitesse du rotor et la température du mélange étaient maintenues à 50 tr/min et ~ 100-110°C, respectivement. [1]

La FB a été nettoyé à l'acétone puis séché dans un four à 105°C pendant 24 h avant d'être mélangé. Les rapports de masse de la FB au PCL ou au PCL-g-AA ont été choisis comme suit : 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 et 50/50. Pour éliminer l'effet de l'AA n'ayant pas réagi sur les mélanges PCL-g-AA/FB, il a été retiré du produit de greffage par extraction à l'acétone avant la préparation des PCL-g-AA/FB. Après le malaxage des mélanges durant leur préparation, les mélanges ont été pressés en fines plaques par une presse à chaud et ensuite placée dans un séchoir pour être refroidis. Finalement, les plaques minces ont été transformées en échantillons standard pour les différentes caractérisations. [1]

### **IV.3. Caractérisation des mélanges**

#### **IV.3.1. Analyses (IRTF), (DRX) et (DSC) du PCL et du PCL-g-AA après le mélange**

Les spectres infrarouges des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de type Bio-Rad FTS-7PC (Madison, WI). Les diffractogrammes des rayons-X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku D/max 3V (Tokyo, Japon) avec une source de rayonnement Co et  $K\alpha$  à une vitesse de balayage de 2°/min, qui nous ont permis d'étudier les modifications de la structure cristalline. La température de fusion ( $T_m$ ) et la chaleur de fusion ( $\Delta H_f$ ) ont été déterminées à l'aide d'un appareil DSC 2010 TA instrument. Pour les tests DSC, les quantités d'échantillons étaient comprises entre 4 et 6 mg, et les courbes de fusion ont été enregistrées dans l'intervalle de température de -30°C à +120°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. [1]

#### **IV.3.2. Essais mécaniques**

Les propriétés mécaniques ont été déterminées selon la méthode ASTM D638 en utilisant un dynamomètre de type Instron (modèle LLOYD, type LR5K). Les films à caractériser, préalablement conditionnés à  $50 \pm 5\%$  d'humidité relative pendant 24 heures avant les mesures, ont été préparés dans une presse hydrolytique à 140°C, puis les mesures ont été effectuées à une vitesse de 20 mm/min. Cinq mesures ont été réalisées pour chaque échantillon et la moyenne des résultats a été calculée afin d'obtenir une valeur moyenne. [1]

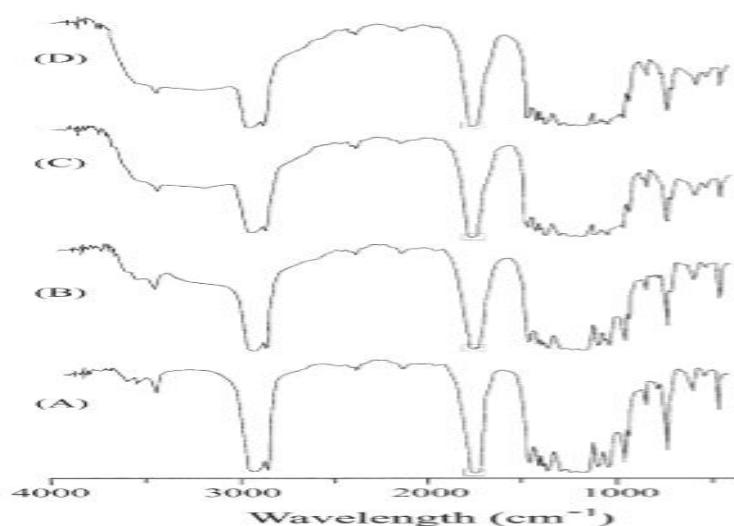
### IV.3.3. Morphologie des mélanges

Un microscope électronique à balayage (MEB) de marque (HITACHI micros-modèle S-1400 ; Fareham hants, Royaume-Uni) a été utilisé pour étudier la morphologie des mélanges. Avant le test, les mélanges ont été préparés sous forme de films minces par une presse hydraulique, puis les films ont été traités avec de l'eau chaude à 80°C pendant 24 h. Ensuite, les films ont été recouverts avec une couche fine en or et examinés par le MEB (Tokyo, Japon). [1]

## IV.4. Résultats et discussion

### IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

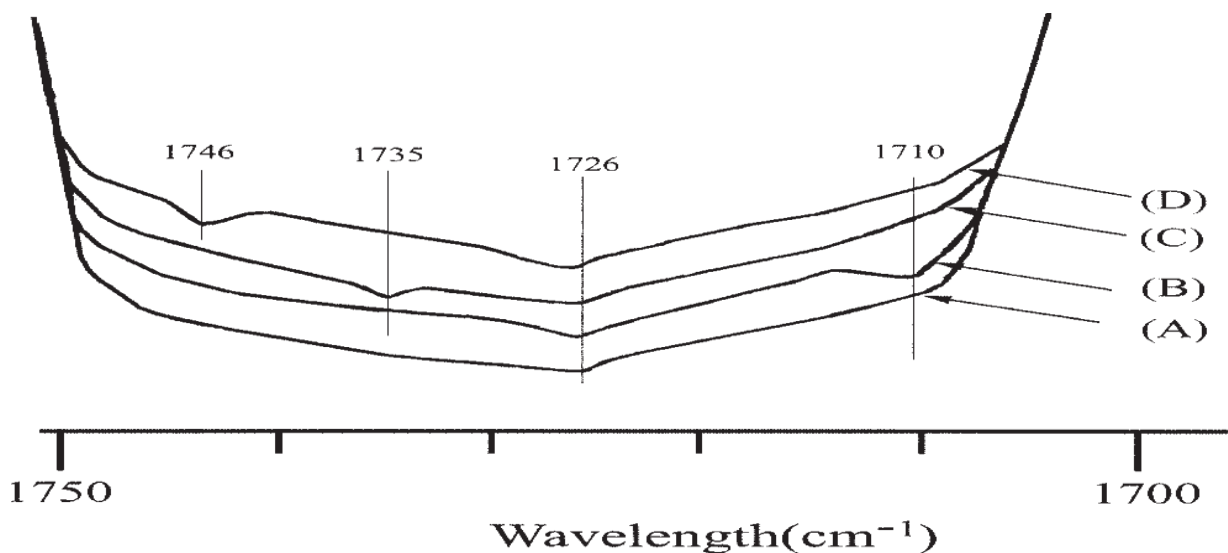
La spectroscopie IRTF a été utilisée pour étudier le greffage de l'AA sur la PCL. Les spectres IRFT de la PCL non modifiée et du PCL-g-AA sont présentés dans les figures IV. 1 (A) et (B), respectivement. Alors que les pics caractéristiques de la PCL (~3300 -3700, 1737, 1725, ~850 -1480, et 720  $\text{cm}^{-1}$ ) [2,3] apparaissent tous dans les deux polymères, un pic supplémentaire a été observé pour la PCL modifiée à 1710  $\text{cm}^{-1}$  (observé également sur la figure IV. 1(B)), caractéristique de groupe  $\text{-C=O}$ , ainsi qu'une large absorbance d'étirement O-H à ~3200 -3700  $\text{cm}^{-1}$ . Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres études – où. [4,5] Ces pics démontrent que l'AA a été greffé sur la PCL parce que l'épaule discernable à proximité de 1710  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de l'acide libre du polymère modifié.



**Figure IV. 1 :** Spectres IRTF de (A) PCL, (B) PCL-g-AA, (C) PCL/FB (30 % en poids), et (D) PCL-g-AA/FB (30 % en poids). [1]

Le zoom des spectres IRTF dans la plage limitée entre ~1700 -1750  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 2) illustre davantage et clairement la différence entre les spectres du PCL/FB et du PCL-g-AA/FB (30 %

en poids). La figure IV. 2(A) montre la vibration d'étirement  $-C=O$  comme une large et forte bande à  $1725-1736\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre PCL, un résultat similaire à celui de Wang et al. [3] En comparant cela avec le spectre du PCL-g-AA (Fig. 2(B)), on observe un pic supplémentaire à  $1710\text{ cm}^{-1}$ , causé par le greffage de l'AA sur la PCL. Le spectre du PCL/FB (30 % en poids) de la figure IV. 2(C), comme celui de la figure IV. 2(A), montre une large bande d'absorption à  $1725-1736\text{ cm}^{-1}$  ; le nouveau pic d'absorption à environ  $1735\text{ cm}^{-1}$ , qui est apparu dans le spectre IRTF du mélange PCL/FB, est attribué au pic caractéristique de la FB. [6,7] Le spectre de PCL-g-AA/FB (30 % en poids) (Fig. 2(D)) présente un quatrième pic nouvellement formé à  $1746\text{ cm}^{-1}$ . En comparant les spectres IRTF de la PCL pure et PCL/FB (30 % en poids), et du PCL-g-AA/FB (30 % en poids), figures IV. 2(C) et 2(D), on constate que le pic à  $1735\text{ cm}^{-1}$  s'est déplacé à  $1746\text{ cm}^{-1}$  et a presque disparu lorsque le PCL-g-AA a été utilisé pour remplacer la PCL. Ce phénomène peut probablement être dû à la formation d'un groupe fonctionnel ester-carbonyle à partir de la réaction entre le groupe  $-OH$  de la FB et le groupe  $-COOH$  du PCL-g-AA. Ce résultat est similaire à celui d'Oksman et al [6] dans lequel des mélanges PEBD/FB ont été étudiés et le spectre IRTF a montré l'apparition du groupe fonctionnel ester-carbonyle à  $1746\text{ cm}^{-1}$ . A partir de la figure IV. 2(D), il peut être déduit que des macromolécules ramifiées et réticulées pourraient être produites parce que le copolymère PCL-g-AA possède des groupes carboxyle pour réagir avec les groupes hydroxyles.



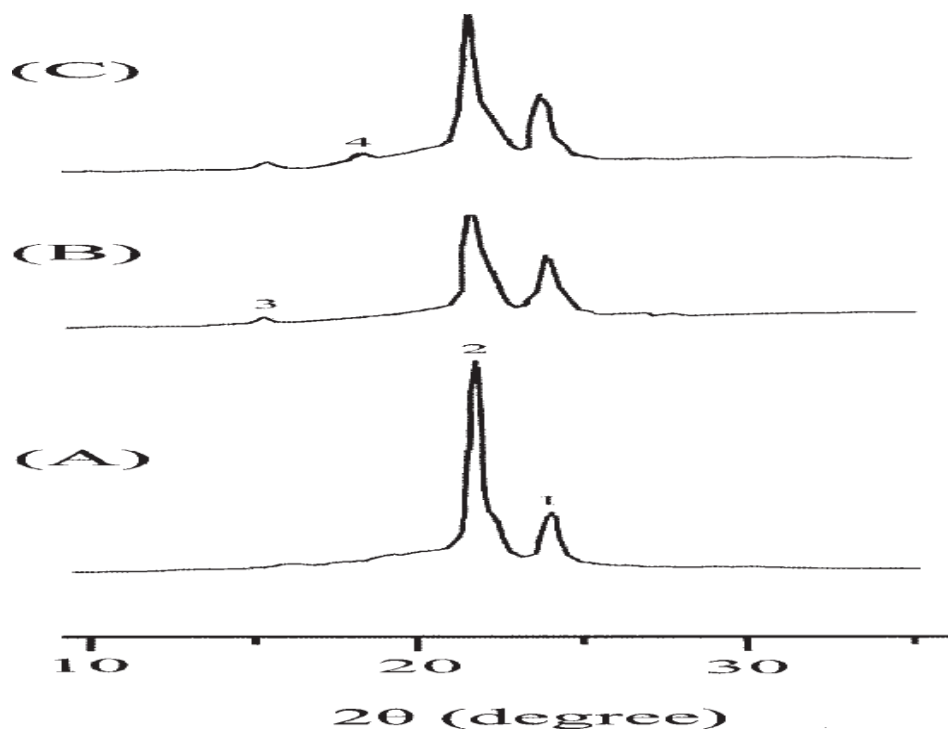
**Figure IV. 2 :** Spectres IRTF au voisinage des pics de déformation par flexion de C-O et C = O pour la PCL pure, le PCL-g-AA et les composites : (A) PCL pure, (B) PCL-g-AA, (C) PCL/ FB (30 % en poids), et (D) PCL-g-AA/FB (30 % en poids). [1]

#### IV.4.2. Diffraction des rayons-X



Les diffractogrammes DRX de la PCL pure, des composites PCL/FB (30 % en poids) et PCL-g-AA/FB (30 % en poids) sont présentés respectivement dans les figures IV. 3(A-C). Ces résultats sont similaires à ceux de Ha et al [8], et montrent que la PCL pure présente deux pics à environ  $2\theta=23,8^\circ$  et  $21,3^\circ$  (pics "1" et "2" sur la figure IV. 3A). Pour les deux composites PCL/FB et PCL-g-AA/FB, on constate qu'il y a apparition d'un autre pic à environ  $2\theta=15,1^\circ$  (pic "3" sur la figure IV. 3B et C). Le pic 3 peut être dû aux changements des propriétés des molécules de la PCL lorsque la FB lui a été ajouté. [9,10] Les spectres des composites PCL/FB (30 % en poids), montrent que la FB était physiquement dispersé dans la matrice PCL.

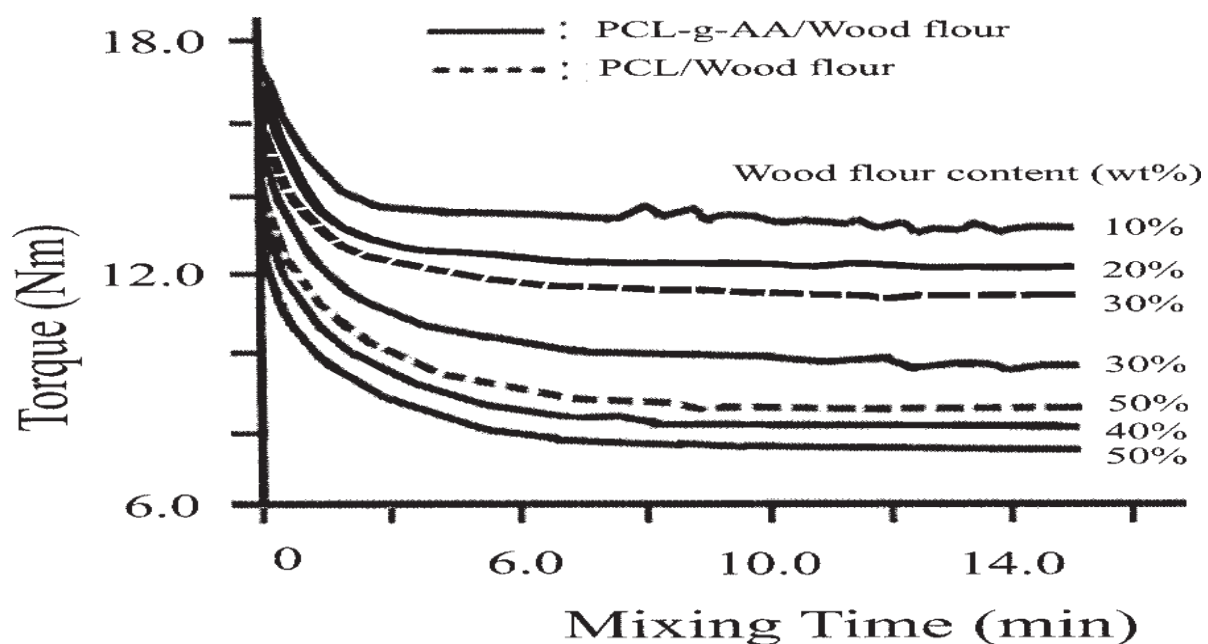
La figure IV. 3(C) montre un nouveau pic à  $2\theta=18,1^\circ$  (pic "4" sur la figure IV. 3C) pour le composite PCL-g-AA/FB (30 % en poids). Ce nouveau pic, également identifié par Shogren et al. [11] peut être le résultat de la formation d'un groupe ester-carbonyl, comme décrit dans l'analyse par spectroscopie, et IRTF fournit donc la preuve que la structure cristalline du composite PCL/FB est altérée lorsque le PCL-g-AA y est utilisé. [1]



**Figure IV. 3 :** Spectres de diffraction des rayons-X de la PCL pure et des composites : (A) PCL pure, (B) PCL/FB (30 % en poids), et (C) PCL-g-AA/FB (30 % en poids). [1]

### IV.4.3. Mesures du couple

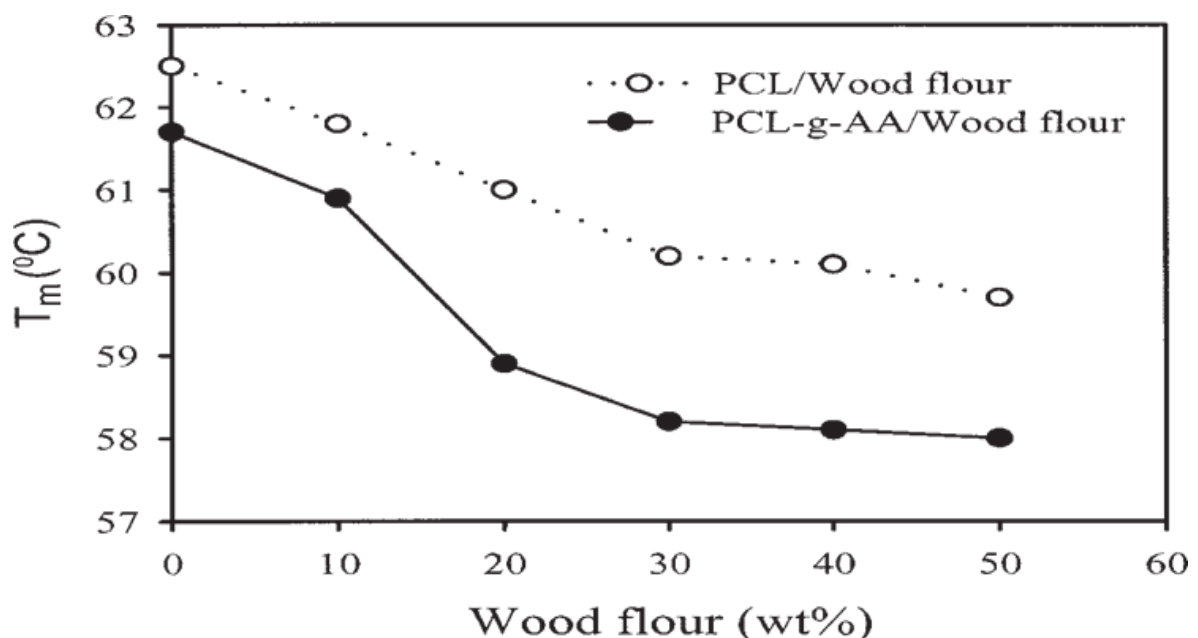
Les courbes du couple en fonction du temps de malaxage pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB avec différentes quantités de FB sont présentées à la figure IV. 4. Il a été observé que la valeur du couple de chaque mélange diminuait avec l'augmentation de la teneur en FB et du temps de malaxage, et qu'elle approchait une valeur stable lorsque le temps de malaxage est supérieur à 10 min. On peut suggérer qu'un bon malaxage a eu lieu avec un temps de mélange de 15 min. La raison pour laquelle le couple final a diminué avec l'augmentation de la teneur en FB est due à la plus faible viscosité de la masse fondue FB par rapport à la PCL et au PCL-g-AA. Cela a entraîné une diminution de la viscosité à l'état fondu du mélange à mesure que la concentration en FB augmentait. En comparant les couples de malaxage des composites PCL-g-AA/FB et PCL/FB ayant la même teneur en FB (30 % et 50 % en poids), on peut observer que les valeurs de couple de fusion du premier sont significativement inférieures à celles du second. Ce comportement rhéologique amélioré est dû à la formation d'un groupe fonctionnel ester-carbonyle (comme discuté dans la section dédiée aux résultats IRTF), vu que ce groupe fonctionnel entraîne des changements de conformation dans les molécules de FB. [12] Dans une étude précédente [13], il a été démontré que la viscosité à l'état fondu des amidons estérifié diminuait avec l'augmentation du poids moléculaire du groupe ester.



**Figure IV. 4 :** Diagrammes de couple de malaxage en fonction du temps des mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB. [1]

**IV.4.4. Test DSC**

La DSC a été utilisée pour étudier les propriétés thermiques des mélanges. Les variations de la chaleur de fusion ( $\Delta H_f$ ) et de la température de fusion ( $T_m$ ) avec les teneurs en FB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB ont été déterminées à partir des thermogrammes de chauffage de la DSC (non représentés ici), dont les résultats sont donnés à la figure IV. 5 et au tableau I. Dans la figure IV. 5, on peut voir qu'une diminution de la température de fusion a été observée avec une augmentation de la teneur en FB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB. Ce résultat est dû au fait que, comme l'indique l'étude sur le couple, la FB pourrait réduire la viscosité à l'état fondu de la PCL et du copolymère PCL-g-AA. Cette diminution est presque linéaire pour les teneurs en FB allant jusqu'à 30 % en poids. Pour une même teneur en FB, on peut voir sur la figure IV. 5 que les mélanges PCL/FB présentent une température de fusion plus élevée que les mélanges PCL-g-AA/FB. Cette observation est conforme aux mesures de couple correspondantes, qui ont montré que les mélanges PCL-g-AA/FB ont une température de fusion plus basse que les mélanges PCL/FB pour la même teneur en FB (Fig. 4). Ces deux observations (valeurs inférieures de la température de fusion et du couple) pour les mélanges PCL-g-AA/FB concordent avec le fait qu'ils présentent également une viscosité à l'état fondu inférieure à celle des mélanges PCL/FB. La faible viscosité à l'état fondu des mélanges PCL-g-AA/FB signifie qu'ils sont plus faciles à transformer que les mélanges PCL/FB. [1]



**Figure IV. 5 :** Température de fusion en fonction de la teneur en FB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB. [1]

**Le tableau I :**

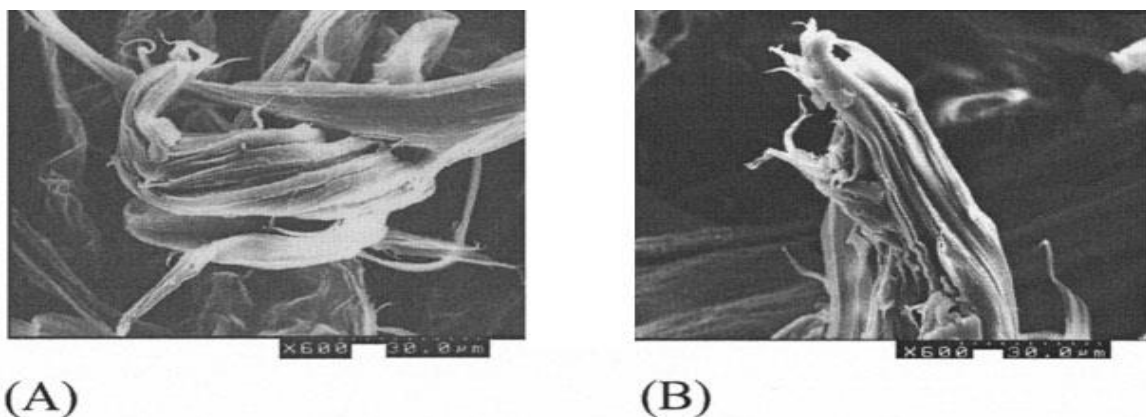
Il montre que les valeurs de la chaleur de fusion ( $\Delta H_f$ ) de la PCL pure et du PCL-g-AA sont respectivement de 72,5 J/g et 52,1 J/g. La chaleur de fusion plus faible pour le PCL-g-AA par rapport à la PCL pure, est probablement due aux branches greffées qui ont perturbé la régularité des structures des chaînes de la PCL et ont augmenté l'espacement entre les chaînes. [12] On peut voir sur la ligne en pointillée du tableau IV.1 que les valeurs d' $\Delta H_f$  correspondantes des mélanges PCL/FB ayant des teneurs en FB de 10, 20, 30, 40 % et 50 % en poids sont de 46,8 J/g, 36,2 J/g, 31,3 J/g, 27,8 J/g et 23,2 J/g. Pour les mélanges PCL-g-AA/FB avec 10, 20, 30, 40 et 50 % en poids de FB, les valeurs des ( $\Delta H_f$ ) correspondantes sont 51,9 J/g, 45,5 J/g, 39,8 J/g, 33,2 J/g et 29,5 J/g (Tableau IV.1). Il est clair que les valeurs des ( $\Delta H_f$ ) de PCL/FB et de PCL-g-AA/FB, qui indiquent le pourcentage de cristallinité des mélanges, ont toutes deux diminué au fur et à mesure que le taux de la FB augmentait. Ces résultats sont similaires à ceux d'Aburto et al [12] qui ont étudié les propriétés de l'amidon tanné à l'oxygène et de ses mélanges avec le polyéthylène. L'importante diminution de la cristallinité des mélanges PCL/FB a probablement été causée par l'augmentation de difficulté des arrangements de chaînes de polymères, puisque la FB pourrait entraver les mouvements des segments de polymères, comme elle pourrait également être due à l'effet stérique en raison du caractère hydrophile de la FB qui aurait entraîné une mauvaise adhérence avec la PCL hydrophobe. [12,14] La comparaison entre les résultats du composite PCL/FB et ceux du PCL-g-AA/FB montre que ces derniers donnaient des valeurs ( $\Delta H_f$ ) plus élevées, et que la différence était  $\sim 5-9$  J/g. L'augmentation de ( $\Delta H_f$ ) était due à la génération d'un groupe fonctionnel ester-carbonyle issu de la réaction entre le groupe -OH de la FB et le groupe -COOH du PCL -g-AA

**Tableau IV.I :** Effet de taux de la farine de bois sur la chaleur de fusion des composites à base de PCL et de PCL-g-AA. [1]

Farine de bois % (en poids)	PCL $\Delta H_f$ (J/g)	PCL-g-AA $\Delta H_f$ (J/g)
0	72.5	52.6
10	46.8	51.9
20	36.2	45.5
30	31.3	39.8
40	27.8	33.2
50	23.2	29.5

### IV.4.5. Morphologie des mélanges

Il est nécessaire d'étudier la morphologie des mélanges des polymériques puisque les propriétés mécaniques en dépendent. En général, la bonne dispersion de la FB dans la matrice, le mouillage efficace de la FB par la matrice ainsi que la forte adhérence interfaciale entre les deux phases sont nécessaires pour obtenir un matériau composite ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes. Le MEB a été utilisé pour étudier les surfaces fracturées par le test de traction des échantillons composites à base de PCL/FB (30 % en poids) et de PCL-g-AA/FB (30 % en poids). Les microphotographies MEB des surfaces de fracturées sont illustrées à la figure IV. 6. Pour les mélanges étudiés dans cet article, le composant majeur (PCL ou PCL-g-AA) forme la matrice tandis que le composant mineur (FB) est la phase dispersée. La microphotographie MEB du mélange PCL/FB (30 % en poids), figure IV. 6(A), montre que la FB a tendance à s'agglomérer en faisceaux et qu'elle devient inégalement répartie dans la matrice. La mauvaise dispersion de la FB dans la matrice PCL est due à la formation de liaisons hydrogène et à la grande différence de caractère entre la PCL et la FB. La figure IV. 6(A) montre également le mauvais mouillage de la FB lorsque le PCL/FB a été utilisé. La raison en est la grande différence d'énergie de surface entre la FB et la matrice PCL [7]. Pour le mélange PCL-g-AA/FB (30 % en poids), comme le montre la figure IV. 6(B), il y a une meilleure dispersion et homogénéité de la FB dans la matrice PCL-g-AA. On peut également voir sur la figure IV. 6(B) qu'un meilleur mouillage est obtenu puisque des couches du matériau de la matrice ont été retirées en même temps que la FB couvrant la totalité de la FB. La raison de ce résultat est que les propriétés de surface de la FB et de la matrice PCL-g-AA deviennent plus similaires, car le mélange PCL-g-AA/FB peut produire des macromolécules ramifiées et réticulées qui entrave la formation de liaisons hydrogène.

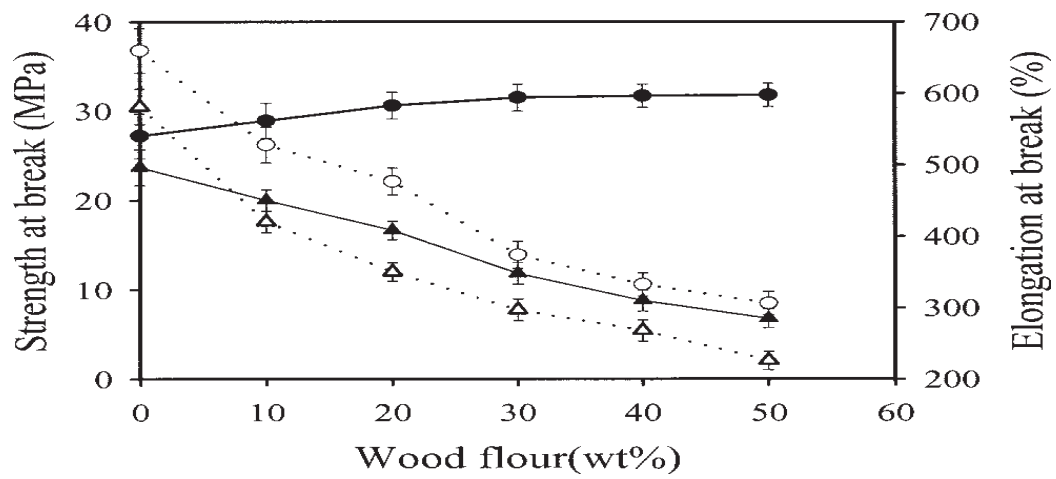


**Figure IV. 6 :** Micrographies MEB des mélanges PCL/FB (30 % en poids) et PCL-g-AA/FB (30 % en poids). [1]

### IV.4.6. Propriétés mécaniques

La figure IV. 7 montre les variations de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture avec la teneur en FB pour les mélanges PCL/FB PCL-g-AA/FB. Il peut être constaté que la résistance à la traction et l'allongement de la PCL pure ont tous deux été réduits après avoir été greffé avec de l'AA. Pour les mélanges PCL/FB, comme le montre la courbe en pointillée de la figure IV. 7, la résistance à la traction à la rupture diminuait de façon marquée et continue à mesure que la teneur en FB augmentait. Ce comportement peut être expliqué à partir du résultat du MEB du mélange PCL/FB, figure IV. 6(A), car la dispersion du FB dans la matrice PCL est mauvaise. Par conséquent, il est certain que l'effet de l'incompatibilité entre les deux polymères sur les propriétés mécaniques est important. Pour les mélanges PCL-g-AA/FB, la courbe continue de la figure IV.7, un comportement tout à fait différent concernant la résistance à la rupture a été obtenu, à savoir que la résistance à la rupture des mélanges PCL-g-AA/FB augmentait évidemment avec l'augmentation de la teneur en FB bien que le PCL-g-AA ait une valeur de résistance à la rupture inférieure à celle de la PCL pure. Il a été également trouvé que les mélanges PCL-g-AA/FB non seulement donnaient des valeurs de résistance à la traction plus élevées que les PCL/FB, mais aussi des valeurs de résistance à la traction stables lorsque la teneur en FB est supérieure à 30 % en poids. La contribution à ce comportement peut être la meilleure dispersion, provenant de la formation de macromolécules ramifiées ou réticulées, de la FB dans la matrice PCL-g-AA. [1]

La figure IV. 7 donne la variation de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en FB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB et montre que les premiers ont présenté des valeurs d'allongement à la rupture plus faibles que les seconds. La diminution de l'allongement pour le mélange PCL/FB était important, car l'ajout de la FB avait tendance à agglomérer en faisceaux dans le mélange et présentait une mauvaise compatibilité entre les deux phases. Dans les mélanges PCL-g-AA/FB, comme le montre la courbe pleine de la figure IV. 7, l'allongement à la rupture a également diminué avec une augmentation de la teneur en FB, mais leurs valeurs d'allongement étaient plus élevées que celles des mélanges PCL/FB. Cependant, l'allongement à la rupture reste inférieur à celui de la PCL pure. Les résultats des propriétés mécaniques dans ce travail est similaire à celui de Bikiaris [15]. La figure IV.7 permet de conclure que les mélanges PCL-g-AA/FB montrent de meilleures améliorations dans la résistance à la traction et l'allongement que les mélanges PCL/FB, cependant l'augmentation de l'allongement est inférieure à celle de la résistance à la traction. [1]



**Figure IV. 7 :** Résistance à la traction et l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en FB pour les mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB. [1]

## Références bibliographiques

- [1] Wu, Chin-San. "Analysis of mechanical, thermal, and morphological behavior of polycaprolactone/wood flour blends." *Journal of applied polymer science* 94.3 (2004): 1000-1006.
- [2] Avella, M et al. "Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites." *Polymer* 41.10 (2000): 3875-3881.
- [3] Wang, Jian, Man Ken Cheung and Yongli Mi. "Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly (caprolactone)/poly (4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and <sup>13</sup>C solid state NMR." *Polymer* 43.4 (2002): 1357-1364.
- [4] Wu, Chin-San and Hsin-Tzu Liao. "Polyethylene-octene elastomer/silica hybrids prepared by a sol-gel process using tetraethoxysilane." *Designed monomers and polymers* 6.4 (2003): 369-381.
- [5] Wu, Chin-San, Sun-Mou Lai and Hsin-Tzu Liao. "Graft reaction of acrylic acid onto metallocene-based polyethylene-octene elastomer." *Journal of applied polymer science* 85.14 (2002): 2905-2912.
- [6] Oksman, Kristiina, Henrik Lindberg and Allan Holmgren. "The nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites." *Journal of Applied Polymer Science* 69.1 (1998): 201-209.
- [7] Felix, Johan and Paul Gatenholm. "The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene." *Journal of Applied Polymer Science* 42.3 (1991): 609-620.
- [8] Hwang, In Kwan et al. "A proteomic approach to identify substrates of matrix metalloproteinase-14 in human plasma." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics* 1702.1 (2004): 79-87.
- [9] Nuñez, Adrián et al. "Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-woodflour composites." *Polymer Engineering & Science* 42.4 (2002): 733-742.
- [10] Arvanitoyannis, Ioannis et al. "Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1." *Carbohydrate Polymers* 36.2-3 (1998): 89-104.



- [11] Shogren et al. "Polymer compatibility and biodegradation of starch–poly (ethylene-co-acrylic acid)–polyethylene blends." *Journal of applied polymer science* 44.11 (1992): 1971-1978.
- [12] Aburto et al. "Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene." *Carbohydrate Polymers* 34.1-2 (1997): 101-112.
- [13] Sagar, Ambuj D and Edward W. Merrill. "Properties of fatty-acid esters of starch." *Journal of Applied Polymer Science* 58.9 (1995): 1647-1656.
- [14] Prinos et al. "Preparation and characterization of LDPE/starch blends containing ethylene/vinyl acetate copolymer as compatibilizer." *Polymer Engineering & Science* 38.6 (1998): 954-964.
- [15] Bikiaris, Prinos, Koutsopoulos, Vouroutzis, Pavlidou, Frangis, Panayiotou, *Polymer Degradation and Stability* 1998, 59, 287.

# Conclusion

## Conclusion

Les matériaux composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres naturelles sont de plus en plus utilisés en raison de leurs multiples avantages. L'étude réalisée dans ce travail avait pour objectif d'analyser le comportement mécanique, thermique et morphologique des mélanges polycaprolactone/farine de bois.

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

Les propriétés des mélanges PCL/FB et PCL-g-AA/FB selon les résultats de la IRFT, en raison de la génération d'un groupe fonctionnel ester carbonyle à partir de la réaction entre le groupe -OH de la FB et le groupe -COOH du copolymère PCL-g-AA, la structure cristalline du mélange PCL/FB a été modifiée lorsque le PCL-g-AA a été utilisé dans le système de mélange.

Les essais DSC ont montré que les températures de fusion des PCL/FB et des PCL-g-AA/FB ont tous deux diminué à mesure que le contenu de FB augmentait. Il a également été constaté que les mélanges PCL-g-AA/FB sont faciles à transformer en raison des faibles valeurs de température de fusion et du couple par rapport aux mélanges PCL/FB.

La morphologie des mélanges PCL-g-AA/FB a confirmé une bonne adhérence entre la FB et la matrice PCL-g-AA. Les tests mécaniques, ont montré que les mélanges PCL-g-AA/FB présentent des améliorations supérieures à ceux des PCL/FB, notamment en matière de résistance à la traction.

Enfin, il est aussi conclu que le copolymère PCL-g-AA produit peut être utilisé pour réduire le coût et améliorer les propriétés des mélanges PCL/FB.

## **Résumé**

L'utilisation excessive des polymères issus de la pétrochimie a causé des préoccupations majeures dues à l'épuisement des ressources fossiles non renouvelables nécessaires à leurs productions, et dues à l'impact sur l'environnement de leurs déchets persistants. L'utilisation des polymères issue des ressources renouvelables est considérée comme une alternative aux problèmes des plastiques traditionnels.

Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'un biocomposite à matrice polyester biodégradable modifié par une charge naturelle cellulosique afin d'élargir son domaine d'application. Le travail consisté à l'étude de l'effet de l'ajout d'une fibre cellulosique sur la structure et les propriétés, thermiques, rhéologiques, morphologiques et mécaniques des mélanges obtenu en utilisant les techniques standards de caractérisation à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), mesure du couple de la résistance à l'écoulement par Plastographe, la microscopie électronique à balayage (MEB) et les tests de traction par dynamomètre. Cependant, la pandémie du Coronavirus et le confinement sanitaire nous ont empêchés de réaliser la partie expérimentale du projet. De ce fait, cette partie expérimentale, telle que définie dans notre plan de travail, a été réalisée théoriquement en adoptant, un travail expérimental similaire existant dans la littérature.

**Mots clés :** Polyester, biocomposite, cellulose, charge naturelle.

## **Abstract**

The excessive use of polymers derived from petrochemicals caused major concerns due to the depletion of non-renewable fossil resources necessary for their production, and to the impact of their persistent wastes on the environment. The use of polymers from renewable resources is considered to be a viable alternative to the use of traditional plastics.

In this project, we were interested in the development and characterization of a biocomposite based on a biodegradable polyester matrix modified by a natural cellulosic fiber in order to widen its scope of application. This work reports the study of the effects of adding a cellulosic fiber on the structure and the thermal, rheological, morphological and mechanical properties of the mixtures obtained using standard characterization techniques, namely: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray diffraction (XDR), dynamic scanning calorimetry (DSC), torque rheometry, scanning electron microscopy (SEM) and tensile tests. However, the Coronavirus pandemic and sanitary confinement prevented us from carrying out the experimental part of the project. Thereby, this part as was initially defined in our plan of work was performed theoretically by adopting a similar experimental work existing in the literature.

**Key words :** Polyester, biocomposite, cellulose, natural filler.