

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Thème

Etude du vieillissement en milieu marin de biocomposites
à base de PLA/fibres de roseau

Réalisée par :

Aissani Tinhinen Imen

Amrouche Camelia

Encadré par

Pr. Kaci Mustapha

Dr. Dehouche Nadjat

Promotion 2021-2022

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) encadré par le Professeur Kaci Mustapha et Dehouche Nadjet, Maître de conférences A.

Nous tenons aussi à exprimer notre gratitude et sincères remerciements pour leur encadrement de qualité, pour leur temps et pour les précieux conseils.

Un grand merci pour les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger notre travail.

Nous tenons à remercier Dr. Idris Zembouai et Dr. ZAIDI Lynda pour leurs précieux conseils et orientations.

Mention spéciale à Mme IDRES Celia pour son infinie gentillesse et sa disponibilité, et précieux conseils, ainsi qu'à tous les doctorants du laboratoire (LMPA) Nedjma, Nawel, Sofia, Amel pour leur précieuse aide.

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.

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

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

Dédicaces

A mes parents la prunelle de mes yeux. Vous m'avez toujours soutenue dans toutes mes épreuves toujours là à me pousser à m'encourager à me gronder quand je baissais les bras à veiller à ma réussite et à mon bonheur tous les mots du monde ne pourront exprimer mon amour et ma gratitude merci et je vous aime de tous mon cœur.

A mes deux frères kouçaila et Yudas et mes sœurs Sabrina et Kamélia. Vous m'avez aidé et poussé jusqu'au bout je vous souhaite une grande réussite et que tous vos projets se réalisent. Plus particulièrement à vous les filles je tiens sincèrement à vous remercier pour aide et soutiens inconditionnelle.

A vous mes enfants Rania, Nihade, Yanice, Kamélia comme j'aime si bien vous appelez. Vous m'avez aidé soutenue et encouragez fais rire même dans mes moments de stress sans oublier votre encouragement je vous souhaite plein de bonheur et de réussite.

J dédie ce modeste travail à mes amis : Tinhinane, Sabrina, Célia, Amine, Hanane, Fahima, Yasmine, Amina, Zidane merci pour votre présence dans ma vie et votre soutien permanent.

J dédie ce travail à toi Lyes la personne qui durant toute ce mémoire je n'ai cessé de te casser la tête, celui qui as chaque fois m'a aidé conseillé avec une gentillesse et bienveillance. Je te souhaite plein de bonheur et de réussite je n'oublierai jamais ta gentillesse.

A ma précieuse binôme et amie Camélia, je te souhaite plein de réussite, merci d'avoir été d'un grand soutien et d'avoir amené de la gaieté durant ces mois et d'avoir su compléter chacune de mes lacunes et pour tous les merveilleux moments passer ensemble.

*M*es cousins et cousines, tantes et oncles et tout le reste de la famille. Vous êtes les meilleurs, et plus particulièrement à toi ma tante Khoukha qui est comme une seconde mère pour moi.

Je te dédie ce travail à Célia Idres milles merci pour ta précieuse aide et soutiens et conseils bien que tu étais occupé tu nous as toujours consacré du temps et tu étais d'une aide précieuse.

Imene

Dédicaces

A ma mère qui ont toujours tout donné pour que je puisse un jour être là où je suis aujourd'hui, celle qui m'a toujours épaulé, je lui dédie ce travail pour lui exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude et l'amour que je lui porte.

A ma sœur et mon frère, qui m'ont beaucoup soutenue durant mon parcours scolaire et m'ont poussé vers le haut, je leur souhaite pleins de bonheur et de réussite dans la vie.

Je dédie ce modeste travail à tous mes amis et spécialement Célia, Youcef, Amine, Melynda merci pour tout ce que vous avez pu m'apporter dans ma vie.

A ma précieuse binôme et amie Imene, la meilleure de toute, merci pour toutes ces beaux moments qu'on a pu vivre et qui resteront gravé dans ma mémoire à jamais, je te souhaite tout le bonheur du monde et pleins de réussite tu mérites.

Camélia

T ABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	3
<i>I.1.Définition d'un composite</i>	<i>3</i>
<i>I.2.Définition d'un biocomposite</i>	<i>4</i>
I.2.1. Polyacide lactique (PLA)	4
I.2.2. Renfort	8
<i>I.3.Mise en œuvre des biocomposites</i>	<i>15</i>
<i>I.4.Interface matrice-renfort dans biocomposites</i>	<i>15</i>
<i>I.5.Techniques d'amélioration de l'interface matrice-renfort</i>	<i>15</i>
I.5.1Technique de modification par voie physique	16
I.5.2. Technique de modification par voie chimique	16
<i>I.6.Influence du taux de charge</i>	<i>18</i>
<i>I.7.Vieillessement</i>	<i>19</i>
I.7.1.Définition du vieillissement	19
I.7.2.Type de vieillissement	19
I.7.3. Modes de vieillissement	19

• <i>Vieillessement naturel</i>	19
• <i>Vieillessement accéléré</i>	20
I.7.4. Vieillessement en milieu marin	20
<i>I.8. Travaux antérieurs</i>	21
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ANALYSE	25
<i>II.1. Matériaux et produits chimiques utilisés</i>	25
II.1.1. Matrice : acide poly lactique (PLA)	25
II.1.2. Fibre de roseau	25
II.1.3. Produits chimiques	26
<i>II.2. Protocoles expérimentales</i>	27
II.2.1. Préparation de la fibre de roseau	27
II.2.2. Traitement alcalin	27
II.2.3. Traitement combiné alcalin/silane	28
II.2.4. Elaboration des films de PLA	28
II.2.5. Elaboration des biocomposites PLA / fibres de roseau	28
II.2.6. Vieillessement des films biocomposites PLA / fibre de roseau	29
<i>II.3. Caractéristique de l'eau de mer</i>	29
<i>II.4. Techniques de caractérisation</i>	30

II.4.1. Analyses physico-chimiques	30
II.4.2. Caractérisation structurale	33
II.4.3. Caractérisation morphologique.....	34
II.4.4. Caractérisation physique	34
II.4.5. Caractérisation mécanique	35
II.4.6. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique	35
Chapitre III : Résultats et discussion	39
<i>III.1. Caractérisation de la fibre de roseau</i>	<i>39</i>
III.1.1. Composition chimique de la fibre de roseau	39
III.1. 2. Effets des traitements sur le taux d'humidité	40
III.1. 3. Effets des traitements sur la densité des fibres	41
III.1.4. Caractérisation structurale	41
<i>III.2. Caractérisation des biocomposites PLA/fibre de roseau</i>	<i>45</i>
III.2.1. Caractérisation structurale	45
III.2.2. Caractérisation morphologique	49
III.2.3. Caractérisation physique	50
III.2.4. Caractérisation mécanique :.....	52
<i>III.3. Caractérisation du vieillissement des biocomposites PLA/ fibres de roseau :.....</i>	<i>54</i>

III.3.1. Caractérisations structurales	54
III.3.2. Evolution de la masse molaire moyenne viscosimétrique	62
CONCLUSION	65

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Schéma d'un matériau composite	3
Figure I.2: Structure chimique l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.	5
Figure I.3: Structure chimique du poly (acide lactique)	5
Figure I.4: Voies de synthèse du PLA	6
Figure I.5: Applications du PLA.....	8
Figure I.6: Classification des différents types de fibres naturelles.	9
Figure I.7: Représentation schématique de la hiérarchie structurale dans une fibre végétale.	11
Figure I.8: Structure chimique de la cellulose.	12
Figure I.9: Structure chimique de l'hémicellulose.....	12
Figure I.10: Structure de la lignine isolée.....	13
Figure I.11: Roseaux communs	14
Figure I.12: Mécanisme mise en jeu lors du couplage des silanes à la fibre	18
Figure II.1 : Schéma d'un viscosimètre capillaire.....	36
Figure III.1 : Spectres IRTF des fibres de roseau avant et après traitements.	42
Figure III.2 : Spectres DRX des fibres de roseau avant et apres traitement	43
Figure III.3 : Spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/ Fibres de roseau avant et après le traitement.....	45
Figure III.4 : Spectres de diffractions des rayons X des biocomposites PLA/ fibres de roseau	46
Figure III.5 : Clichés MEB de la section des échantillons (a) PLA/FB et (b) PLA/FA et (c) PLA/FSI.....	48
Figure III.6 : Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et des biocomposites PLA/FB, PLA/FA et PLA/FSi.....	50

Figure III.7 : Module d'Young du PLA et des biocomposites PLA /fibres de roseau. ..	51
Figure III.8 : Contrainte à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/fibres de roseau.....	51
Figure III.9 : Déformation à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/fibres de roseau.....	52
Figure III.10 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la Région des hydroxyles (3600-3450 cm^{-1}) à température ambiante.....	53
Figure III.11 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la Région des hydroxyles (3600-3000 cm^{-1}) à température ambiante.....	54
Figure III.12 : Spectres IRTF PLA/FSI enregistrés dans la Région des hydroxyles (3600-3450 cm^{-1}) à température ambiante.....	
Figure III.13 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température ambiante.....	55
Figure III.14 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température ambiante.....	55
Figure III.15 : Spectres IRTF du PLA/FSi enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température ambiante.....	56
Figure III.16 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la région des hydroxyles (3600-3450 cm^{-1}) à température 60 °C.....	57
Figure III.17 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la région des hydroxyles (3600-3000 cm^{-1}) à température 60 °C.....	58
Figure III.18 : Spectres IRTF du PLA/FSi enregistrés dans la région des hydroxyles (3600-3450 cm^{-1}) à température 60 °C.....	58
Figure III.19 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température 60 °C.....	59
Figure III.20 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température 60 °C.....	59
Figure III.21 : Spectres IRTF du PLA/FSi enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température 60 °C.....	60

Liste des tableaux

Tableau II.1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA	25
Tableau II.2: Caractéristiques du TMOS	26
Tableau II.3: Caractéristiques de l'éthanol.....	266
Tableau II.4: Caractéristiques du chloroforme.....	26
Tableau II.5 : Code biocomposites PLA/ fibre de roseau	26
9	
Tableau II.6 : Caractéristiques de l'eau de mer utilisée.....	269
Tableau III.1. : Pourcentage massique des principaux composés d'une fibre de roseau commun	39
Tableau III.2 : Composition chimique d'une fibre de roseau	40
Tableau III.3: Taux d'humidité de la fibre de roseau brute, traitée au NaOH et traitée au NaOH et au TMOS	40
Tableau III.4 : Densité de la fibre de roseau en fonction du traitement.....	41
Tableau III.5: Intensités des raies I_AM et I_002, valeurs des indices de cristallinité et des tailles des cristaux de la fibre avant et après traitements.....	45
Tableau III.6 : Taux de cristallinité du PLA et des biocomposites PLA/fibre de roseau non traitée et traitée.....	48
Tableau III.7 : Résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA/FA, PLA/FSi avant l'hydrolyse	62
Tableau III.8 : Résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA /FA, PLA/FSi après immersion en eau de mer à température ambiante pendant 30 jours à température ambiante.....	63

Tableau III.9 : Résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA /FA, PLA/FSi après immersion en eau de mer à température 60° C pendant 4 jours à température ambiante.
..... 63

Tableau III.10 : Evolution de perte de masse viscosemetrique moyenne pour le PLA et des biocomposites, après vieillissement.....64

DRX :	Diffraction des Rayons X
FA :	Fibre de roseau traitée au NaOH
FB :	Fibre de roseau non traitée
FSI :	Fibre de roseau traitée aux NaOH + Silanes
IC	indice de cristallinités
IRTF:	Infrarouge à transformée de Fourier
MEB :	Microscopie électronique à balayage
PDLA:	Poly(D-L-lactide).
PEBD :	Polyéthylène basse densité
PLA :	Poly (acide lactique)
PLLA	Poly(L-lactide).
Tf :	Température de fusion.
Tg :	Température de transition vitreuse.
TMOS :	Triméthoxysilane d'octadécyle (trimethoxy octadecyl) silane

Liste des abréviations

INTRODUCTION

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux plastiques sont élaborés à partir du pétrole. Cependant, cette ressource est limitée et l'on atteindra dans les prochaines décennies un pic pour lequel la demande, tirée à la hausse par le développement des pays émergents, sera supérieure à l'offre [1].

En ce début de siècle, l'être humain se voit confronter peut-être à la diminution des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre ainsi qu'à l'accumulation des déchets plastiques dans la nature plus particulièrement au niveau des océans où ils s'accumulent, des fosses océaniques aux mers les moins fréquentées, perturbant la pêche et le tourisme, menaçant les écosystèmes et la biodiversité (1,4 million d'oiseaux et 14 000 mammifères marins sont retrouvés morts chaque année en raison de l'ingestion de plastiques). L'usage de la biomasse pour la chimie, l'énergie et les matériaux est une des réponses [2].

C'est pourquoi les matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Parmi les polymères biodégradables, le polyacide lactique (PLA) a reçu un intérêt considérable durant les dernières années. C'est un polyester aliphatique issu de ressources renouvelable qui possède des propriétés comparables à celle des plastiques pétrochimiques. A cause de sa biodégradabilité et biocompatibilité, il peut être dégradé en dioxyde de carbone, eau et méthane dans l'environnement pendant une période allant de quelques mois à deux ans, il a été surtout utilisé dans des applications biomédicales.

Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés tel que le PLA ne rivalise pas encore avec celles des polymères pétrochimiques classiques tels que le polyéthylène et le polypropylène, ce problème est palier grâce aux biocomposites

Certains secteurs industriels, comme l'emballage, l'automobile, la construction et l'isolation acoustique, s'intéressent de plus en plus à l'utilisation de composites et biocomposites polymères/fibres naturelles. En effet, en raison de leurs avantages

importants, tels que leur faible densité, leur capacité de renouvellement et leur biodégradabilité, les fibres végétales représentent une alternative viable aux charges inorganiques telles que les fibres de verre ou d'autres fibres synthétiques [3].

Cependant, le caractère hydrophobe des polymères et le caractère hydrophile des fibres végétales affectent négativement l'adhésion interfaciale matrice/fibre. Ce phénomène est une difficulté qui freine le large usage des fibres végétales dans le secteur des composites. Pour minimiser ce problème, la modification de la surface des fibres est généralement nécessaire afin d'améliorer leur adhésion avec la matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité.

Due à la grande utilisation des plastiques ont engendré d'énormes problèmes environnementaux notamment sur le milieu marin. De ce fait en considérant l'utilisation des biocomposites en tant que substituts des polymères classiques. Il est primordial de connaître les mécanismes de vieillissement de ces nouveaux matériaux en milieu marin. À cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre étude au devenir des biocomposites à base de PLA/fibre de roseau dans un milieu marin.

Le présent mémoire est divisé en 3 chapitres :

- Le premier parlera de biocomposites, de différents types de renforts et des démarches à entreprendre pour la formulation d'un bio-composite.
- Le deuxième chapitre détaillera les protocoles et matériaux utilisés.
- En conclura avec les résultats obtenus ainsi qu'une discussion de ces derniers.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Aujourd'hui, la transition vers une économie circulaire est plus que nécessaire. C'est dans cette perspective que l'intérêt pour les biocomposites a considérablement augmenté. Dans ce chapitre nous définirons quelques notions théoriques relatives aux biocomposites. Nous mettrons en lumière les matériaux (la matrice PLA et la fibre de roseau) qui ont fait l'objet de notre étude Enfin nous présenterons

I.1.Définition d'un composite :

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux de différentes natures comme il est montré dans la (figure I.1). Le nouveau matériau ainsi élaboré possède des performances supérieures à celles des composés pris séparément. Les composites maintiennent une interface entre les différentes phases et agissent de telle sorte à développer des caractéristiques améliorées. Le matériau composite est composé d'une phase appelée renfort qui apporte de meilleures propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité...), et d'une autre phase appelée matrice qui peut être de type céramique, métallique ou organique, elle assure la répartition des sollicitations sur le renfort, le protège contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau [4].

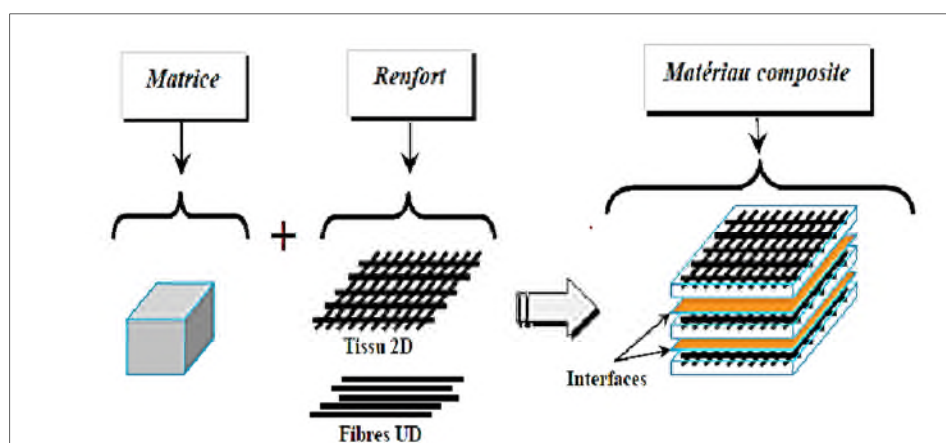


Figure I.1 : Schéma d'un matériau composite [5].

I.2. Définition d'un biocomposite :

Le terme « biocomposite » désigne les composites bio-sourcés, biodégradables ou biocompostables. Si la plupart des matériaux biodégradables sont biosourcés, leur origine biologique ne leur procure pas de facto une dégradabilité suffisante. À titre d'exemple, le polyéthylène bio-sourcé, chimiquement identique au polyéthylène conventionnel, n'est pas biodégradable [6]. En générale, pour les biocomposites le renfort est en fibres naturelles. De l'autre côté la matrice peut être d'origine naturelle (Biopolymère) ou synthétique.

A cet effet, 03 catégories de biocomposites sont à distinguer [6] :

- Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.
- Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Biocomposites à matrice et renfort naturelles catégories à la quel en s'intéresse à développer dans notre étude.

Parmi les polymères biodégradables les plus utilisés comme matrice naturelle, on peut citer le « polyacide lactique » qui est parmi les biopolymères les étudié.

I.2.1. Polyacide lactique (PLA) :

Le polyacide lactique (PLA) ou polylactide est un bio-polyester linéaire et aliphatique. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Il existe deux stéréo-isomères distincts du monomère acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique figure I.2. La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [2, 7,8].

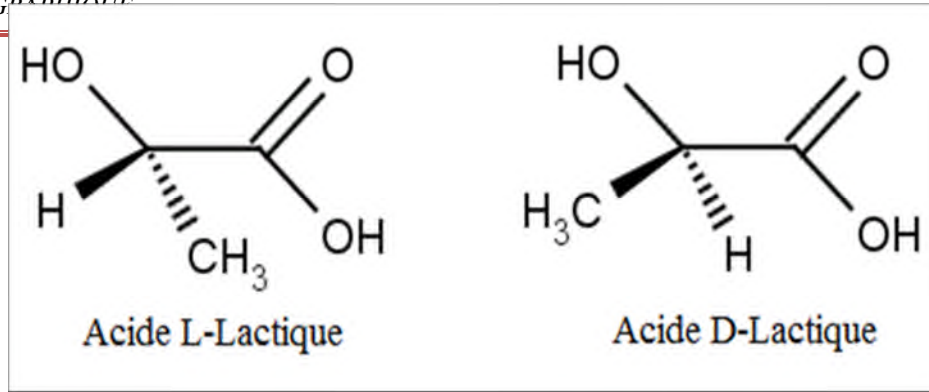


Figure I.2: Structure chimique l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [9].

Le principal avantage de ce polymère est qu'il est obtenu à partir de ressources renouvelables à 100% riches en amidon tel que le maïs, le blé, la betterave ou la pomme de terre [7, 8].

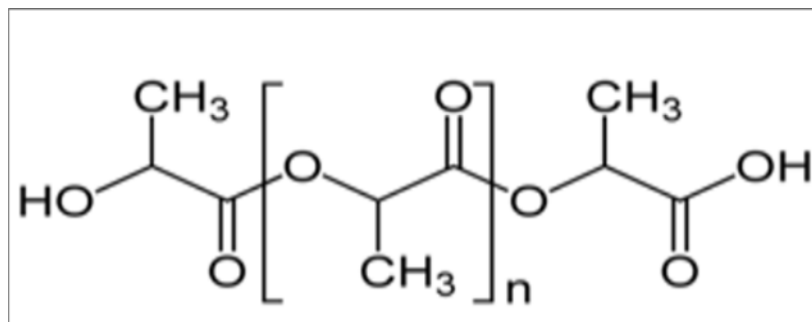


Figure I.3: Structure chimique du poly (acide lactique) [10].

A. Synthèse du PLA :

Il existe plusieurs méthodes d'obtention du PLA de masses moléculaires élevées :

Polycondensation directe de l'acide lactique : cette méthode conduit à des polymères de faibles masses molaires en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [11].

Polycondensation associée à une distillation azéotropique : permet d'obtenir directement un polymère de grande masse molaire sans utiliser d'extenseurs de chaînes. Pour ce faire, l'acide lactique est distillé sous pression réduite pendant deux à trois

heures à 130°C afin de retirer la majeure partie de l'eau produite par la réaction de condensation [12]. Il a pour inconvénient de nécessiter une quantité relativement grande de catalyseur, qui se retrouve dans le produit final et qui peut être à l'origine de divers problèmes pendant la mise en œuvre ultérieure [11].

Polymérisation avec ouverture de cycle à partir de lactide : cette méthode de synthèse du PLA est la plus utilisée industriellement car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, un pré-polymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température. Ensuite, le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [12].

Les différentes voies de synthèse du PLA sont schématisées sur la (figure I.4).

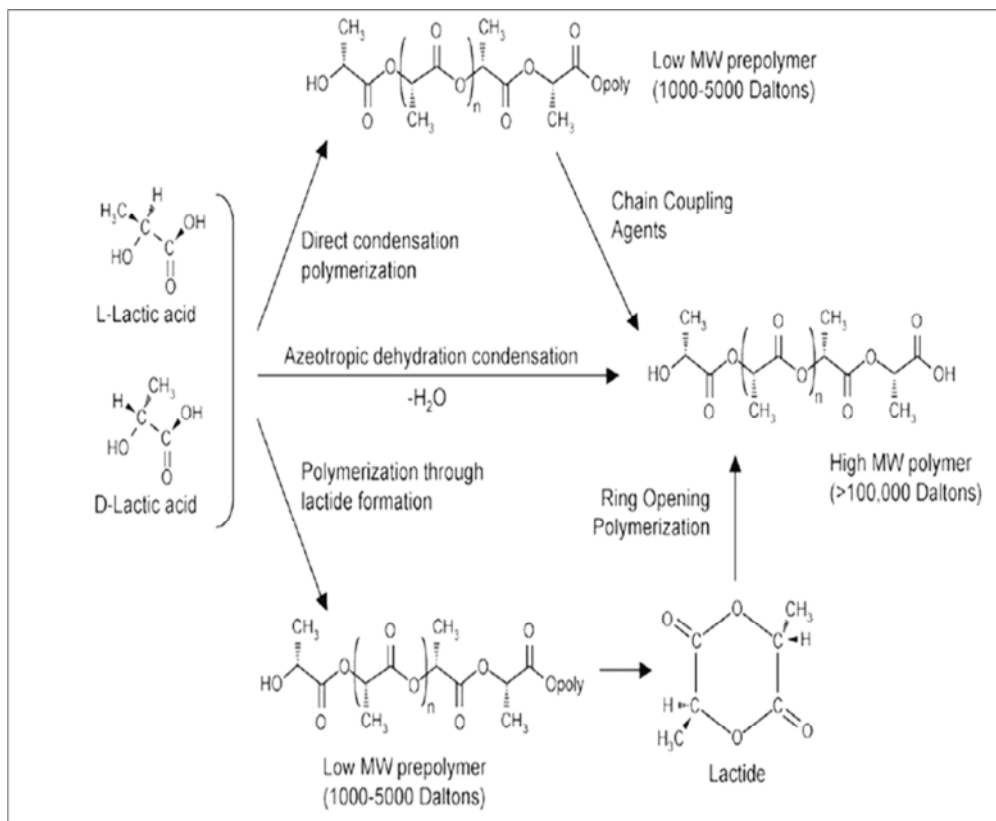


Figure I.4: Voies de synthèse du PLA [13].

B. Propriétés du PLA :

Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA [14].

Le PLA présente des propriétés mécaniques relativement bonnes, avec un module élastique de l'ordre de 3 à 4 GPa et une résistance à la traction allant de 50 à 70 MPa. Cependant, son allongement à la rupture de 2 à 10 % limite son utilisation. Avec une température de transition vitreuse généralement comprise entre 59 °C et 60°C. Il peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusqu'à 40 %. Les PLA contenant plus de 93 % d'acide lactique L sont semi-cristallins alors que les PLA contenant entre 50 et 93 % d'acide lactique L sont totalement amorphes [14,15].

C. Applications du PLA :

Le PLA, à ses débuts, a été réservé à des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants biodégradables, à cause de son coût de production important. Cependant, en raison de la raréfaction du pétrole conduisant à une hausse du prix des polymères pétro-sourcés et la réduction des coûts de production des grades industriels du PLA grâce au développement des méthodes industrielles au cours du temps, il devient maintenant compétitif pour un plus grand nombre d'applications figure I.5 [11].

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières intéressantes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité [11]. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, etc. Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de

médicaments, alors que le PLLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [16].



Figure I.5: Applications du PLA [17].

Cependant le PLA possède des inconvénients : peu élastique, rigide, cassant, etc. D'où l'intérêt de l'utilisation de renfort.

I.2.2. Renfort :

Le renfort dans un matériau composite 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 [18 - 20].

Les renforts des biocomposites sont généralement des fibres naturelles. Celles-ci sont classées selon leur nature : fibres minérales (telles que l'amiante), fibres animales (principalement constituées de protéines) et fibres végétales (sisal, jute, lin, etc.) figure I.6. Les deux premières étant respectivement nocives pour la santé et limitées du point

de vue production. Ce sont les fibres végétales qui suscitent un intérêt très important [21].

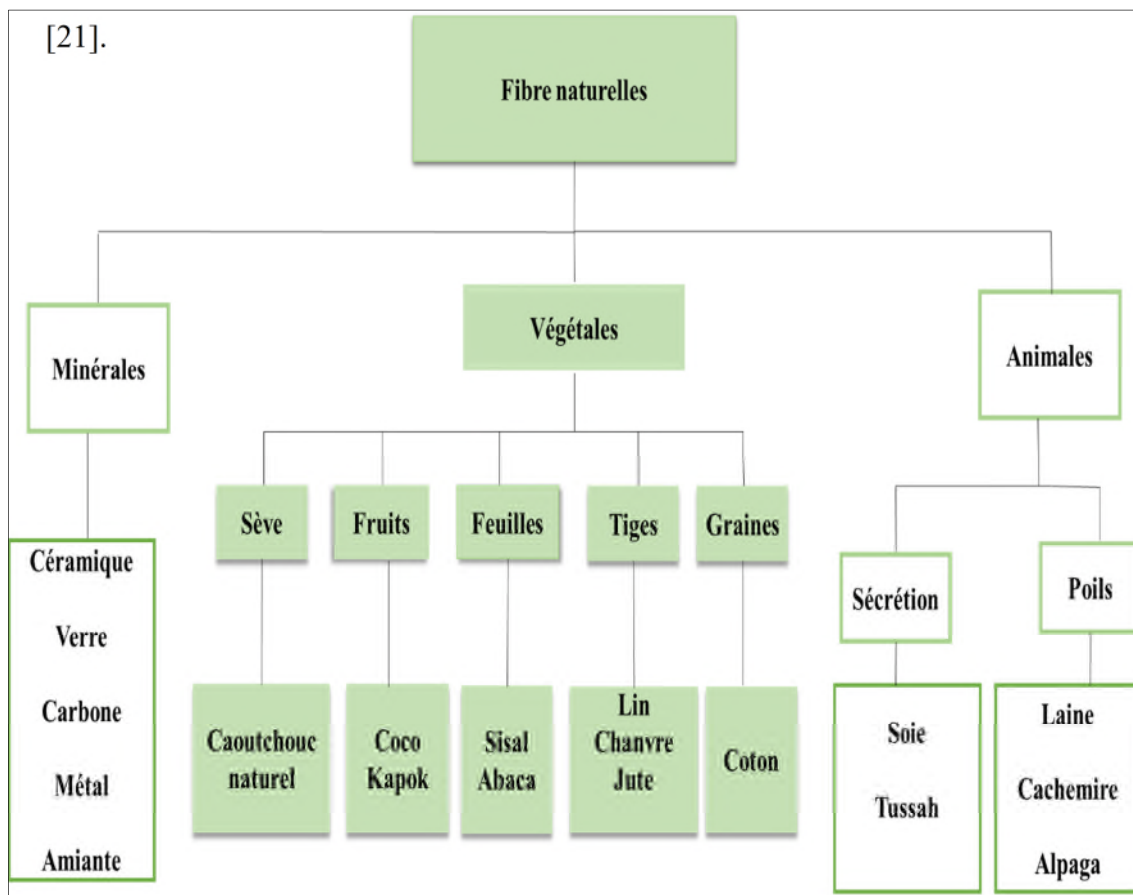


Figure I.6: Classification des différents types de fibres naturelles [22].

L'objet de notre étude est de valoriser une fibre végétale. Dans ce qui suit des notions théoriques relatives à cette catégorie de renfort seront énoncées.

1.2.2.1. Fibres végétales :

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicellulose et de lignine et en proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent de l'espèce, de l'âge, des conditions de croissance et des parties de la plante des quelles elles sont extraites [23].

- Types de fibres végétales :

Les fibres végétales peuvent être divisées en fibres de tige (kénafe, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (sisal, abaca, paille de graminées, etc.), de fruits. (Noix de coco)

et de graines (coton, kapok, etc.). Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicelluloses) et en lignine, on peut distinguer : i. les fibres ligneuses (dures et rigides provenant de matériaux ligneux tels que le bois d'œuvre, résidus d'industrie du bois, etc.), les plus utilisées pour la fabrication des panneaux de particules. ii. les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que kénaf, chanvre, sisal, jute, lin, etc.) [22].

- Structure et composition d'une fibre végétale :

Chaque fibre se présente comme un biocomposite multicouche dont la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant le plus rigide qui est la cellulose (figure I.7). Ses propriétés sont directement liées à sa composition chimique qui dépend de la source de la fibre, des conditions de croissance, âge des plantes et origine des fibres (feuilles, tige, fruit,). Les constituants chimiques de cette fibre peuvent être subdivisés en deux groupes de substances [22,23] :

- Les substances macromoléculaires constitutives de la paroi cellulaire sont largement majoritaires. Il s'agit de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines qui forment une structure dont la séparation nécessite divers traitements chimiques [24].

- Les substances de faible masse molaire sont plus spécifiques à certaines espèces. Il s'agit des substances extractibles ou extraits [24].

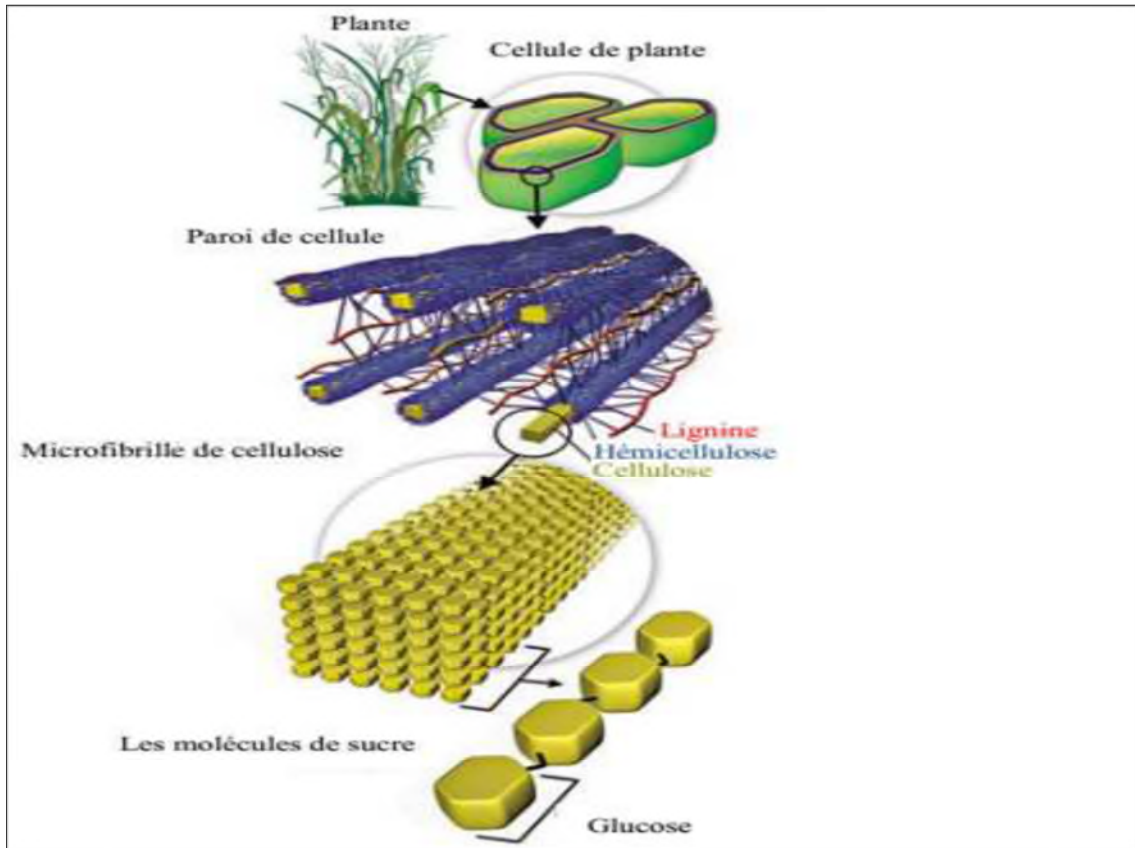


Figure I.7: Représentation schématique de la hiérarchie structurale dans une fibre végétale [25].

- **La cellulose :**

La cellulose est considérée comme le polymère renouvelable le plus abondant sur terre. Ce matériau structuré est organisé en microfibrilles liées les unes avec les autres pour former des fibres de cellulose. La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire composé d'unités -D-glucopyranose liées par des liaisons β -(1,4) -glycosidique [26,27] (figure I.8).

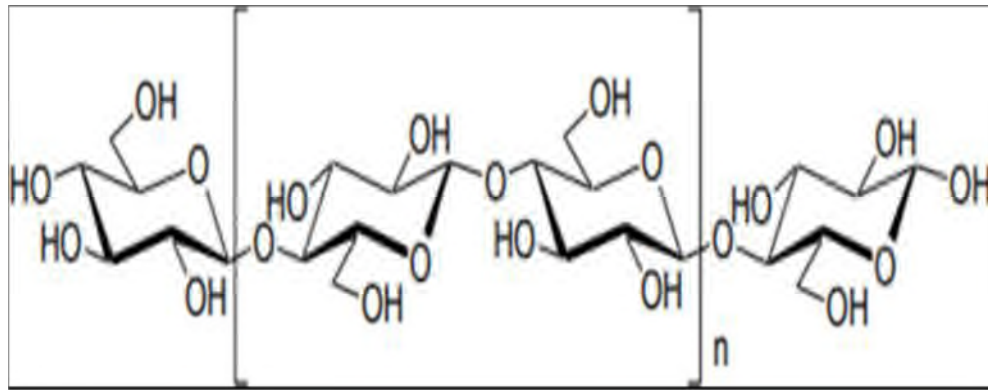


Figure I.8: Structure chimique de la cellulose [26].

- **Les hémicelluloses :**

Ils sont une classe de polymères représentant 25 à 30% de la biomasse lignocellulosiques. Ce sont un ensemble de polysaccharides résultant de la polymérisation de divers sucres tels que : la xylose, l'arabinose, le galactose, le glucose 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 [27,28] (figure I.9).

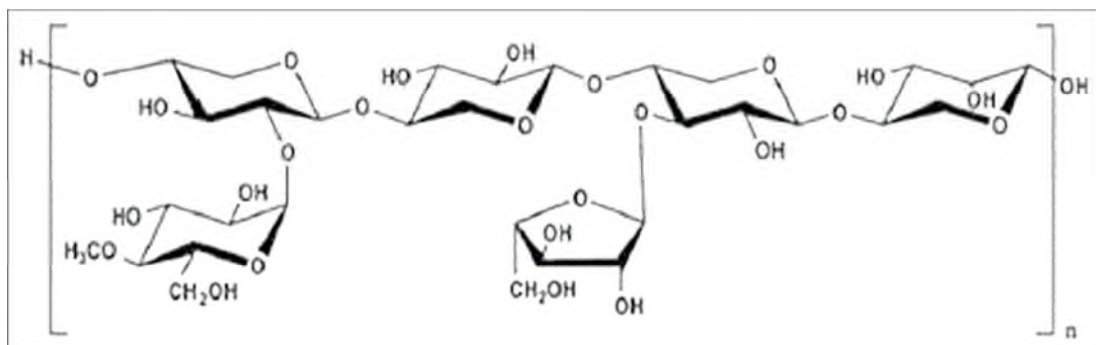


Figure I.9: Structure chimique de l'hémicellulose [27].

• **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. 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 [27,28]. La structure de la lignine est donnée sur la (figure I.10).

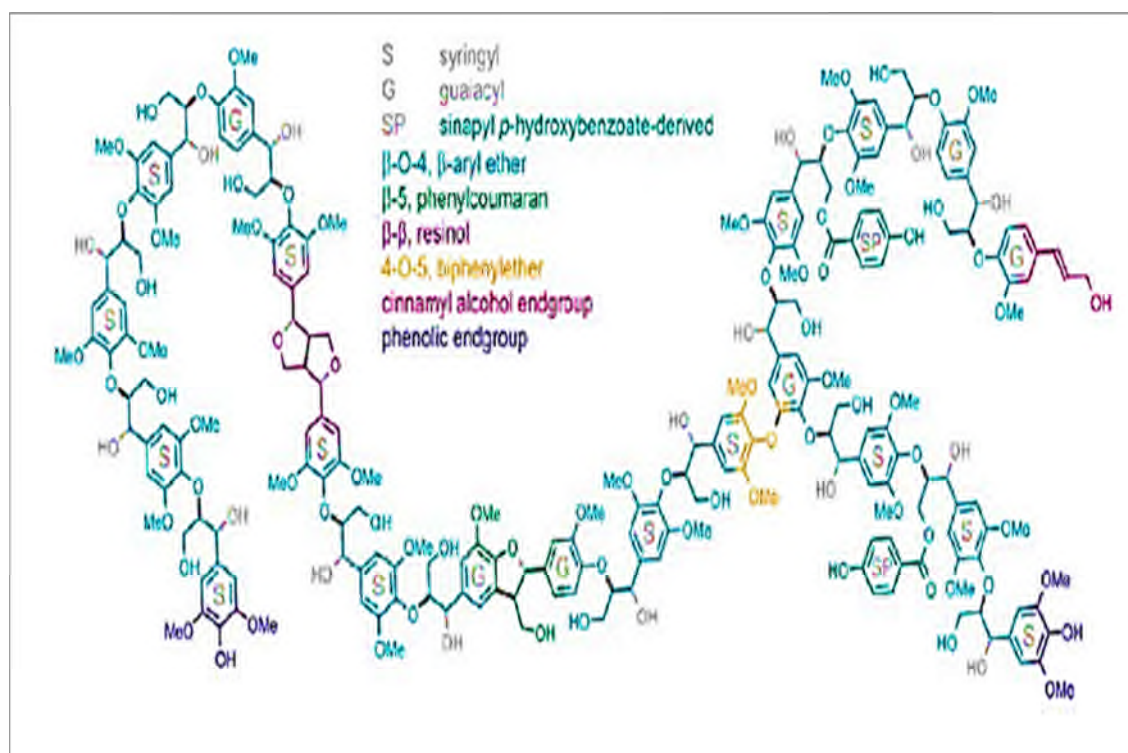


Figure I.10: Structure de la lignine isolée [29].

• **Les extractibles :**

Les extractibles contiennent plusieurs substances chimiques différentes comme les graisses. Ce sont des molécules de faible masse molaire. Ils représentent 2 à 5 % de la masse sèche [24].

Dans ce travail, nous avons utilisé la fibre de roseau.

I.2.2.2. Fibre de roseau :

Le roseau commun ou phragmites australis est une plante vivace de la famille des graminées sa hauteur varie en moyenne de 1,5 à 2,5 mètres. Ses tiges sont dressées et peuvent atteindre un centimètre de diamètre [30].



Figure I.11: Roseaux communs [30].

- Composition du roseau :

La composition évolue également tout au long du développement de la plante. En effet, au début de sa croissance, elle est principalement constituée de composés hydrolysables. Au fil des mois, ces composés étant plus facilement décomposés, ils laissent la place à la cellulose, à l'hémicellulose et à la lignine (tableau I.1). Le roseau sèche à l'arrivée de l'automne avec une composition pouvant varier pendant l'hiver et avant récolte conduisant à une augmentation de la quantité de lignine [31].

La composition lignocellulosique est une donnée importante pour les applications visées. En effet, selon la période de récolte différentes voies de valorisation peuvent être empruntées. Par exemple, la forte teneur en lignine dans un roseau récolté l'hiver peut permettre la fabrication de panneaux agglomérés sans ajout de résine, la lignine agissant comme un liant [32].

I.3.Mise en œuvre des biocomposites :

En générale, il est possible d'appliquer les procédés classiques de mise en œuvre des polymères aux biocomposites tel que la méthode casting toutefois les plus communs sont : l'extrusion, le moulage par injection et le moulage au contact etc. Cependant, certaines précautions doivent être prises. Dans le cas de fibres courtes, par exemple, (de 500 microns à 5mm en général) il est nécessaire d'effectuer un pré-mélange afin de faciliter l'alimentation qui peut être compliquée surtout en présence de forts taux de charge [6]. Quelques procédés les plus fréquemment utilisés sont présentés ci-dessous

L'extrusion d'un mélange de fibres et d'un thermoplastique permet la réalisation complète du biocomposite. Par ailleurs, il est recommandé d'utiliser une extrudeuse bi-vis dont le taux de cisaillement important permet d'effectuer un bon mélange [33].

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 simple et peu coûteux [6].

I.4.Interface matrice-renfort dans biocomposites :

L'adhésion interfaciale fibre-matrice est l'un des points les plus importants au niveau des différentes caractéristiques des matériaux biocomposites. Le manque d'adhésion entre la matrice et le renfort est une difficulté qui peut limiter l'usage des fibres naturelles dans les biocomposites. Ce phénomène est lié au caractère hydrophile des fibres naturelles, qui sont incompatibles avec les polymères hydrophobes [34]. Pour pallier à ce problème, beaucoup de recherches ont porté sur l'amélioration de l'adhésion interfaciale fibre-matrice.

I.5.Techniques d'amélioration de l'interface matrice-renfort :

En raison de l'incompatibilité entre le renfort naturel et la matrice, des traitements peuvent être appliqués à la surface de la matrice et /ou à celle de la fibre. Les différentes techniques de traitement de surface généralement utilisées sont classées en

trois catégories : Par voie physique et par voie chimique et le greffage d'agents de couplage [35].

I.5.1 Technique de modification par voie physique :

Les méthodes physiques, modifient la surface de la fibre et les propriétés de surface sans modifier la composition de la fibre cellulosique. Parmi ces méthodes : les décharges électriques (corona, plasma froid) qui sont efficaces pour des substrats de polymères non actifs comme le polypropylène, le polyéthylène, le polystyrène...etc. [36,37]. Parmi ces méthodes sont procédés les plus fréquemment rencontrés dans la littérature sont présentés ci-dessous.

Le traitement plasma : au cours de ce traitement la fibre est sujette à une pulvérisation plasma qui va induire une altération de la surface. Suivant la nature des gaz utilisés, diverses modifications peuvent être observées. A titre d'exemple, sous atmosphère d'oxygène, la fibre est enrichie de fonctions $-C=O$, $-COOH$ et $-CO_2$. Ce qui aura pour effet de faciliter l'adhésion avec la matrice [38, 39].

Le traitement corona : celui-ci consiste à soumettre la fibre à une décharge corona qui va produire de nombreux sites actifs sur sa surface. Ces derniers, en réagissant avec l'oxygène vont former des défauts (cavités ou micro-trous). En conséquence, la fibre est plus rugueuse et une meilleure compatibilité avec le polymère [38, 39].

I.5.2. Technique de modification par voie chimique :

Le traitement chimique a pour but d'améliorer l'interface entre la fibre cellulosique hydrophile et la matrice polymère hydrophobe. Chose qui est effectuée soit à travers l'ajout d'un agent comptabilisant soit par élimination des certains groupements (tels que les hydroxyles). La nature de la surface se retrouve alors modifiée de façon permanente. Généralement, ce type de modifications conduit à une meilleure stabilité dimensionnelle, à une diminution du taux d'absorption de l'eau et à une meilleure résistance à la putréfaction [40,41].

Dans la littérature plusieurs méthodes chimiques sont recensées : le greffage de silanes, greffage d'anhydride maléique, traitement alcalin...etc. Cependant, certaines de

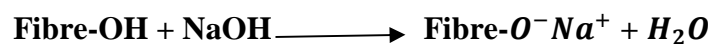
ces méthodes posent des inconvénients tels que l'utilisation des équipements et/ou des produits chimiques onéreux [24].

Ce traitement vise à améliorer la compatibilité fibre-matrice via des réactions chimiques. Le schéma ci-après reprend les différentes méthodes de ce traitement. Sachant que les plus fréquentes sont : les traitements alcalins, l'acétylation, la silanisation et le greffage d'anhydride [40, 41].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement au traitement alcalin, appelé mercerisation ou mercerisage et à la silanisation.

A. Traitement alcalin :

Ce traitement consiste à immerger la fibre dans une solution alcaline : d'hydroxyde de potassium (KOH), d'hydroxyde de lithium (LiOH) ou encore de soude (NaOH). Cette dernière aussi appelée mercerisage est le traitement le plus courant. Le principal effet de ce traitement est la diminution des liaisons hydrogène, comme montré dans la réaction suivante [42] :



Par conséquent les microfibrilles de la fibre se séparent engendrant ainsi une augmentation de la surface de contact et de sa rugosité due à l'élimination de l'hémicellulose et une partie de la lignine [42].

B. Silanisation :

Les groupements silanes liés à l'atome de silicium subissent une hydrolyse donnant naissance à des groupements OH hydrophiles. Ces derniers se greffent aux groupements hydrophiles présents à la surface de la fibre pour former des liaisons covalentes comme en peut le voir dans la figure I.12. L'autre segment de la molécule se lie à la matrice polymérique hydrophobe, formant ainsi un pont entre la fibre et la matrice et améliorant l'adhésion à l'interface [43].

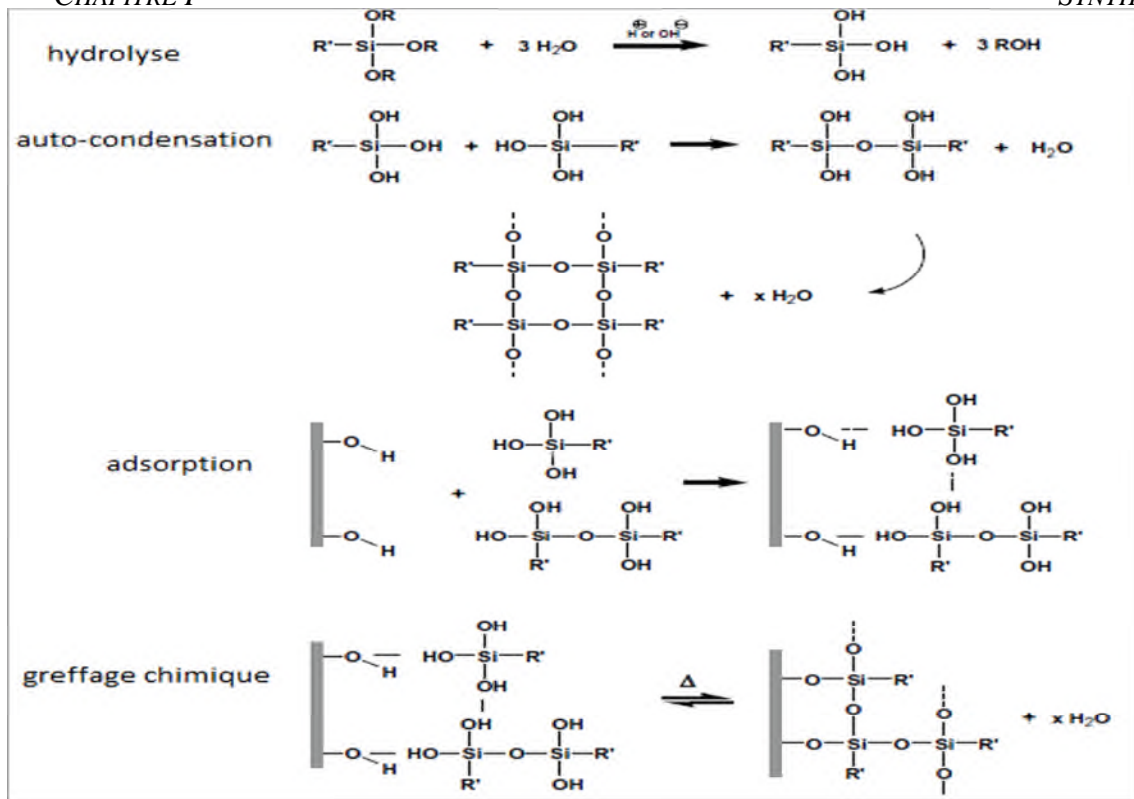


Figure I.12: Mécanisme mise en jeu lors du couplage des silanes à la fibre [44].

I.6. Influence du taux de charge :

L'augmentation du pourcentage de charge cellulosique 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. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. Plusieurs études ont montré qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures [45]. Il existe une proportion de renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent, notamment au niveau du mode de fabrication [23].

Les biocomposites peuvent être une alternative aux plastiques qui engendre d'énormes problèmes sur l'environnement notamment sur le milieu marin. De se fait la connaissance des mécanismes de vieillissement de ces nouveaux matériaux et plus particulièrement au milieu marin.

À cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre étude au devenir des biocomposites à base de PLA/fibre de roseau dans un milieu marin.

I.7.Vieillessement:

I.7.1.Définition du vieillissement :

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible [46] de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de son interaction avec l'environnement [47].

I.7.2.Type de vieillissement :

Il existe deux principaux types de vieillissement le vieillissement chimique et le vieillissement physique.

A. Vieillessement chimique

Il correspond à un phénomène impliquant une modification profonde de la structure chimique du polymère. Il résulte d'une agression chimique qui peut modifier la nature chimique des molécules et affecte les différentes compositions du composite par la scission des chaînes. Par conséquent, la dégradation du matériau [48,49].

B. Vieillessement physique

Le vieillissement physique résulte de modifications de la configuration dans l'espace des réseaux macromoléculaires sans altération de leur structure chimique. La relaxation structurelle et l'absorption de solvants en sont deux exemples. Si ce phénomène ne modifie pas la structure chimique du polymère, néanmoins, il affecte significativement les propriétés physiques du matériau en question [48,49].

I.7.3. Modes de vieillissement :

- *Vieillessement naturel :*

Comme pour la plupart des matériaux, les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps. Ce vieillissement naturel se manifeste parfois par un changement de couleur, d'ailleurs quelquefois imputable aux colorants dont ils sont les supports, par une fragilisation

pouvant aller jusqu'à la fissuration de différents objets et même leur réduction en poussière, dans le cas des isolants des machines électriques. On peut signaler aussi l'instabilité latente de certains PVC qui stockés dans l'obscurité se colorant et dégagent des odeurs désagréables. Ce phénomène après une période d'induction lente, s'accélérait par l'apparition de peroxydes [50].

- Vieillessement accéléré :

Le vieillissement des matériaux polymères et composites dans les conditions réelles de leur utilisation se caractérise par des cinétiques d'absorption et de dégradation lentes. Cependant, il est nécessaire d'avoir recours à des essais accélérés pour évaluer et quantifier l'impact du vieillissement. Ces essais reposent le plus souvent sur l'exposition des matériaux à un environnement plus sévère que celui de leur utilisation. Généralement, la température est le paramètre le plus utilisé pour accélérer les processus de diffusion, qui peut être associé à d'autres paramètres selon les applications visées (humidité, UV) [48,49].

Afin que l'essai soit le plus représentatif possible de la réalité, il est primordial de respecter les règles suivantes :

- Accélérer les mécanismes de dégradation.
- Reproduire les mêmes mécanismes que ceux qui auraient eu lieu dans les conditions réelles d'utilisation.
- Ne pas générer de nouveaux mécanismes de dégradation qui n'auraient pas été mis en jeu en l'absence d'accélération [48,49].

I.7.4. Vieillessement en milieu marin :

Les études sur le vieillissement des biocomposites ont montré que l'exposition dans un milieu humide ou un milieu marin peut affecter les fibres, la matrice et 'interface par différentes manières [51 - 54].

La diffusion d'eau au sein des composites ne dépend pas seulement du taux d'humidité et la température du milieu environnant, elle dépend aussi de la salinité de

l'eau et les processus de fabrication. La concentration en sel dans la structure de l'eau de mer, en particulier le chlorure de sodium influe fortement sur la quantité absorbée. Cette quantité est plus faible que dans le cas de l'eau pure [55]. G.S. Springer et al. [56] ont confirmé que la quantité d'eau absorbée à la saturation diminue lorsque la concentration en NaCl dans l'eau augmente.

La capacité des structures en matériaux composites à maintenir leurs propriétés en milieu marin pour de longues périodes a été démontrée d'une façon convaincante par les navires, pour lesquels une durée de vie de 20 ans est maintenant atteignable [57]. Le vieillissement dans un milieu marin n'a pas le même impact sur toutes les propriétés d'un matériau. Généralement, l'immersion d'un composite en milieu marin, pendant une longue durée, peut conduire à une dégradation chimique des différents constituants. Ce qui cause un gonflement de la matrice qui est associé à une plastification et un délaminage de l'interface fibre/matrice. Le phénomène de dégradation chimique concerne principalement l'hydrolyse.

Le comportement des biocomposites en milieu marin peut varier selon l'hydrophile des fibres impliquées. L'absorption d'eau est une fonction de l'hétérogénéité du matériau et de la nature de l'interface. Celles-ci vont alors créer des gonflements différentiels au sein du composite. L'absorption d'eau pourrait conduire à une diminution de certaines propriétés et devrait être considérée lors de la sélection des applications [58]. Les fibres végétales selon A. Roudier [59] ne sont pas entièrement entourées par la matrice polymère qui provoque une mauvaise interface fibre/matrice est par la suite un comportement incontrôlable vis à vis de l'absorption d'eau.

I.8. Travaux antérieurs :

Dans cette section, un bref aperçu de différents articles s'étant intéressés à l'élaboration de biocomposites à base de fibres naturelles et de biopolymères, ainsi que le vieillissement marin des biocomposites est donné. Plus particulièrement, les travaux ayant utilisé la fibre cellulosique ont été cités ainsi que quelques articles ayant travaillé sur les PLA.

I. SPIRIDON et al. [60] ont étudié l'influence des modifications de la fibre de cellulose sur les composites PLA/fibres cellulosique. Pour améliorer l'adhérence entre

les fibres et la matrice polymère, les fibres de cellulose ont été traitées chimiquement avec du chlorure de stéaroyle, ainsi que par voie enzymatique. Les composites PLA/fibre de cellulose ont été préparés par l'ajout de 30% de fibres de cellulose dans la matrice PLA. Les résultats obtenus à propos des propriétés mécaniques étudiées dans ce travail sont :

- Une augmentation du module d'Young de 46.2% avec l'addition des fibres.
- La résistance au choc a augmenté de 14.4%.
- La résistance à la traction a enregistré une chute de 12.8% par rapport à la matrice PLA, cela est due à la mauvaise interaction entre la fibre(LFO) non modifié et la matrice.

La diminution de la résistance à la traction avec l'incorporation de fibres modifiées est due à l'agrégation des fibres de cellulose.

Les mesure de DSC ont été utilisée pour caractériser les propriétés thermiques du PLA pur, et PLA à base de matériaux composites et montrent que l'ajout de fibres de cellulose dans la matrice PLA a entraîné une augmentation de la stabilité thermique des composites à base de PLA, cet effet est remarqué avec les fibres chimiquement modifiées, cela est due à une meilleure adhérence. Cependant, les propriétés rhéologiques diminuent avec l'ajout de la fibre chimiquement modifiée.

A. LE DUGOU et al. [61] ont étudié le vieillissement du PLA/flax en milieu marin naturelle à différentes températures afin d'accélérer le vieillissement hygrothermique. La rigidité en traction de la matrice est à peine affectée par l'eau de mer à des températures allant jusqu'à 40 °C, mais le composite perd en rigidité et en résistance. L'affaiblissement de l'interface fibre/matrice est le principal mécanisme d'endommagement induit par le vieillissement humide, mais les fissures de la matrice et des fibres apparaissent également à des périodes plus longues.

Chapitre II

Matériels & méthodes d'analyse

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ANALYSE

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Il est divisé en trois grandes parties :

- La première partie présente les principales caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés.
- La seconde partie comporte les procédés employés pour la réalisation des films et le protocole suivi pour le vieillissement des biocomposites.
- La dernière partie est consacrée aux techniques de caractérisations utilisées au cours de cette étude.

II.1. Matériaux et produits chimiques utilisés :

II.1.1. Matrice : acide poly lactique (PLA) :

La matrice utilisée est le Poly (acide lactique) (PLA) fournie par Nature Works sous l'appellation commerciale Inge 7001D sous forme de granulé transparent. Le tableau III.1 résume ses principales caractéristiques physico-chimiques.

Tableau II.1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA [62].

Apparence	Indice de fluidité (210 °C, 2,16 Kg)	Température de fusion	Température de transition vitreuse	Taux d'humidité	Quantité d'isomère
Transparent	6 g/10 min	145-160 °C	55-60 °C	0,375 g/m ² en 24h	D 4,4 %

II.1.2. Fibre de roseau :

Dans cette étude, la fibre de roseau est utilisée en tant que renfort à la matrice PLA. Les tiges de roseaux sont récoltées dans la région de Bejaia (Algérie). Le choix

de ce renfort est basé sur sa disponibilité mais pas seulement les résultats des recherches ont montré que les fibres de roseau traitées avec un agent de couplage de type silane ou par des solutions alcalines telles que la soude et le permanganate de potassium ont augmenté sensiblement les propriétés des composites.

II.1.3. Produits chimiques :

- 1) Hydroxy de sodium : commercialisé par la société BIOCHEM Chemopharma. De masse moléculaire de 40 g/mol. Ce produit a été utilisé afin d'effectuer un premier traitement de surface aux fibres pour une meilleure adhésion interfaciale avec la matrice PLA.
- 2) Acide acétique : commercialisé par la même société. De masse moléculaire de 60.04 g. mol⁻¹. Il a été utilisé pour ajuster le pH lors de la salarisation des fibres.
- 3) Le triméthoxysilane d'octadécyle (trimethoxy (octadecyl) silane (TMOS)) : a été fourni Par Sigma Aldrich.

Tableau II.2: Caractéristiques du TMOS [63].

Formule	Etat	Couleur	Densité
$CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$	Liquide	Transparent	0.900

- 4) Ethanol : C'est un produit fourni par Biochem-Chemopharma.

Tableau II.3: Caractéristiques de l'éthanol.

Formule chimique	Mw	Densité (à 20°C)
C_2H_6O	46.07 g/mol	0.805 à 0.811

- 5) Chloroforme :

Tableau II.4: Caractéristiques du chloroforme.

Formule chimique	Masse moléculaire	Température	Densité
------------------	-------------------	-------------	---------

		d'ébullition	
CHCl₃	119.38g/mol	61.2°C	1.478g/cm³

II.2. Protocoles expérimentaux :

II.2.1. Préparation de la fibre de roseau :

Les différentes étapes d'obtention de la fibre de roseau peuvent être expliquées comme suit :

1. Lavage : les tiges de roseau sont lavées plusieurs fois avec de l'eau non chauffé afin d'éliminer les impuretés.
2. Séchage : effectué à l'air libre pendant deux semaines.
3. Broyage : les fibres ont d'abord été coupées à une longueur de 2 cm environs puis broyées en utilisant successivement un moulin à café et un broyeur de type Resch ZM 200 pour obtenir une poudre de 0.08 µm de diamètre.
4. Tamisage : la poudre obtenue est ensuite tamisée afin d'obtenir une farine ayant un diamètre inférieur à 40 µm.

II.2.2. Traitement alcalin :

Ce traitement, vise à éliminer l'hémicellulose, la pectine et une fraction de la lignine. Il a été réalisé conformément au protocole proposé par A. N. Balaji et K. J. Nagarajan [64] décrit comme suit :

- Au préalable, les fibres sont séchées à 60° C pendant 12h.
- Les fibres sont ensuite plongées dans une solution de NaOH concentrée à 5% en masse à une température de 27° C, pendant 1 heure, sous agitation moyenne
- La matière récupérée est rincée à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH.

- Enfin, les fibres traitées sont séchées dans une étuve à circulation d'air à 70°C jusqu'à stabilisation de la masse.

II.2.3. Traitement combiné alcalin/silane :

L'objectif de ce traitement est de greffer les molécules de TMOS sur la surface de la fibre afin d'améliorer son adhésion au PLA. Le protocole mis en œuvre a été établi en se référant à celui proposé par G. Panayiotis et al [66] décrit comme suit :

- Préparation d'une solution d'eau distillée eau/éthanol à (60 :40 en volume).
- Ajout d'une quantité de TMOS (2% en masse par rapport à la masse des fibres à traiter).
- Ajout d'acide acétique jusqu'à stabilisation du PH à 4 et agitation pendant 1heure.
- Incorporation des fibres dans la solution et agitation pendant 3heures.
- Séchage à 105°C pendant 12h.

II.2.4. Elaboration des films de PLA :

Les films de PLA vierge sont élaborés en solution. Pour cela, 2g de PLA sont dissouts dans 50mL de chloroforme à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale, la procédure prend environ 2h. La solution est versée dans des boîtes de petri, à température ambiante pendant 24h, jusqu'à évaporation totale du solvant. Les films formés sont ensuite décollés et conditionnés.

II.2.5. Elaboration des biocomposites PLA / fibres de roseau :

Pour la mise en œuvre des biocomposites PLA-Fibres de roseau, des mélanges en solution ont été effectués en se référant à la littérature disponible. On dissout le PLA dans du chloroforme (1 g de PLA pour 25ml de chloroforme) et de l'autre côté la fibre de roseau est dispersée dans le même solvant sous agitation magnétique pendant 2h. Après ça, la solution de PLA est ajoutée à la phase dispersée et le tout est maintenu sous agitation pendant 8 heures. Les solutions résultantes ont été versées dans des boîtes

de pétri. Le taux de charge est fixé à 20% due fais qu'une proportion de renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent et implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances.

Tableau II.5 : Code biocomposites PLA/ fibre de roseau

Biocomposites PLA/fibre de roseau	PLA/fibr e de roseau non traité	PLA/fibr e de roseau traité au NaOH	PLA/ fibre traité au NaOH et au TMOS
Code	PLA/FB	PLA/FA	PLA/FSi

II.2.6. Vieillessement des films biocomposites PLA /fibre de roseau :

Dans le but de garantir la représentativité des résultats et pour se rapprocher au mieux des conditions de vieillissement naturel, Le vieillissement accéléré doit être réalisé dans le respect de certains critères. Pour cela, les différents échantillons sont coupés à des dimensions de $7 \times 1\text{cm}^2$, pesés et immergés dans des béciers qui contiennent de l'eau de mer qui a été prélevé au large de la côte ouest de (Bejaia). Ces derniers sont à leur tour plongés dans deux bains thermostatés, à différentes températures, 27°C et 60°C .

Le prélèvement des échantillons se fait à un intervalle de 21 h pendant 4 jours puis à un intervalle de 4 jours pour les échantillons placés à 60°C et 10 jours pour ceux placés à température ambiante. A chaque prélèvement, les échantillons sont récupérés lavés avec de l'eau distillée et séchés pendant 6h à 40°C puis pesés avant chaque analyse. La période d'essai s'est étalée sur 30 jours.

II.3.Caractéristique de l'eau de mer :

L'eau de mer utilisée dans cette étude a été caractérisée par un PH-mètre et un conductimètre, et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II.5.

Tableau II.6 : Caractéristiques de l'eau de mer utilisée.

pH	Conductivité (ms/cm)	Salinité (%)
7,74	47,9	28

II.4. Techniques de caractérisation :

II.4.1. Analyses physico-chimiques :

II.4.1.1. Taux de matières minérales :

Cette analyse a été effectuée au sein de l'entreprise ONAB située à El kseur – Bejaia. Le mode opératoire suivant :

En premier lieu un creuset est pesé (P_1), dans lequel 3 g de fibre (P_F) y seront mis, par la suite il sera introduit dans un four à moufle à 550 °C pendant 4h, puis refroidit dans un dessiccateur et enfin peser de nouveau le creuset P_2 .

Le Taux de Matières Minérales est calculé selon l'équation (1) :

$$TMM(\%) = \frac{P_2 - P_1}{P_F} \times 100 \quad (1)$$

II.4.1.2. Taux d'humidité (TH) :

Le taux d'humidité contenu dans l'échantillon de la farine de roseau est déterminé par gravimétrie. Une prise d'essai M_i est séchée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures et refroidi dans un dessiccateur, puis pesée M_F . Le taux d'humidité est calculé selon l'équation (2) :

$$TH(\%) = \frac{(M_i - M_F)}{M_F} \times 100 \quad (2)$$

II.4.1.3. Composition chimique :

La composition chimique de cette fibre a été déterminée suivant le protocole proposé par A. K. Varma et P. Mondal [65] et dont la procédure détaillée est comme suivie :

A. Détermination du taux des extractibles

Un échantillon séché de la fibre brut de masse G_0 a été introduit dans un ballon avec un mélange de benzène/éthanol. Le tout a été porté à une température de 60°C pendant 3h. L'échantillon a ensuite été filtré puis séché à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après refroidissement dans un dessiccateur le résidu est pesé (G_1). Le taux d'extractibles est alors calculé comme suit :

$$W_1(\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (3)$$

B. Détermination du taux de l'hémicellulose

Le résidu (G_1) est plongé dans une solution de NaOH (20g.L^{-1}) et porté à ébullition pendant 3.5 heures. L'échantillon est ensuite filtré et lavé plusieurs fois. Il est ensuite séché à 105°C jusqu'à atteindre une masse constante. Après refroidissement au dessiccateur, l'échantillon est pesé (G_2). Le taux d'hémicellulose est calculé par la relation suivante :

$$W_2(\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (4)$$

C. Détermination du taux de la lignine

Un échantillon d'environ 1g est pris du résidu G_1 . Il est mis dans un ballon puis séché jusqu'à stabilisation de la masse. Une fois refroidi dans un dessiccateur, la masse est repesée (G_3). 30 mL d'acide sulfurique à 72% y sont ajoutés. Puis le tout est mis dans un réfrigérateur (entre 8°C et 15°C) pendant 24 heures. Après cela, le contenu du ballon est dilué avec 300 mL d'eau distillée et porté à ébullition pendant 1 heure. Il est ensuite filtré et rincé jusqu'à disparition des ions de sulfates. Après séchage et

refroidissement, l'échantillon est de nouveau pesé (G_4). Le taux de lignine est calculé comme suit :

$$W_3 (\%) = \frac{G_4(1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (5)$$

D. Détermination du taux de cellulose

Par d'éduction le taux de cellulose est donné comme suit :

$$W_4 (\%) = 100 - (W_1 + W_2 + W_3) \quad (6)$$

II.4.1.4. Densité:

La densité de la fibre a été déterminée au moyen d'un pycnomètre et ce de la manière suivante [66] :

- Poser le pycnomètre sur la balance, faire le zéro.
- Remplir le pycnomètre d'eau jusqu'au trait de jauge.
- Peser le volume d'eau (m_0).
- Vider le pycnomètre.
- Introduire le lot de matière à tester dans le pycnomètre.
- Peser le lot (m_1).
- Compléter le remplissage du pycnomètre avec le liquide.
- Peser l'ensemble eau + matière (m_2), $m_2 = m_1$ (masse échantillon) + m_3 (masse d'eau).
- Répéter l'essai sur 3 échantillons.

La densité est alors calculée via l'équation suivante :

$$d_{\text{Fibre}} = \frac{m_1}{m_0 - m_3} \quad (7)$$

II.4.2. Caractérisation structurale :

II.4.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Les spectres infrarouges des échantillons de fibres et de biocomposites ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IRAffinity-1. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance dans le domaine 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} et ce avec une résolution spectrale de 8 cm^{-1} et 64 balayages.

II.4.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil, RIGAKU MiniFlex 600 XRD, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Les conditions expérimentales ont été fixées comme suit : courant = 30 kV, intensité = 25 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de $0,05^\circ$. La plage d'angle balayée est comprise entre 5° et 70° .

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles. Cet indice, I_c , est déterminé d'après l'équation ci-dessous (8) en utilisant les intensités de diffraction du pic situé à $2\theta = 22,7^\circ (I_{002})$, et $2\theta = 18^\circ (I_{AM})$. I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe [67].

$$I_c = [(I_{002} - I_{AM}) / I_{002}] \cdot 100 \quad (8)$$

D'autre part, L'utilisation de la DRX offre une facilité pour évaluer les indices cristallins (C_r) des composites en utilisant l'équation [2] :

$$C_r \% = (A_C / A_T) \cdot 100 \quad (9)$$

Où :

A_C : est l'aire en dessous du pic de diffraction du plan (002), pic à $2\theta = 22,5^\circ$, et à partir du plan (101), pic à (13-18°).

A_T : est l'aire au-dessous de toute la région dans les spectres DRX.

II.4.3. Caractérisation morphologique :

II.4.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Les fibres de roseau traitées et non traitées sont observées avec la méthode de microscopie électronique à balayage. Cette technique permet de visualiser la surface des fibres et d'observer l'effet du traitement sur la morphologie des fibres de roseau.

D'autre part, cette méthode nous permet d'observer la dispersion et l'adhésion des fibres de roseau dans la matrice PLA.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type Philips ESEM XL30 à filament de tungstène, il est couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS).

II.4.4. Caractérisation physique :

II.4.4.1. Absorption d'eau :

Le test d'absorption d'eau consiste à mettre les échantillons dans une étuve à 70°C pendant 24h, puis on laisse les échantillons se refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur. Ensuite, on les pèse avec une balance de précision. Après la pesée, on place les échantillons dans l'eau distillée à une température ambiante.

Selon la norme ASTM D570, on suit l'évolution de l'absorption d'eau en fonction du temps. Après élimination de l'excès d'eau sur la surface des échantillons, des pesées régulières sont jusqu'à la saturation. L'absorption d'eau (A_E) est déterminée par la relation suivante :

$$A_E \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (11)$$

D'où

m_t : Masse des échantillons à l'instant t.

m_0 : Masse des échantillons à l'instant 0.

II.4.5. Caractérisation mécanique :

II.4.5.1. Essai de traction :

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essai de traction de marque ZWICK de type BTC-FR 2. 5TN.D09. L'essai est réalisé à température ambiante à une vitesse de 0.1 mm/mn.

Nous avons suivi l'évolution des 03 caractéristiques suivantes en fonction des différentes formulations :

- Contrainte à la rupture (σ) en Pa : C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface.
- Allongement à la rupture (ϵ) : C'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette.
- Module d'élasticité (E) en Pa : C'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de contrainte maximale qu'une matière peut supporter.

II.4.6. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique :

La détermination expérimentale de la viscosité constitue actuellement l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. Les données expérimentales sont, de plus, très rapidement exploitables. La mise en solution d'un échantillon de polymère s'accompagne, en effet, d'un accroissement très important de la viscosité du solvant, même lorsque le soluté se trouve en faible quantité. La viscosité ainsi obtenue permet de caractériser le polymère en solution par la détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.

D'après la loi de Poiseuille, on a une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume donné V à travers le capillaire. Le viscosimètre est placé dans un thermostat maintenu à température constante. On mesure le temps d'écoulement d'un volume constant V défini par deux traits de repères (x et y) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.

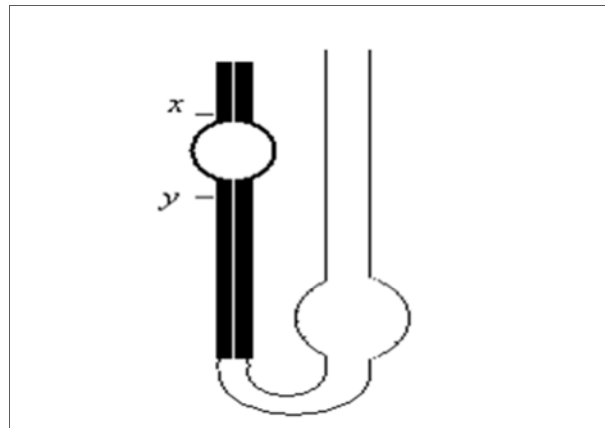


Figure II.1 : Schéma d'un viscosimètre capillaire.

Nous avons donc utilisé cette méthode d'analyse pour déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique du PLA pur avant et après le traitement hydrothermique. Pour cela, on calcule la viscosité intrinsèque, en mesurant le temps d'écoulement « t_0 » et « t », correspondent au solvant pur dans et aux différentes solutions polymère, respectivement, à travers un tube capillaire.

Dans le cas des solutions macromoléculaires, le volume réellement occupé par une chaîne lors de l'écoulement est très supérieur au volume propre de cette chaîne. Il en résulte que les viscosités de ces solutions sont élevées et que leur mesure renseigne sur la masse molaire des macromolécules, masse molaire et viscosité en solution étant liées par la relation générale de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = k \cdot [M_v]^a \quad (10)$$

Avec :

- η : viscosité intrinsèque.

- K et a : coefficients caractéristiques, variant avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution. Dans notre cas PLA/chloroforme elles sont [68] : a = 0,82 et K = 1,29*10⁻⁴ml/g
- M : Masse molaire viscosimétrique.

Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde d'une constante viscosimétrique de 0.00111 dans un bain marie, à une température de 30°C avec utilisation du chloroforme comme solvant. La viscosité intrinsèque est déterminée par l'approximation de Solomon-Ciuta qui permet la détermination directe de $[\eta]$ à concentrations modérées

$$[\eta] = \left(\frac{1}{c}\right) * \sqrt{2 * (\eta_{sp} - \ln(\eta_r))} \quad (11)$$

Résultats & discussion

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Le présent chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats des différents tests de caractérisation réalisés. Nous commencerons par énoncer les résultats de la caractérisation de la structure, des propriétés physico-chimiques et de la morphologie de la fibre de roseau. Ensuite, nous présenterons les résultats des caractérisations mécaniques (en traction), structurales (IRTF), morphologiques (MEB) et physiques (absorption d'eau) des composites PLA /fibres de roseau. Enfin, nous aborderons l'étude du vieillissement hydrolytique des biocomposites élaborés. Cela, par le suivi de leur structure chimique ainsi que de leurs masses molaires obtenues par viscosimétrie.

III.1. Caractérisation de la fibre de roseau :

III.1.1. Composition chimique de la fibre de roseau :

Une fibre de roseau commun est constituée comme toutes fibres végétales de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine, de cendres, et de silice. Le tableau III.1 présente les résultats en pourcentage massique des principaux composés d'une fibre de roseau commun obtenus lors de notre travail.

Tableau III.1 : Pourcentage massique des principaux composés d'une fibre de roseau commun.

Composition	Cellulose	hémicellulose	Lignine	Extractibles	Cendres
Pourcentage (%)	45	30	20	2	3

D'après les résultats du tableau III.1 ci-dessus, nous remarquons que la cellulose est le constituant majeur de la fibre de roseau avec un taux de 45%, suivi d'hémicellulose avec un taux de 30%, de la lignine à 20% et enfin des extractibles à 2%. Ces résultats sont comparables à ceux des autres fibres lignocellulosiques généralement utilisées comme renfort de matrices polymériques et se situent dans la gamme des valeurs trouvées dans la littérature telles que celles de la fibre de roseau [69]. Toutefois, il est important de souligner que les données rapportées par plusieurs

auteurs pour les fibres de roseau montrent une plage de variabilité de 15 à 35% de lignine, 28 à 54% de cellulose et de 13 à 30% d'hémicellulose [70 - 76]. Cette différence est liée aux conditions climatiques et à la composition du sol lors de la croissance de la plante ainsi qu'à son âge lors de sa cueillette et son l'emplacement géographique.

Fibre de roseau	Cellulose	Lignine	Hémicellulose	Cendre
Composé (%)	44.72	22.80	20.00	3.00

Tableau III.2: Composition chimique d'une fibre de roseau [77,78].

Il est important de mentionner que la composition chimique de la fibre affecte les propriétés finales du composite notamment sa rigidité.

III.1. 2. Effets des traitements sur le taux d'humidité :

Le taux d'absorption d'humidité est un paramètre primordial pour l'élaboration des composites. En effet, les matrices polymériques sont de nature hydrophobe et la présence d'eau est très néfaste d'où l'importance du traitement que peut subir la fibre qui est hydrophile, le tableau III.3 ci-dessous montre le taux d'humidité pour la fibre de roseau brute et ceux traitée au NaOH et traitée au NaOH et TMOS.

Tableau III.3 : Taux d'humidité de la fibre de roseau brute, traitée au NaOH et traitée au NaOH et au TMOS.

Formulation	FB	FA	FSi
Taux d'humidité(%)	5.94	5.3	5.09

On remarque une diminution du taux d'humidité de la fibre après les différents traitements. Ceci s'explique par une plus faible aptitude des fibres à capter les molécules d'eau. Des résultats similaires ont été rapportés par J.M. Park et al. [79] qui

trouve une diminution du taux d'humidité des fibres de jute après les traitements par NaOH et le greffage de silanes. Ce comportement est expliqué par la réduction des composants hollocellulosiques qui sont riches en groupements hydroxyles. Ce qui diminue le caractère hygroscopique des fibres de roseau. Cependant, dans le cas du greffage des silanes, la diminution du taux d'humidité peut aussi être expliquée par la diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage [80].

III.1. 3. Effets des traitements sur la densité des fibres :

Le tableau III.4 présente les valeurs des densités des fibres avant et après traitements. On remarque que la densité des fibres traitées à la soude est nettement supérieure à celle de la fibre non traitée. Cette augmentation s'explique par les changements de structure morphologique qui se sont produits sur la fibre après le traitement alcalin.

Ceci est peut-être expliqué par le traitement chimique qui permet d'éliminer des constituants pariétaux tels que les lignines, les pectines et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la charge [81]. Par conséquent, leur élimination contribue à la diminution du volume des fibres ce qui implique une augmentation de la densité ($\rho = m/v$).

Tableau III.4 : Densité de la fibre de roseau avant et après le traitement.

Formulation	FB	FA	Fsi
Densité	0,6598	1,0693	1,0333

III.1.4. Caractérisation structurale :

III.1.4.1. Analyse structurale par spectroscopie infra-rouge :

Les différents spectres IR obtenus pour les échantillons analysés sont présentés dans la figure III.1. Plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des composés présents dans les fibres lignocellulosiques (cellulose, hémicellulose et lignine) sont observées.

- La bande d'absorption centrée à 3406 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle OH contenus dans la cellulose. Son intensité diminue dans le cas de la FA comparée à FB. De plus, la bande s'élargie. Cela indique que le nombre d'OH a diminué après le traitement et que les restants sont libres. Pour la FSi, le pic regagne en intensité ce qui est dû à la présence de groupements silanol.
- Le pic centré à 2926 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétriques des liaisons C-H du groupe $-\text{CH}_2$ des ségments de la cellulose et de la lignine. Toutefois, dans le cas de la FSi le pic est plus intense. Ce qui est dû à la présence de la chaîne octadécyl du TMOS.
- Le spectre de la FB révèle un pic centré à 1738 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des Substances d'hémicellulose ou pectine se trouvant dans la fibre de roseau. Celui-ci disparaît des spectres de la FA et de la FSi. Signe de l'élimination de ces deux constituants.
- Le pic centré à 1620 cm^{-1} assigné à la déformation de la liaison O-H de l'eau absorbée par la fibre en raison de son caractère hydrophile. Il disparaît des spectres de FA et de FSi, ce qui s'explique par l'efficacité du traitement alcalin à réduire le comportement hydrophile de la fibre.
- Sur le spectre de FB, une bande centrée à 1250 cm^{-1} est observée. Celle-ci est caractéristique de la vibration de la valence de liaison C-O des hémicelluloses et de l'alkyl éther de formant la lignine. Après les traitements, on observe la

disparition de cette dernière.

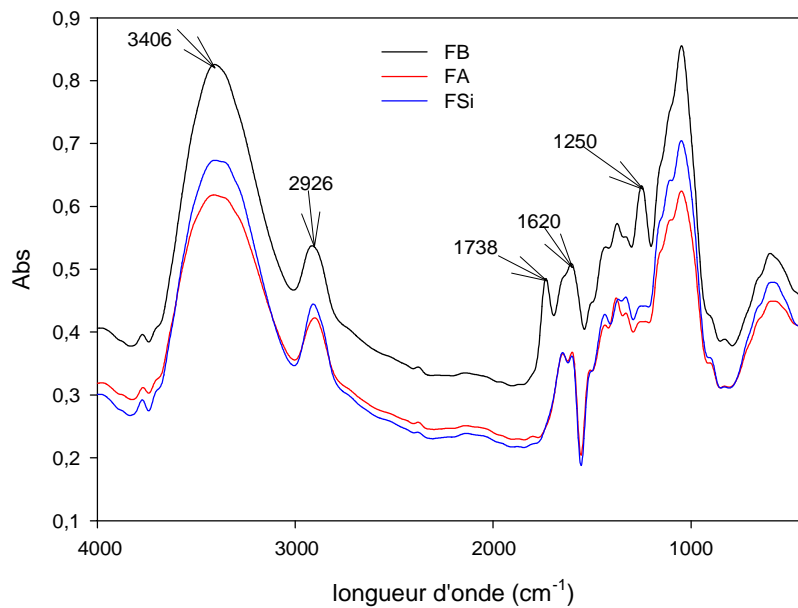


Figure III.1 : Spectres IRTF des fibres de roseau avant et après traitements.

III.1.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, le plus connu étant la cellulose I encore appelée cellulose native, constituant la partie cristalline de la cellulose. La figure III.2 présente les diffractogrammes DRX des fibres non traitées et traitée avec un traitement alcalin et un traitement combiné alcalin /silane.

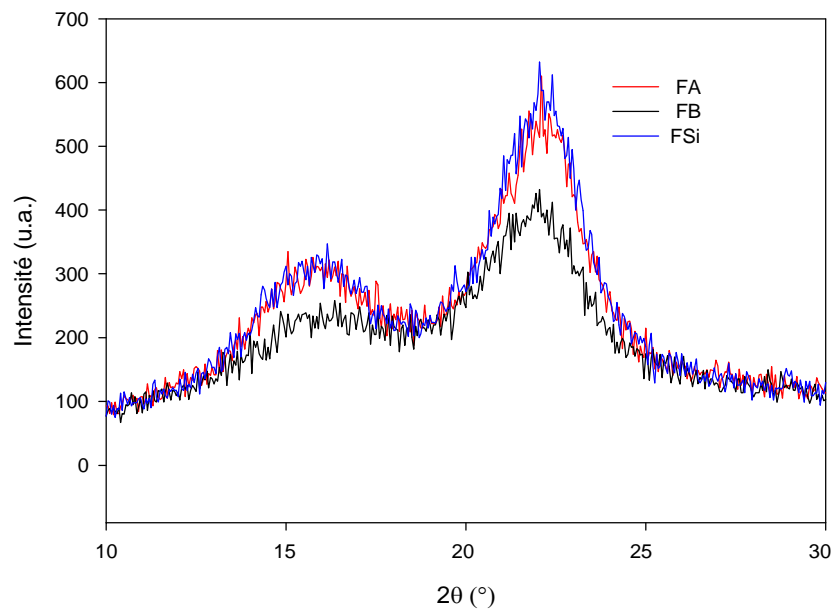


Figure III.2 : Spectres DRX des fibres de roseau avant et après traitement.

Tous les diffractogrammes présentent tous un pic cristallin majeur pour un angle 2θ compris entre 20 et 24° , qui correspond au plan cristallographique (002) de la cellulose I. L'autre pic présent à $2\theta = 15,6^\circ$ correspond au plan cristallographique (110) [82,83].

- Après les traitements (alcalins et alcalin-silane), on observe que les deux pics de fibres de roseau traitées deviennent plus intenses que ceux de fibres non traitées. Ceci est dû à l'effet du traitement alcalin qui a provoqué une hydrolyse des constituants amorphes. les résultats du calcul de l'indice de cristallinité (I_C) sont dans tableau III.5, on observe que celui-ci augmente après les traitements. Comme, on observe que les valeurs les plus élevées sont ceux de la fibre qui a subi un traitement alcalin.

Tableau III.5 : Intensités des raies I_{AM} et I_{002} , valeurs des indices de cristallinité et des tailles des cristaux de la fibre avant et après traitements.

Echantillon	I_{002}	I_{AM}	I_c (%)
FB	2372,48	1268,88	30,72
FA	2812,12	1144,27	59,31
FSi	2650,56	1090,99	58,84

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par, Mulinari et al. [84], H.N.Dhakal et al. [85] et M.Poletto et al. [86] qui ont montré que la cellulose prétraitée avait une structure cristalline.

III.2. Caractérisation des biocomposites PLA/fibre de roseau :

III.2.1. Caractérisation structurale :

III.2.1.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF :

La figure III.3 représente les spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/Fibre de roseau.

Le spectre du PLA figure III.3. Révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite :

- La bande d'absorption observée à 3356 cm^{-1} est attribuée à la vibration des groupements hydroxyles $-OH$. L'allure fine de ces deux bandes traduit le fait que les fonctions $-OH$ sont plutôt libres.
- Les deux bandes vers à 2997 et 2951 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-CH_3$.
- Une bande d'absorption à 1778 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement carbonyle C=O de l'ester présent dans le PLA.

- La série de larges bandes d'absorption centrées vers 1456 et 1305 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des liaisons -C-H alors que la seconde série de bandes observées à 1262 et 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupement C-O. Les deux bandes détectées à 872 et 754 cm^{-1} sont attribués à d'autres vibrations de déformation des C-H dans le PLA [82,87].

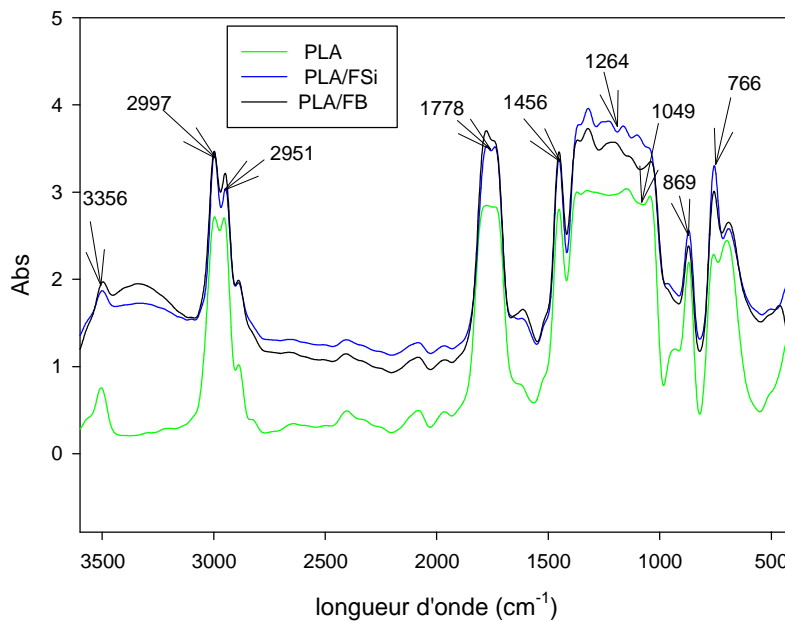


Figure III.3 : Spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/ Fibres de roseau avant et après le traitement.

On remarque l'apparition d'une nouvelle bande large caractéristique des groupements O-H sur le spectre de PLA /FB ceci est due à l'ajout de la charge qui contient une grande proportion de la cellulose, dont la structure moléculaire contient des groupements hydroxyles.

Sur le spectre PLA /FSi on note une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des groupements O-H vers 3300 cm^{-1} , cette diminution est due à la réaction des silanes avec les groupements OH des fibres, les liaisons hydrogènes sont remplacées par des liaisons covalentes C-O-Si, comme montré en figure.

On remarque sur le spectre du biocomposite PLA/FSi, l'apparition d'un pic centré à 766 cm^{-1} attribué aux groupements Si-O-Si.

III.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les spectres de diffractions des rayons X des biocomposites PLA/ fibre de roseau sont représentés dans la figure III.4.

Le spectre de DRX du PLA figure III.4, présente deux pics à $2\theta = 16,5^\circ$ et $18,8^\circ$ correspondant aux plans réticulaires 110/200 et 203, respectivement. Le premier pic est pointu ce qui confirme la structure semi cristalline de ce polymère [83,88].

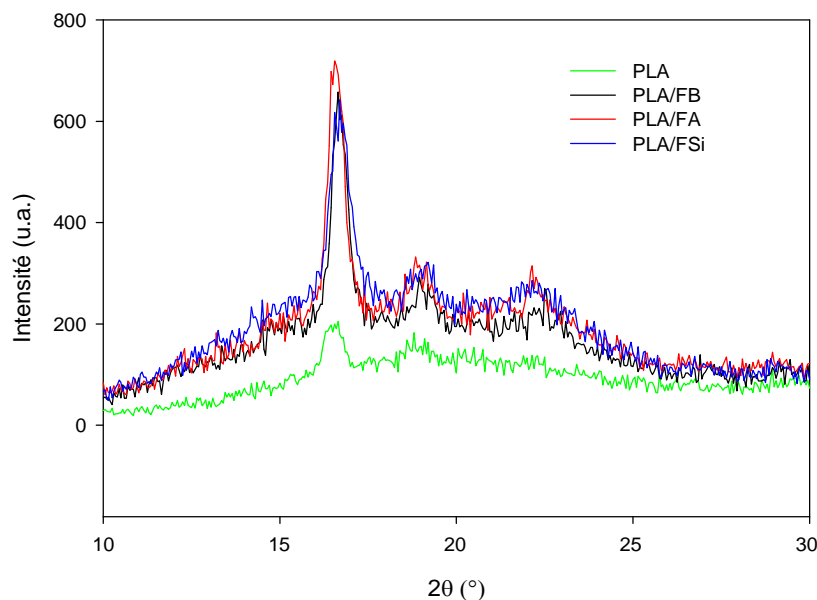


Figure III.4 : Spectres de diffractions des rayons X des biocomposites PLA/ fibres de roseau.

Dans ce travail nous avons indiquée l'utilisation du PDLA qui est un polymère amorphe, la présence de ce pic cristallin peut être attribuée à l'effet du solvant chloroforme utiliser Pour la mise en œuvre des différents films. Le chloroforme, qui est le meilleur solvant pour le PLA, interagit avec la chaîne polymère, renforçant ainsi l'interaction solvant-polymère, conduisant à la cristallisation.

La cristallinité des films coulés est également affectée par le point d'ébullition du solvant. Un solvant à haut point d'ébullition prend plus de temps à s'évaporer, facilitant ainsi la croissance des cristaux [89].

Le tableau III.6 représente le taux de cristallinité du PLA et des biocomposites PLA/fibre de roseau non traitée et traitée.

Tableau III.6 : Taux de cristallinité du PLA et des biocomposites PLA/fibre de roseau non traitée et traitée.

Biocomposite	PLA vierge	PLA/FB	PLA/FA	PLA/FSi
x_c (%)	7,92	14,20	21,14	16,30

On remarque l'apparition des mêmes pics pour les biocomposites avec fibres traitées et non traitées, mais avec des intensités différentes. Car l'intensité des pics des échantillons traités est nettement supérieure aux pics des échantillons non traités.

Nos résultats sont similaires à ceux de A. M. A. Herrera [90] qui a observé le même comportement avec du PLA chargé de fibres de lin ainsi que les travaux de D.M. Panaitescu et ses collaborateurs [91] Avec du PP chargé avec de fibres de chanvre.

D'après, les valeurs du Tableau III.6, on constate une augmentation du taux de cristallinité pour les biocomposites chargés de fibres traitées.

En effet, leur introduction à 20% augmente significativement le taux de cristallinité. Cela est induit par des interactions plus fortes et donc un effet nucléant plus important. Comme cela a été montré par A. Awal et al. [92]. Dans une autre étude, Joseph et al. [93], expliquent que dans le cas d'une modification chimique, la présence des fibres permet d'accélérer la cinétique de cristallisation des chaînes de polymère et favorise la création d'une zone transcristalline. Ce phénomène a aussi été observé dans le cas d'une matrice PP chargée de fibres de bambou [93].

III.2.2. Caractérisation morphologique :

III.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Les clichés MEB dans la figure III.5 représentent les sections des biocomposites PLA/FB (PLA + fibres non traitées) (a) PLA/FA (PLA + fibres traitées au NaOH) (b) et PLA/FSi (PLA + fibres avec traitement combiné) (c).

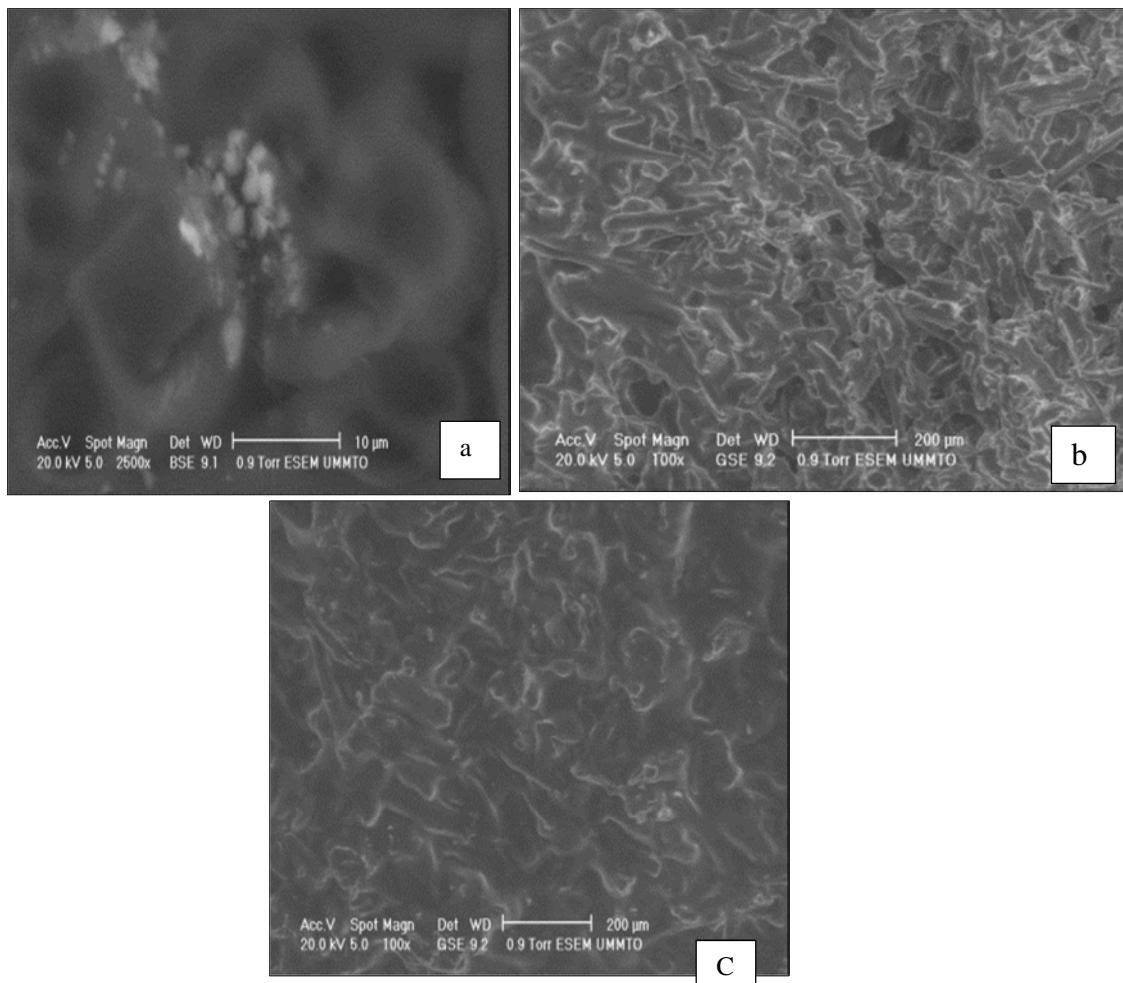


Figure III.5 : Clichés MEB de la section des échantillons : (a) PLA/FB et (b) PLA/FA et (c) PLA/FSI.

Pour les composites à fibres non traitées ; la surface est rugueuse et hétérogène. Par ailleurs, on observe la présence d'agrégats. Ceci est expliqué par l'incompatibilité entre les deux phases.

Le biocomposite PLA/FSI montre une meilleure adhésion fibre/matrice (figure III.5 (c)). Les fibres traitées sont homogènement dispersées et uniformément recouvertes par une couche de la matrice.

Les clichés MEB ont mis en évidence le problème des agglomérats figure III.5 qui sont attribués nos observations aux natures antagonistes de la charge végétale et du PLA, qui conduit à partir d'une teneur de 20 % massique au renforcement des interactions de type charge-charge et donc à la formation d'agglomérat. Ces défauts que le MEB a mis en évidence, sont en accords avec les observations de certains auteurs [94].

III.2.3. Caractérisation physique :

III.2.3.1. Absorption de l'eau :

La figure III.6 représente l'évolution de l'absorption d'eau pour le PLA et les biocomposites en fonction du temps.

Il est observé que le taux d'absorption d'eau dépend étroitement du temps et de la quantité de fibres présente dans le biocomposite. On remarque, qu'au début, la vitesse d'absorption d'eau par les biocomposites est importante, puis elle diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation, c'est-à-dire la formation d'un pallier montrant un taux d'absorption d'eau constant, après 410h d'immersion dans l'eau.

On constate que la fibre de roseau incorporée au PLA, augmente sa tendance à l'absorption d'eau. En effet, la fibre est une charge lignocellulosique qui présente un caractère hydrophile prononcé due à la présence des groupes hydroxyles dans sa structure, ce qui lui permet de capter des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène à sa surface. Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux présentés déjà par A.Orue et al. [95]

On remarque que le traitement des fibres comme en peut le constater sur la (figure III.6) a contribué à une décroissance notable du taux d'absorption d'eau. Des résultats similaires ont été reportés par A.Orue et al. [95] qui dans le cas du traitement alcalin, la décroissance du taux d'absorption d'eau des biocomposites est attribuée à l'élimination des composants amorphes tels que la lignine, l'hémicellulose et les cires. D'autre part, le traitement alcalin favorise également l'activation des groupes hydroxyles de l'unité de cellulose par la rupture des liaisons hydrogène. Ainsi, près le traitement, la surface de la fibre est modifiée et devient plus hydrophobe, ce qui conduit à une meilleure adhésion fibre/matrice.

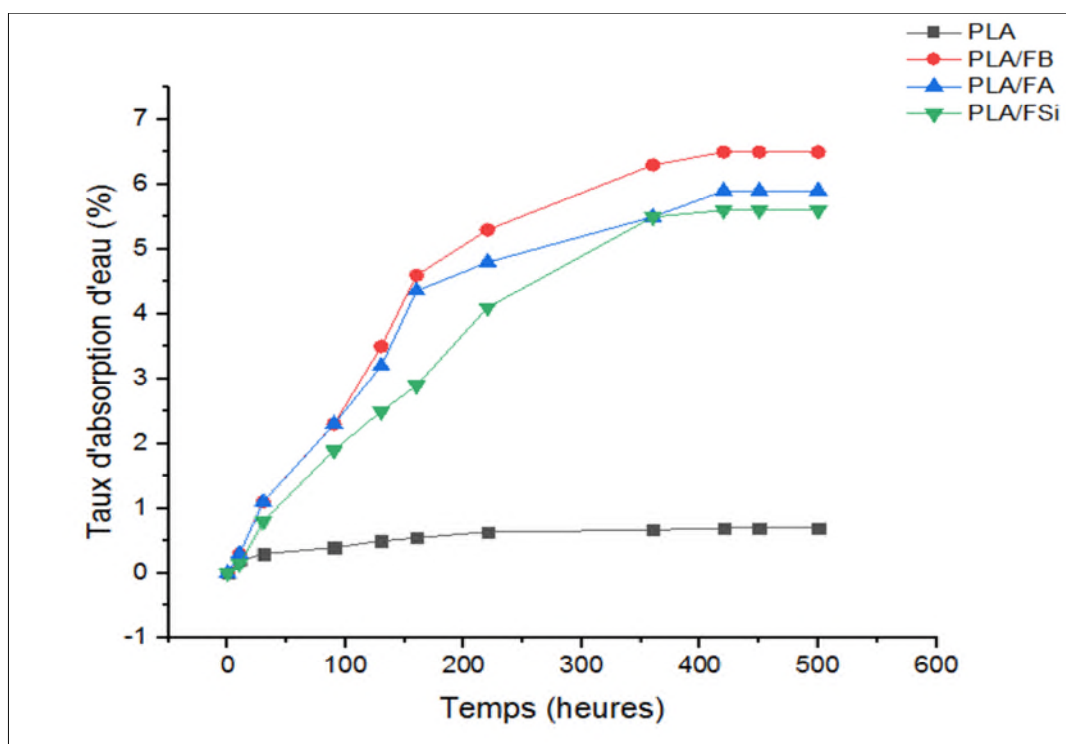


Figure III.6 : Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et des biocomposites PLA/FB, PLA/FA et PLA/FSi.

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

III.2.4. Caractérisation mécanique :

III.2.4.1. Essai de traction :

Les figures III.7, III.8 et III.9 présentent la variation, du module d'Young (E), la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture, respectivement, du PLA et des biocomposites PLA/fibres de roseau.

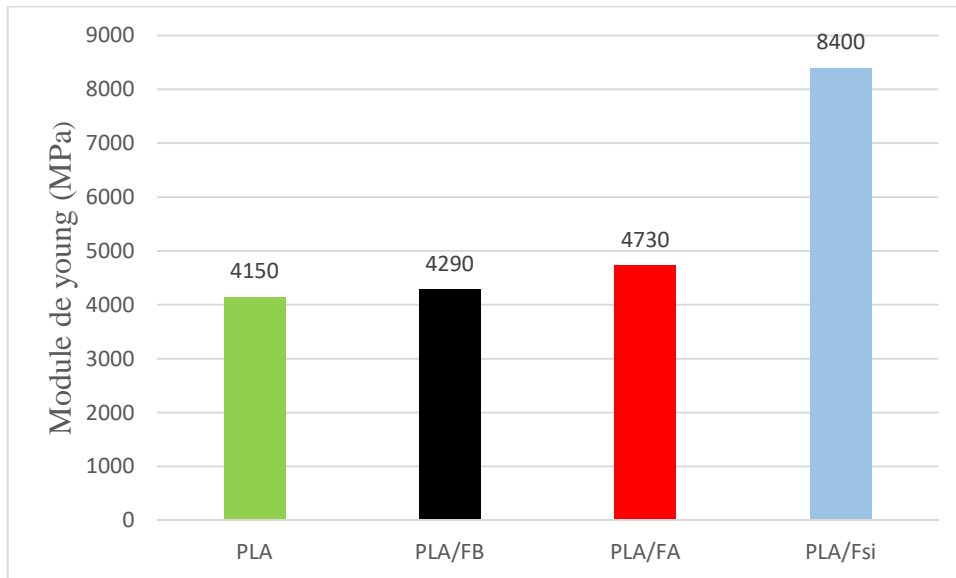


Figure III.7 : Module d'Young du PLA et des biocomposites PLA/fibres de roseau.

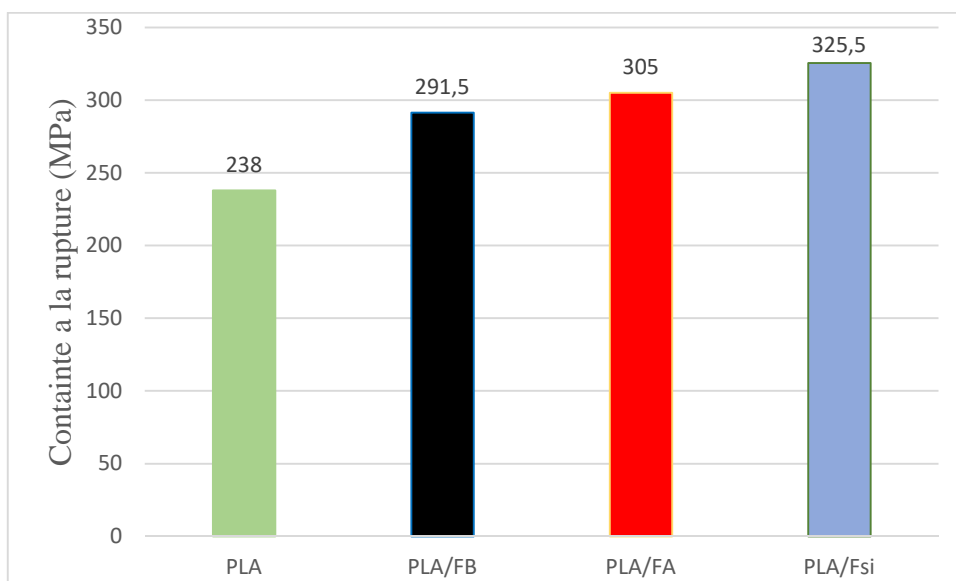


Figure III.8 : Contrainte à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/fibres de roseau.

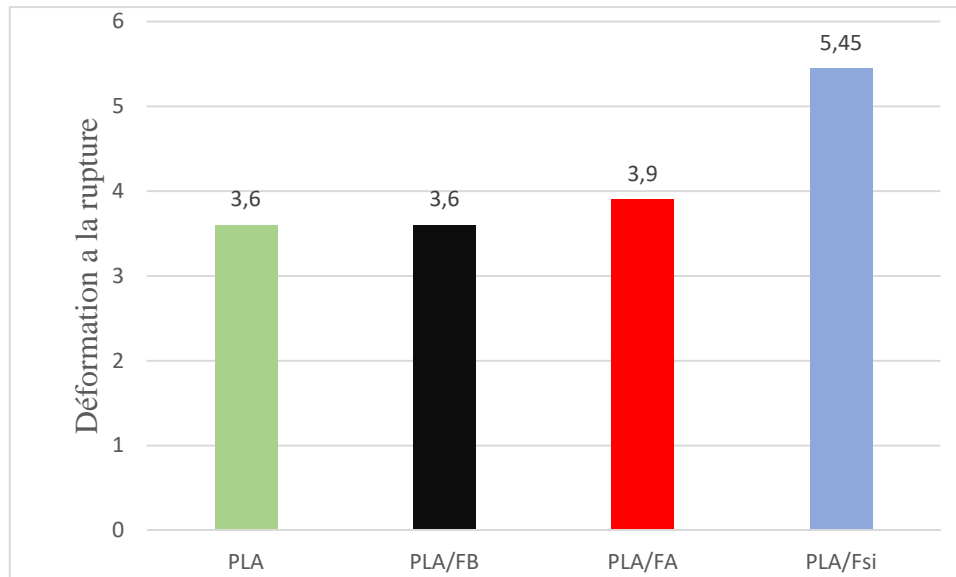


Figure III.9 : Déformation à la rupture du PLA et des biocomposites PLA/fibres de roseau.

On remarque que l'incorporation de la fibre de roseau dans la matrice PLA engendre une augmentation du module d'élasticité (rigidité) des biocomposites, Cela est dû à la rigidité et la composition chimique de la charge par rapport à la matrice.

Les résultats de la contrainte et la déformation à la rupture des biocomposites reflètent une augmentation, lors de l'ajout de la fibre non traitée dans la matrice.

On observe que les composites à fibre traitée présentent des propriétés mécaniques meilleures que ceux à fibre non traitée. Le traitement chimique de la surface de la fibre, permet une meilleure dispersion dans la matrice de PLA. Ainsi qu'une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la fibre végétale et la matrice polymérique. Par conséquent, un meilleur transfert de contrainte de la matrice vers la fibre. Le traitement alcalin de la fibre, diminue le nombre des groupements d'hydroxyles et la quantité de lignine ce qui permet une fibrillation. Celle-ci augmente la surface de contact, ce qui améliore les interactions fibre-matrice et donc les propriétés en traction.

D'autre part le greffage des silanes permet d'établir des liaisons chimiques avec la fibre de roseau. Les groupements méthoxy (-OCH₃) du TMOS, peuvent facilement s'hydrolyser en donnant des groupements silanols qui réagissent avec les groupements hydroxyles de la fibre [96].

Nos résultats sont accord avec ceux trouvés par V. Fiore et al [69] qui ont traité le chaume de roseau géant et l'ont utilisé comme charge dans des matrices de PLA et de résine époxy ; jusqu'à 15% pour les composites époxy (par infusion) et jusqu'à 20% pour la résine PLA (par moulage par compression). Il a été constaté que le module de Young ; et la contrainte à la rupture ont augmenté de 15%. 35% respectivement en raison de l'ajout de fibres naturelles.

III.3. Caractérisation du vieillissement des biocomposites PLA/ fibres de roseau :

III.3.1. Caractérisations structurales :

III.3.1.1. Analyse structurale par spectroscopie infra-rouge :

Les figure III.10, III.11, III.12 présente l'évolution des spectres IRTF du PLA vierge , et du PLA/FSi enregistrés dans la région (3600-3450 cm^{-1}) et du PLA/FB enregistrés dans la région (3600-3000 cm^{-1}) avant et après immersion dans l'eau de mer pendant 30 jours à température ambiante.

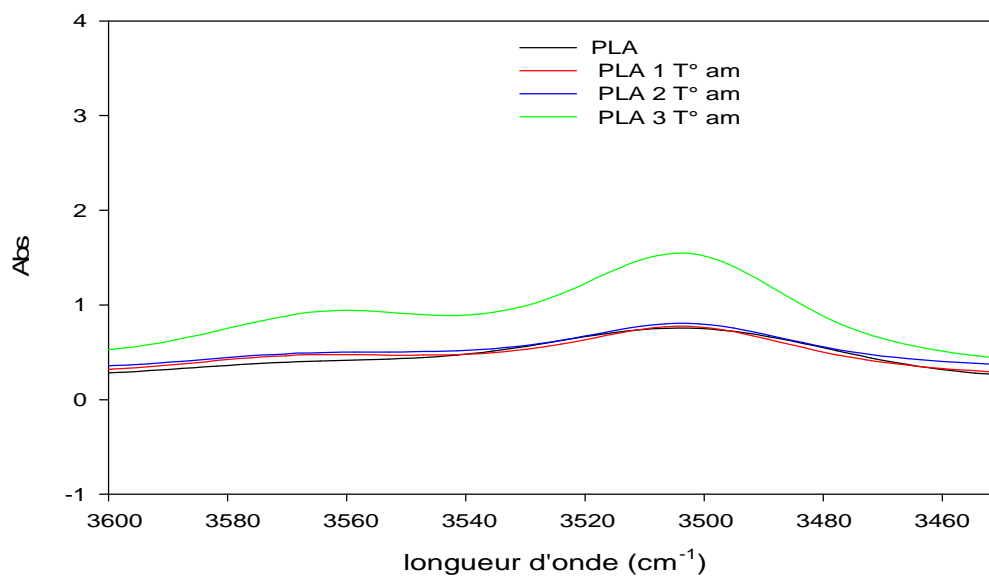


Figure III.10 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la Région (3600-3450 cm^{-1}) à température ambiante.

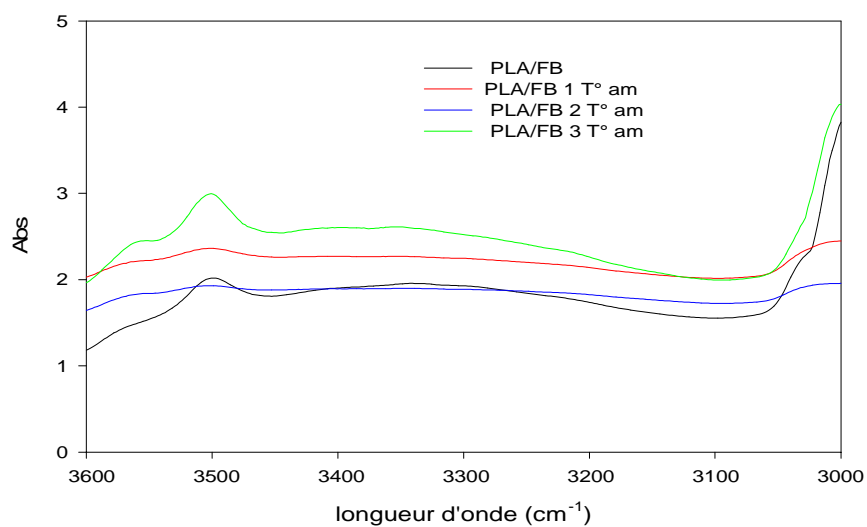


Figure III.11 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la Région ($3600-3000\text{cm}^{-1}$) à température ambiante

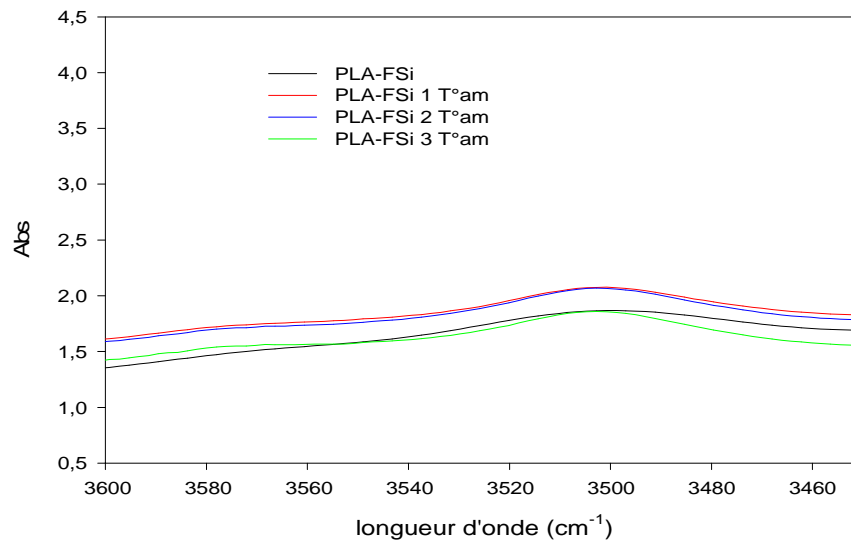


Figure III.12 : Spectres IRTF PLA/FSi enregistrés dans la Région ($3600-3450\text{cm}^{-1}$) à température ambiante.

Dans tous les spectres IRTF illustrés dans les figures III.10, III.11, III.12, on voit une bande large dans la région des groupes hydroxyles autour de 3375 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'étirement des groupes hydroxyles (-OH) de l'acide carboxylique ce résultat peut être expliqué par le processus d'hydrolyse du PLA, les groupes esters se décomposent en un acide carboxylique, selon M.Deroiné et al [97].

Dans le spectre PLA/FB On observe vers 3330 cm^{-1} une bande caractéristique des groupements hydroxyles à cause de la présence de la cellulose dans cette formulation l'intensité de cette bande augmente ceci s'explique par la tendance de ces groupements à capter les molécules d'eau c'est- à-dire la formation de liaisons hydrogènes entre les groupements OH présents et les molécules d'eau.

Le temps d'immersion de 30 jours à température ambiante dans l'eau de mer n'a pas permis d'évaluer de la charge et de la modification chimique par les silanes.

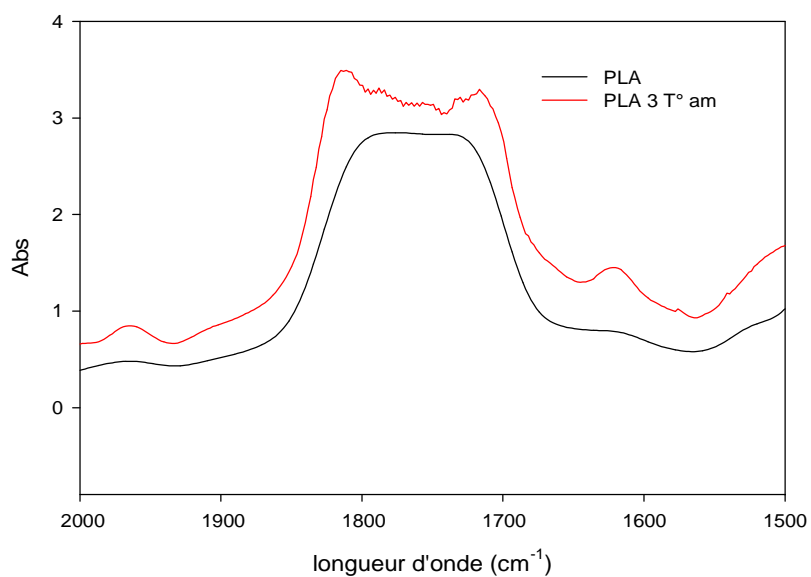


Figure III.13 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500cm⁻¹) à température ambiante.

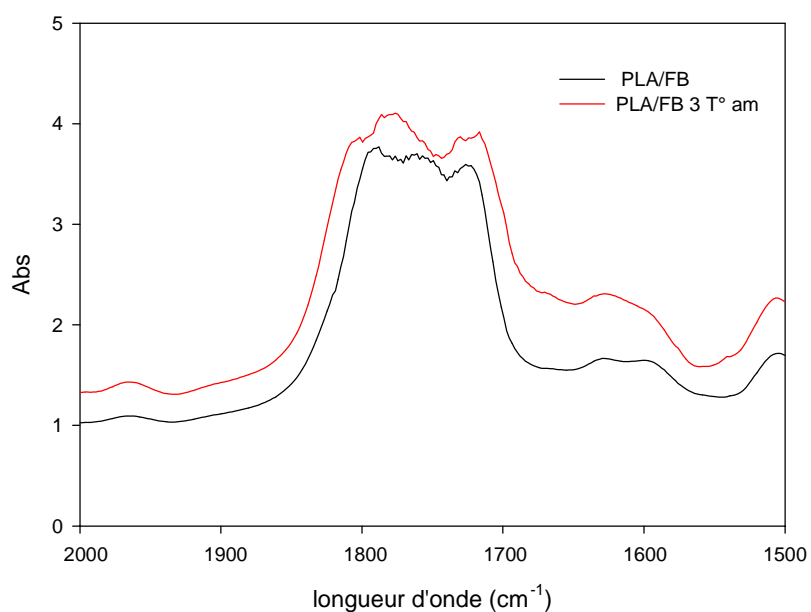


Figure III.14 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500cm⁻¹) à température ambiante.

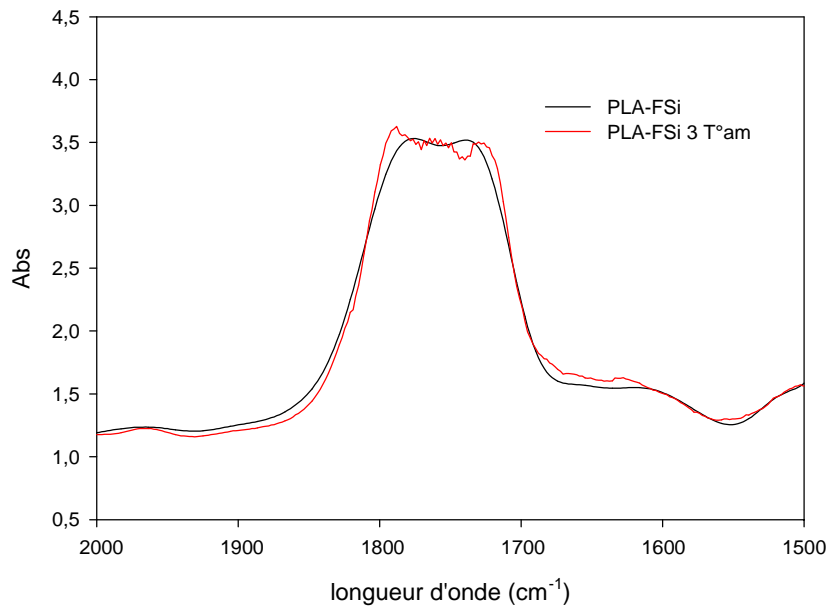


Figure III.15 : Spectres IRTF du PLA/FSi enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température ambiante.

Les figure III.15,III.16,III.17,III.18,III.19,III.20 présente l'évolution des spectres IRTF du PLA vierge, du PLA/FB, et du PLA/FSi enregistrés dans la région (3600-3450 cm^{-1}) et des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à 60°C. avant et après immersion dans l'eau

de mer
pendant
4jours à
60 °C.

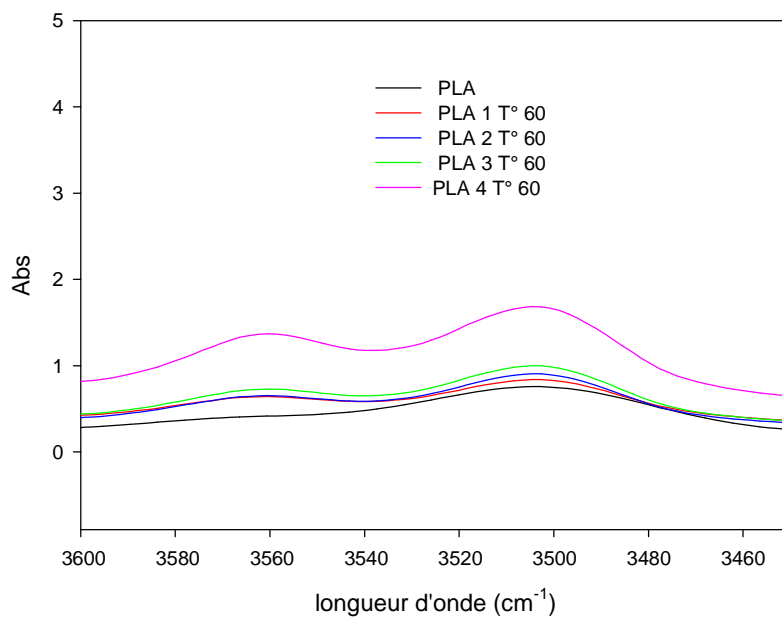


Figure III.16 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la région (3600-3450 cm^{-1}) à température 60 °C.

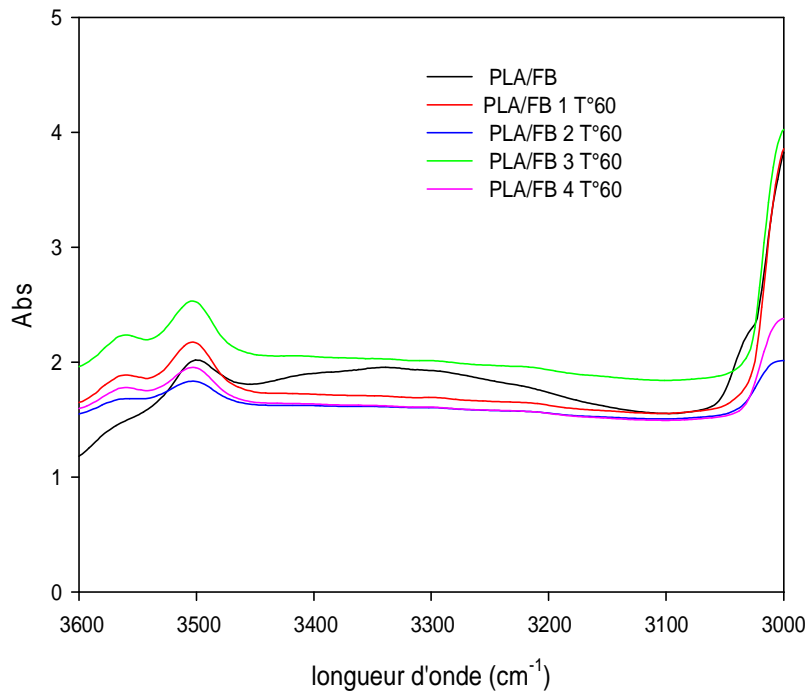


Figure III.17 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la région (3600-3000 cm^{-1}) à température 60 °C.

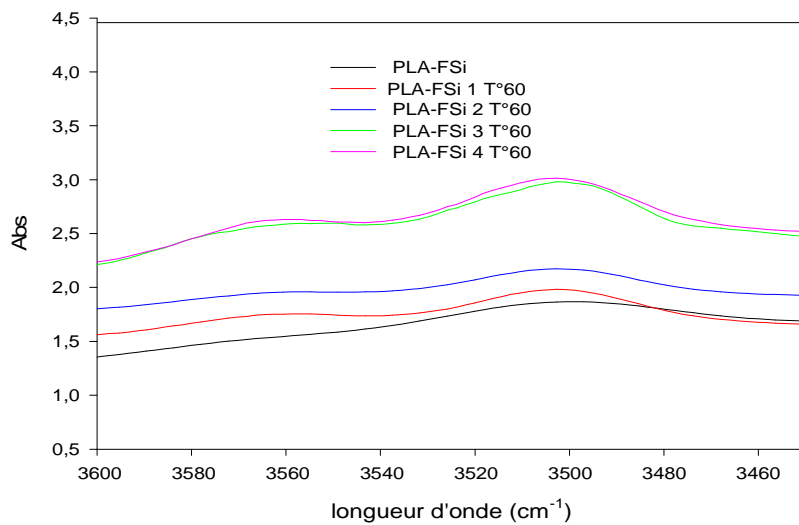


Figure III.18 : Spectres IRTF du PLA/FSi enregistrés dans la région ($3600-3450\text{cm}^{-1}$) à température $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

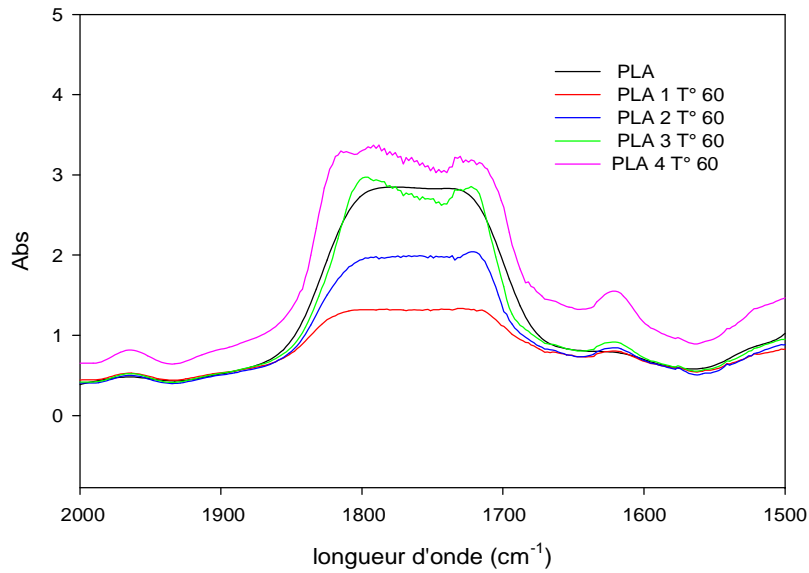


Figure III.19 : Spectres IRTF du PLA vierge enregistrés dans la région des carbonyles ($2000-1500\text{cm}^{-1}$) à température $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

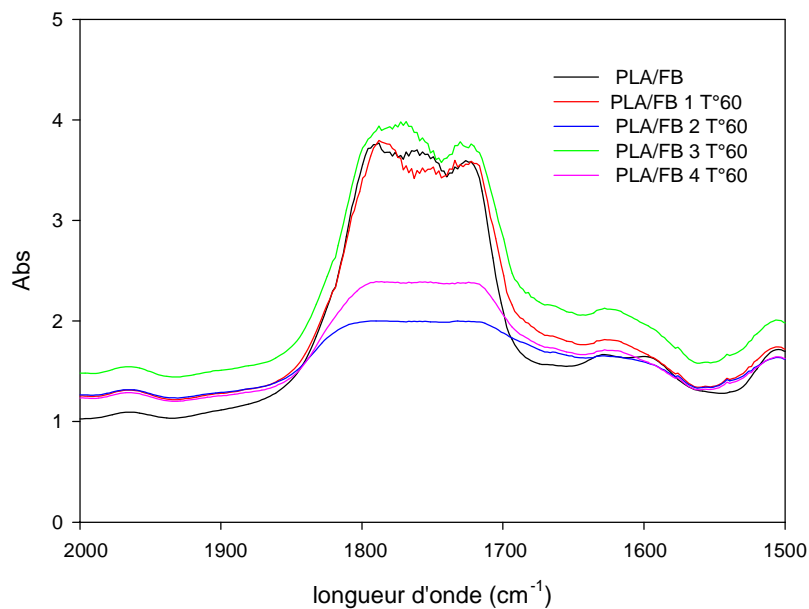


Figure III.20 : Spectres IRTF du PLA/FB enregistrés dans la région des carbonyles ($2000-1500\text{cm}^{-1}$) à température $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

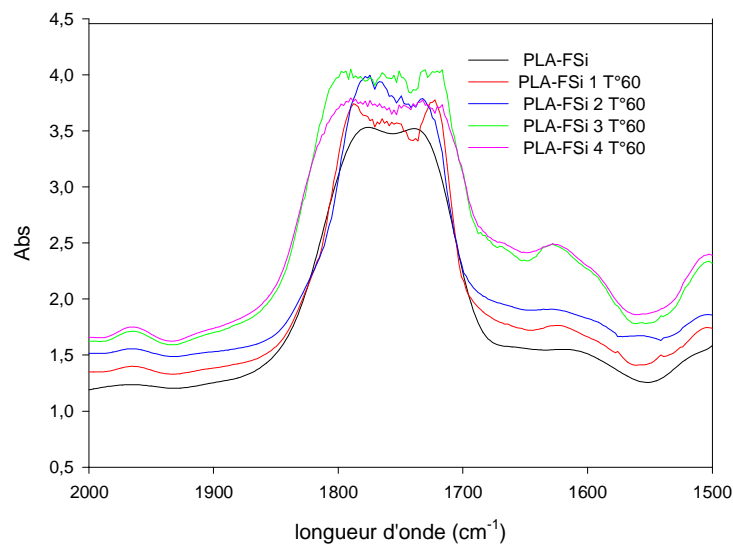


Figure III.21 : Spectres IRTF du PLA/FSi enregistrés dans la région des carbonyles ($2000-1500\text{cm}^{-1}$) à température $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On note (voir les figure III.18, III.19, III.20) une diminution de la bande d'absorption caractéristique des carbonyles après immersion dans l'eau de mer pendant 4 jours à température 60 pour l'ensemble les deux formulations PLA /vierge et PLA/FA ceci ce qui signifie la conversion des groupements ester aux groupements (OH) de l'acide carboxylique, qui peut être expliqué par le processus l'hydrolyse du PLA.

La formulation PLA/FSi exhibe un comportement différent on note une légère augmentation de intensité de la bande caractéristique des carbonyles pendant 4 jours à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, après 4 jours d'immersion dans l'eau de mer à température 60 On observe une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption caractéristique des hydroxyles après immersion dans l'eau de mer pendant 4 jours à température 60 et ce pour l'ensemble des formulations.

Le temps d'immersion de 4 jours dans l'eau de mer n'a pas permis d'évaluer la modification chimique par le silane.

L'effet accéléré du vieillissement hydrolytique par la, a été température relevé dans notre étude pour le PLA PLA/FA. LE Duigou et al [61] ont étudié le vieillissement

accélération du PLA en milieu marin et la température semble être le paramètre accélérant la dégradation hydrolytique. À température ambiante, le PLA est stable dans ces conditions.

III.3.2. Evolution de la masse molaire moyenne viscosimétrique :

L'évolution de la masse molaire du PLA PLA/FA et PLA /FSi avant et après 30 jours à température ambiante d'immersion dans l'eau de mer a été suivie par viscosimétrie.

Le tableau III.7 représente les résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA/FA, PLA/FSi avant l'hydrolyse.

Tableau III.7 : Résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA/FA, PLA/FSi avant l'hydrolyse.

Formulation	PLA	PLA/FA	PLA/FSi
C (g/mol)	0,5	0,5	0,5
t ₀ (s)	17,33	17,33	17,33
t (s)	38,205	63,805	54,675
η _r	2,2046	3,682	3,155
η _{sp}	1,205	2,682	2,155
η (ml/g)	1,82	3,32	2,84
M (g/mol)	114903,0434	239236,637	197434,543

La mesure de la viscosité pour les biocomposites PLA PLA/FA et PLA/FSi avant immersion en eau de mer représenté dans le tableau III.7 montre une augmentation de la masse molaire viscosimétrique pour les biocomposites comparant au PLA vierge, cette augmentation peut être attribuée aux interactions entre la matrice PLA et la fibre de roseau.

Les tableaux III.8, III.9 représentent les résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA /FA, PLA/FSi après immersion en eau de mer à température ambiante pendant 30 jours à température ambiante et pendant 4 jours à température 60°C.

Tableau III.8 : Résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA /FA, PLA/FSi après immersion en eau de mer à température ambiante pendant 30 jours à température ambiante.

Formulation	PLA	PLA/FA	PLA/FSi
C (g/mol)	0,5	0,5	0,5
t ₀ (s)	17,33	17,33	17,33
t (s)	31,565	32,38	24,056
η_r	1,821	1,868	1,388
η_{sp}	0,821	0,868	0,388
η (ml/g)	1,332	1,395	0,694
M (g/mol)	78531,115	83096,311	35445,210

Tableau III.9 : Résultats de mesure de la viscosité du PLA, PLA /FA, PLA/FSi après immersion en eau de mer pendant 4 jours à température 60°C.

Formulation	PLA	PLA/FA	PLA/FSi
C (g/mol)	0,5	0,5	0,5
t ₀ (s)	17,33	17,33	17,33
t (s)	24,685	27,76	27,695
η_r	1,424	1,6018	1,598
η_{sp}	0,424	0,6018	0,598
η (ml/g)	0,752	1,023	1,017
M (g/ml)	39092,554	56881,395	56507,341

La mesure de la viscosité a montré une réduction de la masse molaire viscosimétrique du PLA, PLA/FA et PLA/FSi après 30 jours d'immersion en eau de mer à température ambiante et 4 jours à température de 60°C qui sont représentés respectivement dans le tableau III.8 et le tableau III.9. On remarque aussi que la diminution de la masse molaire est plus importante dans le vieillissement à 60°C que dans le vieillissement à température ambiante. Selon la littérature L'hydrolyse se traduit par des scissions de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire [98]. et l'hydrolyse est une réaction activée par la température [99].

Tous les résultats évolution de perte de masse viscosimétrique moyenne, et cela après différentes périodes d'exposition, sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III.10 : Evolution de perte de masse viscosimétrique moyenne pour le PLA et des biocomposites, après vieillissement.

	0-30 J a T°am	0 -4 J a T°60
PLA	31%	65%
PLA/FA	56,26%	76,22%
PLA/FSi	82,04%	71,40%

D'après les valeurs montrées dans le tableau on constate que la présence de la charge dans la matrice entraîne une diminution très importante de la masse molaire viscosimétrique. La charge a un effet catalytique elle accélère la dégradation hydrolytique du PLA, ceci est dû au gonflement de la matrice qui est associé à une plastification et un délaminage de l'interface fibre/matrice qui va favoriser le processus d'hydrolyse.

On remarque aussi que la diminution la masse viscosimétrique du PLA/FA est supérieure à celle de PLA/FSI ceci est dû à l'efficacité du traitement combinée à réduire le comportement hydrophile de la fibre.

Le comportement des biocomposites en milieu marin peut varier selon l'hydrophile des fibres impliquées. L'absorption d'eau est une fonction de l'hétérogénéité du matériau et de la nature de l'interface. Celles-ci vont alors créer des gonflements différentiels au sein du composite.

CONCLUSION

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'une fibre végétale locale en vue de son utilisation comme renfort pour un matériau composite. Ainsi, les fibres de roseau ont été incorporées à une matrice polyacide lactique (PLA) dans le but d'évaluer leur potentiel de renfort ainsi qu'à aboutir à des biocomposites avec un bon compromis performances/biodégradabilité.

Deux traitements ont été utilisés pour améliorer l'adhésion fibre/matrice : un traitement alcalin visant à augmenter la rugosité de la surface de la fibre et un traitement combiné alcalin/silane pour créer des liaisons entre la fibre et la matrice.

Ainsi le travail réalisé comprend trois parties :

La première partie de ce travail a consisté en la caractérisation des fibres de roseau avant et après traitement.

- Les résultats de l'analyse IRTF des fibres ont montré certains changements notamment une diminution du pic des OH indiquant une réduction de l'hydrophile de la fibre.

- La disparition des pics à 1738cm^{-1} et 1250cm^{-1} après le traitement alcalin qui implique l'élimination des composés hollocellulosiques.

- L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que les traitements ont augmenté la cristallinité des fibres de roseau

- le taux d'humidité a diminué après les traitements.

La seconde partie de ce travail a été axée sur l'étude des biocomposites PLA/FB et PLA/FA et PLA/FSI à taux de charge de 20% en masse. Les résultats obtenus ont porté sur la mise en évidence de l'influence des différents traitements sur les propriétés morphologiques, mécaniques, physiques et structurales.

- L'analyse par la diffraction des rayons X des différents composites a montré que l'ajout des fibres non traitées et traitées favorise la nucléation de la structure cristalline.

- Les résultats de l'analyse IRTF ont montré que l'ajout de la fibre de roseau modifie la structure chimique du PLA ceci a été confirmé par l'apparition d'une nouvelle bande large caractéristique des groupements O-H caractéristique des groupements hydroxyles de la cellulose aussi l'apparition d'un pic vers 766 appartenant aux groupements Si-O-Si.

- Les résultats de la caractérisation physique ont montré que l'incorporation de la fibre de roseau non traitées et traitées au sein de la matrice polymérique a augmenté sa densité.

- Le taux d'absorption d'eau est une fonction du temps. Le traitement des fibres a été d'un grand apport car il a contribué à une diminution notable de l'hydrophilie.

- L'étude des propriétés mécaniques (traction) a montré que la contrainte et le module de young des composites augmentent après les traitements chimiques de la surface de la fibre.

Ces résultats ont été confirmés par les micrographies MEB des biocomposites, qui ont révélé que les traitements des fibres ont contribué considérablement à créer une interface continue permettant d'assurer un transfert efficace des contraintes entre les éléments des biocomposites.

La dernière partie est consacrée à l'Étude de l'effet du vieillissement hydrolytique dans l'eau de mer à température ambiante et à 60°C sur la structure chimique et la cristallinité des composites PLA/FB, PLA/FA et PLA/FSi.

L'analyse par spectroscopie IRTF a révélé la diminution de l'intensité de bande caractéristique des groupements hydroxyles avec l'accroissement du temps d'immersion et de la température.

Les mesures de la masse molaire viscosimétrique ont confirmé les résultats obtenus par IRTF. Une diminution de la masse molaire viscosimétrique a été enregistrée.

Les résultats obtenus ont permis de déduire que l'incorporation des fibres de roseau dans la matrice polymère PLA a accélérée l'hydrolyse en milieu marin.

REFRÉNCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : R.HARRACHE, Elaboration et caractérisation des composites à matrice polymère et à renforts végétal et nanométrique lamillaire, mémoire de magister, Université de setif1, Sétif, 2015.
- [2] : T.GERARD, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2013.
- [3] : M.MALHA, Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites polymère thermoplastique renforcé par des fibres doum, Thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL Rabat Maroc, Maroc, 2013.
- [4] : S.M. LEE, Dictionary of composite materials technology, CRC Press, 1995.
- [5] : A.MOKHTARI, modélisation du comportement et de l'endommagement des composites à matrice thermoplastique, Thèse de doctorat, Université MOULOUD-MAMMERI Tizi-ouzou, Tizi-ouzou, 2016.
- [6] : R.KUENY, Biocomposites : composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France 2013.
- [7] : H.TSUJI, Y.IKADA, Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution, Journal of applied polymer science, vol. 67, n° 3, p. 405-415, 1998.
- [8] : R.E.DRUMRIGHT, P.R.GRUBER, D.E.HENTON, Polylactic acid technology, Matériaux avancés, vol. 12, n° 23, p. 1841-1846, 2000.
- [9] : M.ARESSY, Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, France, 2013.
- [10] : H.SKIMA. Étude cinétique de la cristallisation du biopolymère polylactique acide (PLLA), Mémoire de fin de cycle master, Université de SHERBROOKE, Canada, 2015.
- [11] : D.GARLOTTA, Une revue de la littérature de poly (acide lactique). Journal des polymères et de l'environnement, vol. 9, n° 2, p. 63-84. 2001.
- [12] : M. AJIOKA, K.ENOMOTO, K.SUZUKI, A. YAMAGUCHI, Propriétés de base de l'acide polylactique produit par la polymérisation par condensation directe de l'acide lactique, Bulletin de la Société chimique du Japon, vol. 68, n° 8, p. 2125-2131, 1995.
- [13] : H.H.MANI, Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : Relation structure-procédé, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2016.
- [14] : J.R.DORGAN, H.LEHERMEIER, M.MANG, Propriétés thermiques et rhéologiques des poly (acide lactique) de qualité commerciale, Journal des polymères et de l'environnement, vol. 8, n° 1, p. 1-9, 2000.

- [15] : M.MAIZA, Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants, Thèse de doctorat, Université FERHAT ABBAS – Setif-1, Setif, 2018.
- [16] : L. Shen, E.Worrell, M.Patel, Développement actuel et futur des plastiques issus de la biomasse. Biocarburants, bioproduits et bioraffinage : l'innovation pour une économie durable, vol. 4, n° 1, p. 25-40, 2010.
- [17] : N.F.ZAABA, M.JAAFAR, Un examen des mécanismes de dégradation de l'acide polylactique : dégradation hydrolytique, photodégradative, microbienne et enzymatique, Ingénierie et science des polymères vol. 60, n° 9, p. 2061-2075. 2020.
- [18] : B.HAGEGE, Simulation du comportement mécanique des milieux fibreux en grandes transformations : application aux renforts tricotés, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers-ENSAM, France, 2004.
- [19] : S.HUGUET, Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère, Thèse de doctorat, INSA-lyon, France, 2002.
- [20] : M.HERNANDEZ AVILA, Etude de mélanges ternaires epoxyde/PMMA/montmorillonite : élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, Thèse de doctorat, INSA-Lyon, France, 2007.
- [21] : K.L.PICKERING, M.A.EFENDY, et T.M.LE, Revue des développements récents des composites à fibres naturelles et de leurs performances mécaniques, Composites Partie A : Sciences appliquées et fabrication, vol. 83, p. 98-112, 2016.
- [22] : A. J.AMASS, K. L. R.N'GOALA, B.J.TIGHE, F.SCHUES, Polylactic acids produced from l-and dl-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects, Polymer, vol. 40, n° 18, p. 5073-5078, 1999.
- [23] : F.MICHAUD, Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au postformage, Thèse de doctorat, Université Laval, Canada, 2003.
- [24] : B.MEGHLAOU, Elaboration et caractérisation d'un composite biodégradable à matrice polymère et renfort nature, Thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou, 2020.
- [25] : M.CHEN, E.JERONEN, A.WANG, Qu'est-ce qui se cache derrière l'enseignement et l'apprentissage de la chimie verte pour promouvoir l'éducation au développement durable ? Une revue de la littérature. Revue internationale de recherche environnementale et de santé publique, vol. 17, n° 21, p. 7876, 2020.
- [26] : G.SIQUEIRA, J.BRAS, A.DUFRESNE, Bionanocomposites cellulosiques : revue de la préparation, des propriétés et des applications. Polymères, vol. 2, n° 4, p. 728-765, 2010.
- [27] : T.E.MOTAUNG, L.Z.LINGANISO, Examen critique des applications de la cellulose des déchets agricoles pour les biopolymères. Journal international de

- la technologie des plastiques, vol. 22, n° 2, p. 185-216, 2018.
- [28] : P.J.DEUSS, K.BARTA, Des modèles à la lignine : Catalyse des métaux de transition pour les réactions de clivage sélectif des liaisons, *Revue de chimie de coordination*, vol. 306, p. 510-532, 2016.
- [29] : J.J.STEWART, T.AKIYAMA, C.CHAPPLE, Les effets sur la structure de la lignine de la surexpression de la férulate 5-hydroxylase chez le peuplier hybride1, *Physiologie végétale*, vol. 150, n° 2, p. 621-635, 2009.
- [30] : H. SÉBIRE, La gestion des espèces végétales exotiques envahissantes prioritaires dans les municipalités de l'Estrie, Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke, Canada, 2015.
- [31] : J.G.PACKER, L.A. MEYERSON, H. SKÁLOVÁ, et al. Flore biologique des îles britanniques : *Phragmites australis*. *Journal d'écologie*, vol. 105, n° 4, p. 1123-1162, 2017.
- [32] : M. HONORÉ, Mise au point de nouveaux bio-composites verts innovants à base de roseau commun *Phragmites australis* : applications en plasturgie et en éco-construction pour le bâtiment, Thèse de doctorat. Université de Bretagne Sud, France, 2020.
- [33] : M.RAGOUBI, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, Thèse de doctorat, Nancy 1, France, 2010.
- [34] : L. AUGIER, Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2007.
- [35] : A.BLEDZKI, J.GASSAN, Composites renforcés de fibres à base de cellulose. *Progrès de la science des polymères*, vol. 24, n° 2, p. 221-274, 1999.
- [36] : M.RAGOUBI, S.MOLINA, B.GEORGES, A.MERLIN, Evaluation du comportement mécanique des matériaux composites chanvre-PP sous traitement plasma= Evaluation of mechanical behaviour of Hemp-PP composites materials under plasmatic surface modification. In : JNC 16. AMAC, p. 7 p, 2009.
- [37] : R.NTENGA, Modélisation multi-échelle et caractérisation de l'anisotropie élastique de fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France, 2007.
- [38] : M.E.H.BOURAHLI. Caractérisation d'un composite verre / époxy. Thèse de doctorat, Université FERHAT ABBAS-SETIF 1, Sétif, 2014.
- [39] : O.FARUK, A.K.BLEDZKI, K, H.P.FINK, Biocomposites renforcés de fibres naturelles : 2000–2010. *Progrès de la science des polymères*, vol. 37, n° 11, p. 1552-1596, 2012.
- [40] : M.M. KABIR, H. WANG, K.T. LAU, F.CARDONA, Chemical treatments on plant-based natural fiber reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B : Engineering*, vol. 43, n°7, p. 2883-2892, 2012.
- [41] : K.P. KUMAR, A.S.J.SEKARAN, Some natural fibers used in polymer composites and their extraction processes: a review. *Journal of Reinforced*

- Plastics and Composites, vol. 33, n° 20, p. 1879-1892, 2014.
- [42] : S.KALIA, B.S. KAITH, I.KAUR, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review. *Polymer Engineering & Science*, vol. 49, n° 7, p. 1253-1272, 2009.
- [43] : M.S. HUDA, W.F. SCHMIDT, M. MISRA, Effet du traitement de surface des fibres de plumes de volaille sur les propriétés de leurs composites à matrice polymère. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, n° 2, p. 1117-1124, 2013.
- [44] : Y.XIE, C. HILL, Z. XIAO, H. MILITZ, C. MAI, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n° 7, p. 806-819, 2010.
- [45] : H. DALVÄG, C. KLASON, H.E. STRÖMVALL, L'efficacité des charges cellulosiques dans les thermoplastiques courants. Partie II. Remplissage avec des adjuvants de fabrication et des agents de couplage. *Journal international des matériaux polymères*, vol. 11, n° 1, p. 9-38, 1985.
- [46] : C. IHEMOUCHENE, « Etude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive », thèse de doctorat, université de Bejaïa, Bejaïa, 2013.
- [47] : M. OLIVIER, « Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, 2007.
- [48] : M. VERT, J. FEIJEN, A. ALBERTSSON, G. SCOTT, E. CHIellini, *Biodegradable Polymers and Plastics*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
- [49] : K.P DAVID, *Biodegradable Polymers*, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, United Kingdom, 2006.
- [50] : B. BOSSU, P. DUBOIS, M. LECORDIER, Contribution au problème de la corrosion et du vieillissement des plastiques, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 12, n° 1-4, p. 603-642, 1966.
- [51] : D.E. MOUZAKIS, H. ZOGA, C. GALIOTIS, Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs), *Composites part B: engineering*, vol. 39, n° 3, p. 467-475, 2008.
- [52] : E.P. GELLERT, D.M. TURLEY, Vieillissement par immersion en eau de mer de stratifiés polymères renforcés de fibres de verre pour applications marines. *Composites Partie A : Sciences appliquées et fabrication*, vol. 30, n° 11, p. 1259-1265, 1999.
- [53] : M.P. FOULC, A. BERGERET, L. FERRY, Etude du vieillissement hygrothermique des composites PET renforcés de fibres de verre, *Dégradation et stabilité des polymères*, vol. 89, n° 3, p. 461-470, 2005.
- [54] : K.V. ARUN, S. BASAVARAJAPPA, B.S. SHERIGARA, Caractérisation des dommages des composites hybrides verre/textile polymère en milieu marin, *Matériaux & Design*, vol. 31, n° 2, p. 930-939, 2010.
- [55] : P. CASTAING, Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique, Thèse de doctorat, Institut

- National Polytechnique de Toulouse, France, 1992.
- [56] : G.S.SPRINGER, B.A.SANDERS, R.W.TUNG, Effets environnementaux sur le composite polyester et vinylester renforcés de fibres de verre, *Journal des matériaux composites*, vol. 14, n° 3, p. 213-232, 1980.
- [57] : B.HARRIS, *Fatigue dans les composites : science et technologie de la réponse à la fatigue des plastiques renforcés de fibres*, Éditions Woodhead, 2003.
- [58] : M.K .ALAM, M.A. KHAN, Comparative study of water absorption behavior in Biopol and jutereinforced Biopol composite using neutron radiography technique, *Reinf Plast Compos* 25, 2006.
- [59] : A. ROUDIER, *Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont- Ferrand II, France, 2012.
- [60] : I.SPIRIDON, R.N.DARIE, H.KANGAS, Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites. Behavior to accelerated weathering. *Composites Part B : Engineering*, vol. 92, p. 19-27, 2016.
- [61] : A.LE DUIGOU, P.DAVIES, C.BALEY, Seawater ageing of flax/poly (lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, n° 7, p. 1151-1162, 2009.
- [62] : M.REYNE, *Technologie des Composites*, Hermès, 1998.
- [63] : G.PANAYIOTIS, E.KONTOU, G.GEORGOUSIS, Effet de la charge de traitement au silane sur les propriétés de flexion des composites unidirectionnels PLA/lin, *Composites Communications*, vol. 10, p. 6-10, 2018.
- [64] : A.N.BALAJI, K.J.NAGARAJAN, Caractérisation de nouvelles fibres cellulosiques traitées et non traitées à l'alcali à partir de feuilles de cactus d'aloevera du Sahara, *Polymères glucidiques*, vol. 174, p. 200-208, 2017.
- [65] : A.K.VARMA, P.MONDAL, Caractérisation physicochimique et étude cinétique de pyrolyse de la bagasse de canne à sucre par analyse thermogravimétrique. *Journal de la technologie des ressources énergétiques*, vol. 138, n° 5, 2016.
- [66] : C. IDRES, *Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters bactériens renforcés de fibres d'Aloe Vera*, Mémoire de master, Université A.MIRA, Béjaia, 2019
- [67] : A.K. MOJANTY, M.A.KHAN, G. HINRICHSEN, Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 60, p.1115-1124, 2000.
- [68] : R.AL-ITRY, *Mélanges de polymères à base de Poly (acide lactique) : Relation Structure/rhéologie/procédés de mise en forme*, Thèse de doctorat, INSA-Lyon, France, 2012.
- [69] : V.FIORE, T.SCALICI, A. VALENZA, Caractérisation d'une nouvelle fibre naturelle d'Arundo donax L. comme renfort potentiel de composites polymères. *Polymères glucidiques*, vol. 106, p. 77-83, 2014.
- [70] : L.SUÁREZ, J.CASTELLANO, F.ROMERO,M.D.MARRERO, A.N.BENITEZ, Environmental hazards of giant reed (*Arundo donax L.*) in the

- macaronesia region and its characterisation as a potential source for the production of natural fibre composites. *Polymers*, vol. 13, n° 13, p. 2101, 2021.
- [71] : C.P.NETO, A. SECA, AM. NUNES, Variations de la composition chimique et de la structure des composants macromoléculaires dans différentes régions morphologiques et stades de maturité d'Arundo donax, *Cultures et produits industriels*, vol. 6, n° 1, p. 51-58, 1997.
- [72] : T.KRIČKA, A.MATIN, N. BILANDŽIJA, Valorisation de la biomasse d'Arundo donax L., Miscanthus × giganteus et Sida hermaphrodita pour la production de biocarburants. *Agrophysique internationale*, vol. 31, n° 4, p. 575, 2017.
- [73] : A.TEMIZ, S.AKBAS, D. PANOV, N.TERZIEV, M.H. ALMAI, S.PARALAK, Chemical composition and efficiency of bio-oil obtained from giant cane (Arundo donax L.) as a wood preservative. *BioResources*, vol. 8, n° 2, p. 2084-2098, 2013.
- [74] : M.J.AHMED, Potentiel des tiges d'Arundo donax L. en tant que précurseurs renouvelables pour les charbons actifs et utilisation pour le traitement des eaux usées, *Journal de l'Institut des ingénieurs chimistes de Taiwan*, vol. 63, p. 336-343, 2016.
- [75] : I.DE BARI, F.LIUZZI, A.VILLONE, et al, Hydrolysis of concentrated suspensions of steam pretreated Arundo donax. *Applied energy*, vol. 102, p. 179-189, 2013.
- [76] : T.KOMOLWANICH, P. TATIJARERN, S.PRASERTWASU, et al. Comparative potentiality of Kans grass (*Saccharum spontaneum*) and Giant reed (Arundo donax) as lignocellulosic feedstocks for the release of monomeric sugars by microwave/chemical pretreatment. *Cellulose*, vol. 21, n° 3, p. 1327-1340, 2014.
- [77] : R.A.YOUNG, Processing of agro-based resources into pulp and paper, *In-Paper and Composites from Agro-Based Resources*, Rowell, RM, Young, RA, Rowell, JK, CRC Press, Boca Raton, USA, 1997.
- [78] : J. REGUANT, M. RINAUDO, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale. Centre national de la recherche scientifique centre de recherches sur les macromolécules végétales-Grenoble, France, 1999.
- [79] : J.M. PARK, P.G. KIM, J.H. JAN, et al. Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. *Compos Part B Eng*, 39:1042–1061, 2008.
- [80] : S.IKHLEF, Etude du comportement de composites PEBD/farine de Genêt d'Espagne avant et après traitement, Mémoire de fin de cycle master, Université FERHAT ABBAS – Setif, Setif, 2011.
- [81] : L. BOOPATHI, P.S. SAMPATH, K. MYLSAMY, Investigation of physical, chemical and mechanical properties of raw and alkali treated Borassus fruit fiber. *Compos Part B-Eng*, vol.43, n°8, p 3044-3052, 2012.
- [82] : J.JOHN, J.TANG, Z. YANG, Zhihong, Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone, *Journal of Polymer Science Part A:*

- Polymer Chemistry, vol. 35, n°06, p. 1139-1148, 1997.
- [83] : A.N.ABBAS, N.F.T.Mohammed, Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films, Chem Mater RES, vol. 6 ,p 44-51, 2014.
- [84] : D.R.MULINARI, H.J.C.VOORWALD, M.O.H.CIOFFI, Composites cellulose bagasse de canne à sucre/HDPE obtenus par extrusion. Science et technologie des composites, vol. 69, n° 2, p. 214-219, 2009.
- [85] : H.N.DHAKAL, Z.Y.ZHANG, N.BENNETT, Influence du traitement des fibres et de l'hybridation des fibres de verre sur la dégradation thermique et les caractéristiques d'énergie de surface des composites chanvre/polyester insaturé. Composites Partie B : Ingénierie, vol. 43, n° 7, p. 2757-2761, 2012.
- [86] : M.POLETTO, V. PISTOR, M.ZENI, Propriétés cristallines et cinétique de décomposition des fibres de cellulose dans la pâte de bois obtenue par deux procédés de réduction en pâte. Dégradation et stabilité des polymères, vol. 96, n° 4, p. 679-685, 2011.
- [87] : H. ZHANG, J. RUAN, Z. ZHOU, Preparation of monomer of degradable biomaterial poly (L-lactide), Journal of Central South University of Technology, vol. 12, n° 3, p. 246-250, 2005.
- [88] : F. DONG, M.YAN, C.JIN, et al, Characterization of type-II acetylated cellulose nanocrystals with various degree of substitution and its compatibility in PLA films, Polymers, vol. 9, n° 8, p. 346, 2017.
- [89] : F.N.CHERIF, Dopage de la polyaniline par l'acide lactique et étude des mélanges polyaniline/poly (acide lactique) ,2010.
- [90] : A.M.A. HERRERA. Développement of natural fiber reinforced polylactide-bases biocomposites, Thèse doctorat, Université Montréal, Canada, 2014.
- [91] : D.M.PANAITESCU, Z.VULUGA, M.GHIUREA, Marius, et al, Influence du système compatibilisant sur la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques du polypropylène haut débit renforcé de fibres courtes de chanvre. Composites Partie B : Ingénierie, vol. 69, p. 286-295, 2015.
- [92] : A.AWAL, S.GHOSH, M.SAIN, Propriétés thermiques et caractérisation spectrale des fibres bio-composites renforcées de pâte de bois. Journal d'analyse thermique et de calorimétrie, vol. 99, n° 2, p. 695-701, 2010.
- [93] : P.V.JOSEPH, K. JOSEPH, S.THOMAS, et al, The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 34, n° 3, p. 253-266, 2003.
- [94] : P.J. HERRERA-FRANCO, A. VALADEZ-GONZALEZ, Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites, Composites Part A: applied science and manufacturing, vol. 35, no 3, p. 339-345, 2004.
- [95] : A.ORUE, A.ECEIZA, C.PEÑA-RODRIGUEZ, Cristina, Water uptake behavior and young modulus prediction of composites based on treated sisal fibers and poly (lactic acid). Materials, vol. 9, no 5, p. 400, 2016.
- [96] : P.A. SREEKUMAR, S.P.THOMAS, J.MARC SAITER, «Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of

- sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.40, pp. 1777–1784, 2009.
- [97] : M.DEROINE, A.LE DUIGOU CORRE, Vieillissement accéléré par l'eau de mer du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate), *Dégradation et stabilité des polymères*, vol. 105, p. 237-247, 2014.
- [98] : R.W.LENZ, R.H.MARCHESSAULT, Polyesters bactériens : biosynthèse, plastiques biodégradables et biotechnologie. *Biomacromolécules*, vol. 6, n° 1, p. 1-8, 2005.
- [99] : R.D.ASHBY, D.K.SOLAIMAN, T.A.FOGLIA, Synthesis of short-/medium-chain-length poly (hydroxyalkanoate) blends by mixed culture fermentation of glycerol. *Biomacromolecules*, vol. 6, no 4, p. 2106-2112, 2005.

RESUME

Ce travail est consacré dans un premier temps à l'élaboration de biocomposites à base de PLA renforcé par des fibres de roseau par voie casting. Des échantillons de composites à 80/20% (PLA/fibre) en proportions massiques ont été préparés pour caractérisation par infrarouge, DRX et MEB et le test de traction. En deuxième lieu, à l'étude de l'effet du vieillissement au milieu marin à température ambiante et à 60°C. Les différentes caractérisations ont montré des différences entre les biocomposites contenant des fibres non traitées et celles ayant subi un traitement ainsi que celles traitées au NaOH et celles ayant subi un traitement combiné.

La fibre de roseau joue un rôle catalytique dans les réactions de vieillissement hydrolytique du PLA. Par contre la masse viscosémétrique du PLA/FA est supérieur à celle de PLA/FSI ceci est dû à l'efficacité du traitement combinée à réduire le comportement hydrophile de la fibre.

Mots clés : PLA, fibres de roseau, biocomposite, vieillissement marin.