

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



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

En Génie des Procédés

Option : Polymères et Composites

**Thème**

*Elaboration et caractérisation d'un matériau composite biodégradable à base de PLA/Pomme de pin*

**Réaliser par :**

**AINAS Lahna**

**MOKRANE Nawel**

Devant le jury composé de

Pr. REZGUI F.

Pr. DJIJDELI H.

Dr. CHIBANI N.

Dr. IHAMOUCHE C.

Président.

Examineur.

Promotrice.

Co-promotrice.

Année universitaire 2016/2017

# *Remerciement*

*En premier lieu on remercie le bon dieu de nous avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.*

*Nous tenons à remercier notre promotrice **Dr. CHIBANI Nacera** qui nous a confié ce travail. Nous la remercions également pour ses précieux conseils et encouragements.*

*Un grand merci à notre Co-promotrice **Dr. IHAMOUCHEEN Chadia** pour ses conseils et son soutien moral.*

*Nous tenons à remercier le **Pr. REZGUI Farouk** d'avoir accepté la présidence du jury, nous remercions également **Pr. Hocine DJIDJELI** qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.*

*On remercie aussi tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire de génie des procédés de l'université de Bejaia.*

*Merci également aux membres des laboratoires de l'ingénierie de l'université de Boumerdés et Tizi-Ouzou qui nous ont permis d'utiliser leurs appareillage pour effectuer les tests de granulométries et l'analyse microscopique à balayage (MEB).*

*On tient à remercier aussi tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette étude.*

*Dédicace*

*A la mémoire de ma grand YEMMA Miassa*

*A mes chères parents*

*A mes frères*

*A toute ma famille*

*A toi qui cherche ton nom ici*

*A toutes mes amies*

*A mon binôme et amie Lahna*

*A toutes la promotion 2016/2017.*

*Nawel*

## **Dédicace**

*Je tiens à dédier ce modeste travail plus particulièrement à la mémoire de mes chers frères Farid et Samir que dieu les garde dans son vaste paradis.*

*A mes très chers parents qui m'ont encouragé durant mes études*

*A ma grand-mère Houa*

*A mon frère et ses enfants*

*A mes sœurs et leurs maris ainsi que leurs enfants*

*A mes chères amies*

*A toutes la promotion polymères et composites 2016-2017*

*A mon binôme et amie Nawal*

*A toutes les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leur cœur.*

**Lahna**

## Liste des abréviations

Abréviation	Signification
<b>ATG/DTG</b>	Analyse Thermogravimétrique Et Sa Dérivée
<b>AM</b>	Anhydride Maléique
<b>C</b>	La Vitesse De Lumière
<b>FB</b>	Farine de bois
<b>IRTF</b>	Infrarouge A Transformée De Fourier
<b>HSE</b>	Huile De Soja Epoxydée.
<b>ISO</b>	Organisation Internationale De Normalisation
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique A Balayage.
<b>N</b>	Vitesse De Rotation
<b>PLA</b>	Acide Polylactique
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>Pp</b>	Pomme De Pin
<b>Pp(S)</b>	Pomme De Pin Traitée Par La Soude
<b>Pp(H)</b>	Pomme De Pin Traitée Par L'huile De Soja
<b>PHA</b>	Polyhydroxyalcanoates
<b>PHB</b>	Polyhydroxybutyrate.
<b>PHBV</b>	Poly (Hydroxybutyrate-Cohydroxyvalerate)
<b>PCL</b>	Polycaprolactones
<b>PEA</b>	Polyesteramides
<b>PGA</b>	Polyglycolides
<b>PLGA</b>	Polylactides-Coglycolides
<b>PLLA</b>	Poly(L-Acide Lactique)
<b>PDLA</b>	Poly(D-Acide Lactique)
<b>PEHD</b>	Polyéthylène Haute Densité
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>PVC</b>	Polychlorure De Vinyle.
<b>PA</b>	Polyamide
<b>PC</b>	Polycarbonate
<b>pH</b>	Potentiel D'hydrogène
<b>UV</b>	Rayonnement ultra-violet
<b><math>\bar{\nu}</math></b>	La Fréquence De Vibration

<b>(X)</b> <b>WPC</b>	Cristallinité Composites Bois-Plastique
--------------------------	--

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Classification des polymères biodégradables.....	5
<b>Figure I.2.</b> Recyclage de polymères (PLA) acide polylactique dans la nature.....	10
<b>Figure I.3.</b> Classification des fibres naturelles et quelques exemples.....	15
<b>Figure 1.4.</b> Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères.....	15
<b>Figure I.5.</b> Morphologie fibrillaire de la fibre de pomme.....	16
<b>Figure I.6.</b> Vue générale d'une extrudeuse baxis CLEXTRL.....	28
<b>Figure II.1.</b> Organigramme de la partie 1 (préparation de la farine).....	35
<b>Figure II.2.</b> Préparation des films et leur caractérisation.....	36
<b>Figure II.3.</b> Lavage de pomme de pin à l'eau chaude.....	37
<b>Figure II.4.</b> Installation de modification chimique par NaOH.....	38
<b>Figure II.5.</b> Installation de traitement par HSE.....	39
<b>Figure II.6.</b> Photos de la micro-extrudeuse.....	40
<b>Figure II.7.</b> Film obtenu par voie solvant.....	41
<b>Figure II.8.</b> Schéma de principe de la diffraction laser d'une particule sphérique.....	43
<b>Figure II.9.</b> Représentation schématique de microscope électronique à balayage.....	44
<b>Figure III.1.</b> Spectres IRTF de la farine non traitée et traitée par la soude et l'huile de soja.....	47
<b>Figure III.2.</b> Microscopie optique des fibres PpV, Pp (S) et Pp (H) grossissement (x40).....	49
<b>Figure III.3.</b> Distribution de taille en volume de la fibre vierge (PpV).....	50
<b>Figure III.4.</b> Distribution de taille en volume de la fibre traitée par la soude Pp (S).....	50
<b>Figure III.5.</b> La micrographie MEB des composites. a) PLA vierge, b) PLA/PpV, c) PLA/Pp(S), d) PLA/Pp(H) .....	51
<b>Figure III.6.</b> Thermogramme ATG de PLA, PLA/Ppv, PLA/Pp(S) et PLA/Pp(H).....	53
<b>Figure III.7.</b> Evolution de taux d'absorption d'eau des échantillons.....	55

## Liste des schémas

<b>Schéma I.1.</b> Les monomères optiques de l'acide lactique .....	9
<b>Schéma I.2.</b> Structure chimique du poly(acide lactique).....	9
<b>Schéma I.3.</b> Voies de synthèse de PLA .....	11
<b>Schéma I.4.</b> Structure de cellulose .....	17
<b>Schéma I.5.</b> Exemple de structure d'hémicellulose .....	18
<b>Schéma I.6.</b> Exemple de structure chimique de lignine.....	18
<b>Schéma I.7.</b> Traitement des fibres par une solution de soude .....	24
<b>Schéma 1.8.</b> Schéma de réaction d'acétylation .....	25
<b>Schéma I.9.</b> Principe d'interaction fibre naturelle/silane.....	25
<b>Schéma II.1.</b> Structure chimique de l'HSE .....	33

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Les applications en emballage des biopolymères.....	7
<b>Tableau 1.2.</b> Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec plusieurs plastiques traditionnels .....	12
<b>Tableau I.3.</b> Caractéristique de PLA.....	13
<b>Tableau I.4.</b> Les principaux constituants de la pomme de pin .....	16
<b>Tableau I.5.</b> Quelques avantages et inconvénients d'utilisation de fibres naturelles dans un composite.....	19
<b>Tableau I.6.</b> Domaine d'application et parts de marché des composites a fibres naturelles...30	
<b>Tableau II.1.</b> Caractéristique de PLA utilisé.....	32
<b>Tableau II.2.</b> Propriété physique de HSE.....	33
<b>Tableau II.3.</b> Différentes formulation préparées.....	40
<b>Tableau III.1.</b> Principales bandes d'absorptions.....	48
<b>Tableau III.2.</b> Les valeurs cinétiques de la dégradation thermique.....	

# Sommaire

Introduction générale	1
<b>Chapitre I</b>	
<b>Généralités sur les polymères biodégradables</b>	
I.1. Polymères biodégradable	3
I.1.1. Définition d'un polymère biodégradable	3
I.1.2. Classification	4
I.1.3. Application des polymères biodégradables	5
I.2. Poly (acide lactique)	8
I.2.1. Historique et définition	8
I.2.1.1 Historique	8
I.2.1.2. Définition	9
I.2.2. synthèse du PLA	10
I.2.3. Quelques propriétés de poly (acide lactique)	11
I.2.3.1. Stéréochimie et cristallinité du poly (acide lactique)	11
I.2.3.2. propriétés thermiques	12
I.2.3.3. propriétés mécaniques	12
I.2.4. Caractéristique Physico-chimique	13
I.2.5. Avantages et inconvénients	13
I.2.5.1. Avantages	13
I.2.5.1. inconvénients	13
I.2.6. Domaines d'application de PLA	14
I.3. Fibre naturelle	14
I.3.1. Présentation des fibres naturelles	14
I.3.1.1. Pomme de pin	16

I.3.2. structure d'une fibre naturelle	16
I.3.3. Avantages et inconvénients	19
1.4. Composite Matrice/fibres naturelles	20
I.4.1. Généralité sur les matériaux composites	20
I.4.2. Principaux avantages et inconvénients des matériaux composites à charges végétales	21
I.5. Adhésion fibre/matrice	22
I.5.1. Traitement physique	22
I.5.1.1. Traitement thermique de séchage	22
I.5.1.2 Traitement sous rayons gamma	22
I.5.1.3. Le traitement sous rayonnement Ultraviolet (UV)	22
I.5.2. Traitement chimique	23
I.5.2.1. Traitement à la soude	23
I.5.2.2. L'acétylation	24
I.5.2.3. Traitement par les silanes	25
I.5.2.4. Les agents de couplages	26
I.6. Procédés mis en œuvre pour la synthèse de matériaux composites	27
I.6.1. Extrusion	27
I.6.2. La synthèse chimique	28
I.6.3. polymérisation in situ	29
I.7. Procédé de fabrication des composites	29
I.8. Domaine d'application	29
I.9. Revue bibliographique	30

## Chapitre II

### Matériaux et techniques de caractérisation

II.1. L'objectif	32
II.2. Matériaux utilisés	32
II.2.1. Le poly(acide lactique)	32

II.2.2. pomme de pin	32
II.3. produits chimiques utilisés	33
II.3.1. Huile de soja hypoxydée	33
II.3.2. Acétone	33
II.3.3. Ethanol	34
II.3.4. Acide acétique	34
II.3.5. Chloroforme	34
II.4. Plan de travail expérimental	34
II.5. La mise en œuvre des matériaux	36
II.5.1. Préparation de farine de pomme de pin	36
II.5.1.1. Récole	36
II.5.1.2. Lavage	36
II.5.1.3. Séchage	37
II.5.1.4. Broyage	37
II.5.1.5. Tamisage	38
II.5.1.6. Traitement chimique de la farine	38
II.5.1.6.1. Traitement alcalin	38
II.5.1.6.2. traitement par l'huile de soja époxydée	39
II.5.2. Elaboration des composites	39
II.5.2.1. Extrusion	39
II.5.2.2. Préparation des films par voie solvant	40
II.6. Techniques de caractérisations	41
II.6.1. Caractérisation de la farine	41
II.6.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier IRTF	41
II.6.1.2. La microscopie optique	42
II.6.1.3. Granulométrie laser	42
II.6.2. Caractérisation pour le composite	43
II.6.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	43

II.6.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB	43
II.6.2.3. absorption d'eau	44

## **Chapitre III**

### **Résultats et Discussions**

III.1 Caractérisation de la farine traitée et non traitée	46
III.1. 1 Analyse spectrale IRTF	46
III.1.2. La microscopie optique	48
III.1.3 Granulométrie laser	49
III.2. Caractérisation des composites	51
III.2.1. Microscopie électronique a balayage	51
III.2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG)	52
III.2.3. Absorption d'eau	54
Conclusion générale	56



# Introduction générale

## **Introduction générale**

Le développement durable de nos activités industrielles sera l'un des grands enjeux du 21<sup>ème</sup> siècle. Nous aurons à faire simultanément à une raréfaction des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre. L'usage de la biomasse pour la chimie, l'énergie et les matériaux est une des réponses [1]. De nos jours, l'utilisation des ressources naturelles dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente, et ce, du fait que ces ressources sont moins coûteuses et rivalisant. De plus, les tendances industrielles se penchent vers des produits propres et écologiques, d'où l'intérêt d'intégrer des produits naturels facilement recyclable et biodégradables. Il est donc important de faire le point sur les différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables [2].

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 comparable 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 [3].

Certains secteurs industriels, comme l'emballage et le transport, s'intéressent à l'utilisation de fibres cellulosiques qui conduisent à des produits de bonnes performances ayant une bonne aptitude à la mise en forme.

Cependant, le manque d'adhésion avec les matrices polymères est une difficulté qui peut empêcher un large usage des fibres végétales dans les composites. Le caractère hydrophobe de la majorité des polymères et le caractère hydrophile des fibres végétales affectent négativement l'adhésion. Pour minimiser ces problèmes, 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. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, ce qui améliore la qualité des composites. Des méthodes variées comme le traitement alcalin, le traitement avec des silanes ou encore avec d'autres produits chimiques ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice polymérique [4].

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base d'acide polylactique (PLA) comme matrice polymérique renforcée par la farine de pomme de pin (Pp). La farine de Pp a été traitée en utilisant un traitement alcalin par une solution NaOH et un traitement avec huile de soja époxydes (HSE), afin d'améliorer l'affinité et l'adhésion avec PLA.

La farine de pomme de pin traitée ou non traitée ont été soumis à plusieurs techniques de caractérisation à savoir les caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF), test de granulométrie, et aussi le microscope optique.

Ainsi que pour le composite obtenu a été caractérisé par l'analyse thermogravimétrique (ATG), La caractérisation morphologique par (MEB) et le test d'absorption d'eau.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les polymères biodégradables.
- ✓ Le second chapitre comprend les matériaux utilisés, les méthodes de traitement chimique de la fibre et différentes techniques de caractérisation utilisée.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale rassemblent une synthèse des résultats et une présentation des perspectives à envisager lors d'étude complémentaire.

# Chapitre I

## Généralités sur les polymères biodégradables

## Chapitre I

### Généralités sur les polymères biodégradables

#### I.1. Polymères biodégradable

##### I.1.1. Définition d'un polymère biodégradable

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse. Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. [5]

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs :

- **Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation :**

Selon que le matériau est enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature, ces paramètres varient en fonction :

- de la température qui favorise l'activité bactérienne ;
- de la teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes ;
- du pH du milieu [6] ;
- présence d'oxygène et l'action des UV.

On comprend que la dégradation ne sera pas la même dans un désert, en haute montagne ou dans un marécage [7].

- **Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation :**

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que :

- le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol) ;
- la présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu ;

- la vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau.
- **Structure et propriétés des polymères :**

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

- le degré de polymérisation et une faible masse moléculaire du polymère favorisent la biodégradation ;
- le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ;
- le taux de cristallinité (x) du polymère : plus il est élevé, plus la biodégradation est lente ;
- l'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation [6].

- **Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère :**

Les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants : les lubrifiants, les matières colorantes, les protecteurs UV... vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes [6].

### I.1.2. Classification

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, différentes classifications de polymères biodégradables sont proposées. La **figure I.1** permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables : les agro-polymères ou biopolymères et les polyesters biodégradables [8,9].

- Les agro-polymères sont directement extraits de la biomasse et sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine végétale ou animale. La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon, la cellulose, la lignine ou des protéines comprenant la caséine, le gluten ou le collagène qui sont sujets actuellement à de nombreux travaux. On retrouve ces polymères dans le bois, la viscose, la cellophane et dans toutes les fibres textiles d'origine naturelle (coton, lin, sisal...) [8].
- Les polyesters biodégradables, répartis en 3 sous-groupes : les polymères bactériens obtenus principalement par fermentation tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA) avec par exemple le polyhydroxybutyrate (PHB) ou le poly (hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) (PHBV) ; les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les

polymères dérivés des acides lactiques (PLA) ; les polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles comme des polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et différents copolyesters, aromatiques ou aliphatiques [8].

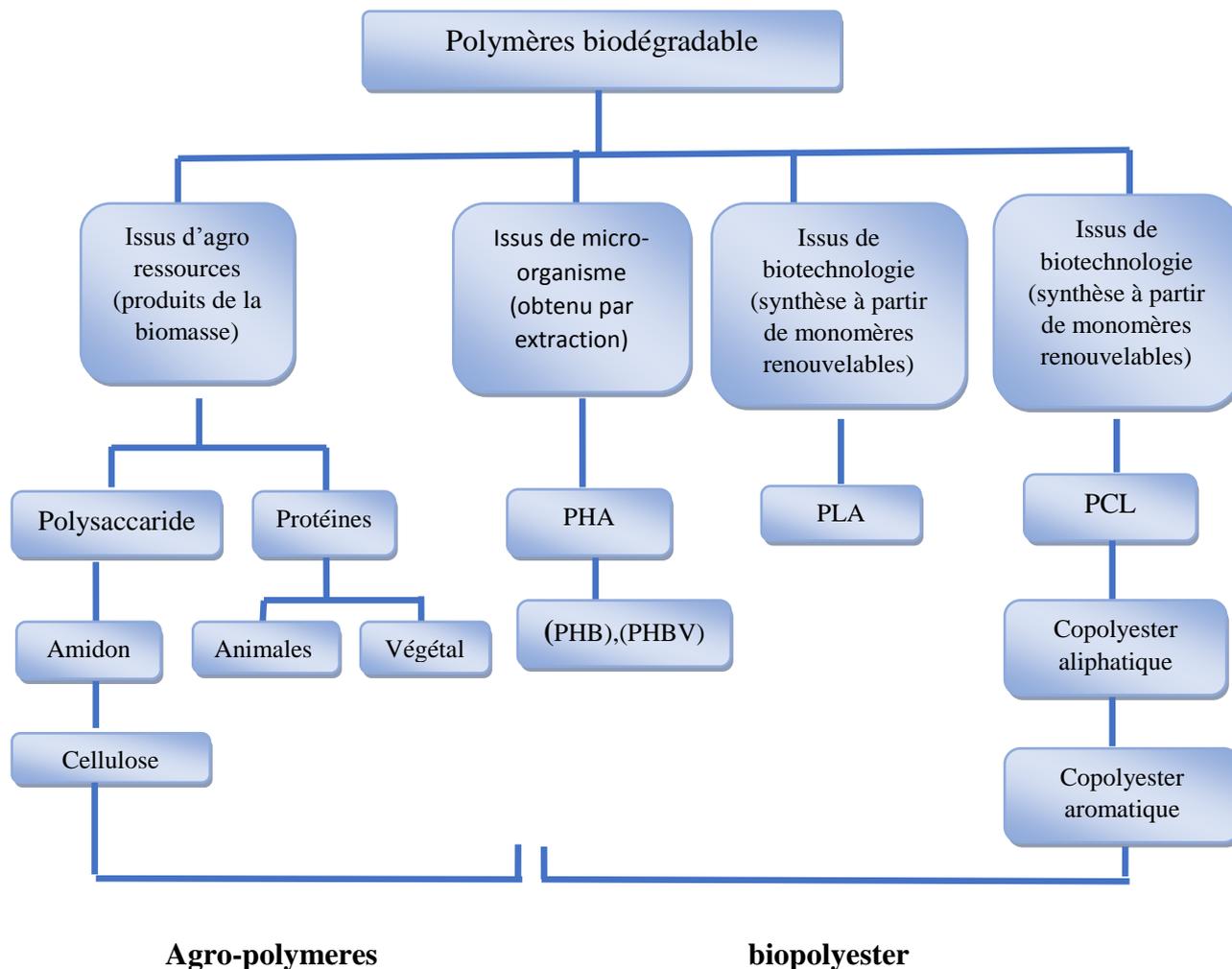


Figure I.1. Classification des polymères biodégradables [8].

### I.1.3. Application des polymères biodégradables

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

- **En médecine et pharmacie**

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [10]. Plusieurs

types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polyacides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-coglycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [11-13].

- **En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [10].

- **En emballage**

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [14]. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage.

À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [15]. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage. Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le **tableau I.1**.

**Tableau I.1.** Les applications en emballage des biopolymères [10].

<b>Polymères</b>	<b>Applications</b>	<b>Producteurs</b>
<b>Amidon</b>	Emballage films alimentaires et produits d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballage de calage, plateaux de légumes, filets	Novamont, Rodenburge Biopolymers, Biotec, etc.
<b>Cellulose</b>	Emballages films alimentaires, emballages films divers etc.	Innovia films, Eastman Chemicals BV, Mazucchelli.
<b>Poly lactide</b>	Raviers et pots, (PLA) bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtre transparentes d'emballages de pain, emballage film divers blisters. etc.	Naturework LLC, Mitsu Chemicals, Shimadzu, Galactic, etc.
<b>Polyhydroxyalcanoates</b>	Emballages cosmétiques, emballages films raviers et couverts jetables	Metabolix Procter Gamble

## **I.2. Poly (acide lactique)**

### **I.2.1. Historique et définition**

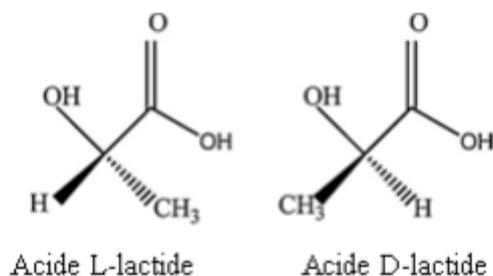
#### **I.2.1.1 Historique**

Depuis longtemps l'acide polylactique a fait l'objet de nombreuses recherches. Le suédois **Carl Wilhelm SHEELE** (1742-1786) fut le premier à mettre en évidence l'acide lactique : il a montré qu'il s'agit d'un composé acide de lait tourné [16,17]. Sa première production commerciale remonte à l'année 1881 [17]. La transformation des saccharides en acide lactique est connue depuis des siècles dans les domaines de l'agriculture et de la conservation des aliments. Braconnot, le chimiste français a constaté que l'acide lactique pourrait être fabriqué par des procédés de fermentation. En 1833 et 1893 des formules pour la production du lactide ont été publiées par Gay-Lussac et Pelouze, et Bischoff et Walden respectivement. D'autres réactions pour la production du lactide ont été brevetées par « Chmische Werke » en France (1913), aussi bien que Grüter et Pohl aux Etats-Unis (1914) [16]. En 1932, Carothers, chercheur à Dupont de Nemours, était le premier à synthétiser un polymère à base d'acide lactique [16,17]. En chauffant l'acide lactique sous vide [16], il pourrait produire le polylactide de faible masse moléculaire, mais la méthode reste limitée pour un usage industriel. Plus tard, Waston a publié une étude sur les applications possibles de PLA dans les revêtements et comme constituant dans les résines. Aux Etats-Unis, Dupont et Ethicon Inc. Avaient employé le PLA depuis 1954 pour des applications médicales telles que la suture, les implants et les systèmes d'administration de médicaments. Les sociétés japonaises SHIMADZU Corp et Mitsui Toatsu Chemical Inc. produisent des petites quantités comme un produit de base pour les matériaux en plastique. En 1988 Cargille, Inc. était l'une des premières compagnies développant intensivement les polymères d'acide polylactide. En effet, cette compagnie a commencé à rechercher de la technologie de production de PLA. En 1987, et à produire des quantités importantes dans leur usine pilotes en 1992. En 1994, elle a construit une usine de capacité de production 5000 tonne par an de PLA. En 1997, Cargille a entamé une collaboration avec Dow Chemical company, Inc. Cette collaboration avait pour but de favoriser la commercialisation du PLA ce qui aboutit au lancement de Nature Works™ PLA technology en 2001 [16].

#### **I.2.1.2. Définition**

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire dérivé de résine, renouvelables. Le PLA attire beaucoup d'attention à la recherche en raison de son

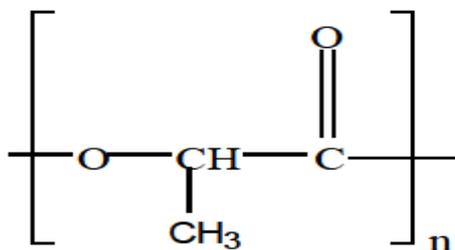
renouvelabilité, biodégradabilité, biocompatibilité et bonne propriétés mécaniques [18]. Produit à partir d'acide lactique (monomère de base). Ce monomère a deux isomères optiques L et D comme le montre le **schéma I.1**.



**Schéma I.1.** Les monomères optiques de l'acide lactique [19]

L'acide lactique peut être dérivé de la fermentation de différents polysaccharides naturels, principalement le glucose extrait de l'amidon de maïs. Il peut aussi être obtenu par voie pétrochimique. Cependant, la fermentation est plus respectueuse de l'environnement, d'où sa large utilisation depuis les années 1990. L'acide lactique dérivé de la fermentation existe presque exclusivement sous la forme l (99.5% de l'isomère l et 0.5% de l'isomère d) [20].

L'acide polylactique est un polymère de haute masse moléculaire, dans l'unité de base et (-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CO) (**schéma 1.2.**) une fois que le PLA se dégrade dans la nature, il se décompose en eau et des oxydes de carbone. La teneur en dioxydes de carbone atmosphérique n'augmente pas puisque il a été prélevé dans l'atmosphère par les matières premières agricoles.



**Schéma I.2.** Structure chimique du poly(acide lactique).

Le recyclage du PLA dans la nature est illustré dans la **figure I.2**. Les micro-organismes dans le sol et l'eau de mer décomposent naturellement les matériaux de PLA et par la suite les plantes peuvent consommer le composé résiduel comme aliment [16].

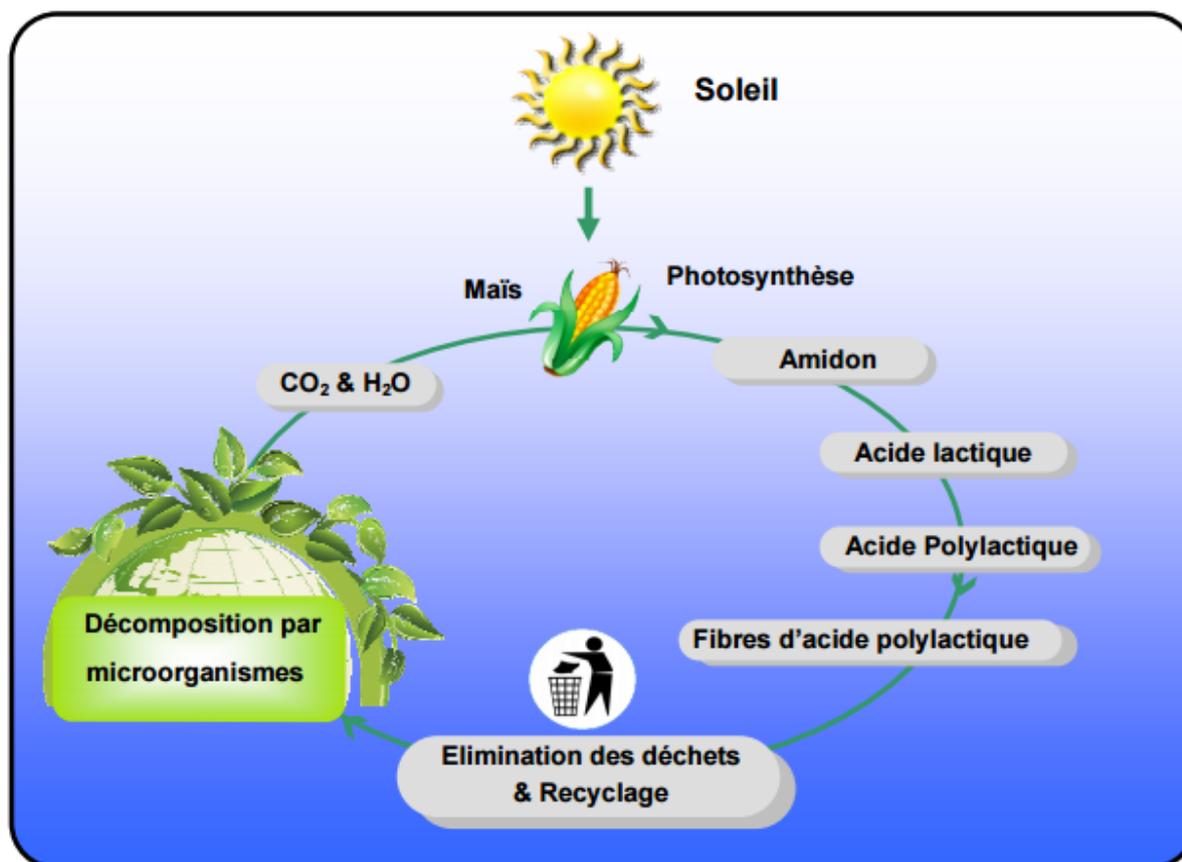


Figure I.2. Recyclage de polymères (PLA) acide polylactique dans la nature [16].

### I.2.2. Synthèse du PLA

Les PLA sont des polymères issus de ressource renouvelables, provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon. La fermentation est très utilisée grâce à l'abondance de l'amidon. Cinétique de réaction de la polymérisation est favorisée par la formation d'un intermédiaire lactide en présence de l'oxyde de zinc et à une température élevée (135°C, 6h), suivie de l'ouverture du cycle et de la polymérisation [21]. Le PLA est un polyester aliphatique ayant trois configurations stéréochimiques : le L-lactique, le D-lactide, et le méso-lactique. Le PLA constituée de L-lactique pur, est appelé aussi poly(L-lactide) ou PLLA [22]. Selon Amass et al [22], le PLLA correspond à un composé hautement cristallin alors que le mélange des isomères D et L conduit à un polymère amorphe, les unités D et L étant distribuées au hasard tout au long de la chaîne du polymère. Le schéma I.3 illustre les voies de synthèse de PLA.

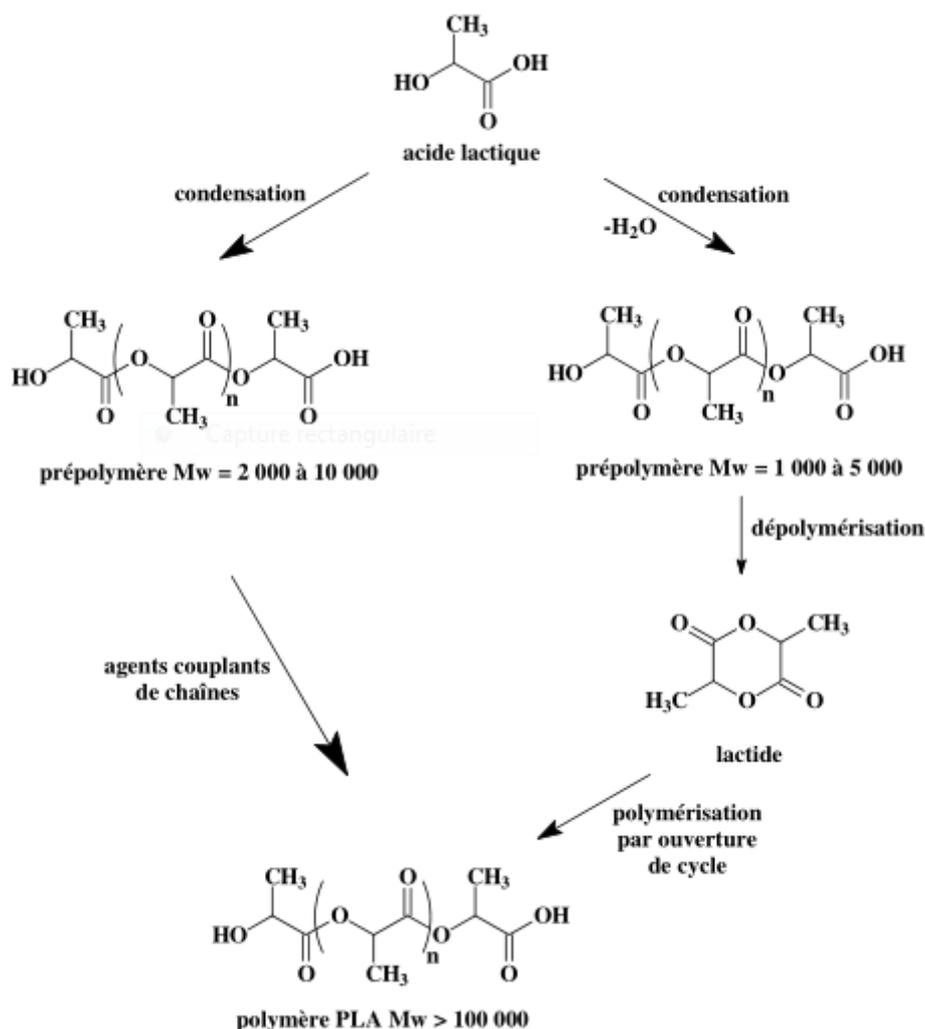


Schéma I.3. Voies de synthèse de PLA [23].

### I.2.3. Quelques propriétés de poly (acide lactique)

Tous les propriétés du polylactide (physique, thermiques, mécanique, etc.) ainsi que sa biodégradabilité dépendent fortement de la stéréochimie des unités répétitives (L, D ou DL) et de leur distribution le long de la chaîne, de la cristallinité, de la tacticité et de la masse molaire [3].

#### I.2.3.1. Stéréochimie et cristallinité du poly (acide lactique)

A cause de la présence des molécules chirales (L-lactide et/ou D-lactide), le polylactide peut se présenter sous quatre formes : le poly (L-acide lactique) (PLLA), le poly(D-acide lactique) (PDLA), le poly(D, L-acide lactique) qui est un mélange racémique de

PLLA et PDLA, et le méso-poly(acide lactique) [23]. Le PLLA et le PDLA peuvent avoir des structures fortement ordonnées alors que des polylactides atactiques peuvent être formés par copolymérisation du L- et du D-lactide [3].

### I.2.3.2. Propriétés thermiques

Comme tout polymère thermoplastique, le poly(acide lactique) possède une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et, selon sa tacticité, une température de fusion ( $T_f$ ) qui dépend de la masse moléculaire et de la pureté optique [3]. Les températures de transition vitreuse du PLLA et du PDLA variant de 55 à 60 °C [20] alors que les températures de fusion peuvent varier de 120 °C à 230°C selon la composition en stéréo-isomères [3,25,26].

### I.2.3.3. Propriétés mécaniques

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Il a une faible résistance aux chocs, comparable au PVC non plastifié. La dureté et la rigidité du PLA sont assez importantes pour des applications telles que les emballages plastiques jusque-là réalisés en polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou polyéthylène téréphtalate (PET). **Le tableau 1.2** montre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à ceux d'autres plastiques traditionnels (PEHD, PP, PS). Il est évident que le PLA ressemble étroitement au polystyrène, caractérisé par un module élevé et une faible élongation à la rupture. C'est-à-dire, le PLA est relativement fragile mais possède une bonne rigidité. Pour des perspectives d'applications, le PLA devrait pouvoir concurrencer le PS [27].

**Tableau 1.2.** Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec plusieurs plastiques traditionnels [27]

Polymères	Module en traction(Mpa)	ChocIzod entaillé	Module en flexion (MPA)	Elongation à la rupture(%)
<b>PLA</b>	3834	24,6	3689	4
<b>PS</b>	3400	27,8	3303	2
<b>PP</b>	1400	80,1	1503	400
<b>PEhd</b>	1000	128.16	800	600

## I.2.4. Caractéristique Physico-chimique

Le tableau I.3 représente quelque caractéristique physico-chimique de PLA

Tableau I.3. Caractéristique de PLA [22].

Caractéristiques	PLA
<b>Biodégradation</b>	Oui
<b>Clarté</b>	Transparent
<b>Masse volumique kg/m<sup>3</sup></b>	1.25
<b>Température de fusion °C</b>	170
<b>Température de transition vitreuse °C</b>	60
<b>Module de Young (MPa)</b>	3834
<b>Contrainte a la rupture (MPa)</b>	40-60
<b>Déformation %</b>	2.5
<b>Indice de fluidité (MFI) (190 °C ; 2.16 kg) (g / 10 min)</b>	10 à 30

## I.2.5. Avantages et inconvénients

### I.2.5.1. Avantages

Le PLA présente l'avantage d'être « renouvelable, biodégradable, recyclable, compostable, biocompatible et facile à mettre en forme » [28]. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être peu durable, en raison notamment de son caractère hydrophile. Sa dégradation causée par l'hydrolyse peut être ajustée par la composition du PLA, permettant ainsi des usages différents selon le contact à l'eau [29]. Enfin, ses propriétés de base, bien qu'insatisfaisantes, peuvent être augmentées par diverses formulations.

### I.2.5.1. Inconvénients

Un inconvénient majeur lié à la production de PLA est l'utilisation d'intrants pouvant autrement être utilisés comme aliments. En effet, tel qu'il a été mentionné précédemment, les intrants utilisés proviennent généralement du milieu agricole : canne à sucre, maïs, blé, betterave à sucre, tapioca, etc. Le glucose n'est présent en quantité significative que dans les parties comestibles, utilisées comme aliments. Des recherches sont menées pour utiliser de l'acide lactique qui serait plutôt dérivé de la cellulose de la plante [29].

### **I.2.6. Domaines d'application de PLA**

Les recherches sur le PLA sont très avancées contrairement aux autres polymères biodégradables. La raison est que leur coût élevé de départ n'a jamais été un frein à leur usage puisque ils servent pour des applications à haute valeur ajoutée dans le domaine médical. En effet leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Ils sont utilisés pour les fixations orthopédiques, attaches, vis et broches, ligaments et tendons artificiels, matrice de régénération de tissu galénique. Ils sont actuellement utilisés aussi dans les domaines du textile et de l'emballage. Des bouteilles d'eau et de lait, des gobelets jetables et divers emballages alimentaires sont également produits en PLA [30].

## **I.3. Fibre naturelle**

### **I.3.1. Présentation des fibres naturelles**

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et l'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges (**Figure 1.3**) [31, 32].

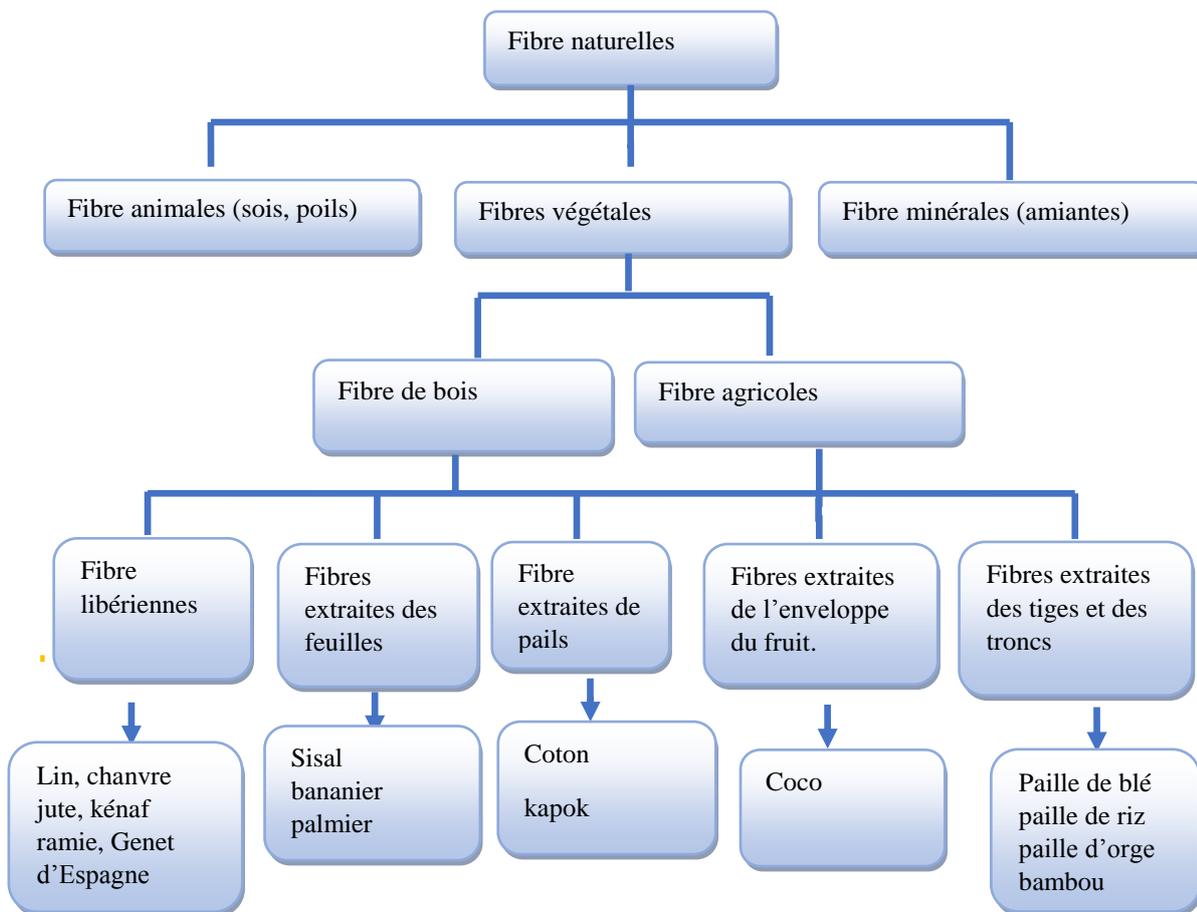


Figure I.3. Classification des fibres naturelles et quelques exemples [2].

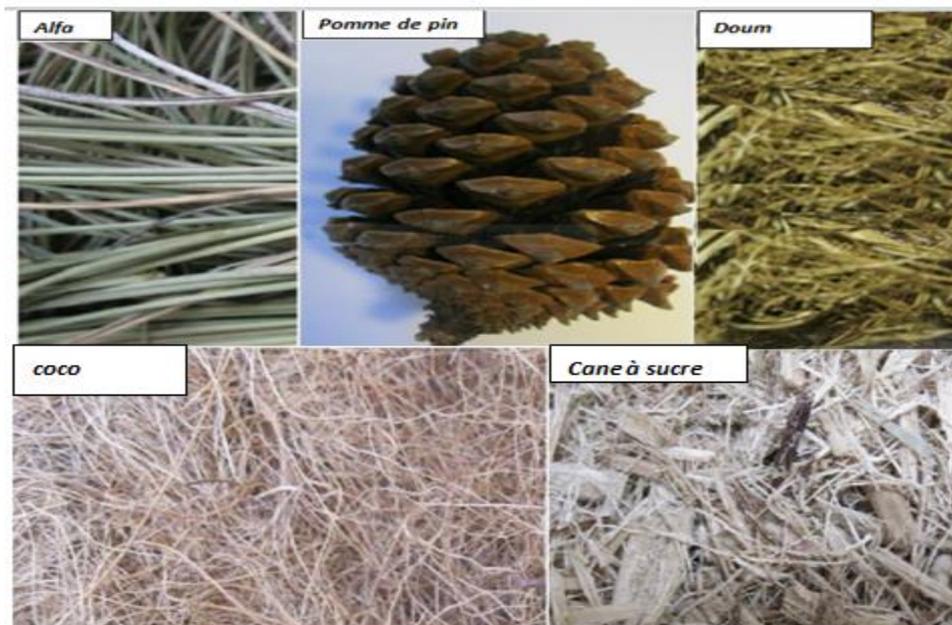
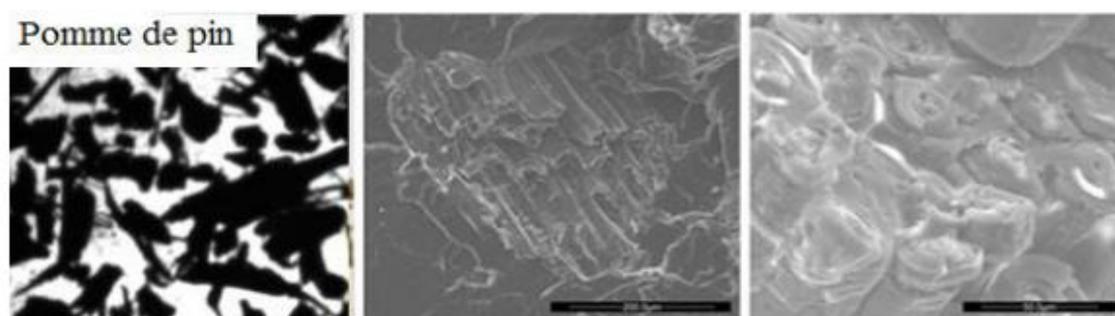


Figure 1.4. Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères [33].

### I.3.1.1. Pomme de pin

Les fibres de pommes de pin sont une source de cellulose naturelle répandues dans la zone méditerranéenne. Pour les utiliser comme renfort dans un composite thermoplastique, on a besoin de connaître leur morphologie et leur structure afin de mieux évaluer leur efficacité à remplacer d'autres fibres naturelles abondantes [33].

La pomme de pin est le fruit de sapin, elle est formée d'écaillés dure et épaisses faites de bois, met quatre ans à murir. Contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, et d'autre constituant en faible proportion (protéines, composés inorganiques) [34]. La **figure I.5** montre les fibres de la pomme de pin aux échelles macroscopique et microscopique.



**Figure I.5.** Morphologie fibrillaire de la fibre de pomme de pin [35].

Le **tableau I.4** représente les principaux constituants de la pomme de pin.

**Tableau I.4.** Les principaux constituants de la pomme de pin [36].

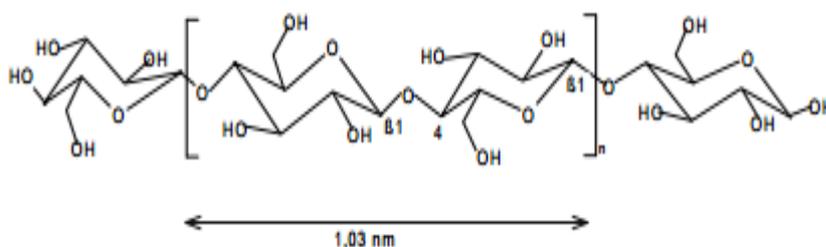
Constituants	% en poids
Lignine	24.9
Hémicellulose	37.6
Cellulose	34.2
Extractives	4.8

### I.3.2. Structure d'une fibre naturelle

Les fibres végétales sont composées principalement de (lignocellulose, c'est à dire de cellulose (**Schéma I.4.**), d'hémicellulose (**Schéma I.5.**) et de lignine (**Schéma I.6.**).

## • Cellulose

La cellulose est le principal composant des fibres végétales et représente la matière la plus abondante sur la surface de la terre (plus de 50% de la biomasse). C'est un homopolymère linéaire formé d'unités D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons de type glycosidique  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Le **schéma I.4** représente le cellobiose (dimère de glucose) est le motif répétitif de la cellulose. Le taux de cellulose peut varier de manière significative et influencer grandement les propriétés mécaniques de la fibre car la cellulose possède une rigidité environ trente fois supérieure à celle des autres constituants [1].



**Schéma I.4.** Structure de cellulose [37].

## • Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et acides uroniques. Par suite leur conformation, les xyloglucanes peuvent contracter des liaisons d'hydrogène avec la cellulose. L'hémicellulose diffère de la cellulose :

- Elle contient plusieurs unités de sucres différents contrairement à la cellulose qui contient seulement des unités de glucose ;
- Elle peut être ramifiée, contrairement à la cellulose qui est linéaire [1].

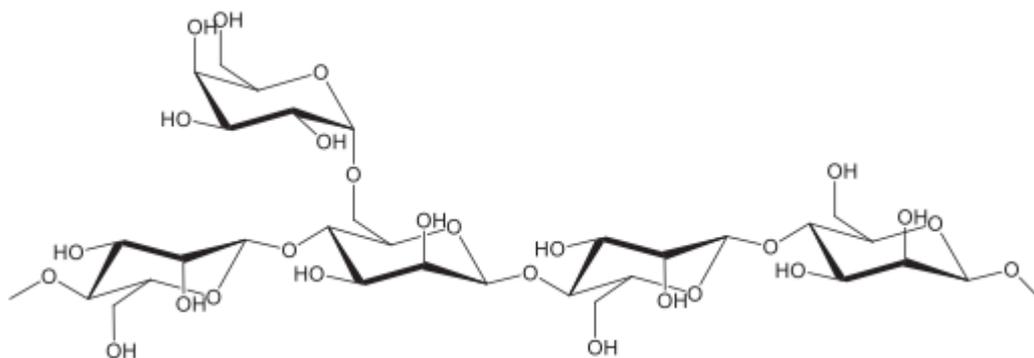


Schéma I.5. Exemple de structure d'hémicellulose [4].

## • Lignine

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels de la polymérisation radicalaire de trois alcools phenylpropénoïques. La présence de lignines renforce les liaisons hydrogène qui relient le réseau cellulose-hémicellulose. Elle est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires. Elle possède des propriétés mécaniques largement inférieures à celle de la cellulose, environ 4 GPa en module élastique alors que pour la cellulose cette valeur peut aller jusqu'à 135 GPa. L'élimination de la lignine devient donc souhaitable pour de meilleures propriétés mécaniques des fibres unitaires [1].

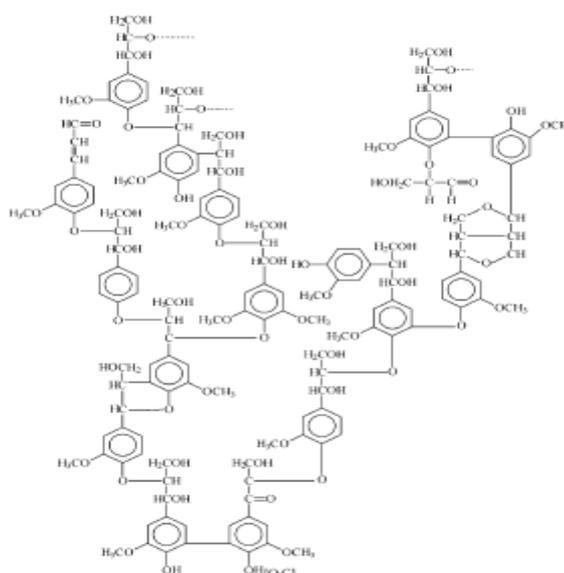


Schéma I.6. Exemple de structure chimique de lignine [38].

### I.3.3. Avantages et inconvénients

Un challenge essentiel pour l'avenir des matériaux composites est de rendre leur fabrication et leur utilisation compatibles avec les attentes environnementales de plus en plus exigeantes. Dans ce cadre, le remplacement des fibres d'origine minérale ou synthétique par des fibres d'origine végétale est d'un grand intérêt. Ces dernières doivent cependant respecter le même cahier des charges notamment en termes de propriétés mécaniques. Les fibres d'origine végétale sont de plus en plus étudiées afin d'être employées comme renfort dans les matériaux composites. Grâce à leur faible densité, leur biodégradabilité ainsi que leur abondance, l'utilisation de ces fibres est intéressante du point de vue économique et environnemental [39]. Le **tableau I.5** représente quelques avantages et inconvénients d'utilisation de fibres naturelles dans un composite.

**Tableau I.5.** Quelques avantages et inconvénients d'utilisation de fibres naturelles dans un composite [39]

Avantages	Inconvénients
Faible cout	Fort comportement hydrophile
Propriétés mécaniques spécifiques importantes	Faible stabilité dimensionnelles
Biodégradabilité	Biodégradabilité
Non abrasif	Faible tenue thermique (<230°C)
Bilan CO <sub>2</sub> faible	Comportement anisotropique
Demande peu d'énergie pour être produite	Variation de la qualité dépendant des conditions de croissance de la plantes
Pas de résidu après incinération	Demande un contrôle pour une application industrielle
Non irritant lors de la manipulation des fibres	Renforts discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique	
Ressource renouvelable	
Faible densité	

## 1.4. Composite Matrice/fibres naturelles

### 1.4.1. Généralité sur les matériaux composites

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscible et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieure à celui des composants pris séparément. Dans un matériau composite on distingue généralement :

#### ➤ **Matrice**

La matrice qui lie les fibres (renfort), répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique. Les matrices sont souvent des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables.

- **Les thermoplastiques :** Sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons. Ils sont recyclables et possèdent au moins un solvant. Les thermoplastiques représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles coûts. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyle PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC, etc.). Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus [40].
- **Les thermodurcissables :** Durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu [37].

#### ➤ **Renfort :**

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température

(conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Il existe plusieurs types de renforts fibreux [37].

- **Les fibres de verre ;**
- **Les fibres de carbone ;**
- **Les fibres aramides ;**
- **Les fibres céramiques ;**
- **Les fibres synthétiques thermostables ;**
- **les fibres d'origine végétale** (cellulose, lin, chanvre, etc.) ;
- **les fibres d'origine minérale** (amiante, silice) ;
- **les fibres synthétiques** (tergal, spectra, dacron, etc.) issus des polyesters, de polypropylène ou de polyéthylène.

#### **I.4.2. Principaux avantages et inconvénients des matériaux composites à charges végétales**

L'utilisation des matériaux composites à fibres végétales sous différentes conditions environnementales est devenue populaire ces dernières années. Beaucoup de fibres végétales ont été employées en tant que renfort efficace dans des matrices polymériques [2]. Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- Leur légèreté ;
- Leur résistance à la corrosion et aussi à la fatigue ;
- Leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- Leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit. Cependant, certains inconvénients freinent leur diffusion ;
- Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- La gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte ;
- Faible stabilité dimensionnelle ;
- Absorption de l'eau.

## **I.5. Adhésion fibre/matrice**

En raison de la faible compatibilité entre les fibres lignocellulosiques, et les matrices thermoplastiques, il est essentiel de traiter la fibre et/ou la matrice. Les différents traitements pouvant être appliqués sont généralement classés en deux catégories : physiques et chimiques.

Le but principal des traitements de la cellulose est de leur conférer des fonctions pour les rendre hydrophobes afin de les doter d'une réactivité vis-à-vis de matrices polymères pour obtenir des matériaux composites à performances mécanique très élevée [1].

### **I.5.1. Traitement physique**

#### **I.5.1.1. Traitement thermique de séchage**

Le séchage des fibres naturelles avant leur mise en œuvre est un facteur important. Les quantités d'eau contenues dans les fibres sont parfois élevées et agissent comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface. De plus, lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi à la formation d'un réseau de défauts aléatoirement répartis et à de faibles propriétés mécaniques [1].

#### **I.5.1.2 Traitement sous rayons gamma**

L'irradiation  $\gamma$  à haute énergie peut entraîner des modifications et peut être un moyen d'activation des substrats cellulose. Ce traitement affecte considérablement la structure. La réactivité, et les propriétés physico-chimiques de la cellulose en favorisant la production de sites très réactifs de courte durée de vie (radicaux libres, ions et états excités). La structure cristalline de la cellulose ne semble pas être affectée par l'irradiation à des doses importantes et il n'y a aucun changement dans le rapport des régions cristallines et amorphes. Le traitement par rayonnements  $\gamma$  augmente la réactivité de la cellulose par la formation des groupes carbonyles et carboxyles très réactifs [41].

#### **I.5.1.3. Traitement sous rayonnement Ultraviolet (UV)**

Le traitement sous rayonnement ultra-violet (UV) est une technique qui n'a pas été beaucoup utilisée dans les applications composites. Elle permet d'oxyder des surfaces et s'avère aussi efficace que les traitements d'oxydation classiques avec les acides chromique et nitrique. De nombreux scientifiques commencent à s'intéresser à ce type de traitement en vue de l'utiliser dans les matériaux composites. Ainsi Gassan et al [41] ont appliqué soit le traitement UV soit le traitement corona sur des fibres de jute (Tossa) pour fabriquer des

composites à base d'époxy. Comme pour le traitement corona, ils ont montré que le traitement UV augmente la polarité des fibres et améliore les propriétés mécaniques des matériaux

Néanmoins, une durée de traitement par rayonnement UV excessive peut conduire à la dégradation de la surface des fibres. Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre l'accroissement de la polarité et la diminution de la résistance. Dans les conditions optimales de traitement, une augmentation de la résistance à la flexion d'environ 30% a été atteinte [41].

## I.5.2. Traitement chimique

### I.5.2.1. Traitement à la soude

Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [4,42]. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants : hémicellulose et lignine.

Le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire car du fait de leur structure amorphe, ils conduisent à une résistance en traction plus faible [4].

En plus, après le traitement à la soude, beaucoup de groupes –OH sont présents sur la surface des fibres (**Schéma 1.7**) et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes, l'acide acétique...

L'effet de la soude sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, au cours de laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe. La cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin monoclinique de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques [4].



**Schéma I.7.** Traitement des fibres par une solution de soude [1].

**A.M.Mohd Edeerozey et al [43]**, ont étudié l'effet de la concentration de la solution alcaline sur les fibres de Kénafe.

Les fibres de kénafe ont été modifiées par des solutions de NaOH à des concentrations variantes (3, 6 et 9%).

Les changements structuraux et morphologiques des fibres ont été étudiés en utilisant la microscopie électronique à balayage et les propriétés mécaniques par le test de traction. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Amélioration de l'état de surface des fibres par le traitement alcalin et le meilleur résultat est obtenue avec la concentration la plus élevée (9%).
- La solution alcaline à 6% a amélioré les propriétés mécaniques, par contre la concentration élevée a endommagé les fibres en provoquant une grande diminution des propriétés mécaniques des fibres.

### I.5.2.2. Acétylation

L'acétylation permet de stabiliser les parois des cellules contre l'humidité, d'améliorer la stabilité dimensionnelle et d'introduire la plastification des fibres cellulosiques par estérification. L'acétylation est basée sur la réaction des groupes hydroxyles des parois lignocellulosiques avec de l'anhydride acétique ou propénoïque à température élevée. Le prétraitement des fibres par des groupes acétyle avec des substitués de l'anhydride acétique des groupes hydroxyles de la paroi cellulaire, modifient les propriétés de ces fibres afin qu'ils deviennent hydrophobes. Les groupes hydroxyles qui réagissent avec le réactif sont ceux de la lignine et hémicelluloses (matériau amorphe), alors que les groupes hydroxyles de la cellulose cristalline sont très denses par la présence des liaisons hydrogènes, ce qui empêche la diffusion du réactif et donne lieu donc à des degrés très faibles du taux de réaction [35]. Le schéma I.8 représente la réaction de l'acétylation.

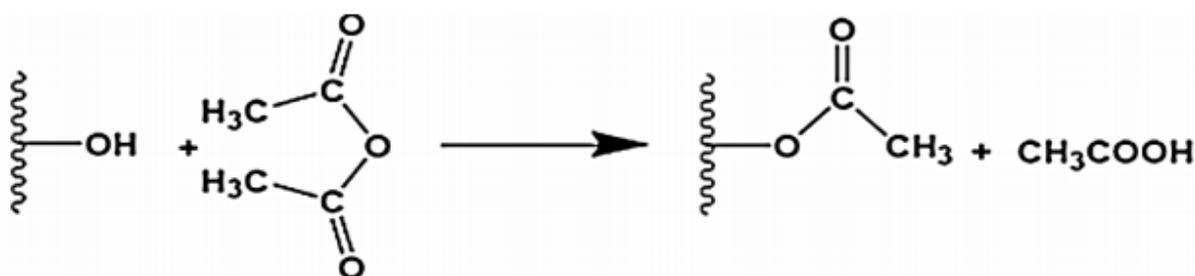


Schéma 1.8. Schéma de réaction d'acétylation [35].

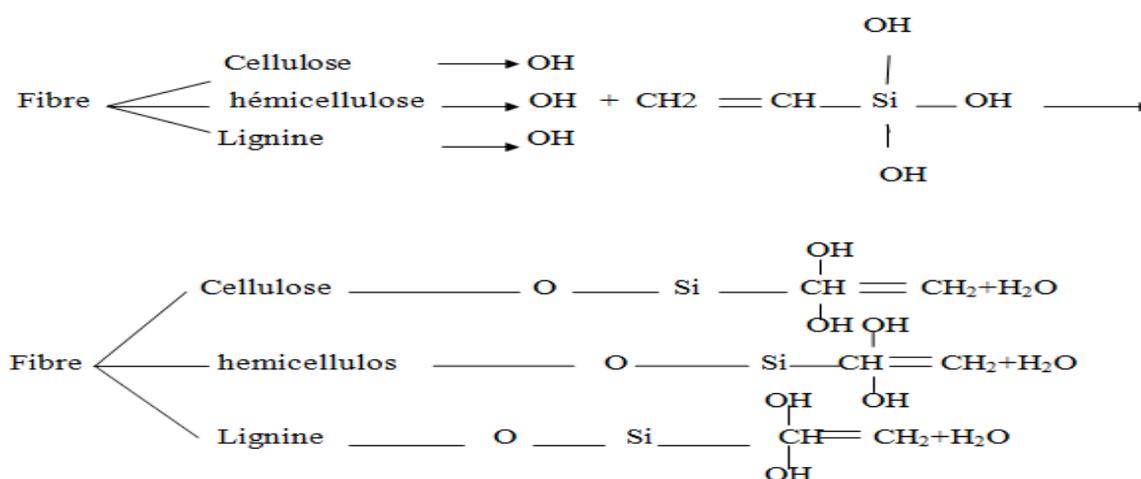
D'après **Bledzki [44]** la résistance en traction des composites PP/fibre de lin augmente avec le degré d'acétylation. Après 18% d'acétylation, cette résistance diminue.

### I.5.2.3. Traitement par les silanes

Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par  $R'-Si(OR)_3$ , est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère-fibres de naturelles.

Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux.

L'absorption de silane est très dépendante d'un certain nombre de facteurs, comme le temps d'hydrolyse, la fonctionnalité, la température et le pH. Les alcoxydes de silicium sont capables de former des liaisons avec les groupes hydroxyles. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre [47]. La réaction chimique est décrite dans le **schéma I.9**.



**Schéma I.9.** Principe d'interaction fibre naturelle/silane [45].

**Ismail Ghasemi et al [46]** : Ont étudiés les effets des traitements chimiques sur les propriétés des composites bois-plastique (WPC), les fibrées lignocellulosique sont traitées par les silanes, le traitement alcalin et le chlorure de benzoyle. Dans ce travail l'adhérence interfaciale, la morphologie et les propriétés mécanique sont déterminées.

Les spectres FTIR des fibres de bois traités montrent que l'intensité des liaisons à 3400 et 1740  $\text{cm}^{-1}$  change en raison de la réaction des groupe O-H de la cellulose et la formation des groupes ester dans les échantillons .

L'image de MEB pour le composite à fibre non traité montre qu'il existe certain vides qui montre que les interactions sont faibles entre la charge et le polymère.

Pour les échantillons soumis à un traitement alcalin et le traitement par benzylation les images MEB montrent que les fibres de bois sont arrachées de la matrice d'où la présence des microvides ce qui signifie que les interactions entre les phases ne sont pas assez forte.

Les images MEB montre que la meilleure interaction entre la farine de bois et la matrice polymère est observée dans les échantillons de fibres traitée avec les silanes.

Le test de traction des composites montre que le module d'élasticité et la résistance à la traction augmente par rapport au composites à fibres lignocellulosiques qui réduit le caractère hydrophile et cause une bonne adhérence interfaciale.

#### **I.5.2.4. Agents de couplages**

Les agents de couplage sont des substances qui sont employées en petite quantité formant des ponts moléculaires à l'interface de deux substrats qui sont habituellement mais pas exclusivement une charge inorganique et une matrice polymérique organique. L'agent de couplage est un composé, dont sa présence à l'interface de la charge et du polymère augmente remarquablement l'adhérence entre les deux constituants. Il crée une liaison forte à leur interface. Les agents de couplage peuvent être fixés aux charges avant leur addition aux polymères comme ils peuvent être ajoutés directement aux polymères. L'addition de l'agent de couplage augmente le degré de la dispersion d'une phase dans l'autre et améliore l'adhérence à l'interface des deux phases, ce qui assure un meilleur transfert des contraintes. Comme il améliore la compatibilité entre la matrice et la charge, il peut modifier les propriétés telles que l'allongement à la rupture, la flexibilité et la mouillabilité. Son rôle réside aussi dans la diminution de la tension interfaciale entre les différentes phases, ce qui favorise une meilleure dispersion. La quantité de l'agent comptabilisant nécessaire dépend de plusieurs facteurs tels que [47]:

- La concentration de l'agent de couplage ;
- L'affinité pour les deux phases ;

- Le degré et le type de malaxage (conditions de malaxage) ;
- Les dimensions de la phase dispersée.

**Mohammad [48]** a étudié des composites polypropylène/fibres de kraft (10 à 60% en poids de fibres) contenant du polypropylène modifié par l'anhydride maléique (MAPP) comme agent de couplage (1 à 4% en poids). Le résultat optimal est obtenu avec 50% en poids de fibres et 3% en poids de MAPP. La contrainte augmente avec la teneur en fibres jusqu'à 50% en poids de fibres, mais une diminution est observée pour 60% en poids de fibres, qui pourrait être due à l'augmentation de la viscosité, résultant en une mauvaise répartition des fibres. Le module d'Young augmente avec la teneur en MAPP jusqu'à 4% en poids, bien que la différence de module entre 3 et 4% en poids de MAPP soit minime. Il en est de même pour la contrainte. Par conséquent, 3% en poids de fibres semble être la quantité optimale. L'augmentation de la contrainte et du module élastique des échantillons contenant du MAPP semble être due à une meilleure liaison interfaciale.

## **I.6. Procédés mise en œuvre pour la synthèse de matériaux composites**

Il existe trois méthodes d'obtention des matériaux composites. La première, la plus commune, consiste à extruder les différentes matières premières. La seconde consiste à synthétiser chimiquement le composite souhaité. La troisième, qui est la polymérisation in situ.

### **I.6.1. Extrusion**

L'extrusion est une opération principale dans la préparation du matériau composite sous forme de granulés, se pratiquant sur une machine appelée extrudeuse.

L'extrudeuse (**figure I.4.**), se présente comme une presse à injecter, la différence étant qu'elle fonctionne en continu. Elle pousse de la matière fondue dans une filière, partie métallique qui comporte un "trou" ayant la forme des profilés à obtenir. Le produit obtenu est ensuite refroidi dans un bain d'eau puis découpé sous forme de granulés [35].

C'est une étape de préparation de granulés composites qui permet le mélange de matrices et des fibres à l'état fondu [35]. Ce procédé peut être décrit par la **figure I.4.** [48].

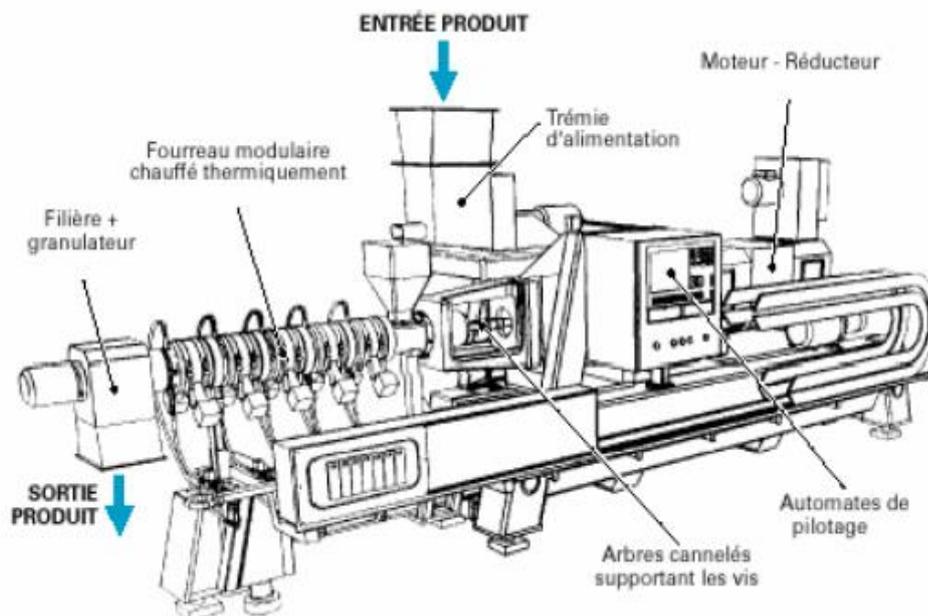


Figure I.4. Vue générale d'une extrudeuse bivis CLEXTL [49].

## I.6.2. Synthèse chimique

Une deuxième méthode d'obtention des composites consiste à les synthétiser chimiquement. Dans ce cas, la matrice est dissoute ou mise en suspension dans un solvant et la charge est activée à l'aide d'un agent souvent oxydant. Les particules de composite sont ensuite filtrées puis séchées. Cette méthode est souvent utilisée pour obtenir des polymères conducteurs électriques.

Il est relativement complexe de synthétiser chimiquement des matériaux composites car il est nécessaire que les constituants initiaux possèdent des propriétés chimiques très proches, notamment une solubilité dans le même solvant. Mais il faut aussi que les particules de composite formées restent sous forme solide, donc insolubles dans ce même solvant. De plus, une limitation liée à l'agitation du système apparaît, celle-ci ne permettant pas de produire des particules de charges suffisamment petites de manière à obtenir des propriétés les plus homogènes possibles [50].

## I.6.3. Polymérisation in situ

Cette méthode se fait par un mélange de monomère de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) avec la charge, et en effectuant la polymérisation pour l'obtention de composite.

## **I.7. Procédé de fabrication des composites**

Les techniques plasturgistes sont les plus fréquemment utilisées dans la mise en forme des matériaux composites. Elles ont pour point commun la réalisation du mélange des matières premières à une température correspondant à une phase ramollie des plastiques. Ce mélange à chaud (melt-blending) est obtenu de plusieurs manières et conduit à différents modes de fabrication. Parmi ces procédés on distingue [41] :

- Le moulage au contact
- Moulage par injection.
- Moulage par centrifugation
- Moulage par comprissions

## **I.8. Domaine d'application**

Les matériaux composites sont actuellement très utilisés dans l'industrie et particulièrement dans les domaines aéronautique et aérospatial où les gains de masse sur structures sont stratégiques. On les utilise également :

- Dans le domaine du sport ;
- Génie civil ;
- Domaine naval ;
- Secteur automobile ;
- Domaine éolien ;
- Domaine pétrolier off-shore (au large).

Le tableau suivant représente les tendances actuelles d'utilisation des fibres naturelles et leur part de marché.

**Tableau I.6.** Domaine d'application et parts de marché des composites à fibres naturelles [45].

Domaine d'application	Part de marché%
Bâtiment	30
L'industrie automobile	25
Equipment industriels	10
Electronique	9
Sport	8
La construction naval et l'industrie de l'acier	6
Génie électrique	6
Industrie de l'aviation et de l'espace	3
Médecine	1
Chemin de fer	1
Les éoliennes	1

## I.9. Revue bibliographique

**Iuliana et al. (2016)** : ont étudiés 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 préparées 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 thermique de 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.

# Chapitre III

## Matériaux et techniques de caractérisation

## Chapitre II

### Matériaux et techniques de caractérisations

#### II.1. L'objectif

Le but de cette étude est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de poly (acide lactique) renforcé par une fibre de pomme de pin à un taux de charge de 20% w/w. Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Afin de pallier le phénomène de l'incompatibilité avec la matrice PLA, la farine de pomme de pin a été modifiée par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 5% et par le huile de soja hypoxydée.

#### II.2. Matériaux utilisés

##### II.2.1. Poly(acide lactique)

Le poly(acide lactique) utilisé est produit par Nature Works LLC sous le grade PLA 2003D, dont ses principales caractérisation sont représenter dans le **tableau II.1**:

Propriété	Valeur
Densité	1.24
Point de fusion	180°C
Clarté	Transparent
Transition vitreuse	55-60°C
Elongation a la rupture	6%

**Tableau II.1** Caractéristique du PLA utilisée

##### II.2.2. Pomme de pin

Les pommes de pin utilisé issues de l'arbre de sapin qui est connue sous le nom scientifique **Abie Alba**, le nom pomme signifie fruit au sens étymologique. Du point de vue de leur composition chimique, les fibres de pomme de pin contiennent 34.2% de cellulose, 37.6% d'hémicelluloses, 24.9% de lignine [51]

## II.3. Produits chimique utilisés

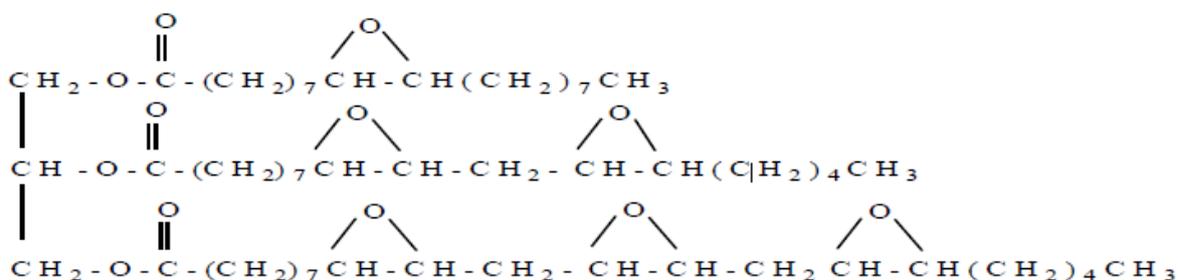
### II.3.1. Huile de soja hypoxydée

Le **tableau II.2.** Résume les principales propriétés physiques de l'HSE-100 S.

Propriétés	Valeur
Apparence	Liquide visqueux.
Indice de réfraction	1.4760.
Fonction oxirane	6.5%.
Pourcentage en iode	3%.
Densité	1.002

**Tableau II.2.** Propriétés physiques de l'HSE-100 S

L'huile de soja époxydée est un produit totalement non-toxique employée comme agent de modification chimique de la cellulose est de type HSE-100 S produite par la société BETAQUIMICA, SA. **Schéma II.1** présente la structure chimique de l'huile de soja hypoxydée.



**Schéma II.1.** Structure chimique de l'HSE [52].

### II.3.2. Acétone

Produit chimique fourni par biochem-chemopharma

Formule chimique: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

Masse molaire : M=58.08g/mol

### II.3.3. Ethanol

Produit chimique fourni par biochem-chemopharma

Formule chimique: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

Masse molaire:  $M=46.07\text{G/mol}$

### **II.3.4. Acide acétique**

Produit chimique fourni par biochem-chemopharma

Formule chimique:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Masse molaire:  $M=60.04\text{g/mol}$

Densité : 1.048

### **II.3.5. Chloroforme**

Formule chimique:  $\text{CHCl}_3$

Masse moléculaire: 119.38g/mol

Température d'ébullition: 61.2°C

Densité : 1.478g/cm<sup>3</sup>

## **II.4. Plan de travail expérimental**

Notre travail est divisé en deux étapes principales

- **Partie I** : Préparation de la farine.
- **Partie II** : Préparation des composites et technique de caractérisations.

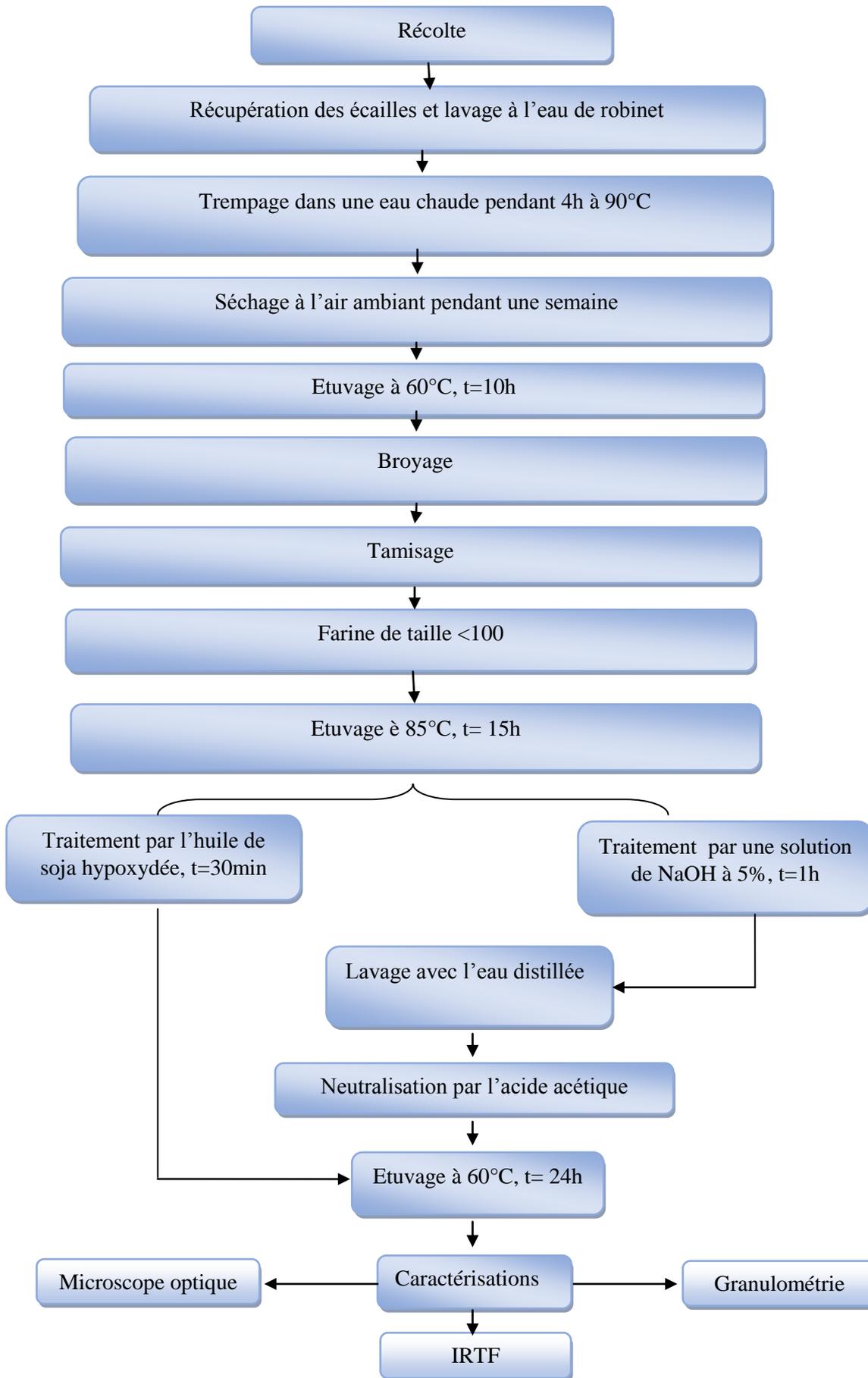
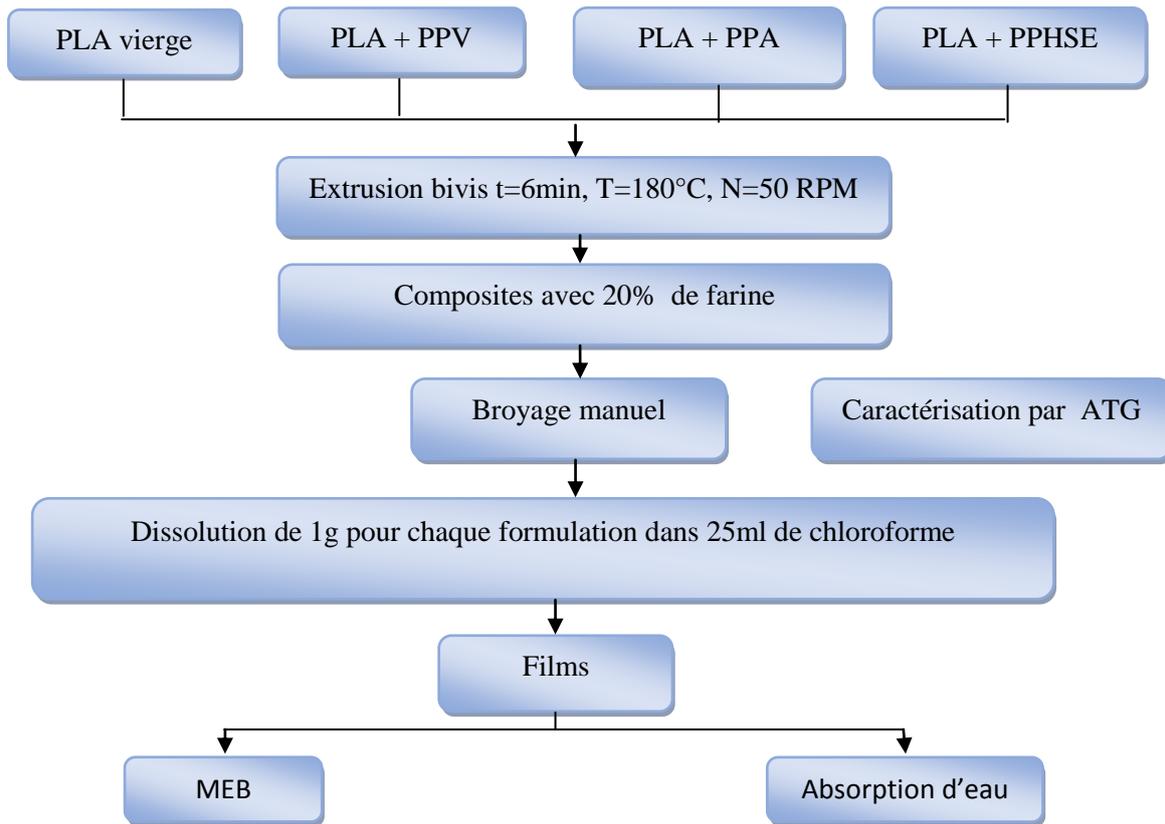


Figure II.1. : Organigramme de la partie 1 (préparation de la farine)



**Figure II.2.** Préparation des films et leur caractérisation.

## II.5. La mise en œuvre des matériaux

### II.5.1. Préparation de farine de pomme de pin

#### II.5.1.1. Récole

La récolte a été faite au niveau de la région de Chellata wilaya de la wilaya de Bejaia, et cela après l'ouverture des écailles et libération des grains.

#### II.5.1.2. Lavage

Les écailles ont été lavées par l'eau de robinet afin d'éliminer le maximum des impuretés, et ont été trempées dans une eau chaude pendant quatre heures à 90 ° C. Afin d'éliminer partiellement la gomme à la surface des pomme de pin et améliorer le processus de broyage.



**Figure II.3.** Lavage de pomme de pin a l'eau chaude.

### II.5.1.3. Séchage

Les écailles lavées sont mises dans un endroit sec pour une semaine afin de les sécher et pour réduire le taux d'humidité. Ensuite étuvées à 60°C pendant 10h, puis elles ont été coupées en petit morceau.

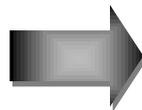
### II.5.1.4. Broyage

La fibre de pomme de pin a été broyée en utilisant un broyeur du type **ZM 200** avec un diamètre de broyage qui est inférieur à 100 $\mu$ m avec une vitesse de 600 tr/mn au niveau du laboratoire des procédés membranaires et technique de séparation et de récupération.

Les petits morceaux ont été broyés en utilisant un broyeur de la marque **Retsch**.



Avant broyage



Après broyage

### **II.5.1.5. Tamisage**

La farine de pomme de pin a été tamisée à l'aide d'un tamis de la marque **TEST STEVE** de la norme ISO 3310-1BODY3116LMESH S-STEEL/RF. Le tamisage a permis l'obtention d'une farine ayant une taille inférieure à 100 $\mu$ m. La farine a été ensuite étuvées à 85°C pendant 15h.

### **II.5.1.6. Traitement chimique de la farine**

Dans le cadre de modification chimique de la fibre de la pomme de pin, il existe plusieurs traitements, et pour faire notre travail on a utilisé deux modification l'une qui est le traitement alcalin et l'autre avec l'huile de soja époxydes.

#### **II.5.1.6.1. Traitement alcalin**

Dans un ballon on introduit 10g de fibre et 250ml de NaOH à 5%. La solution est laissée à température ambiante pendant 1h, les fibres sont ensuite rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 10<sup>-2</sup> mol/L d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de soude. Elles sont enfin lavées avec l'eau distillée jusqu'à PH neutre. Après filtration la farine a été laissée à l'air libre pendant 3 jours puis étuvé à 60° C pendant 24h. L'installation utilisé est schématisé en **figure II.4** [53].



**Figure II.4.** Installation de modification chimique par NaOH.

### II.5.1.6.2. Traitement par l'huile de soja époxydée

La farine et l'huile de soja époxydée ont été mélangées avec une proportion de 1/3 en masse. Le mélange a été mis dans un ballon avec l'acétone utilisé comme solvant à une température de 55°C pendant 30 mn, ensuite le mélange est filtré et séché à l'air ambiant puis étuvé à 60°C pendant 24h [52]. L'installation utilisée pour la réalisation de traitement chimique est schématisée en **figure II.5**.



**Figure II.5** Installation de traitement par HSE.

## II.5.2. Elaboration des composites

La mise en œuvre de matériaux composites PLA/pomme de pin, passe par deux étapes principales : l'extrusion qui permet le mélange des deux composantes à l'état fondu, découpé sous forme d'extrudât et suivi de préparation des films par voie solvant sous forme d'échantillon pour différents tests. On prend en considération les conditions de mise en œuvre de façon à homogénéiser la dispersion et la répartition des fibres dans la matrice polymère sans dégrader ni la matrice ni les fibres.

### II.5.2.1. Extrusion

On a préparé quatre formulations à base d'acide polylactique et de farine de pomme de pin. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une mini extrudeuse bis-vis Co-rotative de marque **ERINKA**, le profil de température est de 180°C avec une vitesse de rotation (50rpm/min) ainsi que le temps de séjour dans le cylindre de plastification de 6mn.

Les mélanges contenant 80% et 20% de PLA/Pp respectivement ont introduit au fur et à mesure dans la trémie de la mini-extrudeuse à double vis de type 515 **Micro Compounder**

DSM (figure II.6), après un temps de séjour on récupère l'extrudât à l'aide d'un porte échantillon. Les compositions massiques de différentes formulations sont présentées dans le tableau II.3 :

Tableau II.3. Différentes formulation préparées

Formulation	Vierge	PLA/PPV	PLA/PPA	PLA/PPHSE
PLA	10g	8g	8g	8g
FPP	0	2g	2g	2g



Figure II.6. Photos de la micro-extrudeuse

### II.5.2.2 : Préparation des films par voie solvant

Les granulés PLA/FNT, PLA/FTA, PLA/PTHSE 80/20 w/w et PLA vierge sont dissous dans le chloroforme (1g/25ml), la solution est maintenue sous agitation continu à l'aide d'une plaque chauffante à une température de 40°C pendant 30min. La solution obtenue est versée dans des boîtes à pétries et laissées à la température ambiante pendant 24h pour que le solvant soit totalement évaporé, la figure II.7 présente le film obtenu.



**Figure II.7.** Film obtenu par vois solvant

## **II.6. Techniques de caractérisations**

Dans cette partie nous allons présenter les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour l'évaluation des résultats obtenus dans chacune des étapes de mise en œuvre, ainsi que pour la vérification des propriétés des échantillons utilisées.

### **II.6.1. Caractérisation de la farine**

#### **II.6.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier IRTF**

La spectroscopie IR est une l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriété vibrationnelles. En effet le rayonnement IR, excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifique de liaisons chimiques [1]. Le principe d'analyse est comme suit :

Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infra-rouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration.

Ces absorptions sont quantifiées. En effet, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien décrit par loi de Hooke

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(M_X + M_Y)}{M_X + M_Y}}$$

Où

$\bar{\nu}$  est la fréquence de vibration,

$C$  la vitesse de la lumière,

$f$  la constante de force de la liaison,  $M_X$  et  $M_Y$  les masses respectives des atomes  $X$  et  $Y$  [50].

L'analyse a été faite à l'aide d'un spectromètre de type **SHIMADZU FTIR-8400 S** avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Pour appliquer cette technique il est nécessaire de mélanger une petite quantité de farine de pomme de pin broyée à un composé transparent dans le domaine spectrale étudié ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), qui est le bromure de potassium (KBr). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant  $0.02 \text{ mg}$  de farine de pomme de pin (traités ou non) avec  $0.08 \text{ mg}$  de KBr sous une pression de l'ordre de  $90 \text{ kN}$ .

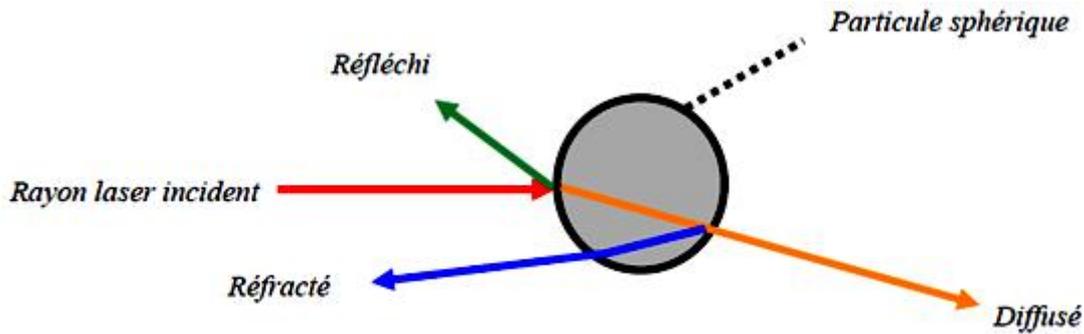
### II.6.1.2. Microscopie optique

Le microscope est un instrument permettant l'observation de petits objets ou détails d'objets proche de l'observateur qui sont invisibles à l'œil nu. Toutes les analyses par microscopie optique dans cette étude sont réalisées sur la farine Pp obtenue modifiée ou non modifiée. Cette technique ne modifie pas l'état de dispersion de la charge, les fibres ont été observées sur une microscopie optique de marque **OPTIKA DM-15** équipée d'une caméra avec un agrandissement objectif ( $\times 40$ ) [47]. Ce test a été fait à l'université de Bejaia.

### II.6.1.3. Granulométrie laser

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'une poudre. Le granulomètre utilisé est de type MALVERN MATERSIZER équipé du Scirocco comme accessoire de dispersion en voie sèche. La mesure est basée sur la théorie de la diffusion simple et de la diffraction laser. Un faisceau laser est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium - Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure dans laquelle les particules sont maintenues en constante circulation de façon à ce que chaque

particule passe au moins une fois devant le rayon laser pendant la durée de la mesure (**figure II.8**).



**Figure II.8.** Schéma de principe de la diffraction laser d'une particule sphérique.

## II.6.2. Caractérisation pour le composite

### II.6.2.1. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse quantitative permettant de mesurer de très faible variation de masse sous l'action d'un gradient de température.

L'utilisation de différents gradients de température permet d'observer les cinétiques de dégradation propres à chacun des constituants. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde [47]. Elles fournissent aussi des informations sur la stabilité thermique des matériaux [54].

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type **SETARAM TG/DTA92**. Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons des composites avec une vitesse de montée en température °C/min, de 10°C à 700°C et sous atmosphère inerte (azote N<sub>2</sub>). Cette méthode permet de déterminer la température de dégradation des matériaux et donc la stabilité thermique des composites.

### II.6.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [55]. Il a été utilisé afin de caractériser essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats et la dispersion de la pomme de pin au sein de nos mélanges. PLA/Pp modifiée ou non [47].

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est le suivant :

Un faisceau d'électrons primaire est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci. Les électrons réémis sont collectés par un détecteur et le signal électrique obtenu, amplifié, sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique [56].

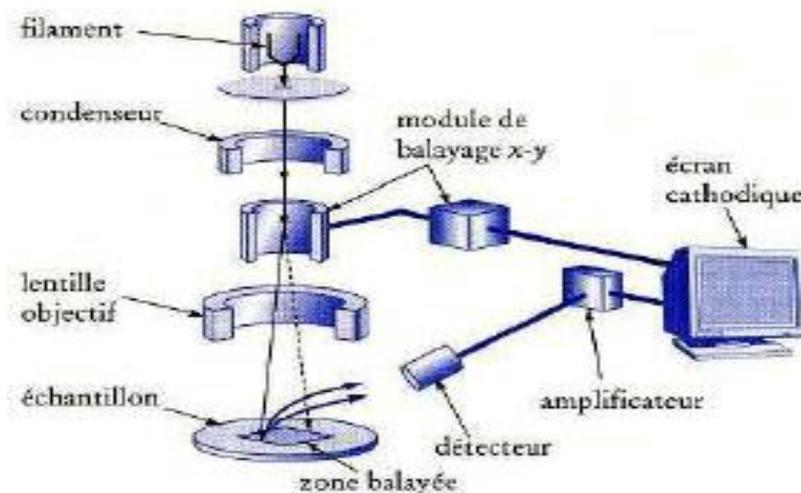


Figure II.9. Représentation schématique de microscope électronique à balayage

### II.6.2.3. Test d'absorption d'eau

Le test est réalisé sur des échantillons sous forme de carrés de dimension (1cm×1cm), trois essais pour chaque formulation ont été réalisés. Les échantillons sont immergés dans l'eau distillée à température ambiante, La pesée des échantillons a été faite avant et après 24h

d'émersion. Ce test consiste à évaluer la quantité d'eau absorbé selon la norme **ASTM D D 570 [57]**. La variation de masse est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} * 100$$

Avec :

$m_0$ : La masse des échantillons avant immersion.

$m$ : La masse des échantillons après immersion.

# Chapitre III

## Résultats et Discussions

## **Chapitre III**

### **Résultats et Discussions**

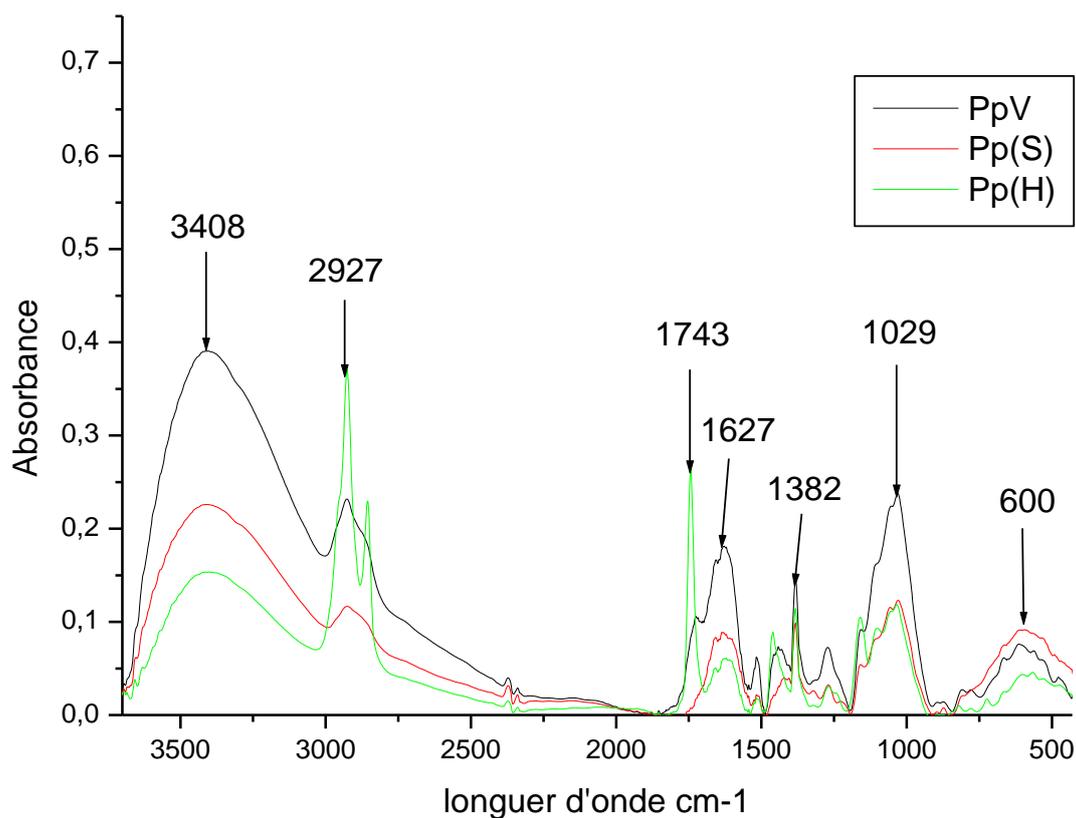
Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la caractérisation des changements structuraux observés sur la farine de la pomme de pin traitée ou non traitée et puis sur les films obtenu de PLA vierge et des composites avec les fibres traitées ou non traitées.

Dans un premier temps nous allons procéder à l'analyse des échantillons par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) suivi par la microscopie optique et la granulométrie laser pour la farine de pomme de pin. L'état de dispersion des fibres dans la matrice a été étudié par microscopie électronique à balayage (MEB), la stabilité thermique des différents échantillons est étudiée par analyse thermogravimétrique, suivi par un test d'absorption d'eau.

#### **III.1 Caractérisation de la farine traitée et non traitée**

##### **III.1. 1 Analyse spectrale IRTF**

L'analyse IRTF montrent les principales différences entre les fibres traitées et non traitées ; les changements et l'aspect ainsi que l'intensité des bandes peuvent fournir des informations au sujet du déroulement de la modification chimique. Le spectre IR présenté en **figure III.1** montre les différences entre les bandes d'absorption avant et après modification chimique.



**Figure III.1.** Spectres IRTF de la farine non traitée et traitée par la soude et l'huile de soja.

Les changements principaux du spectre de la farine non traitée par rapport à celui de la farine traitée par la soude et l'huile de soja époxydée sont les suivants :

On observe une réduction de l'intensité de la bande à  $3408\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements OH de la cellulose, cette réduction est due à la diminution du caractère hydrophile de la fibre [1,2, 35, 52].

Une bande d'intensité moyenne vers  $2927\text{ cm}^{-1}$  traduit les vibrations d'élongations des liaisons C-H du groupe  $-\text{CH}$  et  $\text{CH}_2$  des segments de la cellulose, la lignine et les hémicellulose [1].

Apparition d'une bande d'absorption à  $1743\text{ cm}^{-1}$ , cette bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction ester existante dans l'HSE.

Diminution des bandes à  $1627\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre suite aux traitements chimiques.

Une bande vert 1382 due à la vibration de déformation des groupements  $-CH_2$  et  $-CH_3$ , contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose.

Les bandes larges dans la région de  $500-700\text{ cm}^{-1}$  sont dues à de l'eau résiduelle dans la cellulose.

Le **tableau III.1** illustre les principales bandes d'absorptions de la farine de pomme de pin traitée et non traitée.

**Tableau III.1.** Principales bandes d'absorptions.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type d'élongation
3000-3700	correspond aux groupements hydroxydes OH liés de la cellulose [4, 52]
2900	Vibrations d'élongation des liaisons C-H [4, 55,56]
1730-1760	Groupe ester C=O (élongation symétrique) [52, 55, 58]
1630-1670	l'eau résiduelle dans la cellulose [56, 58, 59]
1383	vibrations de déformation des groupements $-CH_2$ et $-CH_3$ [2, 58]
1029	vibration d'étirement C-OH de l'ossature cellulosique [4, 33]
500-700	Vibration de la molécule d'eau résiduelle dans la cellulose [45, 52]

### III.1.2. La microscopie optique

Après avoir disposé sur une lame de verre une légère proportion de farine traitée et non traitée, nous avons obtenu les résultats représentés dans la **figure III.2**.

On remarque que chaque type de fibre possède des morphologies différentes. La **figure III.2** de la PpV montre que la fibre non traitée est recouverte d'une couche dure ce qui a donné une surface rugueuse [60], la **figure III.2** Pp(S) montre que la fibre de Pp traitée par la soude contient une fissure, elle présente une surface moins rugueuse avec un gonflement de

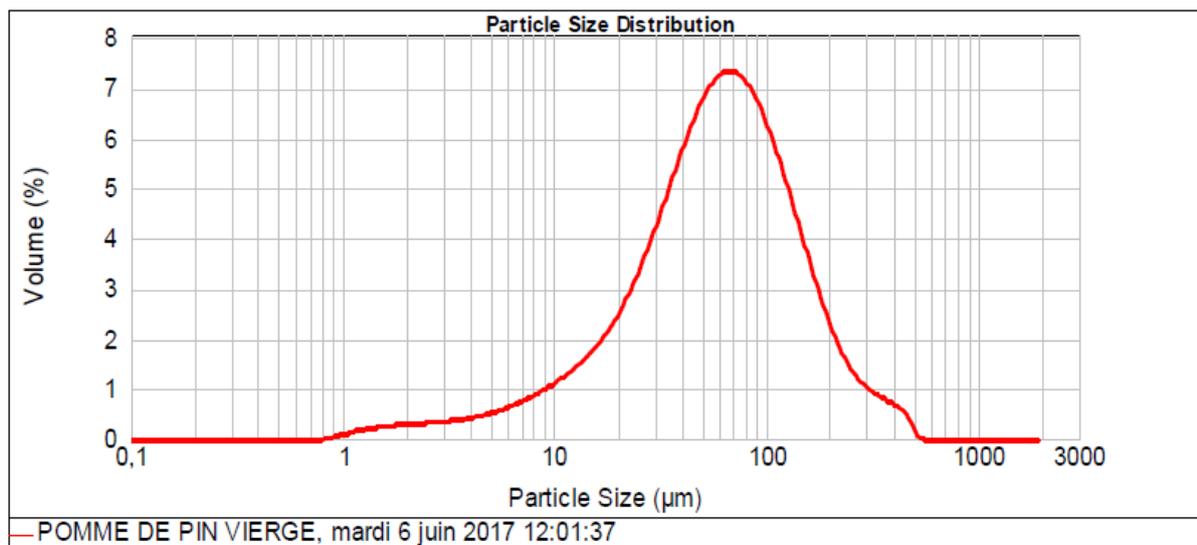
la fibre, par contre la **figure III.3** Pp(H) fibre traitée par l'huile d soja époxydée a donné une surface plus lisse.



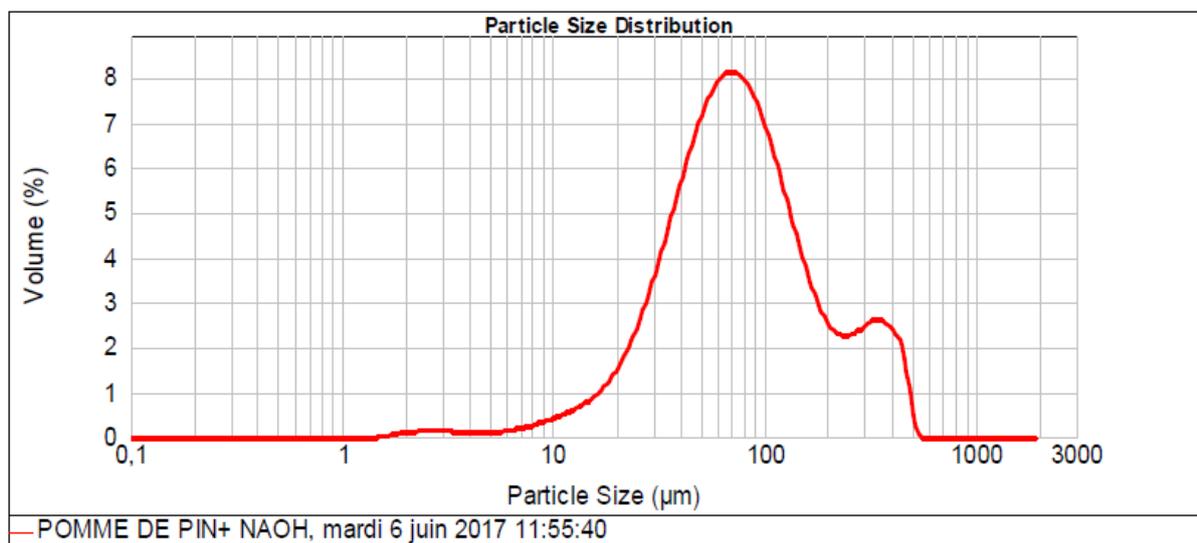
**Figure III.2.** Microscopie optique des fibres PpV, Pp(S) et Pp(H) grossissement (x40)

### III.1.3 Granulométrie laser

Les matériaux utilisés au cours de cette étude ayant été au préalable broyés à 100  $\mu\text{m}$ . La distribution de taille des particules a été obtenue après avoir réalisé des mesures en voie sèche par granulométrie laser, les différentes courbes de distribution en volume de la pomme de pin vierge et traitée par le NaOH sont tracées sur les **figures III.3** et **figure III.4** respectivement.



**Figure III.3.** Distribution de taille en volume de la fibre vierge (PpV).



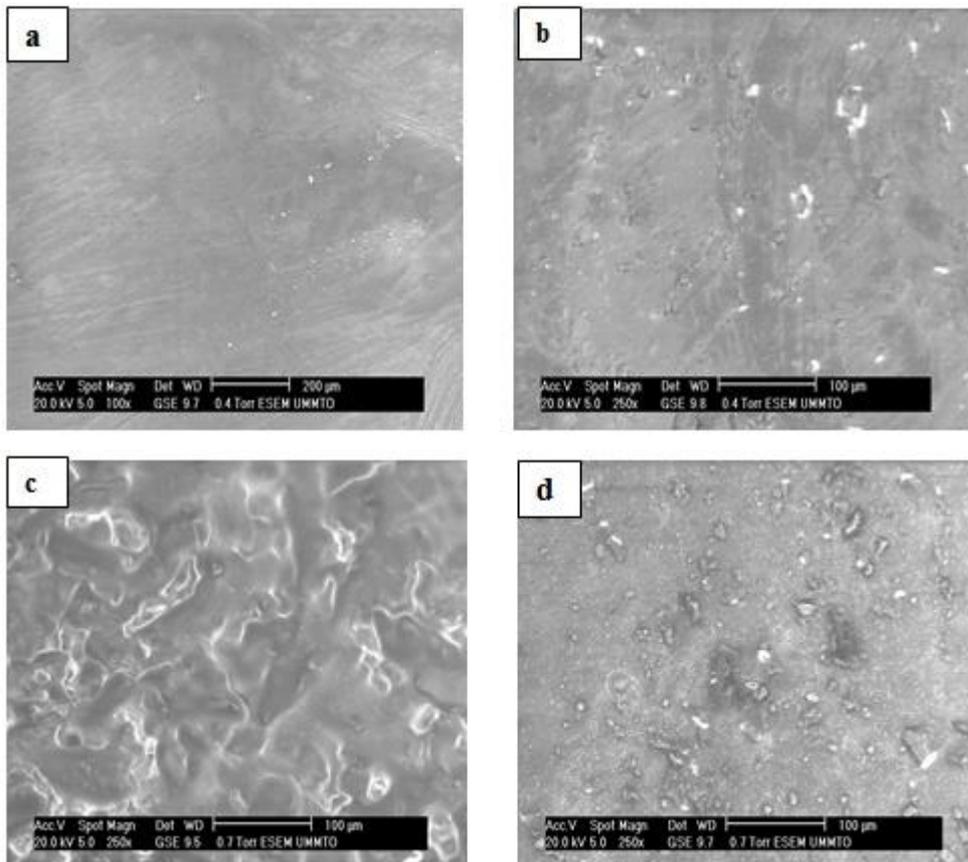
**Figure III.4.** Distribution de taille en volume de la fibre traité par la soude Pp(S).

Les résultats obtenus par granulométrie laser montrent une dispersion en diamètre importante. Plus de 95% des particules sont réparties dans l'intervalle 10µm - 900µm. La taille moyenne du fibre de PpV enregistré par la granulométrie laser était d'environ 70 µm. Nous pouvons aussi signaler des décalages significatifs sur la distribution en volume en fonction du diamètre des particules lorsque la pomme de pin est traitée chimiquement. Avec une même grille de broyage, la pomme de pin modifié au traitement alcalin présentent une quantité plus importante de fines particules.

## III.2. Caractérisation des composites

### III.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour analyser la morphologie et la dispersion des fibres de pomme de pin dans les composites. Les micrographies SEM de la surface fracturée des composites PLA/Pp à 20% en poids sont présentées à la **figure III.5**.



**Figure III.5.** La micrographie MEB des composites, a) PLA vierge, b) PLA/PpV, c) PLA/Pp(S), d) PLA/Pp(H).

La **figure III.5 (a, b, c et d)** représente les micrographies obtenus pour les différents échantillons PLA, PLA/PpV, PLA/Pp(S) et PLA/Pp(H) respectivement. Il peut être remarqué à partir de la **figure III.5. (b)** qu'il existe des cavités à la surface des composites traités avec l'huile de soja, ce qui peut être assignée aux faibles interactions entre la fibre et la matrice due à l'agglomération des fibres [61]. Par contre les composites à base de fibres traitées par la

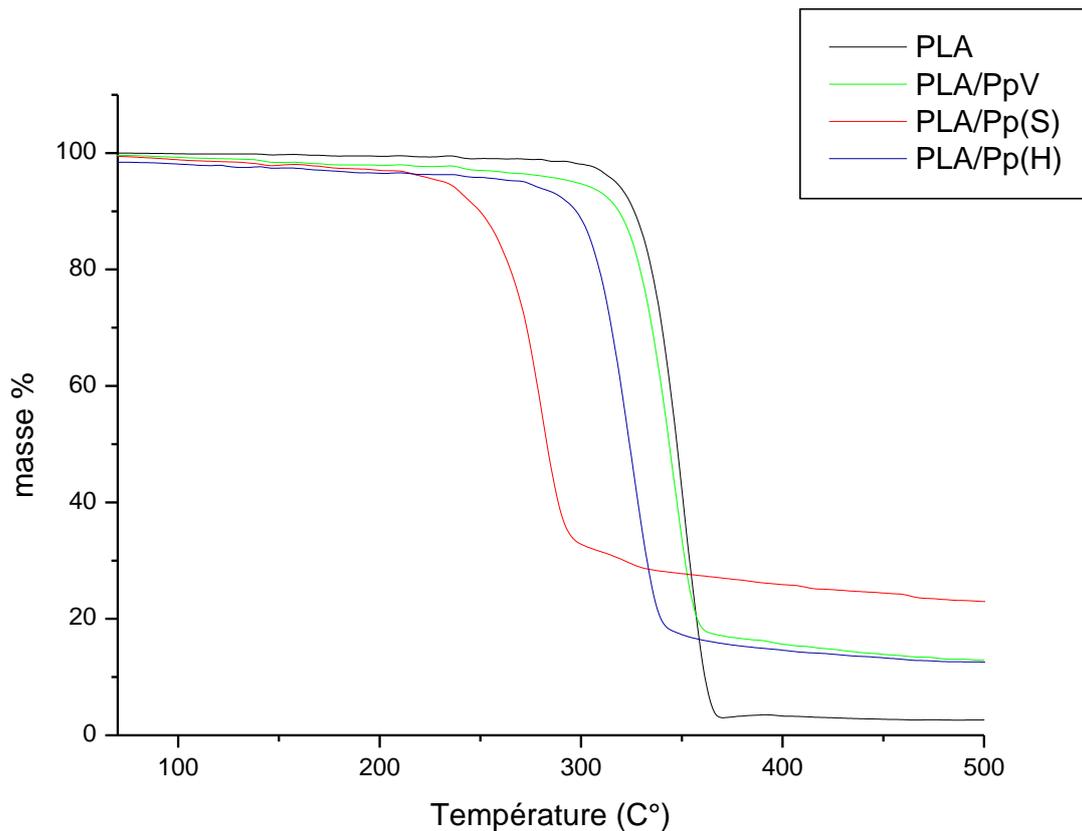
soude (**figure III.5 (c)**) montrent une meilleure dispersion de la fibre dans la matrice, Ceci est dû à la meilleure adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice [52].

### III.2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG)

L'étude de la stabilité thermique de la matrice PLA pure et de ses différents composites a été faite par le biais de l'analyse thermogravimétrique sous une atmosphère inerte ( $N_2$ ) dans l'intervalle des températures comprises entre l'ambiante et  $500^\circ C$ .

Le Thermogramme ATG du PLA nous a permis de déduire sa température de début de dégradation située à  $295^\circ C$ . La dégradation de ce biopolymère s'effectue par un processus en une seule étape. En effet, **Sivalingam et al.** [62] ont signalé le même comportement thermique pour le PLA, avec une température à la vitesse maximale de dégradation de  $295^\circ C$ . Les auteurs ont indiqué qu'au sein de cette étape, deux principaux mécanismes ont lieu : le premier se déroule à basse température lié aux phénomènes de scission de chaînes macromoléculaires, et au fur-à-mesure que la température augmente, un second mécanisme aura lieu assigné à la formation de monomères et des composés volatiles tels que le  $CO_2$ ,  $CO$ ,...

L'effet des traitements chimiques sur la stabilité thermique des échantillons PLA, PLA/PpV, PLA/Pp(S) et PLA/Pp(H) est étudié par l'analyse thermogravimétrique (ATG) dont les résultats sont représentés sur la **figure III.6**.



**Figure III.6.** Analyse thermogravimétrique des différents échantillons.

La **figure III.6** montre l'évolution de la perte de masse des échantillons en fonction de l'évolution de la température. On remarque que la température de début de décomposition des composites est inférieure à celle de PLA vierge. D'autre part l'incorporation de la farine traitée dans la matrice conduit à une diminution de la température de début de décomposition par rapport à la farine non traitée elle est de 281°C, 273°C et 232.01°C pour les composites PLA/PpV, PLA/Pp(H) et PLA/Pp(S) respectivement, et cela peut être due à une certaine scission de chaîne lors de la modification chimique, le PLA/fibre de pomme de pin traitée à la soude commence à se décomposer à une température plus basse. Cette différence peut être attribuée à la lignine. En effet la lignine présente une grande quantité de groupes hydroxyles phénoliques dans sa structure, ces groupements aide la fibre à se comporter comme une macromolécule qui résiste à la chaleur donc la stabilité thermique doit être plus élevée dans l'échantillon contenant une grande quantité de lignine [63]. Le traitement à la soude de la fibre de pomme de pin par une solution à pH élevée a provoqué la diminution de la lignine.

Des résultats similaires figurent dans la littérature [4] et les auteurs concluent que les fibres traitées à la soude perdent un peu de leur stabilité thermique.

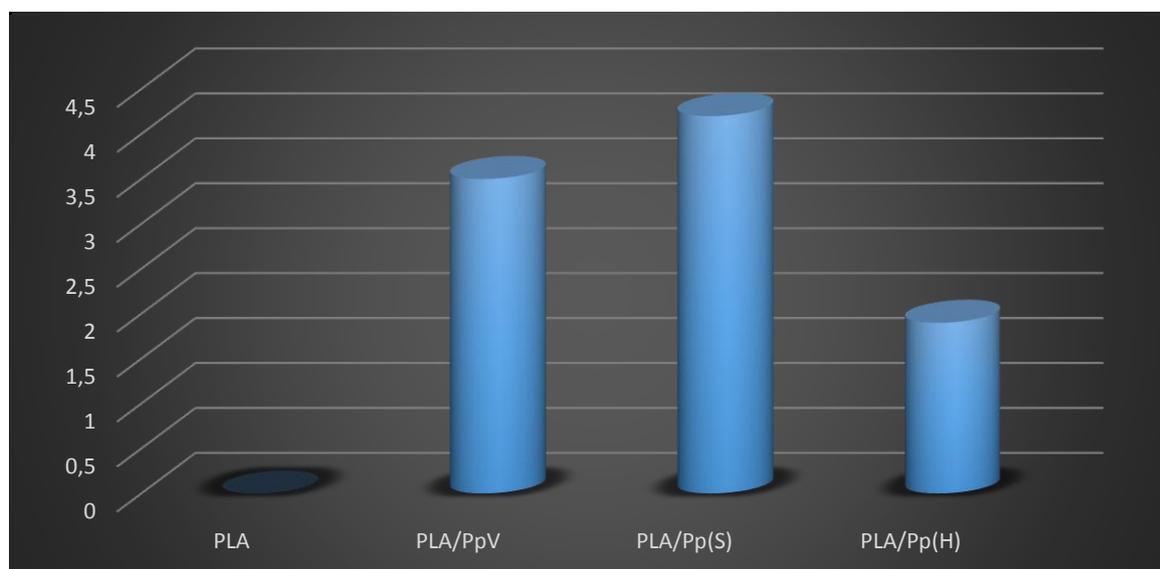
Le **tableau III.1** résume les températures de dégradation, ainsi que les taux de résidu, lors de l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons.

**Tableau III.1.** Les valeurs cinétiques de la dégradation thermique

Echantillon	T <sub>d</sub> (°C) à 5%	T <sub>d</sub> (°C) à 50%	T <sub>max</sub> (°C)	Taux de résidu (%)
PLA	317.2	347.2	369.8	2.5
PLA/PpV	296	343	361	12.75
PLA/Pp(S)	231	282	295	22.97
PLA/Pp(H)	271	223.9	344	12.75

### III.2.3. Absorption d'eau

L'absorption d'eau des composites est principalement due à la liaison hydrogène des molécules d'eau avec les groupements hydroxyles de la cellulose. À cet égard, la **figure.III.7** montre l'évolution du taux d'absorption d'eau des composites PLA/Pp traités et non traité comparée au PLA vierge.



**Figure III.7.** Evolution de taux d'absorption d'eau des échantillons

D'après les résultats trouvés, on remarque qu'avec l'ajout de fibre traitée ou non, le matériau absorbe l'eau par rapport au PLA qui a un caractère hydrophobe.

D'après la figure, on remarque clairement que les composites traités par l'huile de soja époxydée révèlent une faible absorption comparés aux composites traités par la soude et les composites non traités. Ceci peut être attribué à la diminution du nombre des groupements hydroxyles présents dans la fibre de pomme de pin. Les spectres IRTF corroborent avec ce phénomène.

L'augmentation de taux d'absorption dans le composite traitée par la soude peut être justifiée par le fait que le traitement à la soude augmente la sensibilité à l'eau. En effet le traitement de mercerisation conduit à une cellulose (cellulose II) ayant une structure cristalline différente de celle de la cellulose native (cellulose I). **Or Pott** [64] a montré que la cellulose II a une capacité d'absorption d'eau plus élevée que la cellulose I. Sous l'effet de l'humidité, une dimension du réseau de la cellulose II augmente du fait de l'entrée de l'eau dans le réseau cristallin. Ceci ne peut pas se produire dans la cellulose I à cause d'un arrangement différent des molécules de cellulose. La reprise d'eau de la cellulose I se produit uniquement à la surface de la cellulose cristalline et de ce fait est relativement limitée. Même si la cellulose amorphe absorbe plus d'eau que la forme cristalline, la présence de la cellulose cristalline II à la place de la cellulose I se traduit donc par une reprise d'eau bien plus élevée [4].

# Conclusion générale

## **Conclusion générale**

Les polymères composites à base de fibres naturelles suscitent un intérêt considérable ces dernières années. L'objectif principal de ces matériaux est de remplacer les fibres de renfort classiques (verre, carbone) par des fibres d'origine naturelle (lin, chanvre, sisal, entre autres). En effet, ces fibres présentent de nombreux avantages : origine biosourcée, faible coût, faible densité et disponibilité. Cependant, la réalisation de composites à base de fibres naturelles pose encore de nombreux problèmes : variabilité des propriétés intrinsèques des fibres naturelles, compatibilité fibre hydrophile/matrice hydrophobe et dégradation thermomécanique des fibres au cours des procédés de mise en œuvre.

Le but principal de cette étude était l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite biodégradable à base de l'acide poly(lactique) renforcée par la farine de pomme de pin. Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface farine /matrice. Par ailleurs, deux modes de traitement ont été choisis. Le premier est un traitement alcalin par une solution de NaOH et le deuxième par l'huile de soja époxydée (HSE). Ces traitements permettent l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PLA hydrophobe et la farine de pomme de pin fortement hydrophile.

Des composites PLA/farine traitée et non traitée ont été élaborés et caractérisés par différentes méthodes à s'avoir IRTF, ATG, absorption d'eau, MEB, microscope optique et granulométrie ; les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats en infrarouge ont montré que la structure de la farine de pomme de pin a changé après le processus de traitement. Cette modification a été montrée par la diminution de pic à  $3408\text{ cm}^{-1}$  après les traitements correspondent au groupement – OH.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les deux traitements ont amélioré la dispersion de la farine dans la matrice PLA, ainsi que l'adhésion interfaciale.

En conclusion, la présence des fibres de pomme de pin conduit à une amélioration des différentes propriétés des mélanges PLA/Pp. Ceci montre l'intérêt de d'utilisation de ces fibres pour la réalisation des matériaux composites biodégradables, mais des études d'optimisation sont encore nécessaires avant une commercialisation éventuelle.

Afin d'envisager l'utilisation de ces matériaux, nous recommandons de compléter la caractérisation par des tests de : traction, DMA et autres

# Bibliographie

- [1]. Harrache rabia, Elaboration et caractérisation des composites à matrice polymère et à renforts végétal et nanométrique lamillaire, mémoire de magister, Université de setif1, 2015.
- [2].Fadel Ahlem, Influenc des divers modification du génet d'Espagne sur les propriétés mécaniques,rheologique et thermiques de composites à matrice thermoplastique ,mémoire de magister,université de setif1,2014.
- [3]. Djelalli Souad, Elaboration caractérisation et biodégradabilités des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, thèse de doctorat, Université de setif 1, 2014.
- [4]. Vi Vi Do Thi. Matériaux composites a fibres naturelles / polymère biodégradables ou non. Alimentation et Nutrition. Universite de Grenoble, 2011.
- [5]. Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. International Journal of Biological Macromolecules, 23, 85-112 ,1998.
- [6]. Verdu, J. Vieillissement des plastiques ; AFNOR Techniques , 12-13 ,1984.
- [7]. Actu Environment, définition d'un matériau biodégradable.
- [8]. Avérous L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. Journal of Macromolecular Science - Part C, Polymer Reviews; vol. C4 (N°3) : 231-74,2004.
- [9]. Satyanarayana K. G., Arizaga G. G. C., Wypych F., Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. Progress in Polymer Science ; 34 (9) : 982-1021,2009.
- [10].Saliha Chaoui,Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas.
- [11].Pillai O., Polymers in drug delivery, Curr. Opin. Chem. Biol., 5: 447–451, 2001.
- [12]. James Lee L., Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications, Ann. Biomed. Eng., 34:75–88, 2006.
- [13].Chen G.Q., Wu Q., The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials,Biomaterials, 26: 6565–6578, 2005.
- [14]. Davis G., Song J.H., Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management, Ind. Crop. Prod., 23: 147–161, 2006.
- [15]. Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., Potential of biobased materials for food packaging, Trends in Food Sci.Technol.,10: 52–68, 1999.
- [16]. Mohammad-Bassem Bilal, Etude des correlations structure-propriétés tinctoriales des fibres d'acide polylactique, these de doctorat, Université de haut Alsace, 2010.

- [17]. Garlotta, D., A literature review of poly(lactic acid). *Journal of polymers and the Environment*, . 9(2):p. 63-84,2001.
- [18]. Yuanyuan Chen, Luke M Geever, John A. Killion, John G. Lyons, Clement L. Higginbotham, Decan M. Devine. "Holloysite Nanotube Reinforced Polylactic Acid Composite", institute of technology, Dublin Road, Aatholone, co. Westmeath, Ireland,DOI 10.2003/pc. 2015.
- [19].Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly (lactic acid) fiber: an overview. *Prog Polym Sci*; 32:455–82, 2007.
- [20]. Fatma Ben Dhieb, Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane, Mémoire, Université Laval de Québec, Canada, 2014.
- [21]. Vink E.T.H., Rabago K-R., Glassner D-A., Gruber P-R. Application of life cycle assessment to Nature Works TM polylactide (PLA) production. *Polym Degrad and stab* . 80;403-419,2003.
- [22]. Zembouai Idris, Etude de mélange biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2014.
- [23]. Sol\_ene Gaudin. Etude de la durabilit\_e photochimique de composites bois-polym\_eres biod\_egradables. Chimie th\_eorique et/ou physique. Universit\_e Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, . Fran\_cai, .2008.
- [24]. Ulery, B. D., Nair, L. S., Laurencin, C. T. . Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymers Physics*, 49(12), 832-864,2011.
- [25]. Tsuji, H. . Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications, *Macromolecular bioscience*, 5(7),569-597,2005.
- [26]. Biela, T., Duda, A., Penczek, S. . Enhanced melt stability of star-shaped stereocomplexes as compared with linear stereocomplexes. *Macromoleculares*,39(11),3710-3713,2006.
- [27]. Jean Mario Julien, développement de polymère et composites alvéolaire bio-sourcés a base de poly(acide lactique), these d doctorat, Université de Lille1, 2012.
- [28]. Turenc, O. Biopolymers. *In* Dunford, N. T., *Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing* (chap. 11, p. 267-293). Stillwater, John Wiley & Sons,2012.
- [29]. Laurent Gélinas, plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques, Maître en environnement, université de Sherbrooke, Mai 2013.
- [30]. H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, *Biotechnologie, Agronomie Societe et Environnement*, Vol. 10, 185-196 ,2006.

- [31]. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, ; Short natural-fibre Reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and Fibres loading; *Composites Science and Technology* 67, 1627-1639,2007.
- [32]. Suganti Ramarad; Preparation and properties of kenaf bast fiber filled (plasticized) Poly(lactic acid) composites; Master, 2008.
- [33]. Fatima Ezzahra Arrakhiz, Mise en oeuvre et caractérisation de Matériaux composites : Polymères thermoplastiques / fibres naturelles, thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, 2012.
- [34]. [https://fr.wikidia.org/wiki/Pomme de pin](https://fr.wikidia.org/wiki/Pomme_de_pin).
- [35]. Mustapha Malha, Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymères thermoplastique renforcés par des fibres de doum, thèse de doctorat, Université Mohammed V –Agdal Rabat, 2013.
- [36]. Gozde Duman, Yunus Onal, Cagdas Okutucu, Sermin Onenc, and Jale Yanik, Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, 23, 2197–2204.
- [37]. El Hadji Babacar LY, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, Université L'INP Grenoble, 2008.
- [38]. Christelle Reti, Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées, Application à l'acide polylactique, Thèse de doctorat, Université Lille 1.2009.
- [39]. Duy cuong Nguyen, caractérisation de l'interface fibre/matrice, application ou composites polypropylène/ chanvre, thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2016.
- [40]. Abdoulaye Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [41]. Mohamed Ragoubi, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2010.
- [42]. L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 272, 108-11,1999.
- [43]. A.M. Mohd Edeerozey, Hazizan Md Akli, A.B. Azhar, M.I. Zainal Ariffin, « Chemical modification of kenaf fibers », *Materials Letters* 61 2023-2025,2007.
- [44]. A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, V. S. Gutowski, 2008; The effects of

acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites; *express Polymer Letters* Vol.2, No.6, 413-422.

[45]. Ismail Ghasemi, Mohammad Farsi, Interfacial behavior of wood plastic composite: effect of chemical treatment on wood fibers, *Iranian Polymer Journal*, p815-816, 2010.

[46]. Mohammad Dalour Hossen Beg; *The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites*; Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, 2007.

[47]. Nacéra Chibani, Récupération, recyclage et réutilisation des déchets lignocellulosiques dans les composites, thèse de doctorat, Université de Béjaïa, 2015.

[48]. Lasmi Sofiane, Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, thèse de doctorat, Université SETIF-1, 2014.

[49]. Samir Eddine Choulak, Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion réactive, thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, 2002.

[50]. Messai Fouzi, Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique /carbonate de calcium, thèse de doctorat, Université SETIF-1, 2015.

[51]. Gozde Duman, Yunus Onal, Cagdas Okutucu, Sermin Onenc, and Jale Yanik, Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, *Energy & Fuels* 23, 2197–2204, 2009.

[52]. Meriama Beztout, Étude de l'effet du traitement chimique de la cellulose sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/cellulose, thèse de doctorat, université de Béjaïa, 2010.

[53]. P.A. Sreekumar, Selvin P. Thomas, Jean marc Saiter, Kuruvilla Joseph, G. Unnikrishnan, Sabu Thomas, Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding, *Composites: Part A* 40 1777–1784, 2009.

[54]. Sandler S. R., Karo W., Bonesteel, J., Peace, E. M., *Polymer Synthesis and Characterization: A laboratory Manual*, Academic Press, London, 1998.

[55]. Talel BEN'MBAREK, Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites bois/plastique 'WPC', thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011.

[56]. Marion Galhac-Noel. « Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique », *Matériaux*, Université Henri Poincaré - Nancy I, 2007.

- [57]. ASTM D570-81: Standard test method for water absorption of plastics, 2010.
- [58]. Garside P, Wyeth P. Identification of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy: thread and single fiber analysis by attenuated total reflectance. *Stud Conserv* 48: 269-275 ,2003.
- [59]. Adil SBIAI, « matériaux composites a matrice epoxyde chargee par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres », thèse doctorat,L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [60]. Daniel Gay, Matériaux composites, 5<sup>ème</sup> édition, p19-260, Lavoisier, 2005.
- [61]. Sophie Berlioz. Etude de l'esterification de la cellulose par une synthese sans solvant.Application aux materiaux nanocomposites.. *Materiaux*. Universite Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [62]. Sivalingam, G., Madras, G., 2004. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(d, l-lactide), poly(glycolide)*Polym. Degrad. Stab.* 84, 393-398.
- [63]. Van de Weyenberg I., Truong Chi T., Vangrimde B., Verpoest I., Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment, *Composites Part A*, 37, 1368-1376 ,2006.
- [64]. Gerard T. Pott; Natural fibers, plastics and composites, Chapitre 8, Frederick T.Wallenberger & Norman E. Weston (Ed), Kluwer Academic Publishers, 2004.

