الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat ABBAS Sétif 1

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés **Option : Matériaux Polymères**

Par

Mr LAROUS Ali

THÈME

Effets de la fibre de Rétama avant et après modification sur les propriétés du mélange PLA/PC (80/20) compatibilisé par la réaction de transestérification catalysée par l'acétylacétonate de samarium

Soutenue le 11 /Mars / 2023 devant le Jury :

HADDAOUI Nacerddine	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas Sétif 1**	**Président**
GUESSOUM Melia	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas Sétif 1**	**Directrice de thèse**
HELLATI Abdelhak	**Professeur**	**Univ M. B. El Ibrahimi, BBA**	**Examinateur**
DOUIBI Abdelmalek	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas Sétif 1**	**Examinateur**
NEKKAA Sorya	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas Sétif 1**	**Membre invité**

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail et concrétiser mon rêve le plus cher.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur ***Pr. GUESSOUM Melia*** *pour sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Je la remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir guidé tout au long de cette période.*

Je voudrai aussi remercier le directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), ***Professeur Nacerddine. HADDAOUI****, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.*

Mes vifs remerciements s'adressent également :
À ***Mr Abdelahak HELLATI****, Maître de conférence à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bouarreridj ,*
À ***Mr Abdelmalk DOUIBI****, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1, pour avoir accepté de juger mon travail et d'être membres de mon jury de thèse.*

Jr ne saurai oublier d'exprimer ma profonde gratitude à ***Mme Sorya NEKKAA****, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1, pour ses judicieux conseils, sa disponibilité et surtout ses encouragements.*

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à ***Mme Magali FOIS****, membre du Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Système, Maître de Conférence a l'Université Paris Est Créteil, Créteil, France pour l'accueil chaleureux, pour avoir mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin. Je la remercie aussi pour sa gentillesse et sa disponibilité pendant mon séjour en France.*

Je voudrai aussi remercier vivement ***Melle Ibtissem SARROUB*** *pour son aide très précieuse et sa disponibilité.*

De même, je souhaite remercier tous le personnel du département de Génie des Procédés et du Hall des Polymères.

Aucun mot ne peut suffire pour exprimer ma profonde gratitude à mes chers Parents pour leur amour, leur soutien et leurs sacrifices déployés pour ma réussite. Que Dieu le tout puissant vous bénisse et vous garde.

Mes remerciements les plus chaleureux vont aussi à mes très chères sœurs (Bahia, Fahima, Naima, Lila et Nabila) et à leurs maris pour leurs encouragements. Je remercie aussi vivement mes neveux et nièces et ma grande famille (oncles, tantes, cousins et cousines)

En cette occasion, je me permets d'avoir une tendre pensée pour mes grands parents décédés. Que dieu les accueille dans son infinie miséricorde.

J'associe mes remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin au succès de ma formation et qui m'ont aidé lors de la rédaction de cette thèse. Je remercie aussi mes amis et mes collègues qui m'ont apporté leur soutien intellectuel et moral tout au long de la période de la réalisation de ma thèse de doctorat.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Structure du PLA 9

Figure I.2 Isomères de l'acide lactique 10

Figure I.3 Voies de synthèse du PLA 11

Figure I.4 Structure du PC 18

Figure I.5 Polymérisation interfaciale du PC 18

Figure I.6 Polycondensation du PC 19

Figure I.7 Réaction de transestérification entre le PLA et le PC 22

Figure I.8 Structure d'une fibre naturelle 26

Figure I.9 Structure de la cellulose 27

Figure I. 10 Structure de l'hémicellulose 27

Figure I.11 Traitement d'une fibre végétale par un agent de couplage de type silane 30

Figure I.12 Photographie d'un arbuste de Rétama Monosperma 32

Figure I.13 Photographie d'un arbuste de Rétama Raetam 33

Figure I.14 Photographie d'un arbuste de Rétama Sphaerocarpa 33

Figure I.15 Facteurs influençant les propriétés des biocomposites 37

Figure I.16 Effet du traitement de surface des fibres sur la résistance à la traction des composites pour les orientations longitudinales et transversales des fibres 38

Figure I.17 Comparaison de la résistance à la flexion des composites PP/kénaf à celle d'autres composites à fibres naturelles 40

Figure I.18 Effet du taux de charge sur la teneur en eau des biocomposites TPS/FPD 42

Figure I.19 Photographies MEB des surfaces de fracture du PLA, des composites PLA/Nanofibrilles de cellulose et PLA/PEG/ Nanofibrilles de cellulose 42

Figure I.20 Variations de la résistance au choc des composites PLA/S*J* en fonction de la teneur en fibres 43

Figure I.21 Modules de traction des biocomposites : (a) PLA/fibre de bambou ; (b) PLA/fibre de coco et (c) PLA/fibre de vétiver 44

Figure I.22 Représentation des chaînes de PP et PS confinées entre les feuillets de MMT 46

Chapitre II

Figure II.1 Préparation, traitement et caractérisation des fibres d'El Retmea 62

figure II.2 Structure chimique du samarium (III) acétylacétonate hydraté 64

Figure II.3 Préparation et caractérisation des mélanges biocomposites..... 64

Chapitre III

Figure III.1 Spectres IRTF de la farine : (a) RET-NT, (b) RET-NaOH et (c) RET-AM.... 72

Figure III.2 Diagrammes DRX de : (a) RET-NT, (b) RET-NaOH et (c) RET-AM 73

Figure III.3 Micrographies MEB de : (a) RET-NT, (b) RET-NaOH et (c) RET-AM 74

Figure III.4 Evolution du taux d'humidité de la fibre d'El Retmea en fonction du traitement 75

Figure III.5 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM 76

Chapitre IV

Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT en fonction du taux de fibre..... 83

Figure IV.2 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction du taux de fibre 83

Figure IV.3 Mécanisme de compatibilisation impliquant la réaction interfaciale au sein du mélange PLA/PC/ et le greffage des chaînes de PLA et de PC sur RET-AM. 86

Figure IV.4 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT à différents taux de fibres non traitées : 1er cycle de chauffage (a), refroidissement (b) et 2ème cycle de chauffage (c) 87

Figure IV.5 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents taux de fibres traitées : 1er cycle de chauffage (a), refroidissement (b) et 2ème cycle de chauffage (c) 89

Figure IV.6 Variations de la résistance au choc Izod des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la teneur en fibre 90

Figure IV.7 Variations du module de conservation (a) et tan δ (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT en fonction de la température et de la teneur en fibres non traitées . 92

Figure IV.8 Variations du module de conservation (a) et tan δ (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la température et de la teneur en fibres traitées 94

Figure IV.9 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT à différents taux de fibres non traitées 96

Figure IV.10 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents taux de fibres traitées 97

Figure IV.11 Micrographies MEB du mélange PLA/PC/Sm (a) et composites avec farine El Retmea non traitée (b), avec farine El Retmea traitée ≤100 10 minutes (c) 99

Figure IV.12 Effet du taux de fibres et du traitement sur l'absorption d'eau des biocomposites PLA/PC/Sm/ RET-NT et PLA/PC/Sm/ RET-AM 101

Figure IV.13 Effet du taux de fibres et du traitement sur la teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM..... 102

Chapitre V

Figure V.1 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage..... 107

Figure V.2 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents temps de malaxage et tailles de farine : 1er cycle de chauffage (a), refroidissement (b) et 2ème cycle de chauffage (c) 110

Figure V.3 Variations de la résistance au choc Izod des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage..... 112

Figure V.4 Variations du module de conservation (a) et de tan δ (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage 114

Figure V.5 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents temps de malaxage et taille de farine 116

Figure V.6 Micrographies MEB des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM : RET-AM ≤100 µm-10 min (a), RET-AM ≤50 µm-10 min (b), RET-AM ≤100 µm-20 min (c). FAUTES 117

Figure V.7 Variations du taux d'absorption d'eau par les biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage 118

Figure V.8 Variations de la teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage..... 119

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Composition chimique et paramètres structurels de certaines fibres naturelles 26

Tableau I.2 Répartition géographique du genre Rétama dans le monde 31

Chapitre II

Tableau II.1 Caractéristiques du PLA PLI003 63

Tableau II.2 Caractéristiques du PC Lexan 161R 63

Tableau II.3 Formulations réalisées 66

Tableau II.4 Conditions expérimentales pour la préparation des éprouvettes et les films 66

Chapitre III

Tableau III.1 Caractéristiques thermiques des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM 78

Chapitre IV

Tableau IV.1 Variations des propriétés thermiques des biocomposites PLA/PC/Sm/RET en fonction du taux de fibre et du traitement 85

Tableau IV.2 Variations de la hauteur des pics de tan δ des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la teneur en fibres et du traitement 94

Tableau IV.3 Paramètres de décomposition thermique des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM évalués à partir des thermogrammes ATG 98

Chapitre V

Tableau V.1 Evolution des propriétés thermiques des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents temps de malaxage et tailles de farine 110

Liste des Tableaux

Sommaire

Sommaire

Remerciement i
Liste des figures ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Listes de tableaux ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Sommaire ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Introduction générale ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Références bibliographiques ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre I : Etude bibliographique

A/ Mélange poly(acide lactique)/polycarbonate

A/I.1 Mélanges de polymères 6
A/I.1.1 introduction 6
A/I.1.2 Miscibilité des mélanges de polymères 6
A/I.1.3 Types des mélanges de polymères 7
A/I.1.4 Méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères 7
A/I.2 Poly(acide lactique) 9
A/I.2.1 Introduction au PLA 9
A/I.2.2. Synthèse du PLA 9
A/I.2.3 Propriétés du PLA 11
A/I.2.3.1 Propriétés thermiques et chimiques 11
A/I.2.3.2 Propriétés mécaniques 12
A/I.2.3.3 Propriétés rhéologiques 12
A/I.2.3.4 Biodégradation du PLA 12
A/I.2.4 Applications du PLA 13
A/I.2.5 Modification des propriétés du PLA 13
A/I.2.5.1 Exemples d'additifs susceptibles de modifier les propriétés du PLA 14
A/I.2.5.2 Modification du PLA par l'ajout de charges 15
A/I.2.5.3 Modification du PLA par le mélange avec d'autres polymères 16
A/I.3 Polycarbonate (PC) 17
A/I.3.1 Introduction 17
A/I.3.2 Synthèse du Polycarbonate 18

A/I.3.3 Propriétés du PC 19
A/I.3.4 Applications 19
A/I.4 Réactions d'inter-échange dans les mélanges de polyesters 20
A/I.4.1 Réaction de transesterification dans les mélanges de polyesters 20
A/I.4.2 Reaction de transestérification dans le mélange PLA/PC 21

B/ Fibres végétales

B/ I.1 Introduction 25
B/I.2 Fibres végétales 25
B/I.3 Structure des fibres végétales 25
B/I.3.1 Cellulose 27
B/I.3.2 Hémicelluloses 27
B/I.3.3 Lignine 27
B/I.3.4 Pectine 28
B/I.3.5 Cire 28
B/I.4 Modifications des fibres végétales 28
B/I.4.1 Méthodes physiques 28
B/I.4.2 Méthodes chimiques 28
B/I.4.2.1 Traitement alcalin avec l'hydroxyde de sodium 29
B/I.4.2.2 Traitement par l'acide acétique 29
B/I.4.2.3 Traitement par les silanes 29
B/I.4.2.4 Couplage par les anhydrides 30
B/I.5 Fibres de Rétama Reatem 31
B/I.5.1 Introduction 31
B/I.5.2 Les Rétames 31
B/I.5.3 Description des espèces Rétama 32
B/I.5.3.1 Rétama Monosperma 32
B/I.5.3.2 Rétama Raetam 32
B/I.5.3.3 Rétama sphaerocarpa 33
B/I.5.4 Importances et applications de Rétama Raetam 33
B/I.5.4.1 Intérêt écologique 34
B/I.5.4.2 Intérêt pharmacologique 34
B/I.5.4.3 Intérêt économique 34
B/I.5.4.4 Intérêt agro-climatique 34

C/ Les biocomposites

C/ I.1 Introduction 35
C/ I.2 Définition 35
C/ I.3 Composition des biocomposites 36
C/ I.3.1 Matrice 36
C/I.3.1.1 Sources renouvelables 36
C/I.3.1.2 Sources mixtes 36
C/I.3.1.3 Source à base de combustibles fossiles 36
C/I.3.2 Les renforts 37
C/I.4 Facteurs influençant la performance des biocomposites 37
C/I.5 Performances des biocomposites 37
C/I.5.1 Propriétés à la traction 37
C/I.5.2 Propriétés à la flexion 39
C/I.5.3 Résistance au choc 40
C/I.5.4 Propriétés thermiques 41
C/I.5.5 Propriétés morphologiques 41
C/I.5.6 Propriétés environnementales 41
C/I.6 Biocomposites PLA/fibres végétales 42
C/I.7 Compatibilisation des biocomposites à matrice mélanges de polymères 44
Références bibliographiques 48

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation

II.1 Objectif 61
II.2 Matériaux utilisés 61
II.2.1 Fibre naturelle : culture et traitements 61
II.2.2 Produits chimique utilisés pour les traitements 61
II.2.3 Organigrammes 62
II.2.4 Polymères 63
II.2.5 Catalyseur d'inter-échange 63
II.3 Mise en œuvre des biocomposites 65
II.3.1 Préparation des fibres d'El Retmea 65
II.3.1.1 Broyage et tamisage 65

II.3.1.2 Prétraitement par NaOH……65
II.3.1.3 Traitement avec anhydride maléique……..65
II.3.2 Préparations des mélanges et biocomposites 65
II.3.3 Réalisation des éprouvettes et des films pour la caractérisation 66
II.4 Caractérisation des biocomposites 66
II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 66
II.4.2 Diffraction des rayons X 67
II.4. 3 Analyse thermogravimétrique 67
II.4.4 Microscopie électronique à balayage 67
II.4.5 Teneur en humidité 67
II.4.6 Mesure du couple de malaxage 67
II.4.7 Analyse calorimétrique différentielle 67
II.4.8 Résistance au choc Izod 68
II.4.9 Analyse mécanique thermique dynamique (DMA) 68
II.4.10 Absorption d'eau 68
II.4.11 Teneur en eau 69
Références bibliographiques 70

Chapitre III : Propriétés des fibres d'El Retmea avant et après modification

III. 1 Analyse structurale des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM 71
III. 2 Morphologies des fibres 72
III.3. Stabilité thermique 75
Références bibliographiques 79

Chapitre IV : Effets du taux de fibre et du traitement sur les propriétés des biocomposites

IV.1 Variations du couple de malaxage 82
IV.2 Propriétés thermiques des biocomposites 84
IV.3 Comportement au choc des biocomposites 89
IV.4 Viscoélasticité des biocomposites 91
IV.5 Stabilité thermique des biocomposites 94
IV.6 Evolution de la morphologie après le traitement 98
IV.7 Evaluation du taux d'absorption d'eau 99
IV.8 Evaluation de la teneur en eau des biocomposites 101

Références bibliographiques..... 103

Chapitre V : *Effets de la taille des fibres de la farine et du temps de malaxage sur les propriétés des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM*

V.1 Variation du couple de malaxage 107
V.2 Propriétés thermiques 108
V.3 Evolution de la résistance au choc PLA/PC/Sm/RET-AM 110
V.4 Propriétés viscoélastiques des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM 112
V.5 Stabilité thermique des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM 114
V.6 Morphologie versus la taille des fibres et le temps de malaxage 116
V.7 Absorption d'eau par les biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM..... 117
V.8 Teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM 118
Références bibliographiques..... 120

Conclusion génerale 122
Perspectives 124

Introduction générale

Introduction générale

Pour des raisons environnementales et économiques, une attention considérable a été accordée récemment aux polymères biodégradables **[1].** Le poly(acide lactique) (PLA) a suscité le plus d'intérêt en raison de ses excellentes propriétés dont le module d'élasticité et la résistance mécanique élevés **[2].** Par la suite, les performances du PLA, notamment mécaniques, n'ont cessé d'évoluer via l'ajout de charges naturelles ou minérales **[3]**, d'allongeurs de chaînes **[4]** ou de mélanges avec d'autres polymères **[5].**

Parmi les polymères qui ont prouvé leur contribution dans l'amélioration de certaines propriétés physiques du PLA, on peut citer le polycarbonate (PC) qui est l'un des matériaux les plus adéquats pour induire des changements techniques intéressants, en raison de sa bonne stabilité thermique et ses bonnes performances mécaniques**.** Cependant, la mauvaise compatibilité et la grande différence de viscosité à l'état fondu entre les deux polymères engendrent des inconvénients importants emmenant à la fragilité du mélange**.** Pour remédier à l'incompatibilité du mélange PLA/PC, plusieurs compatibilisants ont été ajoutés mais, l'approche réactive impliquant des réactions de transestérification catalysées à l'interface entre le PLA et le PC s'est avérée être la méthode la plus simple. Dans ce contexte, de nombreux catalyseurs ont montré leur efficacité à favoriser les réactions d'échange par la formation d'une phase de copolymère PLA-PC, tels que l'acétylacétonate de samarium **[6],** le tétrabutylammonium [**7]** et le titanate de tétrabutyle **[8].** La structure du copolymère synthétisé in-situ dans la zone interfaciale dépend de l'activité du catalyseur et de la composition du mélange et évolue aussi en fonction des conditions de malaxage, dont la vitesse et le temps **[9].**

De plus, les propriétés du mélange PLA/PC ont été modifiées en incorporant soit des fibres synthétiques ou naturelles **[8].** Mais, en raison de problèmes environnementaux, le renforcement des mélanges de PLA avec des fibres naturelles est en fait reconnu comme la meilleure stratégie pour produire des composites biodégradables. En conséquence, plusieurs composites à base de mélanges de PLA renforcés de fibres naturelles, sont rapportés par la littérature **[10].** Les fibres naturelles présentent une surface polaire conférée par les groupements hydroxyles des unités anhydroglucose constituées de cellulose. De par cette caractéristique, ces fibres présentent une forte hydrophilie, induisant leur faible adhésion interfaciale aux matrices polymériques hydrophobes. Ceci génère une séparation de phase et la détérioration totale des propriétés des composites **[11].**

Pour pallier à toutes ces lacunes et assurer un bon mouillage des fibres par la matrice, plusieurs modifications chimiques ou physiques sont généralement entretenues. Ces traitements visent à greffer des groupements fonctionnels spécifiques ou à augmenter la rugosité de surface et le nombre de sites cellulosiques exposés susceptibles de favoriser l'ancrage de la matrice sur la surface de la fibre et d'améliorer le collage à l'interface. Dans ce sens, différents traitements chimiques ont été appliqués aux fibres naturelles dont les traitements par des réactifs alcalins comme la soude (NaOH), les permanganates, les anhydrides et les silanes, parmi de nombreux autres composés capables d'altérer la texture et/ou la structure à la surface des fibres **[11].**

Récemment, plusieurs fibres végétales locales dérivées du Spartium Junceum (Sj), de pomme de pin, de palmier dattier et de microfibres et nanocristaux d'El Retma ont été utilisées comme charges de renforcement pour diverses matrices polymères telles que le PLA **[3],** le polypropylène (PP) **[11]** , le chlorure de polyvinyle (PVC) **[12],** le polyéthylène (PE) **[13]**, le mélange PP/amidon thermoplastique (TPS) **[14]** et le poly(alcool vinylique-co-éthylène) (EVOH) **[15].** Des résultats prometteurs ont été obtenus, faisant de ces fibres naturelles des charges potentielles et renouvelables pour la fabrication de biocomposites.

Concernant le traitement chimique des fibres végétales, il a été rapporté que les traitements des fibres au NaOH et à l'anhydride maléique (AM) sont susceptibles d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des composites et de réduire leur aptitude à l'absorption d'eau. Dans ce contexte, il est suggéré que la texture fibrillaire obtenue après la modification de surface des fibres étend la surface de contact à l'interface matrice/fibre, ce qui permet de garantir l'accrochage des fibres et leur meilleur ancrage dans la matrice **[14]**. De même, Karsli et al. **[16]** ont déclaré que les fibres de lin traitées avec du NaOH à 2 % ont une meilleure liaison interfaciale avec la matrice PLA/PC. Cependant, ils ont proposé que les performances détériorées des composites pourraient être considérablement améliorées si l'adhésion entre les phases PLA et PC de la matrice est établie par l'ajout de compatibilisants adéquats. En conséquence, les composites à matrice mélange de polymères font généralement appel à des agents compatibilisants de type polymères greffés réactifs avec les fonctions des deux phases de la matrice. Par ailleurs, Phuong et al. **[17]** ont conclu que l'incorporation de microfibres cellulosiques au mélange PLA/PC augmente les propriétés mécaniques du mélange en raison de l'effet synergique constaté entre la triacétine et le tétrabutylammonium, utilisés comme catalyseurs de transestérification, qui permettent d'améliorer d'une part l'adhésion entre les deux polymères et l'interaction microfibre/matrice en s'interposant entre les deux composants comme agent de couplage, d'autre part.

Dans le travail présenté dans le cadre de cette thèse, on s'est proposé de valoriser une plante locale qui est El Retma (RET-NT) et ce en utilisant ses tiges comme renfort. Les fibres extraites, réduites aux dimensions <100 µm et <50 µm, ont été prétraitées par le NaOH (RET-NaOH) dans le but de rendre la cellulose plus accessible au greffage par l'anhydride maléique (RET-AM), dont les groupements fonctionnels sont réactifs avec les fibres et avec les polymères PLA et PC. D'autre part, la compatibilisation de la matrice a été assurée par l'ajout du samarium acétylacétonate, dont l'efficacité a déjà été confirmée dans la synthèse in-situ du copolymère PLA-PC. Après la confirmation du traitement des fibres, les propriétés thermiques, mécaniques et morphologiques des biocomposites ont été étudiées en fonction du taux et de la taille des fibres et du traitement. L'effet du temps de malaxage sur les propriétés des composites malaxés pendant 10 et 20 minutes a aussi été évalué dans le but de mettre en évidence l'effet de la teneur en copolymère.

La thèse est organisée en deux parties théorique et expérimentale. La partie théorique de la thèse est articulée en un seul chapitre. La première partie est consacrée au PLA, au PC et les différentes méthodes de modification du PLA. Des généralités sur les mélanges de polymères ainsi que les travaux de recherche impliquant des réactions d'inter-échange entre le PLA et le PC ont aussi été évoquées. Une analyse bibliographique sur les fibres végétales, leurs compositions chimiques et leur traitement de surface ont été exposés dans la troisième partie. Par ailleurs, la partie pratique regroupe trois chapitres. Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale, les différentes techniques expérimentales utilisées et les conditions d'élaboration des composites étudiés. Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation des fibres d'El Retma avant et après traitement, alors que les chapitres quatre et cinq rapportent les effets du taux de fibre, du traitement, de la taille et du temps de malaxage sur les propriétés des biocomposites. Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et la présentation des principales perspectives inspirées de ce travail.

Références bibliographiques

[1] Zhou, Y., Luo, L., Liu, W., Zeng, G., & Chen, Y. Preparation and characteristic of PC/PLA/TPU blends by reactive extrusion. Advances in Materials Science and Engineering. (2015). 6, 1.

[2] Lin, L., Deng, C., Lin, G. P., & Wang, Y. H. Mechanical properties, heat resistance and flame retardancy of glass fiber-reinforced PLA-PC alloys based on aluminum hypophosphite. Polymer-Plastics Technology and Engineering. (2014). 53(6), 613-625.

[3] Bedreddine, M., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. Composite Interfaces. (2019). 26(12), 1101-1121.

[4] Mayouf, I., Guessoum, M., Fuensanta, M., & Martín Martìnez, J. M. Appraisal of ε-caprolactam and trimellitic anhydride potential as novel chain extenders for poly (lactic acid). Polymer Engineering & Science. (2020). 60(5), 944-955.

[5] Li, J., He, Y., & Inoue, Y. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly (L-lactic acid) and lignin. Polymer International. (2003). 52(6), 949-955.

[6] Chelghoum, N., Guessoum, M., Fois, M., & Haddaoui, N. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. Journal of Polymers and the Environment. (2018). 26(1), 342-354.

[7] Phuong, V. T., Coltelli, M. B., Cinelli, P., Cifelli, M., Verstichel, S., & Lazzeri, A. Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt. Polymer. (2014). 55(17), 4498-4513.

[8] Liu, C., Lin, S., Zhou, C., & Yu, W. Influence of catalyst on transesterification between poly (lactic acid) and polycarbonate under flow field. Polymer. (2013). 54(1), 310-319.

[9] Guessoum, M., Nekkaa, S., Fenouillot-Rimlinger, F., & Haddaoui, N. Effects of kaolin surface treatments on the thermomechanical properties and on the degradation of polypropylene. International Journal of Polymer Science, (2012). 2012.

[10] Arrieta, M. P., López, J., López, D., Kenny, J. M., & Peponi, L. Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers based on plasticized PLA–PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals. Industrial Crops and Products. (2016). 93, 290-301.

[11] Messaoudi, K., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Contribution of surface treatments by esterification and silanization in reinforcing the composites based on Pine cone and Spartium junceum flours and polypropylene. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(22), 2405-2429.

[12] Salim, B., & Sorya, N. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly (vinyl chloride)/Spartium junceum fiber composites. Cellul. Chem. Technol. (2015). 49, 375-385.

[13] Ikhlef, S., Nekkaa, S., Guessoum, M., & Haddaoui, N. Effects of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/spartium junceum flour composites. International Scholarly Research Notices. (2012). 2012.

[14] Toumi, N., Guessoum, M., & Nekkaa, S. Biocomposites based on date palm flour reinforced (70/30) polypropylene/thermoplastic starch blend: Effects of flour treatment and selective dispersion. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(19), 2071-2092.

[15] Benchikh, L., Merzouki, A., Grohens, Y., Guessoum, M., & Pillin, I. Characterization of cellulose nanocrystals extracted from El Diss and El Retma local plants and their dispersion in poly (vinyl alcohol-co-ethylene) matrix in the presence of borax. Polymers and Polymer Composites. (2021). 29(3), 218-230.

[16] Karsli, N. G., & Aytac, A. Properties of alkali treated short flax fiber reinforced poly (lactic acid)/polycarbonate composites. Fibers and polymers. (2014). 15(12), 2607-2612.

[17] Phuong, V. T., Gigante, V., Aliotta, L., Coltelli, M. B., Cinelli, P., & Lazzeri, A. Reactively extruded ecocomposites based on poly (lactic acid)/bisphenol A polycarbonate blends reinforced with regenerated cellulose microfibers. Composites Science and Technology. (2017). 139, 127-137.

CHAPITRE I
Etude bibliographique

Chapitre I : *Etude bibliographique*

A/ Mélange poly(acide lactique)/polycarbonate

A/I.1 Mélanges de polymères

A/I.1.1 introduction

Le concept de combiner de manière appropriée deux ou plusieurs polymères différents pour obtenir un nouveau système de matériaux avec les caractéristiques souhaitables de ses constituants n'est pas nouveau. Au fil des ans, de nombreux systèmes basés sur la combinaison chimique de différents monomères par des méthodes de copolymérisation aléatoire, séquencée et greffée ont été développés dans cet objectif. Pour des raisons similaires, les industries ont longtemps mélangé différents polymères, et en particulier au cours de la dernière décennie, l'intérêt pour les systèmes de mélange de polymères comme moyen de répondre aux nouvelles applications du marché avec un coût de développement minimal a rapidement augmenté **[1].**

A/I.1.2 Miscibilité des mélanges de polymères

L'approche du mélange a été modérément lente à se développer car la plupart des mélanges de polymères avec différents monomères de haut poids moléculaire s'avèrent non miscibles. C'est pourquoi, lorsqu'ils sont mélangés, le système montre une séparation de phase contenant principalement les caractéristiques des composants du mélange. Une telle immiscibilité entre les partenaires de mélange est due à de très faibles forces d'attraction à travers les limites de phase immiscible, et par conséquent à la formation de systèmes immiscibles avec des propriétés thermomécaniques plus faibles que celles qui pourraient être obtenues par la voie de copolymérisation. Malgré cela, de nombreux mélanges de polymères purs ont été commercialisés. De plus, le niveau d'activité technique dans le domaine des mélanges physiques reste élevé, comme l'indique le nombre de revues publiées récemment **[2]**

La plupart des mélanges purs sont entièrement ou partiellement immiscibles en raison de l'enthalpie de mélange défavorable donnée par l'Eq.(1), où ΔS^M et ΔH^M sont les changements d'entropie et d'enthalpie de mélange, respectivement. Selon la deuxième loi de la thermodynamique, les composants du mélange ne se mélangeront bien sans séparation de phases que si l'énergie libre de mélange de Gibbs (ΔG^M) est négative **[3].**

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \qquad \text{Eq. (1)}$$

Par conséquent, la préoccupation fondamentale à laquelle est confronté le concepteur du mélange de polymères est de savoir comment assurer un transfert de contrainte homogène entre les composants.

A/I.1.3 Types des mélanges de polymères

- **Mélanges de polymères miscibles**

Ce type de mélange peut être formé lorsque les chaînes de polymères se mélangent de manière homogène au niveau moléculaire. Il est bien connu que ces mélanges présentent une seule température de transition vitreuse (T_g). La miscibilité entre les deux composants est due à la fraction de distribution pondérale étroite des chaînes de polymères et peut également être expliquée à la lumière des paramètres thermodynamiques **[4,5].**

- **Mélanges de polymères non miscibles**

Contrairement aux mélanges miscibles, le mélange de deux polymères non miscibles ne se produit pas au niveau moléculaire, au lieu de cela, une morphologie hétérogène à l'échelle micro- ou nanométrique est formée. Le système formé de polyéthylène téréphtalate (PET) et de polypropylène (PP) est un exemple de mélanges de polymères non miscibles. Dans ce système et selon la composition, les chaînes de PET et de PP s'accumulent en différentes phases et forment une morphologie à matrice dispersée. Les gouttelettes de PP peuvent se disperser dans la matrice PET et c'est la morphologie finale qui détermine les propriétés du mélange de polymères pour une composition donnée **[6]**.

A/I.1.4 Méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères

Pour éviter la séparation de phases dans les mélanges, une compatibilisation efficace est obligatoire afin de combiner les partenaires du mélange et obtenir la morphologie souhaitée. Dans cette vision, plusieurs stratégies ont été appliquées pout remédier à la séparation de phase excessive dans des mélanges de polymères **[2]**. En général, ces méthodes peuvent être réparties en deux parties :

- la compatibilisation non réactive,
- la compatibilisation réactive.

- **Compatibilisation non réactive**

Habituellement, un polymère chimiquement identique à l'un des composants du mélange est modifié pour contenir des unités fonctionnelles (ou réactives), qui ont une certaine affinité pour le second composant du mélange ; cette affinité consiste généralement en la capacité à réagir chimiquement avec le second composant du mélange, mais d'autres types d'interactions (par exemple ioniques) sont aussi possibles. La modification fonctionnelle

peut être réalisée dans un réacteur ou via un procédé de modification-extrusion. Des exemples comprennent le greffage d'anhydride maléique ou de composés similaires sur des polyoléfines, le groupe carboxyle pendant résultant ayant la capacité de former une liaison chimique avec des polyamides via leurs groupes amines terminaux. Des polymères fonctionnalisés (généralement des polyoléfines greffées d'anhydride maléique ou d'acide acrylique) sont disponibles dans le commerce à un coût acceptable pour être utilisés comme compatibilisants **[7]**.

- **Compatibilisation réactive**

La compatibilisation réactive fait référence à un processus par lequel les mélanges sont compatibilisés via la génération in-situ de copolymères en solution ou à l'état fondu. Les copolymères se forment lorsque des groupes fonctionnels complémentaires sur chacun des composants du mélange se rencontrent et interagissent pendant le processus de mélange. Les interactions peuvent prendre la forme de liaisons covalentes, ioniques ou hydrogène. Les groupes fonctionnels se produisent dans de nombreuses variétés, par exemple, dans le cadre de la structure monomère, comme l'acide carboxylique des acryliques; comme groupes terminaux, tels que les groupes terminaux amines dans les nylons; ou ils peuvent être ajoutés en petite concentration aux chaînes d'homopolymères par copolymérisation statistique, conversion de fragments existants ou greffage **[8,9].**

Selon les deux stratégies décrites ci-dessus, plusieurs méthodes pour la compatibilisation des mélanges ont été développées et sont résumées comme suit :

- ✓ Ajout de produits chimiques à faible poids moléculaire,
- ✓ Ajout de copolymères greffés et séquencés préfabriqués,
- ✓ Ajout de polymères réactifs,
- ✓ Ajout d'agents de réticulation,
- ✓ Ajout d'ionomères,
- ✓ Ajout d'un troisième polymère (partiellement) miscible avec toutes les phases de mélange,
- ✓ Réaction mécanochimique,
- ✓ Introduction d'interactions spécifiques,
- ✓ Réactions d'inter-échange **[10].**

A/I.2 Poly(acide lactique)

A/I.2.1 Introduction au PLA

Le poly(acide lactique) (PLA), dont la structure chimique est décrite par la **figure I.2**, est un polyester aliphatique écologiquement dégradable et issu de ressources totalement renouvelables comme le maïs. Ces propriétés thermoplastiques lui permettent d'être utilisé dans diverses applications et transformé en une variété d'objets, y compris jetables, sacs, doublures et ustensiles **[11,12].** Le PLA a un potentiel prouvé comme alternative aux polymères d'origine pétrochimique (non biodégradables) pour des applications industrielles en raison de ses bonnes propriétés mécaniques, son impact environnemental moindre et ses ressources renouvelables **[13,14].**

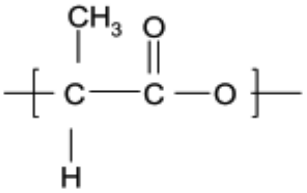


Figure I.1 Structure du PLA **[12].**

Au cours de ces dernières années, le PLA est considéré comme le polymère biodégradable le plus utilisé. En effet, ces applications se sont élargies notamment dans le domaine médical et peuvent varier de l'ingénierie tissulaire à la médecine à usages orthopédiques, cardiaques, dentaires **[15].** Aussi, une étude récente a montré qu'il peut être exploité pour l'impression 3D de masques de protection pendant la pandémie COVID-19 **[16]**. De plus, une enquête brevets sur le PLA menée par Espacenet de 2009 à 2018 a révélé 3141 brevets liés à l'application de ce dernier **[17].**

A/I.2.2 Synthèse du PLA

L'acide lactique ($HOCH_3CHCOOH$), découvert pour la première fois en 1780 par le chimiste Suédois Scheele, est produit soit par synthèse chimique soit par fermentation de l'amidon et du sucre. L'acide lactique existe sous deux configurations (isomères) appelées acide L-lactique et acide D-lactique **figure I.3**. Par conséquent, différentes qualités de PLA sont disponibles sur le marché, telles que l'acide poly-L-lactique pur (PLLA), l'acide poly-D-lactique (PDLA) ou le PLA avec variation de la teneur en isomère D **[18-20].**

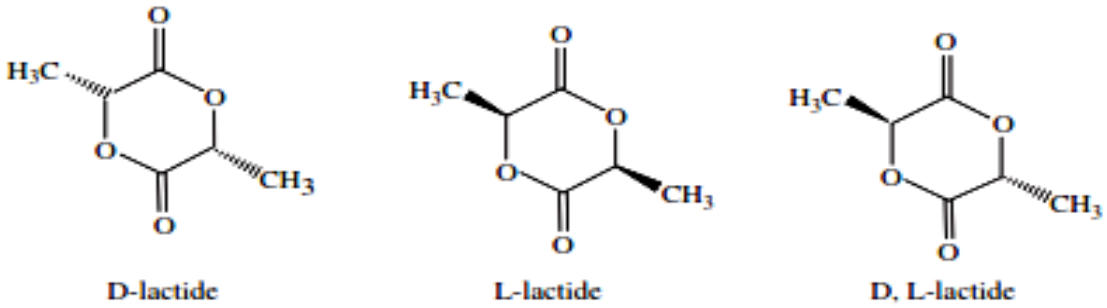


Figure I.2 Isomères de l'acide lactique **[21]**

Le PLA est synthétisé principalement par deux voies, depuis 1932, soit par une polycondensation directe de l'acide lactique, soit par une réaction d'ouverture de cycle du lactide, un dimère cyclique de l'acide lactique. Les deux méthodes reposent sur un acide lactique ou lactide hautement purifié (**figure I.4**). Aussi, les propriétés physiques y compris la température de fusion (T_f), le comportement de cristallisation et les propriétés mécaniques du PLA dépendent fortement de la stéréochimie **[22].** Il existe une troisième méthode qui repose sur la déshydratation azéotopique et la polymérisation enzymatique, mais la littérature à propos de cette voie est pauvre **[23].**

La première voie, la polycondensation, implique l'élimination de l'eau de condensation par l'utilisation de solvant sous vide poussé et haute température. La polycondensation de l'acide lactique est généralement réalisée en masse par distillation d'eau de condensation, avec ou sans catalyseur, tandis que le vide et la température sont progressivement augmentés **[24].** Cette méthode n'est pas appliquée à grande échelle, en raison de la réaction compétitive de formation de lactide et du processus de dégradation simultané **[23].**

La seconde voie est la plus courante pour atteindre un poids moléculaire élevé et comprend trois étapes : la polycondensation, dépolymérisation et polymérisation par ouverture de cycle **[23].** Elle consiste en la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. L'eau est éliminée dans des conditions douces, sans solvant, pour produire un intermédiaire cyclique dimère, appelé lactide. Ce monomère est facilement purifié par distillation sous vide accompli par chauffage **[24].**

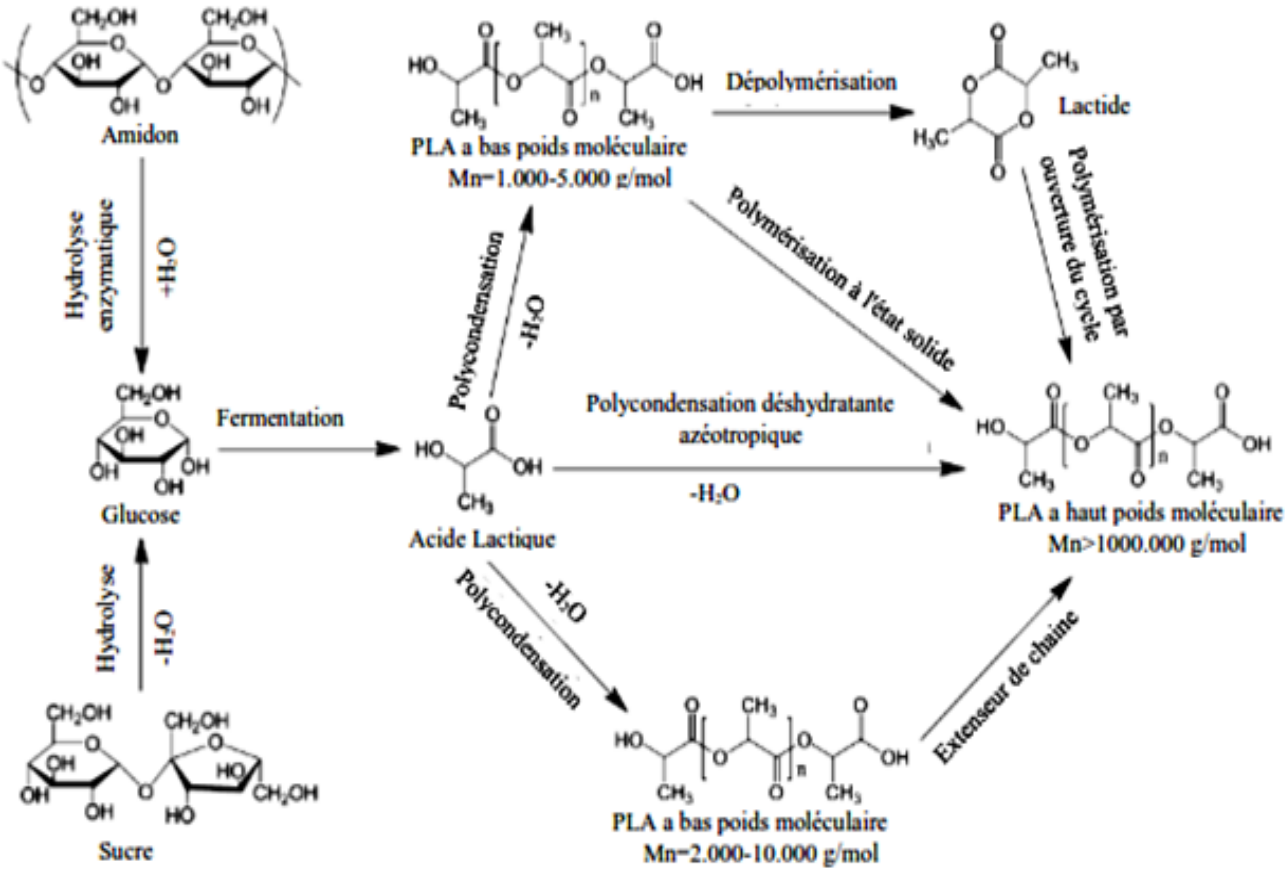


Figure I.3 Voies de synthèse du PLA **[22]**

A/I.2.3 Propriétés du PLA

A/I.2.3.1 Propriétés thermiques et chimiques

Plusieurs formes distinctes de polylactide sont disponibles, en raison de la nature chirale de l'acide lactique dérivé de la nature (source agricole) et qui sont principalement sous forme L et présentent un comportement cristallin. Le PLLA, résultant de la polymérisation du L-acide lactide a une cristallinité de 37%, une T_g de 60–65°C, une T_f de 173–179°C et un module de traction de 2,7–16 GPa **[25].** Cependant, le poly-(D-lactide) est un matériau avec une T_g de 50-57°C. Les propriétés des polylactides varient dans une large mesure selon le rapport et la distribution des deux isomères et le poids moléculaire du polymère, ce qui veut dire que la stéréochimie et l'histoire thermique ont une influence directe sur la cristallinité du PLA, et donc sur ses propriétés en général **[25,26].**

Les polymères à base d'acide lactique ne sont pas solubles dans l'eau, les alcools comme le méthanol, l'éthanol et le propylène glycol et dans les hydrocarbures non substitués (par exemple l'hexane et l'heptane). Les propriétés du PLA peuvent être contrôlées grâce à l'utilisation de catalyseurs spéciaux à teneur isotactique et syndiotactique **[23].**

A/I.2.3.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères à base d'acide lactique peuvent varier dans une large mesure, allant des plastiques souples et élastiques aux matériaux rigides et à haute résistance. Le PLA semi-cristallin est préféré au polymère amorphe lorsque des propriétés mécaniques plus élevées sont souhaitées. Le PLA semi-cristallin a un module de traction approximatif de 3 GPa, une résistance à la traction de 50 à 70 MPa, un module de flexion de 5 GPa, une résistance à la flexion de 100 MPa et un allongement à la rupture d'environ 4 %. A la différence des propriétés thermiques, les propriétés mécaniques et le comportement de cristallisation du PLA est très dépendant de la masse moléculaire et de la composition chimique **[13,27].**

A/I.2.3.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques sont des outils importants dans l'évaluation des thermoplastiques pour leurs performances pendant les opérations de transformation et, par conséquent, la compréhension de la rhéologie à l'état fondu du PLA est cruciale. Les facteurs intrinsèques affectant les caractéristiques d'écoulement du PLA sont la distribution du poids moléculaire, le degré et le type de ramification et sa composition en isomères. Le PLA est un fluide pseudoplastique non newtonien. Au-dessus du point de fusion, il se comporte comme un polymère classique à chaîne flexible dans toutes les compositions optiques **[26].** Par ailleurs, la mesure de la viscosité du PLA amorphe et semi-cristallin à 150 et 170°C et à divers taux de cisaillement (vitesses de vis de 30–150 tr/min), à l'aide d'un rhéomètre à tube sur une extrudeuse a indiqué que le PLA semi-cristallin présentait une viscosité plus élevée de l'ordre de 3530 Pa.s contre une valeur de 3340 Pa.s pour le PLA amorphe **[28].**

A/I.2.3.4 Biodégradation du PLA

Le PLA est un polymère biodégradable et hydrophile en raison de ses liaisons oxygène polaire. Il contient un groupe latéral méthyle, qui lui confère des propriétés hydrophobes. La caractéristique hydrophile naturelle du PLA est responsable de sa décomposition modérée en fonction de l'humidité et de la température environnantes. La première étape de la dégradation du PLA consiste à réduire son poids moléculaire par suite à son hydrolyse avant de devenir biodégradable. L'hydrolyse du PLA se produit en raison de la rupture des liaisons –C–O–ester par les molécules d'eau. Les produits de l'hydrolyse comportent des fragments de l'acide lactique, des oligomères et d'autres produits solubles dans l'eau, pouvant ensuite être

consommés par des micro-organismes pour produire le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau et une biomasse solide **[29].**

A/I.2.4 Applications du PLA

- Industrie du textile

Le PLA a de nombreuses applications potentielles dans la technologie des fibres. Il est plus hydrophile que le PET, a une densité plus faible et présente une résistance élevée à la flexion et à l'étirement **[12].** Le degré et la température de retrait des matériaux en PLA sont facilement contrôlables. Ce polymère a tendance à être stable à la lumière UV, ce qui donne des tissus peu décolorés. C'est un matériau ignifuge et à faible dégagement de fumée et ses applications vont des vêtements et du rembourrage aux tissus résistants aux rayons UV pour les usages extérieurs **[30].**

- Usage médical et pharmaceutique

En chirurgie, le PLA trouve de grandes applications comme matériau pour sutures résorbables **[31,32].** Il est aussi utilisé dans la création de matrices pour la régénération tissulaire **[33]** et l'encapsulation des médicaments **[34, 35]**.

- Agriculture

Les problèmes posés par les paillages en PEBD-L se posent à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, qui leur confèrent une longue durée de vie. Ainsi, l'alternative du paillage biodégradable en PLA pourrait être la solution à condition que sa dégradation se produise rapidement avant le début de la récolte suivante **[36, 37].**

- Emballage

Etant donné que la migration de l'acide lactique et du lactide est limitée, le PLA est reconnue comme matériau d'emballage sûr pour les aliments. Cependant, sa grande affinité pour l'eau et son potentiel élevé de croissance fongique, par rapport aux polymères non biodégradables, peuvent être une caractéristique négative pour une utilisation dans certains secteurs alimentaires **[38].** Pour cela, les emballages en PLA sont plus adaptés aux aliments à haute respiration et à courte durée de conservation, tels que les légumes et certains produits de boulangerie **[20].**

A/I.2.5 Modification des propriétés du PLA

Bien que le PLA ait une bonne biocompatibilité et une bonne extensibilité, les propriétés de ce polymère, apparemment prometteur, ne sont pas parfaites et doivent être améliorées. Dans ce contexte, certaines méthodes peuvent être utilisées pour palier efficacement aux déficiences du PLA afin de le rendre plus approprié à des applications

spécifiques et dans divers domaines. Ainsi, les propriétés du PLA peuvent être améliorées en ajoutant des additifs directement lors de la synthèse, ou en le mélangeant avec d'autres additifs, polymères, charges ou nanocharges **[39].**

A/I.2.5.1 Exemples d'additifs susceptibles de modifier les propriétés du PLA

- Cellulose et caséine de lait

Le renforcement des matériaux composites en utilisant des matériaux synthétiques tels que des fibres de verre ou d'autres fibres fabriquées à partir de polymères dérivés du pétrole peuvent être très facilement remplacé par des fibres naturelles telles la cellulose ou les lignocelluloses qui sont dérivés de diverses sources naturelles comme le bois **[40].**

Ces dernières années, la cellulose a fait l'objet de recherches importantes. Des études ont montré que la présence de micro-fibrilles de cellulose (CMF) accélère la cristallisation du PLA. Aussi, le module de traction et la résistance du PLA pur ont été améliorés avec une augmentation de la teneur en CMF dans les états amorphe et cristallin. L'ajout de 20 % en poids de CMF a amélioré le module de conservation du PLA cristallisé à haute température (120 °C) de 293 MPa à 1034 MPa **[41].**

La caséine (CS) agit comme un copolymère constitué de blocs contenant des domaines hydrophobes et hydrophiles et elle se disperse bien dans toute la matrice PLA. L'ajout de 10% de caséine augmente le module d'Young de 40% relativement au PLA pur, alors qu'un taux de 2% suffit pour améliorer significativement la déformation et la contrainte à la rupture. Or, à 5% et 10% de charge, il est constaté que la déformation à la rupture et la résistance à la traction diminuent intensément. De même, il a été noté que tous les composites présentent une cristallinité inférieure à celle du PLA pur **[25].**

- Extenseurs de chaînes

Les propriétés mécaniques et thermiques de films du mélange PLA/PPC avec diverses teneurs en Joncryl ont été améliorées avec l'augmentation du taux de l'extenseur de chaines dans la matrice polymère. La meilleure performance des films a été observée à 0,5 % de Joncryl, où l'analyse de la structure par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourrier (IRTF) et de la morphologie a mis en évidence la formation de copolymère PLA-Joncryl-PPC, améliorant considérablement la compatibilité et l'adhésion interfaciale dans la matrice polymère **[42].**

D'autre part, **Mayouf et al. [43].**ont évalué le potentiel des composés ε-caprolactame (CAP) et anhydride trimélitique (ATM) en tant que nouveaux allongeurs de chaînes pour le PLA. L'extension de chaîne a été mise en évidence par l'augmentation de la viscosité des

systèmes PLA/CAP et PLA/ATM. Aussi, les réactions du PLA avec le CAP et l'ATM ont été également confirmées par l'évaluation de l'angle de contact et l'énergie libre de surface, qui a montré que l'augmentation de la teneur en ATM attenuait l'hydrophilie du PLA en raison de la diminution de la concentration en groupements fonctionnels terminaux. Cependant, l'ajout de CAP a accentué l'hydrophilie du PLA comme l'indique l'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface. Par ailleurs, la T_g du PLA a diminué en raison d'un effet plastifiant local, qui a favorisé la mobilité des chaînes et la cristallisation du PLA en raison de l'effet de nucléation des fragments d'allongement de chaînes. L'extension de chaines a aussi amélioré la stabilité thermique et la résistance aux chocs du polymère.

- **Silsesquioxane (POSS)**

Le PLA est mélangé à l'état fondu avec un mélange de dérivés d'éthylène glycol et de POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) pour l'obtention de matériaux ductiles stables à base de PLA. En général, le POSS ne peut pas être dégradé et il a été démontré qu'il ralentissait l'hydrolyse et la dégradation lorsqu'il est dispersé dans un matériau, en raison de son caractère hydrophobe **[44].**

- Titanate de baryum

L'ajout de titanate de baryum aide à améliorer les propriétés mécaniques du PLA. Le titanate de baryum, d'une densité de 6,08 g/cm^3 et de point de Curie de 390 K a été sélectionné comme une charge ferroélectrique car elle améliore significativement les propriétés électriques des composites **[25].**

A/I.2.5.2 Modification du PLA par l'ajout de charges

Dans l'étude réalisée par **Tian et al. [45],** les effets de la teneur en charge dans les nanocomposites PLA/perlite et PLA/montmorillonite (MMT) préparés par extrusion et par solvatation ont été examinés. La caractérisation des matériaux a mis en évidence une amélioration remarquable de la stabilité thermique et des propriétés thermomécaniques par rapport à celles du PLA pur, en raison de l'affinement de la morphologie.

Pei Xu et al. [46] ont étudié l'effet du graphène modifié par le copolymère poly(méthoxy poly(éthylène glycol) monométhacrylate /bromure de 1-vinyl-3-éthylimidazolium) (P[MPEGMA-IL]) sur la cristallisation et le comportement diélectrique du PLA, mis en œuvre par solvatation. Le taux de cristallisation du PLA a augmenté avec la teneur en agent surfactant dont l'effet plastifiant a permis une meilleure dispersion des particules de graphène qui ont joué le rôle de sites de nucléation. L'incorporation du graphène

modifié dans le PLA accéléré la polarisation interfaciale du PLA, par suite à l'augmentation de sites porteurs de charge mobiles à l'interface.

Mayouf et al. [47] ont tenté considéré les interactions physiques et électrostatiques existant entre le PLA et les fibres de PET comme une stratégie prometteuse pour préparer de nouveaux composites légers PLA/fibres PET, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des agents de compatibilité. La résistance au choc des composites a augmenté en ajoutant jusqu'à 1,5 pcr de fibres de PET grâce à la meilleure dispersion des fibres de PET et à la bonne adhésion polymère-fibre résultant de la création de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles et carboxyles des deux polymères. Cependant, les composites avec des fibres de PET 2-3 pcr ont montré un comportement fragile en raison de l'agrégation des fibres de PET dans la matrice. La température de transition vitreuse du PLA a augmenté modérément en raison de la bonne La cristallinité a montré une variation triviale contrairement à la taille des cristallites, qui a sensiblement diminué en raison de l'effet inhibiteur des fibres. Enfin, la fibre PET a nettement amélioré la stabilité thermique du PLA.

A/I.2.5.3 Modification du PLA par le mélange avec d'autres polymères

Dernièrement, de nombreuses recherches ont porté sur la préparation de nouveaux matériaux avec d'excellentes propriétés en mélangeant de polymères biodégradables avec des polymères biosourcés et conventionnels. Dans ce sens, des mélanges de PLA avec d'autres polymères, comme le PP, le polyéthylène (PE), le polycarbonate (PC), le poly(vinyl alcool) (PVA), le polycaprolactone (PCL), le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT), et le caoutchouc ont fait l'objet de recherches approfondies **[48].**

L'une des approches les plus raisonnables pour consommer du CO_2 consiste à l'utiliser pour fabriquer des matériaux polymères qui peuvent être utilisés industriellement. Le carbonate de polypropylène (PPC) est un polymère bien connu, fabriqué par la copolymérisation du CO_2 et de l'oxyde de propylène (PO) en présence de catalyseurs. Le PPC est un substitut à divers plastiques dérivés du pétrole dans différentes applications, car il s'agit d'un produit biosourcé et biodégradable **[25].**

Zhou et al. [49] ont étudié le mélange PLA/PPC greffé par l'anhydride maléique (PPC-g-AM) mélangés à l'état fondu avec ou sans tétrabutyle de titane (TBT). Les résultats de la chromatographie par perméation de gel (GPC), de l'analyse mécanique dynamique (DMA) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont indiqué que l'ajout de TBT favorisait la transestérification et que le degré de transestérification augmentait avec la teneur en TBT. Les photographies du microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que

l'augmentation des performances en traction est expliqué par l'amélioration du transfert de contrainte entre le PLA et le PPC-MA due à la formation d'un copolymère PLA/PPC à l'interface. La résistance à la traction des mélanges PLA/PPC-MA a été significativement améliorée avec l'ajout de TBT surtout pour les teneurs en PPC-MA supérieures à 50 % en poids.

Dans le même contexte, **Bouzidi et al. [50]** ont préparé des mélanges PLA/PP compatibilisés par le polypropylène- anhydride maléique greffé (PP-g-AM) en faisant varier la teneur en PLA jusqu'à 50% en poids. L'analyse DMA a montré que la rigidité élevée du PLA vitreux et de la phase cristalline du PP compensent la diminution du module de conservation survenant lors des transitions vitreuses du PP et du PLA. Les variations du facteur de perte (tan δ) n'ont révélé aucun changement sur les T_g des phases PP et PLA, ce qui indique l'immiscibilité des deux polymères, comme le confirme également l'analyse DSC et les observations microscopiques. D'autre part, **Medjdoub et al. [51]** ont étudié l'évolution des propriétés des mélanges ternaires PLA/polyéthylène basse densité linéaire (PEBD-L)/polyéthylène basse densité (PEBD) en fonction de la teneur en PLA et après la compatibilisation par le polyéthylène basse densité greffé à l'anhydride maléique (PEBD-g-AM) incorporé avec une concentration de 5 % en poids. Les résultats du DMA ont montré que le module de stockage des mélanges PLA/ PEBD/PEBD-L diminue lorsque la teneur en PLA diminue. L'ajout du PEBD-g-AM a induit une augmentation notable du module de conservation dans la région vitreuse en raison du renforcement de l'interface et de l'amélioration de la rigidité des mélanges. Par ailleurs, la diminution de la valeur de tan δ a été attribuée à la diminution de la mobilité moléculaire qui pourrait résulter de l'augmentation de la résistance interfaciale.

A/I.3 Polycarbonate (PC)

A/I.3.1 Introduction

Le polycarbonate est l'un des thermoplastiques techniques les plus largement utilisés en raison de ses excellentes propriétés telles que la résistance au choc, la résistance à la chaleur, la stabilité dimensionnelle et la haute transparence (**figure I.5**) **[52].** De nos jours, les PC aromatiques et aliphatiques sont utilisés dans une large gamme d'applications, mais, environ 15 % de la consommation est destinée aux mélanges comme avec le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ou le copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) **[53].**

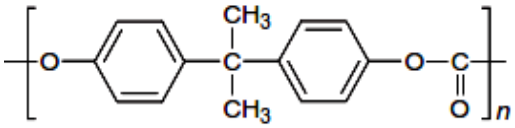


Figure I.4 Structure du PC **[53]**

A/I.3.2 Synthèse du Polycarbonate

Les PC sont principalement synthétisés par les méthodes suivantes :

- ✓ Polymérisation interfaciale (à base de solvant).
- ✓ Polymérisation par condensation en fusion.

Dans la méthode interfaciale (**figure I.6**), le PC est synthétisé en ajoutant du phosgène à une suspension agitée d'hydroxyde de sodium aqueux, d'amine catalytique (par exemple, la triéthylamine ou la pyridine) et de bisphénol-A (BPA) dans un solvant, tel que le dichlorométhane. Enfin, le PC est purifié et isolée en séparant la solution aqueuse de sel, en lavant la phase organique avec une solution aqueuse de chlorhydrate et d'eau, et en éliminant le solvant par broyage à la vapeur. Cependant, la toxicité du phosgène et des solvants chlorés reste un défi pour une production respectueuse de l'environnement du PC **[54].**

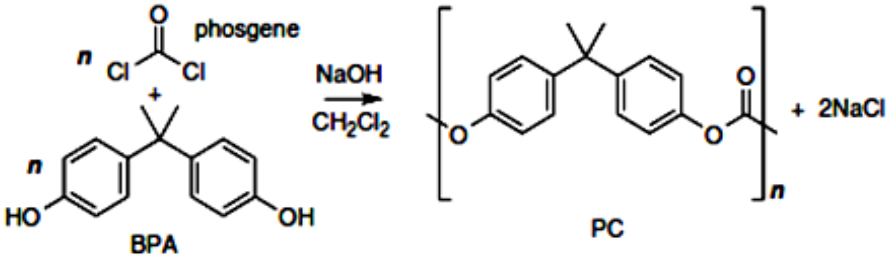


Figure I.5 Polymérisation interfaciale du PC **[55]**

Dans la polymérisation en fusion (**figure I.7**), le BPA réagit avec le carbonate de diphényle (DPC), en présence d'une quantité minimale de catalyseur basique (par exemple, mélange hydroxyde de sodium et de lithium (NaOH/LiOH)) à haute température **[55, 56].** Cela conduit à la transestérification avec perte de phénol, qui est éliminé par distillation **[56].** Ce procédé est utilisé pour fabriquer du PC d'excellente qualité étant donné leur faible teneur en résidus **[54].**

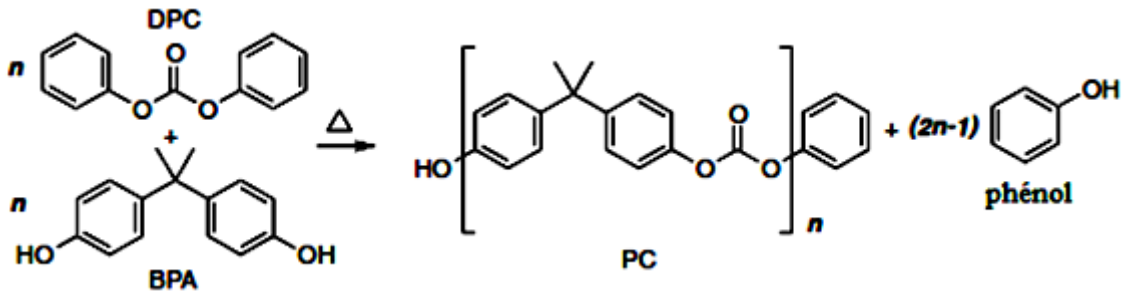


Figure I.6 Polycondensation du PC **[56]**

A/I.3.3 Propriétés du PC

Le polycarbonate est un des polymères les plus utilisés car il allie des propriétés intéressantes:

- ✓ une excellente transparence dans le visible,
- ✓ une remarquable résistance au choc,
- ✓ une haute rigidité comparée aux autres thermoplastiques,
- ✓ une grande légèreté (plus léger de 50% par rapport au verre et 43% à l'aluminium),
- ✓ une excellente stabilité thermique,
- ✓ une grande résistivité électrique.

Le polycarbonate de BPA est insoluble dans l'eau, les alcools et les acides organiques. Ses meilleurs solvants sont le chloroforme, le 1,2 dichloroéthane, le tétrachloréthane et le chlorure de méthylène. Le PC a une T_g de 148°C, et au-delà de 220°C, il est suffisamment fluide pour être transformé. Sa décomposition thermique commence au-dessus de 320°C. Il est amorphe mais peut présenter sous certaines conditions, un faible taux de cristallinité. Il a une masse volumique de l'ordre de 1,2-1,25 g/cm^3 et un module d'élasticité d'environ 2300 MPa. Il est un isolant électrique, avec une transmittance de 86 à 90% quand son épaisseur est de 1 mm. Son indice de réfraction est de 1,584, ce qui en fait un bon matériau pour l'optique. Or, son absorption dans l'UV est importante, le rendant sensible à la lumière solaire. La photodégradation du PC se traduit par des modifications de la structure chimique qui provoquent son jaunissement et la perte des propriétés mécaniques **[57, 58].**

A/I.3.4 Applications

- ✓ Verre résistant aux balles ou aux éclats, lentilles,
- ✓ Retardateur de flamme et isolant électrique
- ✓ Petits filtres pour l'extrusion de petites particules
- ✓ CD, DVD. Pièces automobiles, téléphones portables et ordinateurs portables
- ✓ Les mélanges PC/ABS présentent une ductilité et une résistance au choc élevées à des températures inférieures à celles du PC pur **[59].**

A/I.4 Réactions d'inter-échange dans les mélanges de polyesters

Lorsque deux ou plusieurs polycondensats sont mélangés dans la masse fondue, plusieurs réactions d'échange peuvent se produire dans une mesure qui dépend du type de polymères, de la nature et de la concentration des groupes réactifs (soit dans la chaîne principale, soit en tant que groupes terminaux), de la température du mélange, de la teneur en humidité, du temps de séjour dans l'outil de transformation, de la présence d'un catalyseur d'échange et enfin de la structure et de la concentration de ce dernier **[10].** Selon le type de polycondensats, ils existent plusieurs sortes de réaction d'inter-échange dont les réactions ester-ester ou transetérification, ester-carbonate, amide-amide ou transamidation, et ester-amide **[60].**

A/I.4.1 Réaction de transesterification dans les mélanges de polyesters

Les réactions d'échange dans les mélanges binaires de polyesters sont probablement les plus étudiées, principalement du fait que des taux élevés de transestérification se produisent spontanément pendant la transformation à l'état fondu, rendant l'utilisation de ce terme plus courante pour les réactions de polyesters. Aussi, il est primordial d'étudier et de contrôler des réactions d'échange car ce type de réactions est souvent associé à la dégradation du polymère (diminution du poids moléculaire et de la cristallinité) **[60].**

Ganguly et al. [61] (article XII) ont preparé des mélanges PC/poly(butylène téréphtalate) (PBT) par mélange réactif à l'état fondu. Il a été constaté que les traces de résidus de catalyseur présents dans le PBT catalysent la réaction de transestérification. Au fur et à mesure que le taux de la transestérification augmente, il se forme diverses compositions de copolymères, produisant un changement dans la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques du mélange. L'inhibition de la réaction de transestérification du mélange PC/PBT a été observée lorsque différents types de groupes alkyle, aryle et alkyl-aryle de phosphites y sont introduits.

Yavari et al. [62] ont préparé par mélange à l'état fondu des mélanges de poly(téréphtalate de triméthylène) (PTT)/PC (PTT/PC). L'effet de la transestérification sur la miscibilité et le comportement de phase des mélanges a été étudié en utilisant les techniques de DSC, DMA et de résonance magnétique nucléaire du proton (^{1}H RMN). Les résultats de DMA ont révélé un système à deux phases avec une miscibilité partielle alors que les thermogrammes DSC du premier chauffage ont montré un système cristallisable dans lequel l'ajout de PC réduit le degré de cristallinité. Cependant, le refroidissement ainsi que le secon balayage ont révélé la miscibilité complète du mélange dans toutes les proportions. Aussi, il a

été conclu que le recuit à 300°C a provoqué des réactions de transestérification entre les constituants, qui transforment le mélange en un système miscible. La miscibilité est due à la formation de copolymères séquencés avec différentes longueurs de séquences qui inhibent également la cristallisation du système. Le degré du caractère aléatoire et les longueurs de séquence des copolymères ont été déterminés pour analyser l'étendue de la réaction de transestérification et la structure du système. Il a été observé qu'au fur et à mesure que la réaction progresse, le degré de caractère aléatoire augmente et la longueur de la séquence des copolymères diminue. De plus, l'augmentation du temps de réaction et de la température a augmenté le taux de la réaction. Les résultats de la DSC et de la RMN ^{1}H ont montré qu'une petite quantité de réaction est nécessaire pour faire évoluer le système en un mélange miscible.

A/I.4.2 Reaction de transestérification dans le mélange PLA/PC

Phuong.V.T et al. [48] ont effectué une étude sur le tétraphénylborate de tétrabutylammonium (TBATPB) et la triacétine (TA) ajoutés pendant l'extrusion du mélange PLA/PC par une approche de compatibilisation réactive afin d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance thermique des matériaux. L'analyse DMA a révélé un nouveau pic attribuable à la T_g du copolymère PLA-PC à une température inférieure à la T_g typique du PC et supérieure à celle du PLA. Les essais de traction, de DSC et de MEB ont confirmé la formation de copolymère PLA-PC dû à l'action du TBATPB et de la triacétine pendant le temps d'extrusion. La caractérisation en traction des mélanges PLA/PC a montré que le module d'Young est amélioré quand la teneur en PLA a été augmentée. L'allongement maximal à la rupture a été obtenu lorsque la teneur en PC a atteint le seuil de percolation, permettant l'obtention d'une morphologie de phase co-continue. Lorsque le catalyseur est ajouté, le module d'Young des matériaux a augmenté grâce à l'amélioration de la compatibilité et de la chaîne de scission de la phase PLA, permettant l'obtention d'une morphologie de phase (co-continue) pour des teneurs en PC inférieures. L'étude des réactions se produisant dans la masse fondue par l'analyse RMN étaient cohérentes avec la scission évidente de la chaîne de PLA d'une part et la formation d'une faible quantité de copolymère multibloc PLA-PC, probablement partiellement ramifié, d'autre part. La présence de la triacétine est fondamentale car elle a permis la formation rapide du copolymère PLA-PC, favorisant ainsi la compatibilisation. De plus, l'analyse MEB a confirmé les effets de TA/TBATPB sur la morphologie des mélanges, l'interaction entre les domaines et la matrice ont été améliorés au fur et à mesure que l'adhérence entre les phases PC est PLA augmentée.

D'autre part, dans l'étude menée par **Chelghoum et al. [63]**, l'acétylacétonate de samarium (Sm-Acac) a été ajouté pour catalyser les réactions d'échange entre le PLA et le PC et améliorer les performances du mélange PLA/PC en favorisant la compatibilité. Les analyses DMA et DSC ont révélé l'immiscibilité des mélanges PLA/PC non catalysés pour les compositions étudiées car les températures de transition vitreuse du PC et du PLA étaient inchangées après mélange. Dans la région vitreuse du PLA, les mélanges PLA/PC présentaient des modules de conservation inférieurs qui augmentaient lors du chauffage en raison du processus de cristallisation à froid. Pendant le mélange à l'état fondu avec le catalyseur Sm-Acac, les mélanges PLA/PC ont été soumis à deux processus concurrents. D'une part, Sm-Acac a agi comme plastifiant et a contribué à diminuer de manière significative les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion de la phase PLA. D'autre part, le Sm-Acac a prouvé son efficacité pour catalyser les réactions de transestérification qui ont été mis en évidence par la diminution de l'aptitude du PLA à la cristallisation due à l'effet gênant des unités de PC insérées dans les chaînes de PLA.

Les mélanges PLA/PC mélangés avec 0,25% de Sm-Acac ont montré une amélioration significative, correspondant à une augmentation du module de stockage entre 70 et 90°C. Ceci indique la formation d'un copolymère à l'interface et la promotion de l'adhésion comme le confirme la diminution de la hauteur du pic de tan δ de la phase PLA. A 0,5% de Sm-Acac, le mélange PLA/PC (90/10) a révélé un nouveau pic attribué à la transition vitreuse du copolymère PLA-PC, alors que le mélange (50/50) PLA/PC est transformé en un copolymère statistique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a prouvé la présence d'une structure de copolymère présentant une stabilité thermique intermédiaire.

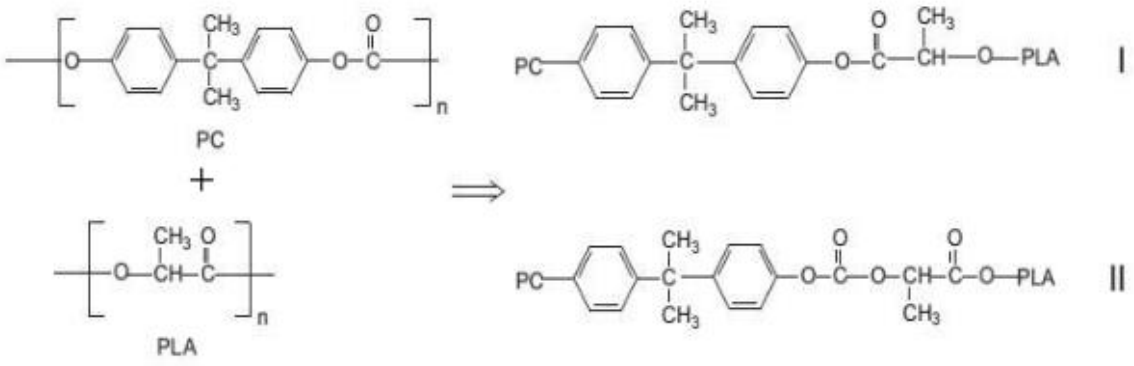


Figure I.7 Réaction de transestérification entre le PLA et le PC **[63]**

Hedayati et al. [64] ont étudié le mélange PLA/PC/silice en présence de peroxyde de dicumyle (DCP) et d'acétylacétonate (Co) de cobalt (II) comme catalyseurs de greffage et de transestérification, respectivement. Les spectres de diffraction des RX ont montré une meilleure stabilité thermique, une bonne compatibilité et dispersion de la nanosilice suite au changement des pics des diffractogrammes, en particulier pour les échantillons PLA/PC/silice/Co. Les résultats de DSC ont démontré des valeurs de T_g, T_f et de cristallinité inférieures pour les nanocomposites. Aussi, la DMA a mis en évidence une augmentation des surfaces des pics de tan δ pour la système PLA/PC/Silice/Co impliquant sa ténacité plus élevée. Aussi, les propriétés en traction du système PLA/PC/silice/Co ont montré un allongement significatif confirmant l'efficacité du catalyseur Co relativement au DCP.

Par ailleurs, **Yueyun et al. [65]** ont examiné les performances du mélange PLA/PC en présence l'uréthane thermoplastique (UTP) et de l'oxyde de di-n-butylétain (DBTO). Les résultats ont montré que l'ajout de l'UTP améliore la ténacité des mélanges de manière significative ; avec l'augmentation de la teneur en UTP, l'allongement à la rupture s'accroit considérablement, et la résistance au choc augmente d'abord puis diminue, tandis que la résistance à la traction décroit considérablement. Aussi, l'UTP favorise la cristallinité du PLA dans les mélanges, qui est inhibée par le PC, et réduit légèrement la stabilité thermique des mélanges. De plus, l'augmentation de la teneur en UTP diminue la viscosité apparente à l'état fondu des mélanges en raison de la fluidité de l'UTP. La transestérification entre les composants améliore remarquablement la compatibilité des mélanges et favorise une morphologie plus uniforme se traduisant par une cristallinité plus élevée et de meilleures propriétés mécaniques.

Enfin, **Liu. et al. [66]** ont étudié le mécanisme de transestérification entre le PLA et le PC en présence de trois catalyseurs, notamment le borate de zinc, les pigments de titane et le tétrabutyle orthotitanate (TBOT). Ils ont constaté que les réactions de transestérification peuvent avoir lieu sans catalyseur, mais elles sont plus actives en présence de ce dernier. Les analyses RMN, chromatographique et DMA ont révélé que les structures des copolymères ne sont pas identiques dans les mélanges avec et sans catalyseur. Pour un mélange pur, la plupart des copolymères ont un poids moléculaire relativement élevé avec une faible teneur en PC, ce qui implique que la réaction de transestérification ne se produit probablement qu'une seule fois entre une chaîne PLA et une chaîne PC pendant le processus de mélange, et seule une petite quantité de réactions multiples se produit. Cependant, pour les systèmes catalysés, plus de réactions multiples se produisent et sont accompagnées de la réduction du poids moléculaire dans les copolymères et l'augmentation de la teneur en PC. De plus, les

catalyseurs affectent non seulement la composition des chaînes des copolymères formés, mais influencent également la quantité de polymères impliquée dans la réaction. Le TBOT s'avère le catalyseur le plus efficace car la quantité de PC ayant réagi est 4 fois plus élevée que celle notée dans le mélange pur.

Chapitre I : *Etude bibliographique*

B/ Fibres végétales

B/ I.1 Introduction

Au cours des dernières années, plusieurs études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des fibres naturelles comme remplacement des fibres synthétiques dans les composites fibrillaires. Les fibres naturelles ont les avantages d'une faible densité, faible coût et sont biodégradables, mais elles présentent également certains inconvénients lorsqu'elles sont utilisées dans des composites, par exemple, leur mauvaise compatibilité avec les différentes matrices et leur aptitude élevée d'absorption d'humidité et de gonflement qui conduit à la formation de fissures. Par conséquent, de nombreuses stratégies ont été suivies jusqu'à présent pour modifier la surface des fibres naturelles, principalement pour réduire leur caractère hydrophile, améliorer leur adhérence aux matrices polymériques et ainsi produire des produits verts, plus respectueux de l'environnement **[67].**

B/I.2 Fibres végétales

Les fibres végétales sont constituées principalement de cellulose : les exemples incluent le coton, le jute, le lin, la ramie, le sisal et le chanvre. Les fibres de cellulose servent à la fabrication du papier et du tissu et peuvent être classées comme suit :

- **Fibres de graines** : Fibres collectées à partir de graines ou d'étuis de graines, par exemple coton et kapok.
- **Fibre des feuilles** : Fibres récupérées des feuilles, par exemple sisal et agave.
- **Fibre libérienne** ou fibre de la peau : Les fibres sont collectées à partir de la peau entourant la tige de leur plante respective. Ces fibres ont une résistance à la traction plus élevée que les autres fibres, par conséquent, elles sont utilisées pour les fils, les tissus, les emballages et le papier. Il existe plusieurs sortes de cette fibre notamment le lin, le jute, le kénaf, le chanvre, ramie, le rotin, la fibre de soja et les fibres de banane.
- **Fibre de fruit** : fibres collectées à partir du fruit de la plante, par ex. la fibre de coco.
- **Fibre de tige** : Ces fibres sont en fait les tiges de la plante par exemple la paille de blé, de riz, d'orge, le bambou et l'herbe **[68].**

B/I.3 Structure des fibres végétales

Les fibres naturelles sont de nature ligno-cellulosique et sont composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (**figure I.9**).

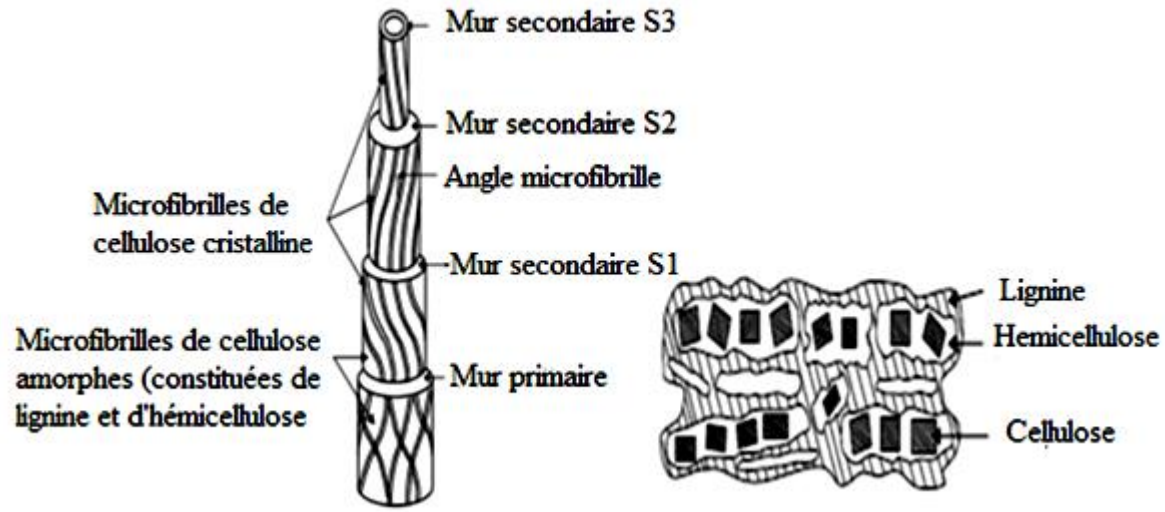


Figure I.8 Structure d'une fibre naturelle **[69]**

Les compositions chimiques et les paramètres structurels de certaines bios fibres importantes sont représentés dans le Les divers constituants chimiques d'une fibre naturelle spécifique varient considérablement. Ceci peut être dû à l'origine, l'âge, le rouissage (mode d'extraction de la fibre de la source), le procédé adopté, etc. Parmi toutes les fibres naturelles répertoriées, la fibre de coco contient le moins de cellulose mais le pourcentage le plus élevé en lignine. La quantité de cellulose, dans les systèmes ligno-cellulosiques, peut varier selon l'espèce et de l'âge de la plante/espèce **tableau I.1 [70].**

Tableau I.1 Composition chimique et paramètres structurels de certaines fibres naturelles **[70].**

Fibres	Cellulose	Lignine	Hémicellulose	Pectine	Cire	Micro fibrille	Humidité %
Libérienne							
Jute	61-71,5	12-13	13,6-20,4	0,2	0,5	8	12,6
Lin	71	2,2	18,6-20,6	2,3	1,7	10	10
Chanvre	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8	6,2	10,8
Ramie	68,6-76,2	0,6-0,7	13,1-16,7	1,9	0,3	7,5	8
Kénaf	31,39	15-19	21,5	-	-	-	-
Feuilles							
Sisal	67-78	8-11	10-14,2	10	2	10	11
Ananas	70-82	05-12	-	-	-	14	11,8
Henequen	77,6	13,1	04-08	-	-	-	-
Graines							
Coton	82,7	-	5,7	-	0,6	-	-
Fruit							
Coco	36-43	41-45	0,15- 0,25	03-4	-	41-45	8

B/I.3.1 Cellulose

La cellulose est le composant structurel de base de toutes les fibres végétales. C'est un polymère naturel. C'est aussi le composant principal qui leur fournit la force, la rigidité et la stabilité.Les molécules de cellulose sont constituées d'unités de glucose liées entre elles en longues chaînes (les unités répétitives de D-anhydro glucose $C_6H_{11}O_5$ sont reliées par des liaisons glycosides b-1,4), qui à leur tour sont liées entre elles en faisceaux appelés microfibrilles (**figure I.10)**. La cristallinité de la cellulose est déterminée par la liaison hydrogène qu'elle contient et qui régule les propriétés physiques des fibres naturelles.

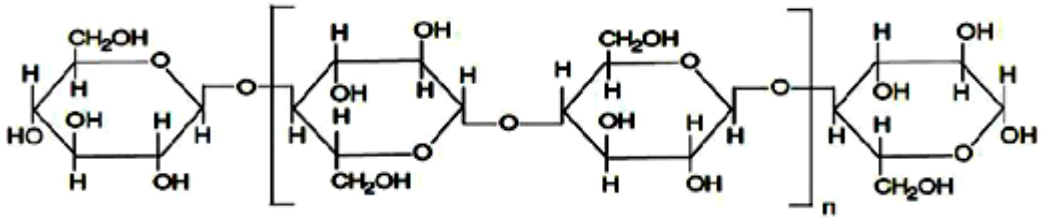


Figure I.9 Structure de la cellulose **[71]**

B/I.3.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides liés entre eux en chaînes ramifiées relativement courtes (**figure I.11)**. Ils sont intimement associés à des microfibrilles de cellulose, incrustant la cellulose dans une matrice. Les hémicelluloses sont de nature très hydrophile. Le poids moléculaire des hémicelluloses est inférieur à celui de la cellulose.

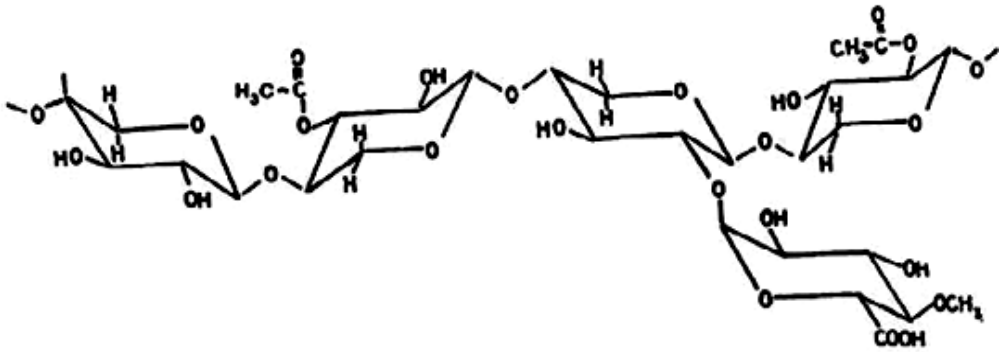


Figure I. 10 Structure de l'hémicellulose **[71]**

B/I.3.3 Lignine

C'est un polymère hydrocarboné aromatique complexe qui confère de la rigidité aux plantes. Sans lignine, les plantes ne peuvent pas atteindre de grandes hauteurs. La lignine est un polymère tridimensionnel avec une structure amorphe et un poids moléculaire élevé et est moins polaire que la cellulose. Elle sert d'adhésif chimique à l'intérieur et entre les fibres. **[71]**

B/I.3.4 Pectine

C'est sont des hétéropolysaccharides qui donnent de la flexibilité aux plantes. La pectine se trouve dans La partie libérienne et dans les fruits. Sa dégradation entraîne une diminution de la résistance**.**

B/I.3.5 Cire

La plupart des cires végétales sont des mélanges de longues chaînes substituées d'hydrocarbures aliphatiques. Elles contiennent des alcalins, des acides gras, des alcools primaires et secondaires, des cétones, des aldéhydes et d'autres ingrédients **[71].**

B/I.4 Modifications des fibres végétales

B/I.4.1 Méthodes physiques

Les méthodes physiques comprennent l'étirement, le calandrage, le thermo-traitement, et la production de fils hybrides pour la modification des fibres naturelles. Les traitements physiques changent les propriétés structurelles et la surface de la fibre et ainsi influencent la liaison mécanique avec les polymères. Les traitements physiques ne modifient pas considérablement la composition chimique des fibres et par conséquent, l'interface est généralement améliorée par une liaison mécanique accrue entre la fibre et la matrice. Les méthodes les plus intéressantes sont **[72]:**

- Corona traitement
- Plasma traitement

B/I.4.2 Méthodes chimiques

Les fibres de cellulose, fortement polarisées, sont intrinsèquement incompatibles avec les polymères hydrophobes en raison de leur caractère hydrophile. Dans de nombreux cas, il est possible d'induire la compatibilité dans deux matériaux incompatibles en introduisant un troisième matériau qui a des propriétés intermédiaires entre celles des deux autres ; il existe plusieurs mécanismes de couplage dans les matériaux. Le développement d'une théorie définie pour le mécanisme de collage à l'aide d'agents de couplage dans les composites est un problème complexe. La principale théorie de la liaison chimique seule est insuffisante. Ainsi, la prise en compte d'autres concepts, dont la morphologie de l'interphase, les réactions acido-basiques à l'interface, l'énergie de surface et les phénomènes de mouillage semble nécessaire.

Les modifications chimiques des fibres naturelles visant à améliorer l'adhérence au sein de la matrice polymère en utilisant différents produits chimiques ont été intensément étudiées **[72].**

B/I.4.2.1 Traitement alcalin avec l'hydroxyde de sodium

Le traitement des fibres naturelles par l'hydroxyde de sodium (NaOH) est le plus courant. Cela couvre quatre pratiques différentes, notamment :

1- Une concentration constante de NaOH pendant une période de temps constante **[73] ;**
2- Utiliser différentes concentrations de NaOH pendant une période de temps constante **[74] ;**
3- Maintenir une concentration de NaOH constante pour différentes périodes de temps **[75] ;**
4- Utiliser différentes concentrations de NaOH pour différentes périodes de temps **[76]**

La deuxième et la troisième pratique sont les traitements les plus courants pour déterminer les conditions optimales pour la modification des fibres naturelles. À différentes concentrations de NaOH avec une période de temps constante, les fibres doivent être traitées avec des solutions de NaOH à 2 % à 5 % en température autour de 23°C pendant un temps constant, ce qui permet d'éliminer l'hémicellulose et autres matières grasses. Plus tard, les fibres naturelles traitées sont lavées à l'eau déminéralisée, suivi de l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique 0,1 N pour éliminer les impuretés en excès **[76].** Après cela, les fibres nettoyées et neutralisées sont séchées **[74].** La réaction de traitement des fibres végétales par le NaOH est formulée comme suit Eq. (1):



Eq. (1)

B/I.4.2.2 Traitement par l'acide acétique

Kommula [77] a utilisé une solution d'acide acétique (CH_3COOH) (de concentrations 5, 10 et 15 %) pour traiter les fibres de Cenchrus purpureus pendant 2h à température ambiante (23°C) pour éliminer l'hémicellulose et d'autres matières grasses de la surface des fibres. Plus tard, il a utilisé une solution de NaOH à 0,1% pour neutraliser les fibres, suivi d'un lavage à l'eau puis d'un séchage à 100°C pendant 24h.

B/I.4.2.3 Traitement par les silanes

Le silane est une molécule multifonctionnelle utilisée comme agent de couplage pour modifier la surface de la fibre **[78].** Le vinyltriméthoxysilane et l'aminopropyltriéthoxysilane sont les réactifs les plus couramment utilisés afin d'obtenir une modification efficiente et fiable des fibres naturelles **[79].** Par exemple **Zegaoui et al [80]** ont effectué un traitement au silane selon le protocole suivant. Une quantité adéquate de silane est versée dans un mélange éthanol/eau (60/40). Cette solution est agitée pendant 1 h en

conservant le pH à 4, par l'ajout d'acide acétique. Ensuite, les fibres y sont immergées et conservées pendant 2h et enfin filtrées, lavées et séchées pendant quelques heures à 60°C. Le traitement par les silanes permet de greffer à la surface des fibres des groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec la matrice polymérique afin d'assurer une meilleure adhésion charge/matrice, comme le montre la **figure I.12**.

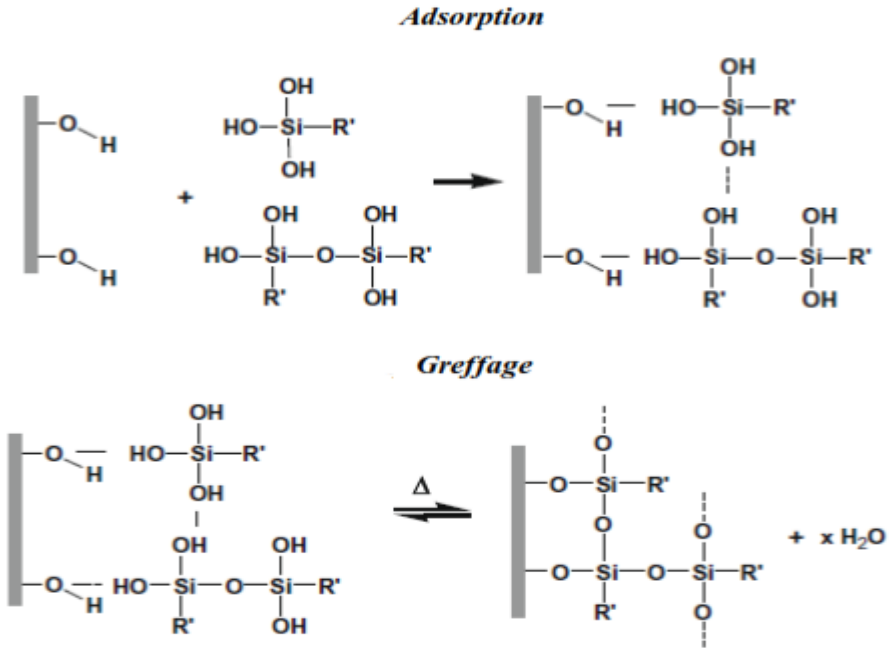


Figure I.11 Traitement d'une fibre végétale par un agent de couplage de type silane **[78]**

B/I.4.2.4 Couplage par les anhydrides

De nos jours, le couplage grâce à l'anhydride est largement utilisé pour renforcer les composites chargés de fibres naturelles. La différence fondamentale avec les autres traitements chimiques est que l'anhydride maléique est utilisé pour modifier à la fois pour modifier la surface des fibres et le polymère pour obtenir une meilleure liaison interfaciale entre la fibre et la matrice et une amélioration des propriétés mécaniques **[72].**

Mohanty et al. [81] ont utilisé l'anhydride maléique (AM) comme agent de couplage pour la modification de surface des fibres de jute. Ils ont trouvé que 30% de fibres de 6 mm de long modifiées par une concentration de 0,5% d'AM dilué dans le toluène et un temps d'imprégnation de 5 min a permis d'obtenir les meilleures performances ; une augmentation de la résistance à la flexion de 72,3 % a été observée pour les composites traités. **Mishra et al. [82]** ont rapporté que le traitement avec l'AM a significativement réduit l'absorption d'eau et augmenté les propriétés mécaniques comme le module d'Young, le module en flexion, la dureté et la résistance au choc des matériaux composites renforcés par les fibres d'abaca, de chanvre et de sisal.

B/I.5 Fibres de Rétama Reatem

B/I.5.1 Introduction

La Rétama Raetam est une plante sauvage appartenant à la famille des Fabacées, largement abondante en zone aride ce qui en fait un bon candidat pour une utilisation industrielle **[83].** La famille des Fabacées est une des plus importantes familles végétales qui fournit le plus grand nombre d'espèces utiles à l'homme, qu'elles soient alimentaires, industrielles ou médicinales. Elle comporte environ 20 000 espèces, la plaçant en seconde position après les Poacées en termes de diversité **[84].**

B/I.5.2 Les Rétames

Les Rétames sont des légumineuses arbustives, occupant les zones arides, semi-arides et côtières, qualifiées de plantes fixatrices de dunes. Leur nom dérive du nom biblique (ROTEM) qui fut changé par les arabes en (R'tem) ou (retam) **[85].** Rétama Raetam est fréquente dans le nord et l'est de la méditerranée et dans la péninsule du Sinaï **[86].** En Algérie, les Rétames occupent une surface considérable du nord vers le sud, généralement localisés dans le sud Oranais, le sud de Djelfa, Ain Safra, Touggourt, au centre de la Kabylie, à l'est de Biskra et à Ouargla. En Algérie, le genre Rétama compte trois espèces : Rétama monosperma, Rétama Sphaerocarpa et Rétama Raetam **[87,88].**

Tableau I.2 Répartition géographique du genre Rétama dans le monde **[89]**

	R. monosperma. Boiss	*R. raetam* (Forsskal) Webb	*R. sphaerocarpa*. Boiss
Afrique	Algérie (N) Maroc (N) Egypte (N)	Algérie (N) Maroc (N) Tunisie (N) Libye (N) Egypte (N) Saharaoccidentale (N)	Algérie (N) Maroc (N) Tunisie (N)
Europe	Italie (I) Portugal (N) Espagne (N)	Grande Bretagne (I) Sicile (N)	Bulgarie (I) Portugal (N) Espagne (N)
Australie	Australie (I) Tasmanie (I)		
Moyen orient		Les frontières Israélo-jordanienne (N) Les frontières Libano Syrienne (N) Arabie Saoudite (N) La péninsule du Sinaï (N)	Argentine (I)
Amérique du sud	Argentine (I)		

(N) : native. (I) : introduite

B/I.5.3 Description des espèces Rétama

B/I.5.3.1 Rétama Monosperma

C'est un arbuste dressé pouvant atteindre trois à quatre mètres de hauteur (**figure I.13),** à tiges ligneuses portant de longs rameaux verts, flexibles et soyeux, d'un vert argenté à un gris argenté, fortement sillonnés. Les feuilles minuscules sont alternées, caduques, de forme linéaire, lancéolée. Leur durée de vie est brève, de quelques jours à quelques semaines, ce qui constitue une bonne adaptation à la sécheresse estivale. La floraison est généreuse en fin d'hiver, début du printemps. Les petites fleurs papilionacées sont de couleur blanchâtre, très odorante et groupées en grappe **[89].**



Figure I.12 Photographie d'un arbuste de Rétama Monosperma **[89]**

B/I.5.3.2 Rétama Raetam

C'est un arbrisseau ou petit arbuste pouvant atteindre 3,5 mètres de hauteur (**figure I.14**). Ses rameaux sont dressés dès la base. Le tronc peut atteindre 20 cm de diamètre, couvert ainsi que les grosses branches d'une écorce brune noirâtre. Les rameaux sont verts, fortement sillonnés, effilés, souvent arqués et retombant aux extrémités, densément vêtus dans la jeunesse de poils simples et courts qui leur donne un aspect soyeux argenté, puis glabre sur les côtés, jaunes, lâchement feuillés puis aphylles en stade adulte. Les grappes sont latérales, solitaires ou géminées. Les fleurs de 8 à 10 mm, sont en grappe pauciflore portant 5 à 10 fleurs par grappe. La floraison se situe entre Février et Mars jusqu'en Juillet. Les gousses sont ovoïdes ou ovoïdes oblongues, aigues, terminées en bec, renfermant une à deux graines de couleur jaune ou vert olive **[90].**



Figure I.13 Photographie d'un arbuste de Rétama Raetam **[90]**

B/I.5.3.3 Rétama sphaerocarpa

C'est un petit arbuste ou arbrisseau, vert ou vert grisâtre, dressé, pouvant atteindre 1,5 à 2 mètres ((**figure I.15**). Ses rameaux sont flexibles, ordinairement arqués et plus ou moins pendants au sommet, grêles, sillonnés-côtelés, pubescents-soyeux et plus ou moins blanchâtre dans la jeunesse par des poils simples, d'environ 0,3 mm puis bientôt glabres et verts. Les grappes sont plus ou moins multiflores, courtes et denses ou allongées et plus ou moins lâches, étalées et dressées sur un axe pubescent et soyeux. Les fleurs sont jaunes, inodores, de 5-6 mm de longueur et plus ou moins étalées. La floraison de R. sphaerocarpa est tardive par rapport à celle de R. raetam et R.monosperma: elle se réalise entre Juin et Juillet **[91].**



Figure I.14 Photographie d'un arbuste de Rétama Sphaerocarpa **[91]**

B/I.5.4 Importances et applications de Rétama Raetam

En raison de sa distribution géographique très diversifiée de la côte méditerranéenne jusqu'aux régions semi-arides et arides, la Rétama Raetam posséde à la fois des intérêts pharmacologiques et écologiques intéressants.

B/I.5.4.1 Intérêt écologique

Les rétames jouent un rôle très important dans le maintien de l'équilibre des milieux naturels et des écosystèmes, reconnues comme étant des plantes des zones arides et semi arides. Les rétames s'adaptent aux conditions les plus extrêmes de sécheresse et de salinité grâce à leurs morphologie et leurs structure xéromorphique botanique **[84].** Selon **Mittler et al. [92]**, Rétama Raetam s'adapte bien aux conditions les plus extrêmes de changements climatiques (manque de nutriments et stress hydrique). D'après **Farchichi, [93]** et grâce à son potentiel germinatif élevé, sa tolérance au stress hydrique et son mode de ramification radicalaire, Rétama Raetam peut être considérée comme une espèce pionnière apte à coloniser les cordons dunaires. Son utilisation dans les opérations de végétation de ces milieux fragiles est recommandable.

B/I.5.4.2 Intérêt pharmacologique

La partie aérienne de la Rétama Raetam est utilisée, en infusion, en poudre ou en compresse pour le traitement du rhumatisme, les blessures et les piqûres de scorpion et de serpent. En outre, des études expérimentales ont révélé que la Rétama Raetam possède une activité antioxydante , antimicrobienne et cytotoxique **[94].** Elle possède aussi un effet diurétique, antihypertenseur, et une activité hypoglycémiante **[95].**

B/I.5.4.3 Intérêt économique

Cette espèce est largement utilisée par la population nord-Africaine à des fins de construction et d'ornement, et pour guérir ou améliorer plusieurs maladies. Les espèces végétales de Rétama sont également utilisé dans les pâturages pour fournir de l'ombre et un abri aux animaux, en particulier lors des journées chaudes et sèches **[96].**

B/I.5.4.4 Intérêt agro-climatique

La Rétama occupe un large éventail d'habitats. Ce sont des plantes qui résistent aux basses températures hivernales et un été extrêmement chaud **[97].**

Chapitre I : *Etude bibliographique*

C/ Les biocomposites

C/ I.1 Introduction

Les biocomposites ou composites biodégradables sont constitués de polymères biodégradables comme matrice et de biofibres comme éléments de renforcement. Récemment, l'intérêt pour les plastiques biodégradables a été ravivé en raison de nouvelles technologies. Les fabricants prévoient que les polymères qui sont biodégradables ou à base de matières premières renouvelables pourraient bientôt être en concurrence avec les plastiques de base en raison de la croissance des ventes de plus de 20 à 30 % par an et des améliorations économiques.

Comparativement, le coût élevé des bioplastiques reste toutefois préoccupant. Le mélange de différents bioplastiques ou d'un bioplastique avec un plastique traditionnel à faible coût peut maintenir un équilibre entre le coût et la biodégradabilité. Cependant, l'incorporation de biofibres dans des systèmes biopolymères devrait être l'objectif ultime. Le défi du remplacement des plastiques conventionnels par des matériaux biodégradables est de concevoir des matériaux qui présentent des propriétés structurelles et fonctionnelles stables pendant le stockage et l'utilisation, mais sensibles à la dégradation microbienne et environnementale lors de leur élimination et aussi sans aucun impact négatif sur l'environnement **[70]**.

C/ I.2 Définition

Généralement, le terme bio-composites recouvre les matériaux composites fabriqués à partir de la combinaison de :

1. Polymères dérivés du pétrole renforcés de fibres naturelles qui sont biodégradables, comme c'est le cas par exemple du travail de Bouhank et al. **[98]** qui ont étudié les caractéristiques d'absorption d'eau, la dégradation thermique et les propriétés morphologiques des biocomposites de poly (chlorure de vinyle) (PVC) renforcé par le Spartium Junceum (S*J*).

2. Biopolymères renforcés de fibres synthétiques (c'est-à-dire verre, carbone, etc.). Dans ce contexte, on peut citer l'étude de Lin et al. **[99]** qui ont évalué les propriétés Des composites PLA/ fibre de carbone et PLA/fibre du verre et aussi le travail réalisé par **Mayouf et al. [47]** sur les composites PLA/fibres de PET.

3. Biopolymères renforcés par des fibres naturelles, appelés aussi «biocomposites verts», plus respectueux de l'environnement **[100,101]**. Pour cette combinaison, on peut donner l'exemple des composites PLA/S*J* non traité et traité réalisés par **Bedreddine et al.**

[102]. Il en ressort que les biocomposites peuvent être définis comme des matériaux composites dont au moins un des constituants est issu de ressources naturelles. Le terme bio-composites biodégradables désigne ceux dans lesquels la matrice polymérique est biodégradable, il comprend deux familles différentes : biosourcé et pétrolier **[4].**

C/ I.3 Composition des biocomposites

C/ I.3.1 Matrice

Dans une terminologie plus large, les matrices polymères vertes, également appelées «bioplastiques», sont issues de matériaux 100 % renouvelables ou à base de combustibles fossiles, qui sont soit dégradables, soit compostables par les micro-organismes **[103]**. Les matrices vertes sont classées en trois catégories en fonction de leurs sources dérivées, à savoir (1) source renouvelable, (2) source mixte et (3) source à base de combustibles fossiles.

C/I.3.1.1 Sources renouvelables

Cette classe est entièrement générée avec des sources renouvelables comme les plantes ou les animaux. Elle comprend certains biopolymères d'origine végétale (cellulose, lignine et amidon), sources animales (chitine, protéines), PLA, hydroxyalcanoates (PHA), poly-3-hydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) et le polyhydroxyhexanoate (PHH). La technologie émergente dans ce segment est la synthèse de PE, PP et du nylon en utilisant les monomères biosourcés, bien que ces derniers ne soient pas biodégradables **[104]**.

C/I.3.1.2 Sources mixtes

Les biopolymères de sources mixtes sont générés à partir de monomères renouvelables et à base de combustibles fossiles. Ainsi, le poly tri(téréphtalate de méthylène) (PTT) est produit à partir d'acide téréphtalique et de 1,3-propanediol provenant respectivement de combustibles fossiles et de matériaux à base renouvelable. Certains thermodurcissables bio comme les résines bio-époxy entrent également dans cette catégorie **[103].**

C/I.3.1.3 Source à base de combustibles fossiles

Ces polymères verts sont entièrement générés à partir de sources fossiles, mais ils sont biodégradables. La nature des groupements fonctionnels présents sur les polymères leur permet de se dégrader par les bactéries dans certaines conditions. Les polymères partiellement bio-dérivés, par exemple le PP biosourcé et PTT ne sont pas biodégradables. Or, le PCL et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) entièrement dérivés de combustibles fossiles sont biodégradables **[104].**

C/I.3.2 Les renforts

Les renforts verts, également appelés biofibres ou fibres naturelles, sont principalement dérivés de biomasse végétale et animale, et sont classés en fonction de leur origine. Le principal objectif d'utiliser des fibres naturelles comme phase de renforcement est d'améliorer les propriétés mécaniques et produire des composites légers **[105].**

C/I.4 Facteurs influençant la performance des biocomposites

Les propriétés des biocomposites dépendent du type de bio-matrice, de la fibre/charge incorporée (type et rapport de forme), et de la technique de traitement pour la fabrication des composites **[106]**. Le choix des fibres est déterminé de manière critique par la résistance à la traction, la stabilité thermique et la rigidité requises des composites fabriqués. Outre ces facteurs, certains problèmes liés aux fibres naturelles, tels que l'alignement des fibres, l'allongement à la rupture, l'adhérence interfaciale fibre/matrice sont de première importance. Dans ce dernier contexte, de nombreuses approches ont été explorées et rapportées, y compris l'introduction d'agents de compatibilité et la modification des fibres avant la fabrication des composites (**figure I.16**) **[107].**

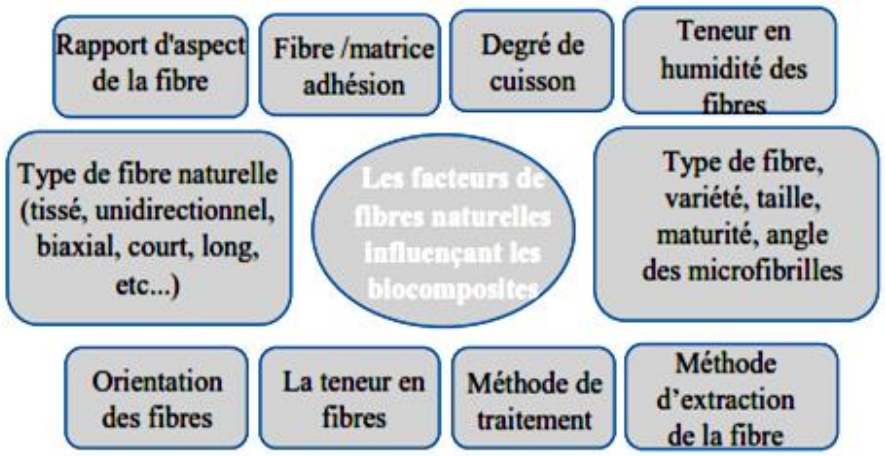


Figure I.15 Facteurs influençant les propriétés des biocomposites **[107]**

C/I.5 Performances des biocomposites

Il est important de connaître certaines propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles afin de pouvoir exploiter leur plus haut potentiel. Parmi ces propriétés figurent la traction, la flexion, le choc et les propriétés mécaniques dynamiques.

C/I.5.1 Propriétés à la traction

Les propriétés de traction sont parmi les propriétés les plus largement testées des composites renforcés par des fibres naturelles. La résistance de la fibre peut être un facteur

important concernant la sélection d'une fibre naturelle spécifique pour une application précise. Un essai de traction reflète la propriété moyenne à travers l'épaisseur, alors qu'un essai de flexion est fortement influencé par la propriété du spécimen la plus proche aux surfaces supérieure et inférieure. Les contraintes d'un essai de traction sont uniformes à la section transversale de l'éprouvette, alors que les contraintes dans la flexion varient de zéro au milieu au maximum dans les surfaces supérieure et inférieure **[108].**

Herrera-Franco et al. [109] ont étudié les propriétés en traction des composites poly(éthylène haute densité) (PEHD)/fibre de chanvre qui ont conclu que le traitement au silane et la pré-imprégnation de la fibre par la résine produisent une augmentation significative de la résistance à la traction, tandis que le module d'Young est reste relativement inchangé. La résistance à la traction longitudinale est passée de 71,8 MPa à 79,3 MPa pour les composites à fibres traitées au silane, ce qui équivaut à une augmentation d'environ 10 %. L'augmentation de la résistance à la traction transversale de 2,75 MPa pour les composites à fibres non traitées à 3,95 MPa pour ceux à fibres traitées est supérieure avec une amélioration de 43 %. Il est évident que le comportement est dominé par les fibres, comme la direction longitudinale des fibres est 1900% plus élevé par rapport à la direction transversale. Or, la modification de la surface des fibres a peu d'impact. Cependant, l'amélioration des interactions fibre-matrice joue un rôle plus important pour la matrice et le comportement reste dominé par l'interphase **(figure I.17)**.

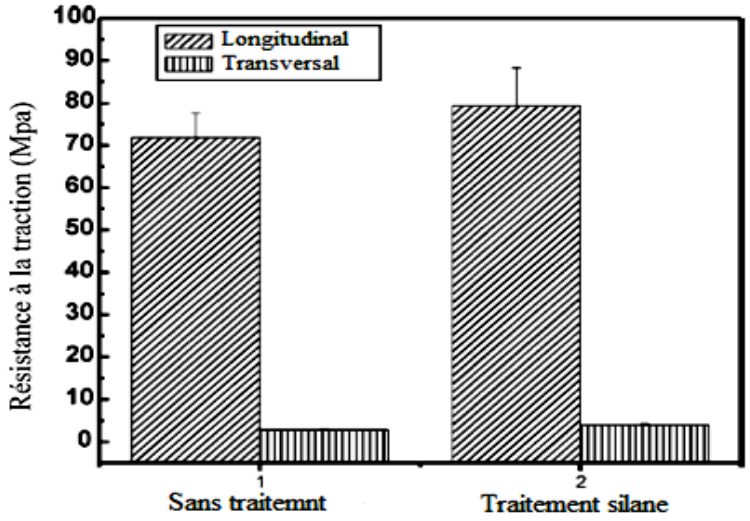


Figure I.16 Effet du traitement de surface des fibres sur la résistance à la traction des composites pour les orientations longitudinales et transversales des fibres **[109]**

Parmi les travaux réalisés dans ce sens, on peut également citer celui de **Yang et al. [110]** qui ont caractérisé les composites PP/paille de riz avec des taux de charges de 10, 20, 30

et 40% en poids. Les performances en traction des matériaux ont été examinées sous six températures (-30, 0, 20, 50, 80 et 110°C) et cinq vitesses de traverse (2, 10, 100, 500 et1500 mm/min). La résistance à la traction des composites légèrement diminué à mesure que le taux de charge a augmenté. Le module de traction a été amélioré en augmentant la teneur en fibes. Le composite est d'autant plus cassant que la vitesse d'étirage augmente. Aux plus basses températures d'essai (-30 et 0°C), les composites ont présenté une augmentation de la rigidité mais des propriétés très faibles, notamment la résistance à la traction et le module d'élasticité qui ont diminué en raison de la transition vitreuse du PP proche de la température d'essai.

C/I.5.2 Propriétés à la flexion

La rigidité en flexion est un critère de mesure de la déformabilité. La rigidité en flexion d'une structure est une fonction qui repose sur deux propriétés essentielles : le module d'élasticité (contrainte par unité de déformation) du matériau qui le compose, et le moment d'inertie, en fonction de la géométrie de la section **[108].**

Zampaloni et al. [111] se sont concentrés sur la fabrication de feuilles de PP renforcées par des fibres de kénaf qui pourraient être thermoformées pour une grande variété d'applications avec des propriétés comparables aux composites synthétiques existants. La méthode de fabrication optimale déterminée pour ces matériaux a été déterminée comme étant un processus de moulage par compression qui utilise un tamisage en couches d'une poudre microfine de PP et de fibres de kénaf finement broyées. Lorsque l'on compare les résistances à la flexion des matériaux composites PP/ fibre de kénaf, les formulations à 40 % de kénaf ont exhibé des résultats nettement meilleurs que ceux à seulement 30 % de charge. La résistance à la flexion du premier matériau est équivalente à celle des composites PP/lin, supérieure à celle des composites PP/chanvre et presque le double de celle des composites PP/fibre de coco et PP/sisal. La résistance à la flexion de la formulation à 30% de fibres de kénaf a été équivalente à celle du composite à 40% de chanvre et surpasse celle des composites PP/fibres de coco et PP/fibres de sisal (**figure I.18)**.

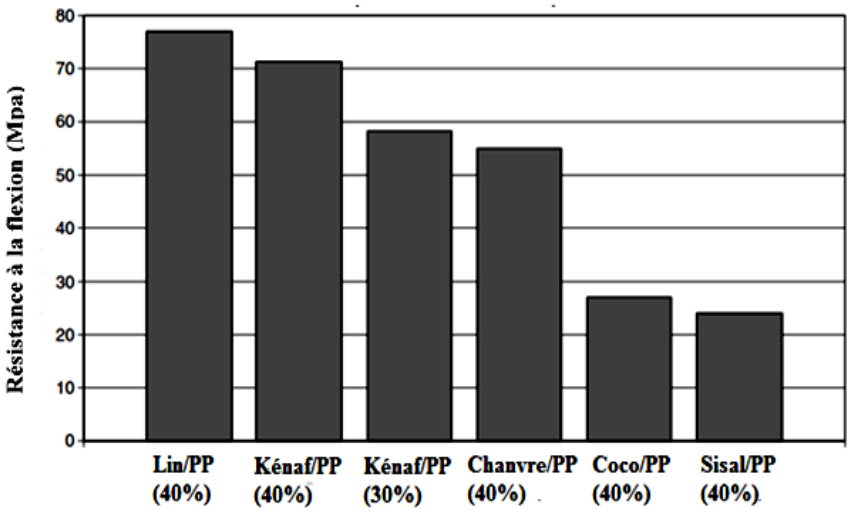


Figure I.17 Comparaison de la résistance à la flexion des composites PP/kénaf à celle d'autres composites à fibres naturelles **[111]**

Dans le même contexte et dans le but d'évaluer l'effet de la vitesse de malaxage**, Mano et al. [112]** ont mesuré les propriétés en flexion des composites PP et PEHD renforcés par 20% en poids des fibres de curaua. La limite d'élasticité pour les deux composites à matrices PP et PEHD a diminué avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, avec un taux de diminution plus importante pour le composite PEHD/fibre curaua, contrairement au module de flexion qui n'a pas été du tout affecté par la vitesse du mélange. L'allongement à la rupture a présenté un comportement différent ; ce dernier été amélioré pour des vitesses de rotation de vis supérieures à 300 tr/min pour le composite à matrice PEHD et au-delà de 350 tr/min pour celui à matrice PP.

C/I.5.3 Résistance au choc

La résistance au choc est la capacité d'un matériau à résister à la rupture sous une contrainte appliquée à une grande vitesse. Les composites plastiques renforcés de biofibres ont des propriétés qui peuvent rivaliser avec les propriétés des composites thermoplastiques en fibre de verre, notamment en ce qui concerne des propriétés spécifiques. Cependant, une propriété, à savoir la résistance au choc, est souvent répertoriée parmi les inconvénients majeurs des composites renforcés par des biofibres. Ces dernières années, le développement de nouvelles techniques de fabrication de fibres et l'amélioration des méthodes de traitement des composites ainsi que l'amélioration de l'adhérence fibre/matrice ont quelque peu amélioré la situation actuelle **[108].**

Le PEHD recyclé a été renforcé avec les fibres de bagasse et l'influence de la structure et de la concentration d'agents de couplage sur les propriétés à l'impact a été testée **[113].**

Ainsi, il a été constaté que l'ajout du PE greffé par l'anhydride maléique (PE-g-AM), et de groupements carboxyles (CAPE), et le mélange dérivé du titane (TDM) ont amélioré la compatibilité entre la fibre de bagasse et le PEHD recyclé. Les propriétés à l'impact des composites résultants ont été comparables à celles des composites PEHD vierge. La meilleure résistance au choc des composites a été obtenue lorsque l'agent de couplage PE-g-AM a été utilisé et elle a augmenté avec la teneur en PE-g-AM.

Dans l'étude menée par **Messaoudi et al. [114]**, des farines issues de pomme de pin (PCF) et de S*J* ont d'abord été modifiées chimiquement avec l'anhydride maléique et le silane. Ensuite, des farines pures et traitées ont été incorporées dans le, en présence et sans PP-g-AM. L'observation des composites par microscopie électronique a révélé un contact plus intime entre les farines et la matrice PP après la modification de surface qui a permis la dissolution des impuretés. En conséquence, le PCF et le S*J* traités ont induit une augmentation significative de la résilience des composites et diminué notablement leur aptitude à la reprise d'eau par rapport aux composites à base de farines non traitées.

C/I.5.4 Propriétés thermiques

Arrakhiz et al. [115] ont évalué les propriétés thermiques et mécaniques des fibres de Doum renforçant le polyéthylène basse densité (PEBD). Les fibres de Doum ont été traitées par le NaOH pour nettoyer la surface des fibres et améliorer l'adhérence polymère/fibre. Les résultats de DSC ont mis en évidence l'élargissement du pic de fusion et la diminution de sa surface, rendant compte de la diminution de la cristallinité.

C/I.5.5 Propriétés morphologiques

Sanjay et al. [116] ont préparé des composites de PP renforcés par des fibres de bambou courtes en incorporant différents taux de charge modifiée chimiquement et le PP-g -AM. L'analyse morphologique des surfaces fracturées de l'essai de choc a montré une mauvaise adhérence fibre/matrice, en absence de compatibilisant et une meilleure adhésion en présence de PP-g-AM. Dans ce dernier cas, les fibres de bambou sont bien incrustées dans la matrice alors qu'elles sont facilement arrachées, laissant des empreintes et des trous quand le PP-g-AM n'est pas incorporé.

C/I.5.6 Propriétés environnementales

Sahari et al. [117] ont démontré l'effet de la teneur en fibres sur l'absorption d'eau des biocomposites à matrice amidon thermoplastique (TPS) plastifié par le glycérol et renforcé par 10, 20 et 30 % en poids de fibres de palmier dattier (TPS/SPF). L'absorption d'eau et la teneur en humidité des composites TPS/SPF ont nettement diminué suite au traitement des

fibres qui a amélioré l'adhésion interfaciale rendant difficile la diffusion de l'eau vers l'intérieur du matériau (**figure I.19).**

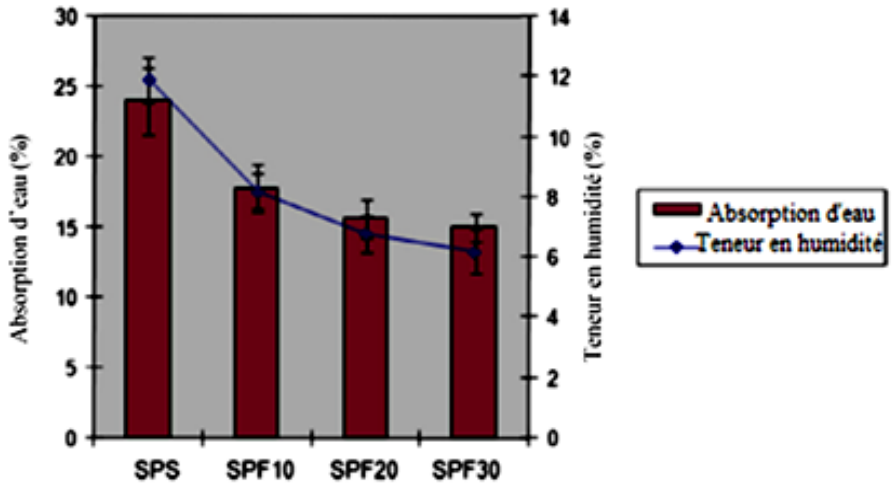


Figure I.18 Effet du taux de charge sur la teneur en eau des biocomposites TPS/FPD **[117]**

C/I.6 Biocomposites PLA/fibres végétales

Selon l'étude menée par **Ping et al. [118]** l'incorporation de micro- ou nano- biofibres au PLA affecte intensément sa morphologie de sa surface. Cela apparait à partir de la **figure I.20** qui montre les surfaces de fracture des biocomposites PLA/nanofibrilles de cellulose et PLA/polyéthylène glycol (PEG)/ nanofibrilles de cellulose comme observées par MEB. Alors que la surface de fracture du PLA es lisse synonyme d'un matériau fragile (**figure I.20 (a)**), la surface du nanocomposite sans agent de compatibilité présente une surface de fracture inégale présentant des saillies et des trous irrégu plus inégales avec plus de trous (**figure I.20 (c)).** Le PEG couvre la surface des nanofibrilles liers (**figure I.20 (b)**). Enfin, la morphologie du matériau compatibilisé montre des structures et, une surface plus inégale causée par la force adhésive à l'interface et est attribuée aux propriétés de résistance les plus élevées observées de ce composite.

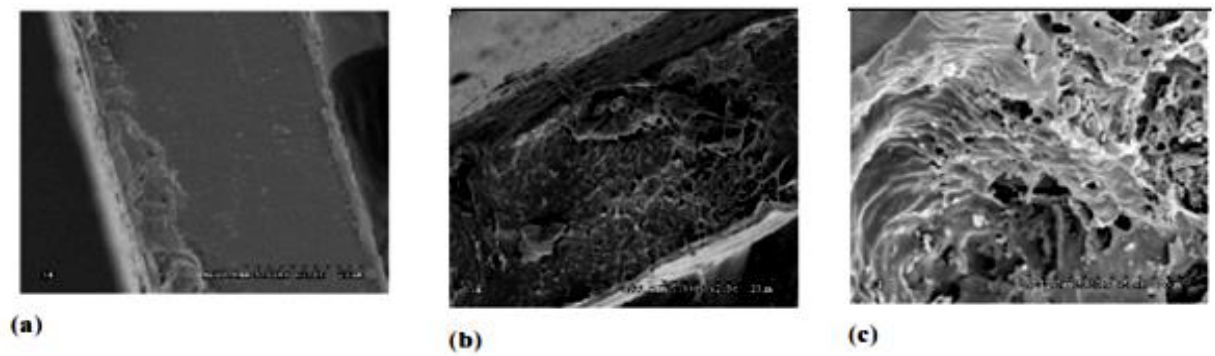


Figure I.19 Photographies MEB des surfaces de fracture du PLA, des composites PLA/Nanofibrilles de cellulose et PLA/PEG/ Nanofibrilles de cellulose **[118]**

Dans une étude similaire, **Bedreddine et al. [102]** ont étudié les variations de la résistance au choc de biocomposites PLA/S*J* non traitées en fonction de taux de charge. Initialement, le PLA présente une résilience d'environ 15,6 KJ/m^2 qui diminue brutalement du fait de l'incorporation des fibres S*J* non traitées ; plus la teneur en fibre est élevée et plus la résistance au choc du composite est faible (**figure I.21)**. En effet, la résistance au choc atteint 8,2, 6,2 et 5,4 KJ/m^2 impliquant une diminution de 47%, 60% et 65% après ajout de 10, 20 et 30% de fibres S*J*, respectivement. Ces résultats indiquent que la région interfaciale est faible en raison de la mauvaise adhérence entre la matrice PLA et les fibres S*J* non traitées. Le manque d'adhérence ajouté à la rigidité élevée des fibres S*J* qui les empêche de se plier pour absorber l'énergie d'impact lors de la sollicitation, crée des zones de forte concentration de contraintes à l'interface.

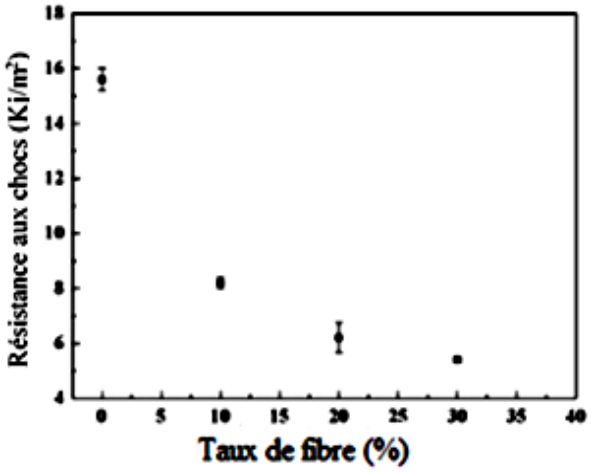


Figure I.20 Variations de la résistance au choc des composites PLA/S*J* en fonction de la teneur en fibres **[102]**

Pramendra et al. [119] ont exploré la possibilité de renforcer le PLA par trois différents types de mats de fibres naturelles (l'ortie, la growiaoptiva et le sisal). Les résultats expérimentaux indiquent que l'incorporation de tapis de fibres naturelles dans la matrice de PLA améliore considérablement le comportement à l'usure du polymère pur. Il y avait une réduction de 10 à 44 % du coefficient de frottement et une réduction de plus de 70 % du taux d'usure spécifique des composites développés par rapport au PLA pur. La morphologie de la surface usée a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) pour analyser le mécanisme d'usure dans différents types de composites développés.

Sujaritjunse et al. [120] ont focalisé leur étude sur les propriétés en traction de biocomposites à matrice PLA renforcés par les fibres de bambou, de vétiver et de coco traitée à l'époxy. La rigidité des biocomposites à fibres non traitées a augmenté de manière

significative avec l'augmentation de la teneur en fibres. Cependant, la résistance à la traction diminue avec l'augmentation de la teneur en fibres. Le traitement de surface par les groupes époxy réduit la rigidité, mais augmente considérablement la résistance à la traction par rapport aux composites non traités. De plus, il a été constaté que les performances des composites dépend du type de fibre. Ainsi, les valeurs de la résistance à la traction des biocomposites renforcés de fibres de bambou et de coco sont nettement meilleures que celles des composites renforcés de fibres de vétiver (**figure I.22).**

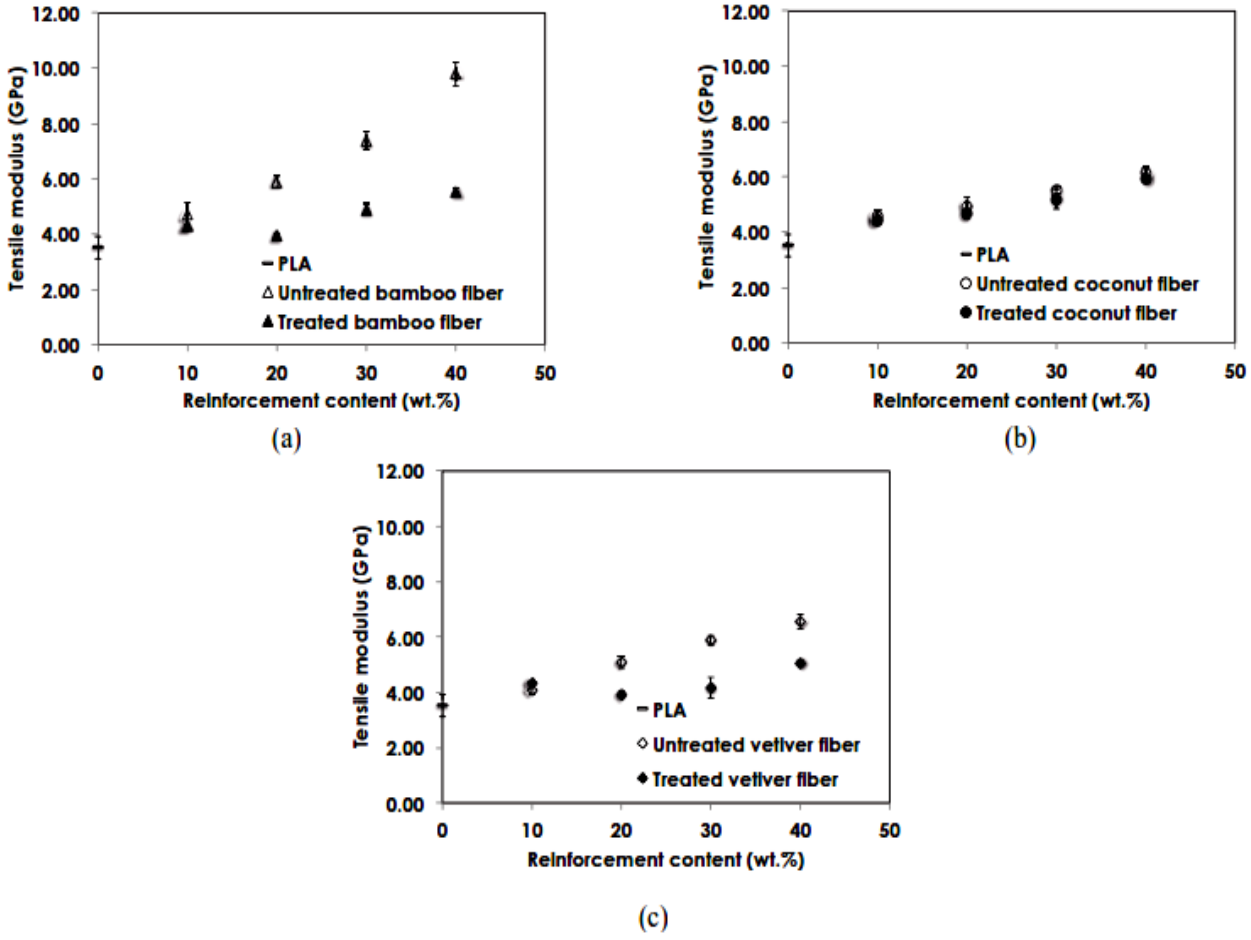


Figure I.21 Modules de traction des biocomposites : (a) PLA/fibre de bambou ; (b) PLA/fibre de coco et (c) PLA/fibre de vétiver **[120]**

C/I.7 Compatibilisation des biocomposites à matrice mélanges de polymères

Selon **Lipatov [121]**, l'incorporation de particules inorganiques dans les mélanges de polymères, constitue une méthode efficace pour stabiliser la morphologie en raison de l'effet de compatibilité produit par l'adsorption des deux polymères à la surface des charges. Ils ont proposé que l'introduction d'une charge minérale dans un mélange binaire de polymères,

puisse entraîner soit une augmentation ou une diminution de la compatibilité entre les deux polymères. Deux cas de compatibilité ont été considérés :

i) une compatibilisation équilibrée due au fait qu'après l'introduction de la charge, la stabilité thermodynamique du système augmente,
ii) une compatibilisation non équilibrée en raison de l'interaction des deux composants avec la surface de la charge, ce qui diminue la mobilité moléculaire des macromolécules empêchant ainsi la séparation des phases dans le système.

Huang et al. [122] ont constaté que, par rapport aux mélanges poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)/copolymère styrène/acrylonitrile (SAN) non chargés, la température de séparation de phase du mélange polymère chargé de silice a été augmentée et que le paramètre d'interaction thermodynamique a diminué en conséquence. Ceci suggère que la stabilité de phase des mélanges PMMA/SAN est améliorée par l'incorporation de la silice. Les auteurs ont proposé que l'adsorption de la fraction des chaînes de PMMA de poids moléculaire élevé sur la surface des particules de silice diminuait le poids moléculaire moyen du PMMA dans la matrice en vrac, ce qui favorise la miscibilité du mélange matrice PMMA/SAN, entraînant ainsi l'augmentation de la température de séparation phase des mélanges dans la masse. De plus, l'adsorption du PMMA a également modifié le rapport de composition du mélange dans la matrice en vrac, ce qui influe également sur la température de séparation de phase du système.

Dans l'étude réalisée par **Wang et al. [123]**, une argile organomodifiée (OMMT) a été ajoutée comme compatibilisant pour le mélange non miscible PP/PS. Une diminution notable de la taille des particules de polystyrène a été observée après l'ajout de 2 à 5 % en poids d'argile organophile au mélange. L'affinement de la morphologie mise en évidence par la diminution de la taille des particules de PS dans les mélanges PP/PS contenant l'OMMT a été interprété par : (i) l'augmentation du rapport de viscosité causée par l'intercalation des chaînes de PS dans l'OMMT, entraînant un retard de la coalescence des nodules dispersées de PS, et (ii) la compatibilité accrue causée par l'intercalation des chaînes de PP et de PS dans la même galerie de l'OMMT. Il semble donc raisonnable que l'intercalation des chaînes de PP et du PS dans la structure en couches de MMT soit responsable de la réduction de la taille des particules de PS dans les mélanges PP/PS/OMMT. Une représentation schématique de la structure intercalée PP/PS/MMT est illustrée dans la (**figure I.23)**

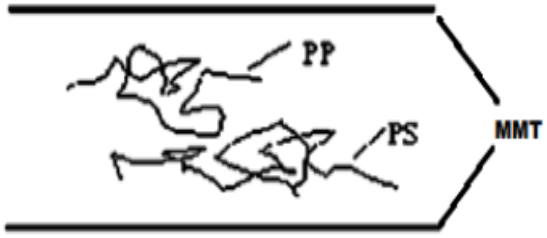


Figure I.22 Représentation des chaînes de PP et PS confinées entre les feuillets de MMT **[123]**

Dans un autre contexte, **phuyong et al [124]** ont mené une étude sur les composites à matrice PLA/PC mélangés en présence de triacetine et de tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) et renforcés par la micro-cellulose. L'observation des composites au MEB a révélé une bonne adhérence à la fois entre les fibres et la matrice et entre les deux phases polymères. La plupart des fibres ont été sollicitées jusqu'à la rupture, malgré le fait qu'elles aient exhibé une extension très limitée avant l'arrachement. La mise en œuvre des composites en présence d'un système catalytique a produit une réaction à la fois entre les phases PLA et le PC et entre les microfibres de cellulose et les deux polymères dans le mélange matrice. La taille et la distribution de tailles des microparticules dans les composites ont fait l'objet d'une détermination statistique, mettant l'accent sur le rôle des microfibres dans l'amélioration de la dispersion et l'affinement de la morphologie au sein de la matrice.

Lee. et al. [125] ont étudié les effets de cellulose microcristalline non traitée et modifiée par le silane sur les propriétés mécaniques et la morphologie du mélange PP/PLA. Ils ont déduit qu'à mesure que la compatibilité s'améliore, la taille des gouttelettes de la phase dispersée diminue. La taille des gouttelettes diminue lorsque la charge est ajoutée en raison de deux paramètres. Le premier facteur, qui est un élément purement cinétique, est dû à la viscosité de la matrice et l'affinité charge/polymère et au fait que la charge est principalement située dans la phase continue plutôt que dans la phase dispersée. Ceci entend que la taille des nodules de la phase dispersée est réduite en raison de l'emplacement de ces charges à l'interface et de la viscosité accrue aux contraintes élevées. L'autre effet qui est le facteur thermodynamique provoque la compatibilité. Lorsque la charge est ajoutée au mélange et dispersée à l'interface des deux polymères, elle agit comme compatibilisant et la taille des nodules diminue.

Enfin, **Kabache et al. [126]** ont étudié l'effet de la modification de surface sur les caractéristiques de la farine locale de pomme de pin (PCF) et sur l'adhérence interfaciale dans

les mélanges composites PP/PLA/pomme de pin (PP/PLA/PCF). Ils ont mentionné que les interactions qui sont impliquées entre les farines traitées au silane et les polymères de la matrice ont contribué à un affinement notable de la morphologie et ont induit une certaine compatibilité entre le PLA et le PP.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : Paul, D. R., & Barlow, J. W. Polymer blends. Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry. (1980). 18(1), 109-168.

[2] : Mishra, J., Tiwari, S. K., Abolhasani, M. M., Azimi, S., & Nayak, G. C. Fundamental of polymer blends and its thermodynamics. In Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends Woodhead Publishing. (2017). 27-55.

[3] : Paul, D. R. Control of phase structure in polymer blends. In Functional polymers. Springer, Boston, MA. (1989). 1-18

[4] : White, J. L., & Bumm, S. H. Polymer blend compounding and processing. Encyclopedia of Polymer Blends. (2011).2, 1-26.

[5] : Jyotishkumar, P., Ozdilek, C., Moldenaers, P., Sinturel, C., Janke, A., Pionteck, J., & Thomas, S. Dynamics of phase separation in poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)-modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects. The Journal of Physical Chemistry B. (2010). 114(42), 13271-13281.

[6]: Koningsveld, R., Koningsveld, R., Stockmayer, W. H., & Nies, E. Polymer phase diagrams: a textbook. Oxford University Press on Demand. (2001).

[7] : Folkes, M. J., & Hope, P. S. (Eds.). Polymer blends and alloys. London: Blackie Academic & Professional. (1993), 49-52.

[8] : Liu, N. C., & Baker, W. E. Reactive polymers for blend compatibilization. Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute. (1992). 11(4), 249-262.

[9] : Tan, N. C. Reactive Compatibilization in Immiscible Polymer Blends. air force research lab bolling afb dc. (1994).

[10] : Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C., & Jerome, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. Progress in polymer science. (1998). 23(4), 707-757.

[11] : Siparsky, G. L., Voorhees, K. J., Dorgan, J. R., & Schilling, K. Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends. Journal of environmental polymer degradation, (1997). 5(3), 125-136.

[12] :. Avinc, O., & Khoddami, A. Overview of poly (lactic acid) (PLA) fibre. Fibre chemistry, (2010). 42(1), 68-78.

[13] : Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. Advanced drug delivery reviews, (2016). 107, 367-392.

[14] :. Kodal, M., Wis, A. A., & Ozkoc, G. The mechanical, thermal and morphological properties of γ-irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS. Radiation Physics and Chemistry, (2018). 153, 214-225.

[15] : DeStefano, V., Khan, S., & Tabada, A. Applications of PLA in modern medicine. Engineered Regeneration, (2020). 1, 76-87.

[16] : Vaňková, E., Kašparová, P., Khun, J., Machková, A., Julák, J., Sláma, M., ... & Scholtz, V. Polylactic acid as a suitable material for 3D printing of protective masks in times of COVID-19 pandemic. PeerJ. (2020). 8, 10259.

[17] : Djukić-Vuković, A., Mladenović, D., Ivanović, J., Pejin, J., & Mojović, L. Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2019). 108, 238-252.

[18] : Qi, X., Ren, Y., & Wang, X. New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid. International Biodeterioration & Biodegradation. (2017). 117, 215-223.

[19] : Jem, K. J., & Tan, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. (2020). 3(2), 60-70.

[20] : Di Lorenzo, M. L., & Androsch, R. (Eds.). Industrial Applications of Poly (lactic acid). Cham: Springer. (2018). 282.

[21] : Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. Poly (lactic acid) fiber: An overview. Progress in polymer science, (2007). 32(4), 455-482.

[22] : Zeng, J. B., Li, K. A., & Du, A. K. Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends. Rsc Advances. (2015). 5(41), 32546-32565.

[23] : Lasprilla, A. J., Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jardini, A. L., & Maciel Filho, R. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. Biotechnology advances. (2012). 30(1), 321-328.

[24] : Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., & Upadhyay, S. N. Synthesis of poly (lactic acid): a review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. (2005). 45(4), 325-349.

[25] : Shetty, S. D., & Shetty, N. Investigation of mechanical properties and applications of polylactic acids—a review. Materials Research Express. (2019). 6(11), 112002.

[26] : Ahmed, J., & Varshney, S. K. Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: a review. International journal of food properties. (2011). 14(1), 37-58.

[27] : Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. Advanced drug delivery reviews. (2016). 107, 367-392.

[28] : Fang, Q., & Hanna, M. A. Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. Industrial Crops and Products. (1999). 10(1), 47-53.

[29] : Kale, G., Auras, R., Singh, S. P., & Narayan, R. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. Polymer testing. (2007). 26(8), 1049-1061.

[30] : Lunt, J., & Shafer, A. L. Polylactic acid polymers from com. Applications in the textiles industry. Journal of Industrial textiles. (2000). 29(3), 191-205.

[31] : Serra, T., Mateos-Timoneda, M. A., Planell, J. A., & Navarro, M. 3D printed PLA-based scaffolds: a versatile tool in regenerative medicine. Organogenesis. (2013). 9(4), 239-244.

[32] : Liu, A., Xue, G. H., Sun, M., Shao, H. F., Ma, C. Y., Gao, Q., ... & He, Y. 3D printing surgical implants at the clinic: a experimental study on anterior cruciate ligament reconstruction. Scientific reports. (2016). 6(1), 1-13.

[33] : Marler, J. J., Upton, J., Langer, R., & Vacanti, J. P. Transplantation of cells in matrices for tissue regeneration. Advanced drug delivery reviews. (1998). 33(1-2), 165-182.

[34] : Hyon, S. H. Biodegradable poly (lactic acid) microspheres for drug delivery systems. Yonsei medical journal. (2000). 41(6), 720-734.

[35] : Pavot, V., Berthet, M., Resseguier, J., Legaz, S., Handké, N., Gilbert, S. C., ... & Verrier, B. Poly (lactic acid) and poly (lactic-co-glycolic acid) particles as versatile carrier platforms for vaccine delivery. Nanomedicine. (2014). 9(17), 2703-2718.

[36] : Dharmalingam, S., Hayes, D. G., Wadsworth, L. C., & Dunlap, R. N. Analysis of the time course of degradation for fully biobased nonwoven agricultural mulches in compost-enriched soil. Textile Research Journal. (2016). 86(13), 1343-1355.

[37] : Guerrini, S., Borreani, G., & Voojis, H. Biodegradable materials in agriculture: case histories and perspectives. In Soil degradable bioplastics for a sustainable modern agriculture Springer, Berlin, Heidelberg. (2017). 35-65.

[38] : Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology. (2008). 19(12), 634-643.

[39] : Li, G., Zhao, M., Xu, F., Yang, B., Li, X., Meng, X., ... & Li, Y. Synthesis and biological application of polylactic acid. Molecules. (2020). 25(21), 5023.

[40] : Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., & Dufresne, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules. (2005). 6(2), 612-626.

[41]: Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., & Yano, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. Composites Science and Technology. (2009). 69(7-8), 1187-1192.

[42]: Sun, Q., Mekonnen, T., Misra, M., & Mohanty, A. K. Novel biodegradable cast film from carbon dioxide based copolymer and poly (lactic acid). Journal of Polymers and the Environment. (2016). 24(1), 23-36.

[43]: Mayouf, I., Guessoum, M., Fuensanta, M., & Martín Martìnez, J. M. Appraisal of ε-caprolactam and trimellitic anhydride potential as novel chain extenders for poly (lactic acid). Polymer Engineering & Science. (2020). 60(5), 944-955.

[44]: Kim, S. K., Heo, S. J., Koak, J. Y., Lee, J. H., Lee, Y. M., Chung, D. J., ... & Hong, S. D. A biocompatibility study of a reinforced acrylic-based hybrid denture composite resin with polyhedraloligosilsesquioxane. Journal of oral rehabilitation. (2007). 34(5), 389-395.

[45]: Tian, H., & Tagaya, H. Preparation, characterization and mechanical properties of the polylactide/perlite and the polylactide/montmorillonite composites. Journal of materials science. (2007). 42(9), 3244-3250.

[46]: Xu, P., Luo, X., Zhou, Y., Yang, Y., & Ding, Y. Enhanced cold crystallization and dielectric polarization of PLA composites induced by P [MPEGMA-IL] and graphene. Thermochimica Acta. (2017). 657, 156-162.

[47]: Mayouf, I., Guessoum, M., Rahem, Z., Fuensanta, M., & Martin-Martinez, J. M. Structural, thermo-mechanical and morphological properties of composites made with poly (lactic acid) and poly (ethylene terephthalate) fibers without compatibilizer. Journal of Adhesion Science and Technology. (2022). 1-23.

[48]: Phuong, V. T., Coltelli, M. B., Cinelli, P., Cifelli, M., Verstichel, S., & Lazzeri, A. Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt. Polymer. (2014). 55(17), 4498-4513.

[49]: Zhou, L., Zhao, G., & Jiang, W. Effects of catalytic transesterification and composition on the toughness of poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends. Industrial & Engineering Chemistry Research. (2016). 55(19), 5565-5573.

[50]: Bouzidi, F., Guessoum, M., Fois, M., & Haddaoui, N. Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly (lactic acid) blend and copper modified nanoclay. Journal of adhesion science and Technology. (2018). 32(5), 496-515.

[51]: Medjdoub, N., Guessoum, M., & Fois, M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly (lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. Journal of adhesion science and Technology. (2017). 31(7), 787-805.

[52]: Haba, O., Itakura, I., Ueda, M., & Kuze, S. Synthesis of polycarbonate from dimethyl carbonate and bisphenol-a through a non-phosgene process. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. (1999). 37(13), 2087-2093.

[53]: Rokicki, G., & Parzuchowski, P. G. ROP of Cyclic Carbonates and ROP of Macrocycles. Polymer science: a comprehensive reference. (2012). 4, 247-303.

[54]: Fukuoka, S., Tojo, M., Hachiya, H., Aminaka, M., & Hasegawa, K. Green and sustainable chemistry in practice: development and industrialization of a novel process for polycarbonate production from CO2 without using phosgene. Polymer journal. (2007). 39(2), 91-114.

[55]: Brunelle, D. J., Smigelski Jr, P. M., & Boden, E. P. Evolution of polycarbonate process technologies. (2005).

[56]: Pressman, E. J., Johnson, B. F., & Shafer, S. J. Monomers for polycarbonate manufacture: synthesis of BPA and DPC. (2005).

[57]: Moustaghfir, A. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II). (2004).

[58]: Pionnier, N. Amélioration des propriétés antibuée du polycarbonate transparent par traitement topographique (Doctoral dissertation, Université de Lyon). (2017).

[59]: Buitrago, C. Polycarbonate (PC). Introduction to Polymers. Overview.

[60]: Hu, L., & Vuillaume, P. Y. Reactive compatibilization of polymer blends by coupling agents and interchange catalysts. In Compatibilization of Polymer Blends Elsevier. (2020). 205-248.

[61]: Ganguly, A., Channe, P., Jha, R., Mitra, S., & Saha, S. Review on transesterification in polycarbonate–poly (butylene terephthalate) blend. Polymer Engineering & Science. (2021). 61(3), 650-661.

[62]: Yavari, A., Asadinezhad, A., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Böhme, F., & Hässler, R. Effect of transesterification products on the miscibility and phase behavior of poly (trimethylene terephthalate)/bisphenol A polycarbonate blends. European polymer journal. (2005). 41(12), 2880-2886.

[63]: Chelghoum, N., Guessoum, M., Fois, M., & Haddaoui, N. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. Journal of Polymers and the Environment. (2018). 26(1), 342-354.

[64]: Hedayati, F., Moshiri-Gomchi, N., Assaran-Ghomi, M., Sabahi, S., Bahri-Laleh, N., Mehdipour-Ataei, S. & Mirmohammadi, S. A. Preparation and properties of enhanced nanocomposites based on PLA/PC blends reinforced with silica nanoparticles. Polymers for Advanced Technologies. (2020). 31(3), 566-573.

[65]: Wang, Y., Chiao, S. M., Hung, T. F., & Yang, S. Y. Improvement in toughness and heat resistance of poly (lactic acid)/polycarbonate blend through twin-screw blending: influence of compatibilizer type. Journal of Applied Polymer Science. (2012). 125(2), 402-412.

[66]: Liu, C., Lin, S., Zhou, C., & Yu, W. Influence of catalyst on transesterification between poly (lactic acid) and polycarbonate under flow field. Polymer. (2013). 54(1), 310-319.

[67]: Cruz, J., & Fangueiro, R. Surface modification of natural fibers: a review. Procedia Engineering. (2016). 155, 285-288.

[68]: Chandramohan, D., & Marimuthu, K. A review on natural fibers. International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences. (2011). 8(2), 194-206.

[69]: Sanjay, M. R., Siengchin, S., Parameswaranpillai, J., Jawaid, M., Pruncu, C. I., & Khan, A. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization. Carbohydrate polymers. (2019). 207, 108-121.

[70]: Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. Composite interfaces. (2001). 8(5), 313-343.

[71]: Komuraiah, A., Kumar, N. S., & Prasad, B. D. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties. Mechanics of composite materials. (2014). 50(3), 359-376.

[72]: Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in polymer science. (2012). 37(11), 1552-1596.

[73]: Senthamaraikannan, P., & Kathiresan, M. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from Coccinia grandis. L. Carbohydrate Polymers. (2018). 186, 332-343.

[74]: Reddy, K. O., Maheswari, C. U., Reddy, D. J. P., & Rajulu, A. V. Thermal properties of Napier grass fibers. Materials letters. (2009). 63(27), 2390-2392.

[75]: Arthanarieswaran, V. P., Kumaravel, A., & Saravanakumar, S. S. Physico-chemical properties of alkali-treated Acacia leucophloea fibers. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. (2015). 20(8), 704-713.

[76]: Saravanakumar, S. S., Kumaravel, A., Nagarajan, T., & Moorthy, I. G. Investigation of physico-chemical properties of alkali-treated Prosopis juliflora fibers. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. (2014). 19(4), 309-317.

[77]: Kommula, V. P., Reddy, K. O., Shukla, M., Marwala, T., Reddy, E. S., & Rajulu, A. V. Extraction, modification, and characterization of natural ligno-cellulosic fiber strands from napier grass. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. (2016). 21(1), 18-28.

[78]: Asim, M., Jawaid, M., Abdan, K., Ishak, M. R., & Alothman, O. Y. Effect of hybridization on the mechanical properties of pineapple leaf fiber/kenaf phenolic hybrid composites. Journal of Renewable Materials. (2018). 6(1), 38-46.

[79]: Indira, K. N., Jyotishkumar, P., & Thomas, S. Thermal stability and degradation of banana fibre/PF composites fabricated by RTM. Fibers and Polymers. (2012). 13(10), 1319-1325.

[80]: Dayo, A. Q., Zegaoui, A., Nizamani, A. A., Kiran, S., Wang, J., Derradji, M., & Liu, W. B. The influence of different chemical treatments on the hemp fiber/polybenzoxazine based green composites: Mechanical, thermal and water absorption properties. Materials Chemistry and Physics. (2018). 217, 270-277.

[81]: Mohanty, S., Nayak, S. K., Verma, S. K., & Tripathy, S. S. Effect of MAPP as a coupling agent on the performance of jute–PP composites. Journal of reinforced plastics and composites. (2004). 23(6), 625-637.

[82]: Mishra, S., Naik, J. B., & Patil, Y. P. The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reinforced novolac composites. Composites Science and Technology. (2000). 60(9), 1729-1735.

[83]: Khenblouche, A., Bechki, D., Gouamid, M., Charradi, K., Segni, L., Hadjadj, M., & Boughali, S. Extraction and characterization of cellulose microfibers from Retama raetam stems. Polímeros. (2019). 29.

[84]: Mostefai, C., Mansouri, F. Z. Optimisation de l'extraction de biomolecules a partir de plantes : analyse et applications. Thése Magister. Universite de Saïda - dr Moulay Tahar, Algérie. (2020). p79.

[85]: Gentry, H. S. Deserts and Near Deserts: Plant Life of Palestine, Israel, and Jordan. Michael Zohary. Ronald, New York. Science. (1962). 136(3515), 523-523.

[86]: Mittler, R., Merquiol, E., Hallak-Herr, E., Rachmilevitch, S., Kaplan, A., & Cohen, M. Living under a 'dormant'canopy: a molecular acclimation mechanism of the desert plant Retama raetam. The Plant Journal. (2001). 25(4), 407-416.

[87]: Hammouche-Mokrane, N., León-González, A. J., Navarro, I., Boulila, F., Benallaoua, S., & Martín-Cordero, C. Phytochemical Profile and Antibacterial Activity of Retama raetam and R. sphaerocarpa cladodes from Algeria. Natural Product Communications. (2017). 12(12), 1857-1860.

[88]: Hadj Moussa, A. Contribution à l'étude in vitro de l'effet des extraits de feuilles de Retama raetam sur l'activité de l'α-amylase.. Thése Magister. Universite Telemcen Abou Bekr Belkaid, Algérie. (2012). p55.

[89]: Bokhari, H. Extraction, dosage et analyse des polysaccharides pariétaux des racines de Retama raetam. Thése Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algerie. (2016). p128.

[90]: Shalaby A.F., Monayeri M.O., Etman M.N., El Habibi A.M., Youcef N.M. Gremination of some desert medicinal plant under different condition. Desert.Inst. Bull., A. R. E. (1972) .22(2), 433-444.

[91]: Benmiloud-Mahieddine, R. Diversité Génétique et Cytogénétique de trois espèces du genre Retama (Fabaceae) en Algérie. Thése Doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algerie. (2013). p260.

[92]: Mittler, R., Merquiol, E., Hallak-Herr, E., Rachmilevitch, S., Kaplan, A., & Cohen, M. Living under a 'dormant'canopy: a molecular acclimation mechanism of the desert plant Retama raetam. The Plant Journal. (2001). 25(4), 407-416.

[93]: Ferchichi, A. La lutte contre l'ensablement et pour la stabilisation des dunes: Essai de la fixation biologique des dunes en Tunisie présaharienne. Recherches sur la désertification dans la Jeffara. Rev. Tunis. Geogr. (1996). 12, 49-102.

[94]: Saadaoui, B., Bekir, J., Akrout, J., Ammar, S., Mahjoub, A., & Mars, M. Etude de la composition et du pouvoir antioxydant des composés phénoliques de quelques espèces végétales de l'aride tunisien. Revue des régions arides. (2006). 316-321.

[95]: Eddouks, M., Ouahidi, M. L., Farid, O., Moufid, A., Khalidi, A., & Lemhadri, A. L'utilisation des plantes médicinales dans le traitement du diabète au Maroc. Phytothérapie. (2007). 5(4), 194-203.

[96]: León-González, A. J., Navarro, I., Acero, N., Muñoz Mingarro, D., & Martín-Cordero, C. Genus Retama: A review on traditional uses, phytochemistry, and pharmacological activities. Phytochemistry Reviews. (2018). 17(4), 701-731.

[97]: Barakat, N. A., Laudadio, V., Cazzato, E., & Tufarelli, V. Potential contribution of Retama raetam (Forssk.) Webb & Berthel as a forage shrub in Sinai, Egypt. Arid Land Research and Management. (2013). 27(3), 257-271.

[98]: Bouhank, S., Nekkaa, S., & Haddaoui, N. Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification. Journal of adhesion science and Technology. (2016). 30(13), 1462-1478.

[99]: Lin, J. H., Huang, C. L., Chen, C. K., Liao, J. M., & Lou, C. W. Manufacturing and mechanical property evaluations of PLA/carbon fiber/glass fiber composites. In Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd. (2015). 749, 261-264

[100]: AL-Oqla, F. M., & Omari, M. A. Sustainable biocomposites: challenges, potential and barriers for development. In Green biocomposites. Springer, Cham. (2017). 13-29.

[101]: John, M. J., & Thomas, S. Biofibres and biocomposites. Carbohydrate polymers. (2008). 71(3), 343-364.

[102]: Bedreddine, M., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. Composite Interfaces. (2019). 26(12), 1101-1121.

[103]: Nagalakshmaiah, M., Afrin, S., Malladi, R. P., Elkoun, S., Robert, M., Ansari, M. A.& Karim, Z. Biocomposites: Present trends and challenges for the future. Green composites for automotive applications. (2019). 197-215.

[104]: Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., & Mohanty, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. Progress in polymer science. (2013). 38(10-11), 1653-1689.

[105]: Reddy, N., & Yang, Y. Non-traditional lightweight polypropylene composites reinforced with milkweed floss. Polymer International. (2010). 59(7), 884-890.

[106]: Satyanarayana, K. G. Recent Developments in'Green'Composites based on Plant Fibers-Preparation, Structure Property Studies. Journal of Bioprocessing & Biotechniques. (2015). 5(2), 1.

[107]: Saba, N., Jawaid, M., Sultan, M. T. H., & Alothman, O. Y. Green biocomposites for structural applications. In Green Biocomposites. Springer, Cham. (2017). 1-27.

[108]: Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in polymer science. (2012). 37(11), 1552-1596.

[109]: Herrera-Franco, P. J., & Valadez-Gonzalez, A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. Composites Part A: applied science and manufacturing. (2004). 35(3), 339-345.

[110]: Yang, H. S., Kim, H. J., Son, J., Park, H. J., Lee, B. J., & Hwang, T. S. Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study. Composite structures. (2004). 63(3-4), 305-312.

[111]: Zampaloni, M., Pourboghrat, F., Yankovich, S. A., Rodgers, B. N., Moore, J., Drzal, L. T., ... & Misra, M. Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A

discussion on manufacturing problems and solutions. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. (2007). 38(6), 1569-1580.

[112]: Mano, B., Araújo, J. R., Spinacé, M. A. S., & De Paoli, M. A. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. Composites Science and Technology. (2010). 70(1), 29-35.

[113]: Lei, Y., Wu, Q., Yao, F., & Xu, Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. Composites Part A: applied science and manufacturing. (2007). 38(7), 1664-1674.

[114]: Messaoudi, K., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Contribution of surface treatments by esterification and silanization in reinforcing the composites based on Pine cone and Spartium junceum flours and polypropylene. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(22), 2405-2429.

[115]: Arrakhiz, F. Z., El Achaby, M., Malha, M., Bensalah, M. O., Fassi-Fehri, O., Bouhfid, R., & Qaiss, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. Materials & Design. (2013). 43, 200-205.

[116]: Chattopadhyay, S. K., Khandal, R. K., Uppaluri, R., & Ghoshal, A. K. Bamboo fiber reinforced polypropylene composites and their mechanical, thermal, and morphological properties. Journal of applied polymer science. (2011). 119(3), 1619-1626.

[117]: Sahari, J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Maleque, M. A. Mechanical and thermal properties of environmentally friendly composites derived from sugar palm tree. Materials & Design. (2013). 49, 285-289.

[118]: Qu, P., Gao, Y., Wu, G., & Zhang, L. Nanocomposites of poly (lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils. BioResources. (2010). 5(3), 1811-1823.

[119]: Bajpai, P. K., Singh, I., & Madaan, J. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. Wear. (2013). 297(1-2), 829-840.

[120]: Sujaritjun, W., Uawongsuwan, P., Pivsa-Art, W., & Hamada, H. Mechanical property of surface modified natural fiber reinforced PLA biocomposites. Energy Procedia. (2013). 34, 664-672.

[121]: Lipatov, Y. S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. Progress in Polymer Science. (2002). 27(9), 1721-1801.

[122]: Huang, Y., Jiang, S., Li, G., & Chen, D. (Effect of fillers on the phase stability of binary polymer blends: A dynamic shear rheology study. Acta materialia. 2005). 53(19), 5117-5124.

[123]: Wang, Y., Zhang, Q., & Fu, Q. Compatibilization of immiscible poly (propylene)/polystyrene blends using clay. Macromolecular Rapid Communications. (2003). 24(3), 231-235.

[124]: Phuong, V. T., Gigante, V., Aliotta, L., Coltelli, M. B., Cinelli, P., & Lazzeri, A. Reactively extruded ecocomposites based on poly (lactic acid)/bisphenol A polycarbonate blends reinforced with regenerated cellulose microfibers. Composites Science and Technology. (2017). 139, 127-137.

[125]: Lee, J. S., Ryu, Y. S., Kim, I. S., & Kim, S. H. Effect of interface affinity on the performance of a composite of microcrystalline cellulose and polypropylene/polylactide blends. Polymer International. (2019). 68(8), 1402-1410.

[126]: Kabache, F., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Alkali and epoxy-silane surface modified pine cone flour reinforced polypropylene/poly (lactic acid) blend: Viscoelastic and morphological characterization. Journal of Adhesion Science and Technology. (2022). 36(10), 1017-1040.

CHAPITRE II

Matériaux et techniques de caractérisation

Chapitre II : *Matériaux et techniques de caractérisation*

II.1 Objectif

L'objectif de cette étude consiste en l'élaboration et caractérisation des biocomposites biodégradables à base du mélange PC/PLA et d'une fibre végétale locale qui est la fibre de Retma. Cette fibre est déjà appliquée dans de nombreux domaines, et sa valorisation en tant que charge pour les polymères n'est pas encore reportée dans la littérature.

A l'instar de l'ensemble des fibres naturelles, El Retma est hautement hydrophile et donc incompatible avec les polymères. Pour cela, l'incorporation de la fibre de Retma au mélange de polymères fait d'abord appel à un traitement de surface, visant à la fois à atténuer son caractère hydrophile et à améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Dans ce contexte, les fibres ont été prétraitées avec une solution à 2% de NaOH, la rendant plus disposée au traitement par une solution à 10% d'anhydride maléique dans le xylène.

Etant donné le fait que les performances des mélanges composites sont également liée à l'intégrité de la matrice, la compatibilisation s'impose et dans notre cas, la voie réactive a été tentée via l'ajout du catalyseur d'inter-échange samarium acétylacétonate avec une concentration de 0,2%. Sans cette étude, il a été utile d'examiner les effets du taux de fibres, du traitement de surface, du temps de malaxage et de taille des particules dans le but d'évaluer leur influence sur les interfaces polymère/polymère et polymère/fibre.

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des biocomposites (matrice, fibre, agents de traitement). En second, le mode opératoire suivi pour l'élaboration de ces matériaux ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées sont soigneusement décrites.

II.2 Matériaux utilisés

II.2.1 Fibre naturelle : culture et traitements

El Rétama Reteam ou El Retma utilisée comme renfort pour le mélange PLA/PC a été récolté dans la région de Bouira (Algerie) au mois d'avril.

II.2.2 Produits chimique utilisés pour les traitements

- **Hydroxyde de sodium :** NaOH est produit fourni par Sigma-Aldrich, sous forme de pastilles blanches de formes variables.
  - Formule chimique : NaOH,
  - M = 40g/mol,
  - Densité à 25°C : 2,13,

- Pureté : > 98 %,

- **Anhydride maléique (AM)** : AM employé dans cette étude pour traiter les fibres d'El Retma est produit par Prolabo. Il a les caractéristiques suivantes:
  - Pureté: 98% ;
  - Structure chimique: $C_4H_8O_3$;
  - Présentation: cristaux blancs à transparents.

- **Xyléne :** Le xylène est un produit fourni par Sigma-Aldrich.
  - Formule chimique: $(C_6H_4)(CH_3)_2$
  - Masse molaire: M = 106,17 g/mol
  - Densité (à 20°C) : 0,866

II.2.3 Organigrammes

Partie A : Préparation et traitement des fibres d'El Retma et leur caractérisation (**figure II.1**)

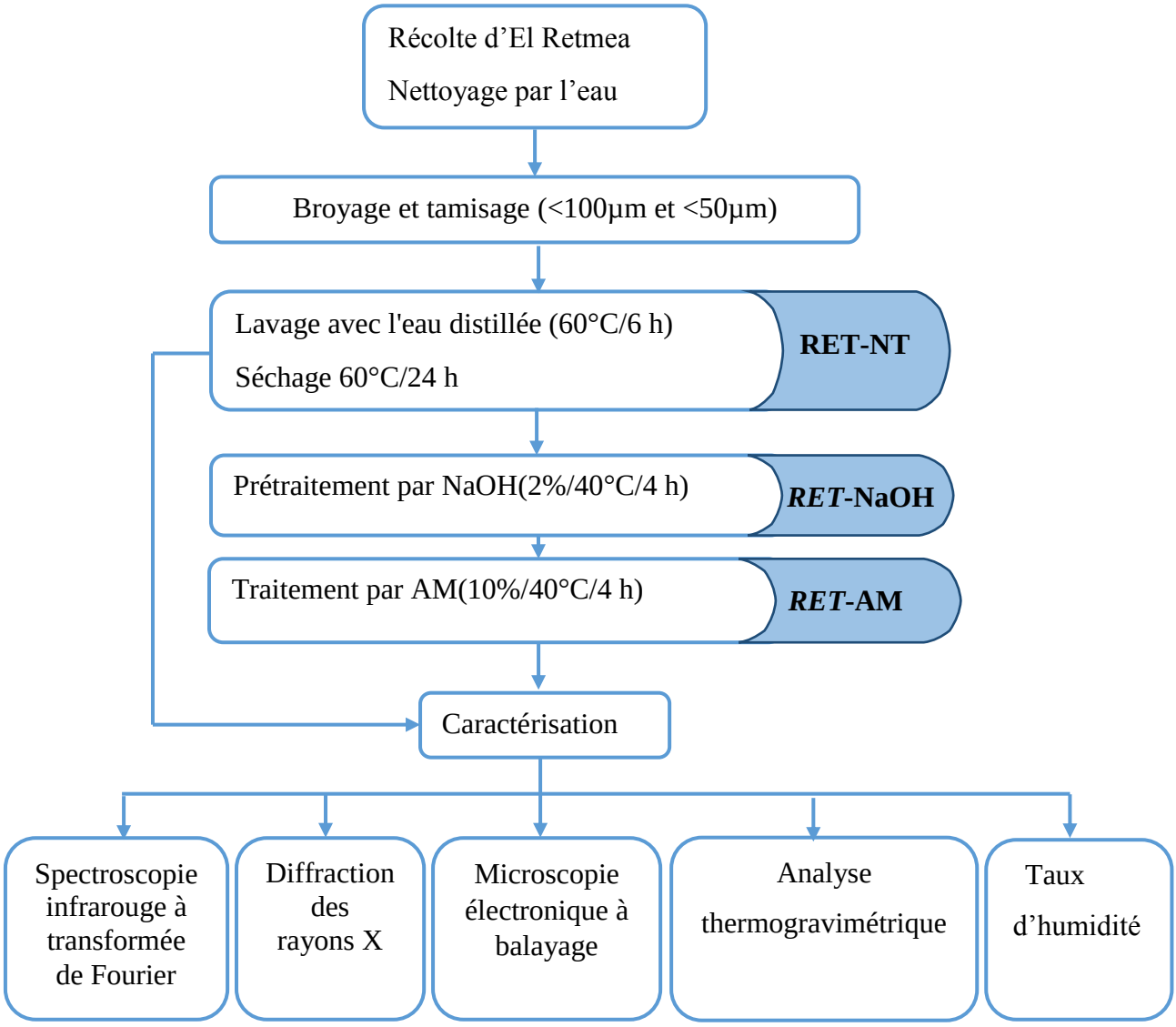


Figure II.1 Préparation, traitement et caractérisation des fibres d'El Retmea

II.2.4 Polymères

Le PLA utilisé dans cette étude est connu sous le nom commercial PLI003. C'est une résine thermoplastique biodégradable issue de ressources végétales et fabriqué par la firme Française NaturePlast. Ce polymère se présente sous forme de granulés opaque et ses différentes caractéristiques sont mentionnées dans le **tableau II.1.**

Tableau II.1 Caractéristiques du PLA PLI003 **[1]**

Propriétés	Méthode	Valeur	Unité
Densité	ISO 1183	1,24	
MFI (à 190°C et sous 2,16 Kg)	ISO 1133	35	g/10min
Température de fusion	/	170-180	°C
Contrainte à la rupture en traction	ISO 527	60	MPa
Allongement à la rupture en traction	ISO 527	4,7	%
Module d'Young en traction	ISO 527	3500	MPa
Module d'Young en flexion	ISO 178	3400	MPa
Choc Charpy (non entaillé)	ISO 179	16	KJ/m^2

Le PC est un thermoplastique amorphe et transparent, essentiellement utilisé pour sa dureté, sa très grande résistance au choc et sa transparence. Le PC utilisé est du type Lexan 161R fabriqué par Sabic. Les propriétés générales du PC sont reportées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 Caractéristiques du PC Lexan 161R **[2]**

Propriétés	Méthode	Valeur	Unité
Densité	ISO 1183	1,2	/
Résistance à la traction à la rupture	ISO 527	70	MPa
Allongement à la rupture	ISO 527	120	%
Résistance au choc entaillé	ISO 180/1A	70.0	kJ/m^2
Résistance à la flexion	ISO 178	90	MPa
MFI (300°C, 1,2Kg)	ISO 1133	9	g/10min

II.2.5 Catalyseur d'inter-échange

Le catalyseur d'inter-échange utilisé est le samarium (III) acétylacétonate hydraté ($Sm(acac)_3$), ayant la formule brute $C_{15}H_{21}O_6Sm$, la formule semi-développée $Sm(CH_3COCHCOCH_3)_3$ et la formule développée donnée par la **figure II.2**. Il a une masse moléculaire de 447,68 g/mol, fourni par Sigma-Aldrich sous la forme d'une poudre blanche.

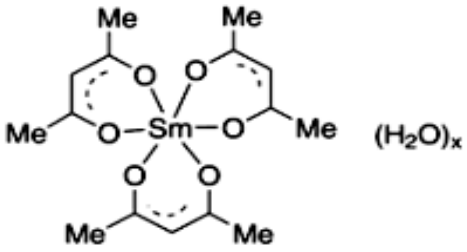


Figure II.2 Structure chimique du samarium (III) acétylacétonate hydraté **[3]**

Partie B : Préparation des biocomposites et leur caractérisation (**figure II.3**)

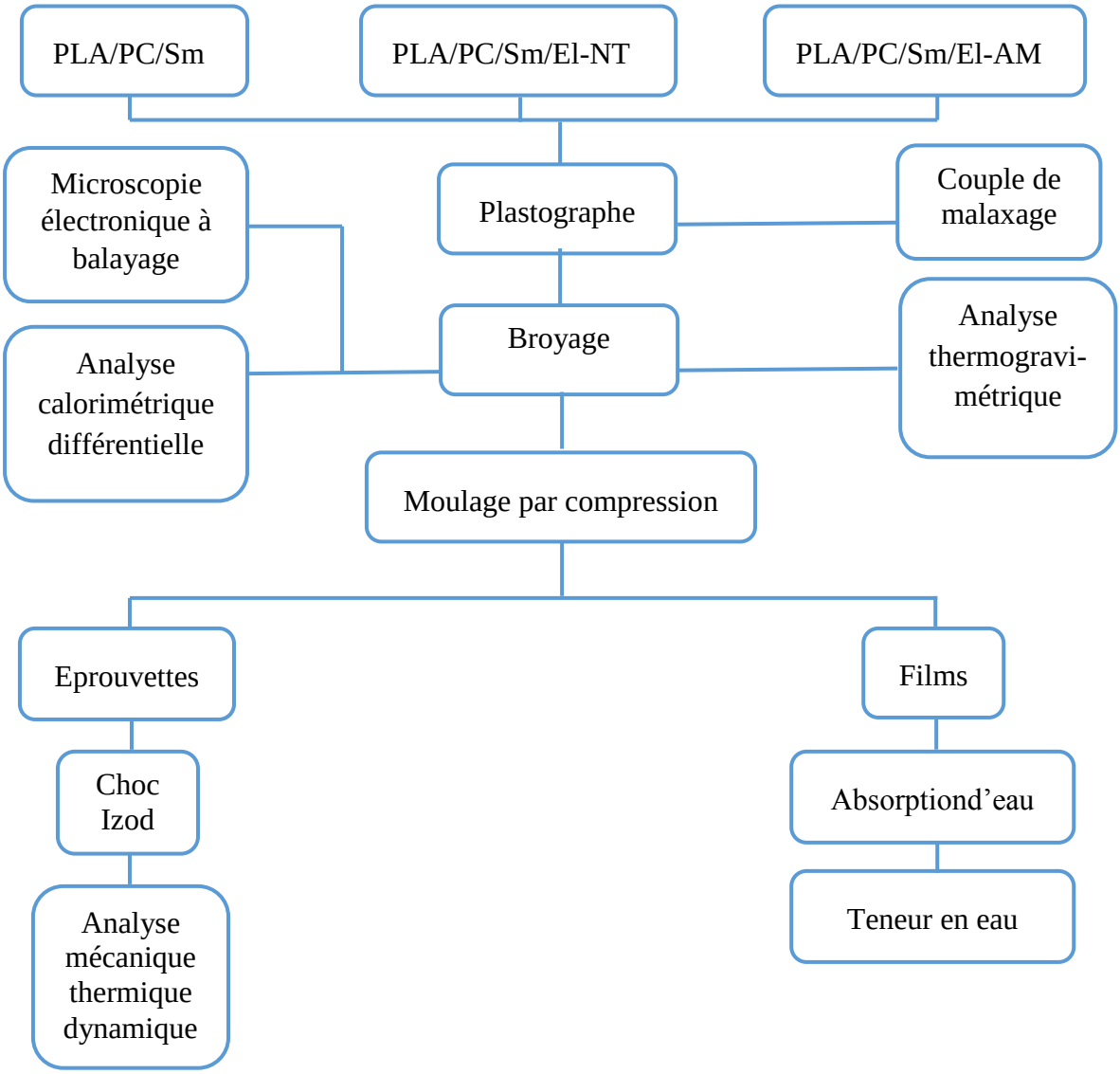


Figure II.3 Préparation et caractérisation des biocomposites

II.3 Mise en œuvre des biocomposites

II.3.1 Préparation des fibres d'El Retmea

La récolte pour la production de fibres s'effectue entre le début et la fin de floraison afin d'obtenir des fibres de bonne qualité. Après la récolte, les tiges d'El Retmea ont été nettoyées à l'eau de robinet afin d'enlever les impuretés et la poussière, ensuite elles ont été séchées à la température ambiante.

II.3.1.1 Broyage et tamisage

Après leur séchage, les tiges d El' Retmea ont été broyées puis tamisées à l'aide d'une tamiseuse de la marque « Retsch» jusqu'à obtenir deux tailles différentes de farines non traitées (R-NT) entre [100-200 µm] et [50-100 µm].

II.3.1.2 Prétraitement par NaOH

Avant le traitement, la farine R-NT a été immergée dans une solution aqueuse de NaOH à 2 % en poids maintenue sous agitation à 40°C pendant 4 h. Après filtration, la farine prétraitée à l'alcali (R-NaOH) a été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les résidus de NaOH.

II.3.1.3 Traitement avec anhydride maléique

Pour obtenir de la farine traitée à l'AM (R-AM), la farine R-NaOH a été trempée dans une solution à 10 % en poids d'anhydride maléique préalablement dissous dans du xylène et chauffée pendant 4 h à 40°C sous agitation continue. Enfin, la farine estérifiée a été séchée à 60°C jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint.

II.3.2 Préparations des mélanges et biocomposites

Les farines El Retmea, le PC, PLA et Sm ont d'abord été séchées à l'étuve à 60°C pendant 24 h. Le mélange à l'état fondu a été réalisé à 200°C à l'aide d'un plastographe de marque Brabender à une vitesse de mélange de 50 tr/min pendant 10 min . Les biocomposites obtenus ont été broyés à l'aide d'un broyeur de type « Breher Brabender». Les compositions des biocomposites réalisés sont données dans le **tableau II. 3**.

Tableau II. 3 Formulations réalisées

Biocomposites	PLA(%)	PC(%)	Sm(%)	RET-NT (%)	RET-AM (%)
PLA/PC/Sm	80	20	0.2	-	-
PLA/PC/Sm/ R-NT	72	18	0.2	10	-
PLA/PC/Sm/ R-NT	64	16	0.2	20	-
PLA/PC/Sm/ R-NT	56	14	0.2	30	-
PLA/PC/Sm/ R-AM	72	18	0.2	-	10
PLA/PC/Sm/R-AM	64	16	0.2	-	20
PLA/PC/Sm/R-AM	56	14	0.2	-	30
PLA/PC/Sm/R-AM (50 µm)	64	16	0.2	-	20
PLA/PC/Sm/R-AM (20 min)	64	16	0.2	-	20

II.3.3 Réalisation des éprouvettes et des films pour la caractérisation

Après l'étuvage des biocomposites à 40°C pendant une durée de 24 heures, des éprouvettes et des films ont été préparés par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque «Carver». Les différents échantillons ont été réalisés sous les conditions de travail reportées ci-dessous (**tableau II.4**) :

Tableau II.4 Conditions expérimentales pour la préparation des éprouvettes et les films

Films	Eprouvettes
✓ Température des plateaux : 180°C	✓ Température des plateaux : 180°C
✓ Temps de préchauffage : 3-4 min	✓ Temps de préchauffage : 7 min
✓ Temps de dégazage : 1 min	✓ Temps de dégazage : 1 min
✓ Temps de compression : 3 min	✓ Temps de compression : 3 min
✓ Pression maximale : 180 kg/cm^2	✓ Pression maximale : 180 kg/cm^2
✓ Temps de refroidissement : 3 min	✓ Temps de refroidissement : 3 min

II.4 Caractérisation des biocomposites

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les farines d'El Retmea non traitées, prétraitées et estérifiées ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) au moyen d'un appareil de marque Perkin Elmer. Les spectres ont été enregistrés sur des pastilles de farine dans du KBr (environ 3% en masse dans du KBr) entre 4000 et 400 cm^{-1} et à une résolution de 2 cm^{-1}.

II.4.2 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM ont été enregistrés à température ambiante entre 5 et 60°. Le faisceau de rayons X est un rayonnement CuKα monochromatique avec une longueur d'onde de 0,15406 nm généré par un diffractomètre Bruker D8 Advance fonctionnant sous 45 kV et 40 mA.

Les valeurs de l'indice de cristallinité (CrI) des échantillons de farines ont été calculées à l'aide de l'équation (1) suivante :

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}}.100 \qquad \text{Eq. (1)}$$

I_{002} est l'intensité de diffraction maximale du pic de réseau (002) observé entre 22° et 23° tandis que Iam est l'intensité diffusée du matériau amorphe prise à 2θ 18° entre 19° **[4].**

II.4. 3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer TGA 4000. Les mesures ont été effectuées en chauffant les échantillons de 30 à 700°C à une vitesse de chauffage de 3°C min^{-1} sous un flux d'azote gazeux.

II.4.4 Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la farine avant et après modification a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage JOEL NeoScope JSM-6301F. En outre, les composites ont été analysés par l'observation des surfaces fracturées au cours de l'essai de choc recouvertes d'une couche d'or.

II.4.5 Teneur en humidité

La teneur en d'humidité des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM a été évaluée à l'aide d'une balance d'humidité Sartorius MA45, selon la norme NFV03 903. Pour obtenir l'humidité, un échantillon de farine d'environ 5 g est séché à 105°C jusqu'à une masse constante est atteinte.

II.4.6 Mesure du couple de malaxage

Au cours de la préparation des formulations, nous avons procédé à l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps, afin d'avoir une idée sur les effets de l'incorporation de la fibre El Retmea sur la viscosité des biocomposites.

II.4.7 Analyse calorimétrique différentielle

Les propriétés thermiques des bioocomposites ont été étudiées par DSC sur un appareil de marque Perkin Elmer. Un échantillon, ayant une masse de 10 mg, est mis dans un creuset

en aluminium, scellé puis placé dans le four où il subit le programme en trois étapes qui suit: un chauffage de 25 à 200°C à une vitesse de 10°C/min, le maintien de l'échantillon à cette dernière température pendant 2 min, un refroidissement jusqu'à 25°C et enfin un chauffage jusqu'à 220°C à la même vitesse. Les essais ont été réalisés dans un environnement d'azote. Les propriétés thermiques dont la T_g, la température et l'enthalpie de cristallisation, respectivement T_c et ΔH_c, et la température et l'enthalpie de fusion, respectivement T_f et ΔH_f, ont été déterminées à partir des thermogrammes enregistrés. Le taux de cristallinité X_c est déterminé par la relation **[5] :**

$$\mathbf{X_c\ (\%) = \left[\frac{\Delta H}{\Delta H_f^{\circ}.W_{PLA}}\right].100} \quad \text{Eq. (2)}$$

Où $\Delta H=\Delta H_c$ pour les cycles de refroidissement et $\Delta H= \Delta H_f- \Delta H_c$ pour les seconds cycles de chauffage. L'enthalpie de fusion d'un PLA totalement cristallin à la température d'équilibre thermodynamique est de 93,1 J/g **[6]**. **W_{PLA}** est la fraction massique du PLA dans les biocomposites.

II.4.8 Résistance au choc Izod

Des éprouvettes non entaillées de dimensions (63x13x2) mm^3 ont été soumises à un test d'impact Izod à la température ambiante dans un pendule d'impact Ceast Resil. La résistance au choc (an) des échantillons a été calculée à l'aide de l'équation:

$$a_n = \frac{A_n}{b.e} \quad \text{Eq. (3)}$$

An est l'énergie absorbée lors de l'impact, tandis que b et e sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

II.4.9 Analyse mécanique thermique dynamique (DMA)

Les propriétés viscoélastiques des composite PLA/PC/Sm/El Retma :ont été examinées en mode cisaillement à l'aide d'un instrument Discovery HR-2 de TA. L'étude a été réalisée dans la gamme de température comprise entre 25 et 180°C, sur des échantillons de dimensions (50×10×1) mm^3, à une fréquence de 1 Hz, une vitesse de chauffage de 3°C min^{-1}, une déformation dynamique de 0,05%.

II.4.10 Absorption d'eau

Des films de dimensions (2x2) cm^2 et d'épaisseur moyenne de 0,05 mm ont été séchés jusqu'à un poids initial constant W0. Ensuite, ils ont été immergés dans de l'eau distillée

pendant 240 heures et après avoir mesuré leurs poids finaux Wf, l'absorption d'eau (WA) a été évaluée à l'aide de l'équation (3) :

$$WA\ (\%) = \left(\frac{W_f - W_0}{W_0}\right).100 \qquad Eq.(4)$$

II.4.11 Teneur en eau

La teneur en eau (TE) d'un matériau hygroscopique est définie comme étant la quantité d'eau contenue dans un produit, exprimée en pourcentage du poids de ce produit. C'est un paramètre qui permet de renseigner sur l'hydrophilie des formulations réalisées ainsi que sur les additifs qui peuvent être affectés.

Un échantillon, sous forme de film, de masse initiale m_0 est séché dans une étuve à une température de 40°C pendant 24 heures puis pesé pour évaluer sa masse m_1. La teneur en eau est évaluée à partir de l'équation suivante **[7]** :

$$TE(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0}.100 \qquad \textbf{Eq. (5)}$$

m_0: la masse initiale de l'échantillon humide.

m_1: la masse de l'échantillon sec

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : Fiche technique de Polyacide lactique (PLA), fourni par la firme Nature Plast. France.

[2] : Fiche technique de Polycarbonate (PC), fabriqué par la firme SABIC.

[3] : Meziane, O., Guessoum, M., Bensedira, A., & Haddaoui, N. Thermal characterization of reactive blending of 70PC/30PET mixtures prepared in the presence/absence of samarium acetylacetonate as a transesterification catalyst. Journal of Polymer Engineering. (2017). 37(6), 577-586.

[4] : Thomas, M. G., Abraham, E., Jyotishkumar, P., Maria, H. J., Pothen, L. A., & Thomas, S. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. International journal of biological macromolecules. (2015). 81, 768-777.

[5] : Lei, Y., Wu, Q., Clemons, C. M., & Guo, W. Phase structure and properties of poly (ethylene terephthalate)/high-density polyethylene based on recycled materials. Journal of Applied Polymer Science. (2009). 113(3), 1710-1719.

[6]: Hwang, S. W., Shim, J. K., Selke, S., Soto-Valdez, H., Matuana, L., Rubino, M., & Auras, R. Migration of α-tocopherol and resveratrol from poly (L-lactic acid)/starch blends films into ethanol. Journal of Food Engineering. (2013). 116(4), 814-828.

[7]: Salarbashi, D., Tajik, S., Ghasemlou, M., Shojaee-Aliabadi, S., Noghabi, M. S., & Khaksar, R. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging. Carbohydrate polymers. (2013). 98(1), 1127-1136.

CHAPITRE III

Propriétés des fibres d'El Retmea avant et après modification

Chapitre III : *Propriétés des fibres d'El Retmea avant et après modification*

III. 1 Analyse structurale des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM

La **figure III.1** montre les spectres IRTF des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM. Le spectre de la farine RET-NT (**figure III.1(a)**) montre une large bande entre 3724 et 3000 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (OH) dus aux liaisons hydrogène dans la cellulose et entre les molécules d'eau absorbées et/ou adsorbées sur les particules de farine **[1].** Les vibrations des liaisons C-H dans les groupes alkyles impliqués dans les structures de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose sont mises en évidence par les bandes d'élongation observées à 2921 et 2848 cm^{-1} et par la bande à 1426 cm^{-1} attribuée à la déformation symétrique du groupe (CH_2) **[2].** La bande d'absorption constatée à 1747 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation de la fonction C=O des groupes acétyle et ester dus à l'hémicellulose, aux cires et aux composants gras naturels, alors que la vibration notée vers 1645 cm^{-1} est assignée à la flexion du groupe H-O-H de l'eau adsorbée sur le composant cellulosique **[3].** La lignine contenue dans la farine RET-NT est identifiée par les bandes observées à 1500 et 1450 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations de la double liaison C=C du noyau aromatique **[4].** La forte bande centrée vers 1044 cm^{-1} est attribuée à l'absorption du groupe C-O alors que celle située à 890 cm^{-1} est due à la déformation des liaisons C-H **[5].**

Après le traitement alcalin, la structure de la farine Retmea est profondément affectée en raison de l'effet décapant exercé par la solution alcaline de NaOH qui dissout efficacement les hémicelluloses et une partie de la lignine **[4].** Ceci est attesté par la disparition de la bande située à 1745 cm^{-1} du spectre de la farine RET-NaOH (**figure III.1(b)**). En outre, le résultat souligne l'efficacité de ce prétraitement pour la purification de la surface des particules de la farine pour dénuder la cellulose, la rendant plus disposée au traitement ultérieur par l'AM, comme il est illustré par le spectre reporté dans (**figure III.1(c)**). La bande observée à 1727 cm^{-1} attribuée aux groupements C=O de l'AM a remplacé celle due aux hémicelluloses, confirmant ainsi l'estérification de la farine RET et la formation de liaisons ester suite à la réaction entre l'AM et les groupements hydroxyles dont la bande diminue d'intensité suite à cette réaction **[6, 7, 8, 9].**

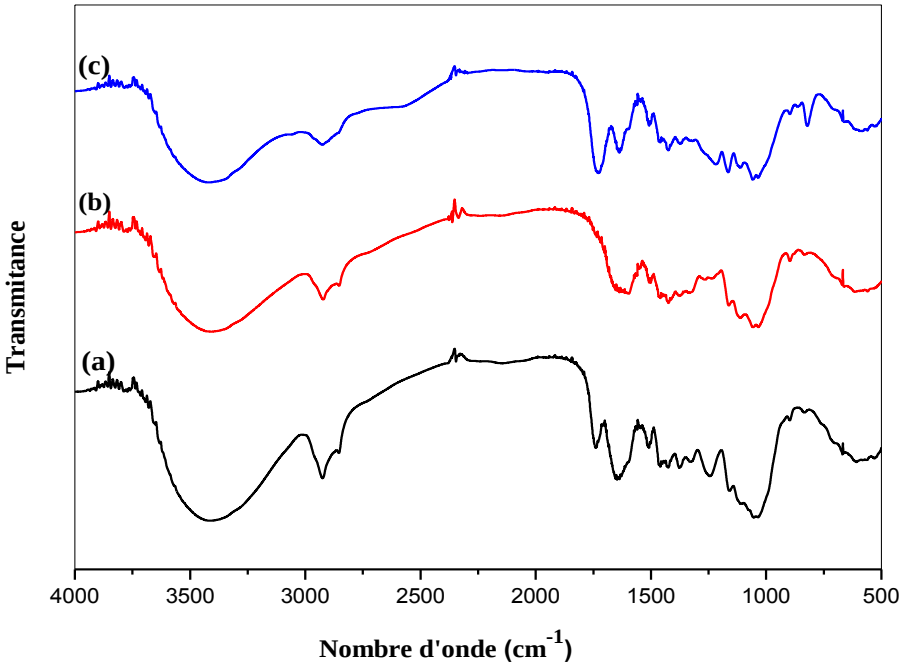


Figure III.1 Spectres IRTF de la farine : (a) RET-NT, (b) RET-NaOH et (c) RET-AM

III. 2 Morphologies des fibres

L'évaluation à la fois quantitative et qualitative de la commodité du prétraitement par NaOH et du traitement par l'AM pour acquérir un composant cellulosique plus cristallin à partir de la farine El Retmea brute est fournie par l'analyse DRX qui apporte des informations supplémentaires liées à la structure cristalline de la farine avant et après modification chimique.

A première vue, il parait que les traitements alcalins et par l'AM n'agissent que superficiellement et n'altèrent pas la microstructure cellulosique des farines modifiées car ces dernières présentent toujours des pics de diffraction identiques à ceux obtenus pour la farine RET-NT (**figure III.2**). En effet, les diagrammes DRX des trois échantillons de farine présentent trois pics bien définis à 15,3°, 22,2° et 34,5°, attribués, respectivement, aux plans cristallographiques (110), (200) et (004). Les pics situés à 15,3°, 22,2° sont attribués à la cellulose I qui confère la structure semi-cristalline aux fibres **[10].**

Après le prétraitement avec la solution de NaOH, l'indice de cristallinité passe de 30,9 % pour la farine RET-NT à 54,7 %. Cela confirme le rôle crucial du prétraitement alcalin dans la mise à nue de la cellulose semi-cristalline, par l'élimination des composants amorphes de la lignine et de l'hémicellulose, exposant ainsi les groupements hydroxyles de la cellulose

et mettant l'accent sur le meilleur empaquetage des chaînes cellulosiques **[7, 11].** Par ailleurs, l'indice de cristallinité de la farine RET-AM est évalué à 55,5%, ce qui souligne l'effet trivial du traitement par l'AM dans le nettoyage en profondeur de la surface des farines par rapport au traitement alcalin **[7].**

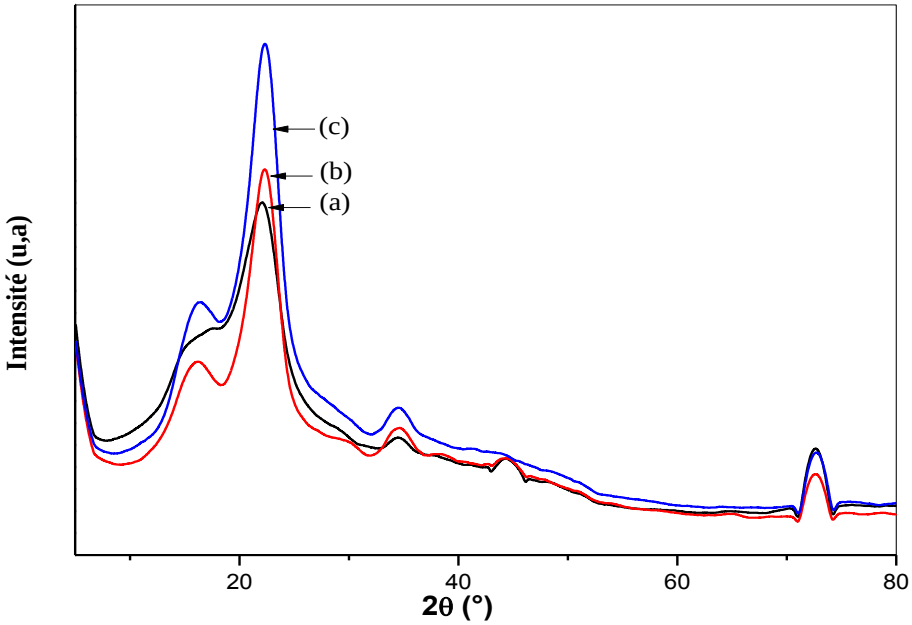


Figure III.2 Diagrammes DRX de : (a) RET-NT, (b) RET-NaOH et (c) RET-AM

Pour mettre l'accent sur les changements de la microstructure après la modification de la surface de la farine d'El Retmea et supporter les résultats de DRX, des observations par microscopie électronique ont été effectuées et les micrographies sont présentées dans la **figure III.3**. La farine RET-NT (**micrographie III.3(a))** révèle une texture rugueuse et irrégulière avec beaucoup d'aspérités dues aux impuretés superficielles déposées à la surface des fibres et à la couche cireuse formée d'hémicelluloses, de lignine et de cires recouvrant les faisceaux de cellulose. Néanmoins, le prétraitement alcalin diminue la rugosité des fibres et leur confère un aspect plus régulier et uniforme (**micrographie III.3(b)**). En effet, la solution de NaOH dissout les cires, l'hémicellulose et la lignine et favorise la défibrillation en surface des faisceaux de cellulose. Cela permet une certaine individualisation des microfibres rendant leurs groupements hydroxyles plus exposés et par conséquent plus disposés à la réaction avec les groupes AM **[12].** Après traitement par l'AM, les fibres sont plus propres et assez bien séparées attestant ainsi d'une teneur plus élevée en cellulose (**micrographie III.3(c)).**

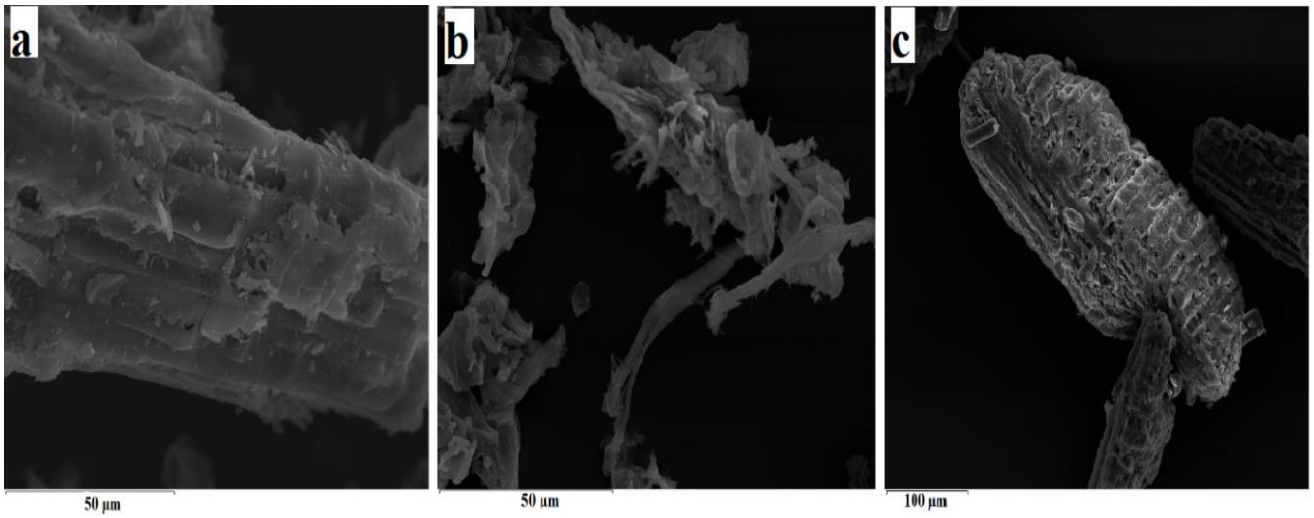


Figure III.3 Micrographies MEB de : (a) RET-NT, (b) RET-NaOH et (c) RET-AM

Une preuve supplémentaire de l'amélioration de la cristallinité des farines RET-NaOH et RET-AM (**figure III.4**) est fournie par les valeurs de la perte d'humidité qui sont directement liées à la fraction cristalline et diminuent avec l'élimination des composants amorphes responsables de l'absorption d'eau. Les fractions amorphes renferment des vides responsables du stockage de l'eau et aussi des structures riches en hydroxyles qui interagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'environnement via des ponts hydrogène, ainsi, la dissolution des parties amorphes et la diminution de la concentration des groupements hydroxyles diminuent l'aptitude des fibres à l'absorption d'eau **[13].**

Dans ce sens, la farine RET-NT révèle une valeur d'environ 8,49 % qui diminue après le prétraitement alcalin pour atteindre 7,36 %, du fait de l'élimination partielle des composants extra-cellulosiques par la solution alcaline. Par suite à la modification de la farine par l'AM, la perte d'humidité diminue davantage pour atteindre 4,82 % pour la farine RET-AM, corroborant ainsi l'atténuation du caractère hydrophile de la farine. Ainsi, la faible absorption d'humidité par la farine RET-AM pourrait être conférée à la fois par le remplacement des hydroxyles par des groupements anhydrides et par l'élimination des composants de lignine et d'hémicellulose de la surface des fibres **[6, 13].**

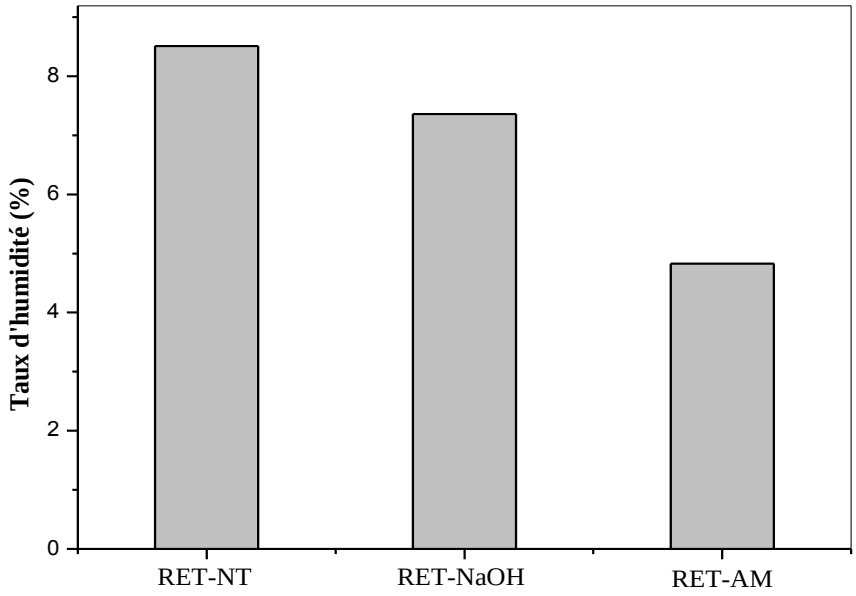


Figure III.4 Evolution du taux d'humidité de la fibre d'El Retmea en fonction du traitement

III.3. Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour obtenir des informations sur les effets de la solution alcaline et de l'AM sur la stabilité thermique des farines. Les **figures III. 5(a) et III.5(b)** représentent les thermogrammes TG et DTG des farines non traitée, prétraitée et traitée.

La première chute de poids des échantillons survient vers 60°C et est observée pour tous les échantillons. Elle correspond à une perte de masse de l'ordre de 2%, attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée à la surface des fibres **[14].** La farine RET-NT révèle une perte de poids perceptible d'environ 66% entre 130 et 370°C, due à la décomposition de la lignine, de la pectine et des hémicelluloses. De plus, le thermogramme DTG montre un pic principal avec un maximum à 312°C, dû à la dégradation de la cellulose et un épaulement à plus basse température dû à la décomposition de l'hémicellulose **[3].** La lignine se dégrade régulièrement entre 200 et 400°C et contribue avec environ 6 % à cette perte de masse principale de 66 % **[15].** Une deuxième perte de poids d'environ 26,7 % est observée entre 370 et 510°C et correspond à la rupture des liaisons carbone-carbone entre les unités structurales de la lignine **[15,16].** Les genêts contiennent généralement 44,5 % de cellulose et 16,3 % d'hémicellulose, ce qui correspond bien aux amplitudes respectives des pics observés lors de cette analyse.

Par ailleurs, les farines RET-NaOH et RET-AM présentent des stabilités thermiques nettement inférieures à celle de la farine brute. En effet, la farine RET-NaOH commence à se décomposer à des températures plus basses qui sont entre 128 et 330°C. La courbe DTG montre deux pics principaux dans les domaines de températures compris entre 128-330°C et 370-465°C. Le pic principal correspondant à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose est décalé vers 255°C, ce qui suggère un changement dans la consistance de la cellulose en raison du traitement alcalin. De même, la farine RET-AM se comporte globalement comme la farine RET-NaOH mais présente une légère amélioration d'une dizaine de degrés environ, due au greffage des groupements anhydrides.

Les valeurs des températures de début de décomposition et celle correspondant à la vitesse de dégradation maximale de la farine RET-NaOH peuvent résulter de la conversion de la cellulose de la forme I dans la farine RET-NT à la forme II après le traitement par NaOH, impliquant ainsi une modification dans la cristallinité des fibres **[17].** Il se peut aussi que le lavage des fibres après le prétraitement n'a pas été convenablement effectué, ce qui a entrainé la présence de résidus de soude qui ont accéléré la décomposition de la farine. Ceci est confirmé par les valeurs de la température $T_{50\%}$ (**tableau III.1**) qui révèlent une décroissance de presque 33°C pour RET-NaOH et de 23 °C pour le RET-AM. La littérature rapporte le traitement alcalin induit la rupture des liaisons ester dans l'hémicellulose et la lignine favorisant leur solubilisation et l'exposition de la cellulose **[18].** Aussi, Do Thi et al. **[3]** ont déclaré que l'hydroxyde de sodium élimine la lignine et réduit le degré de polymérisation de la cellulose. Cependant, il est généralement affirmé que le traitement alcalin perturbe les liaisons hydrogène impliquées dans le matériau cellulosique, induisant ainsi l'élévation de la rugosité extérieure **[19].**

D'autre part, nous remarquons que relativement à la farine RET-NT, la vitesse de décomposition est fortement ralentie à partir de 330°C. Ce stade est probablement attribué aux résidus de NaOH qui n'ont pas été complètement éliminés de la surface de la farine, comme le confirme la dernière étape de décomposition observée entre 560 et 600°C et qui montre un résidu assez important pouvant appartenir à la soude **[20].**

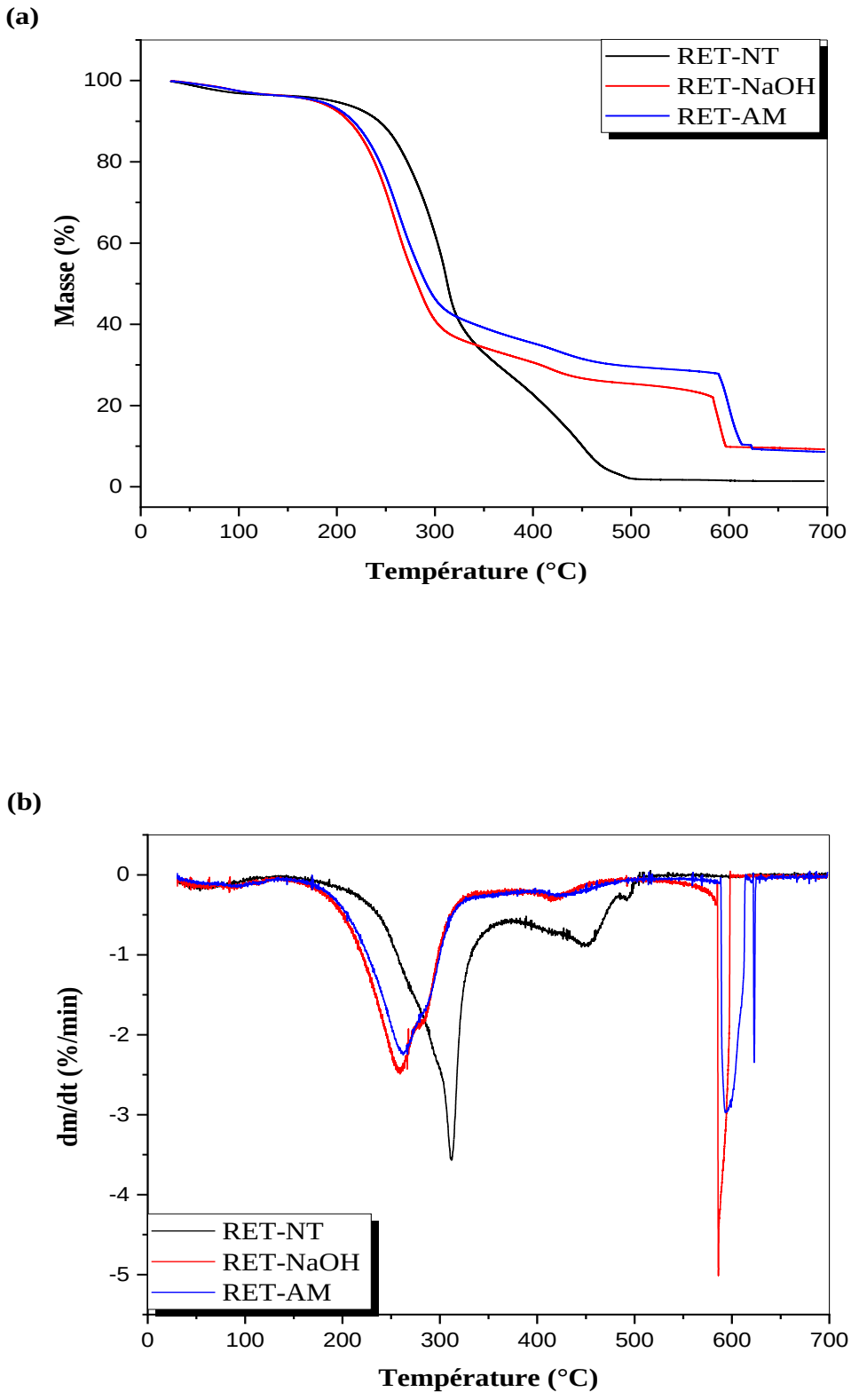


Figure III.5 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM

Tableau III.1 Caractéristiques thermiques des farines RET-NT, RET-NaOH et RET-AM

Echantillons	**T_{d0} (°C)**	**$T_{50\%}$ (°C)**	**Résidus (%)**
RET-NT	130	312	2.09
RET-NaOH	128	279	9.67
RET-AM	128	289	9.80

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Orue, A., Jauregi, A., Peña-Rodriguez, C., Labidi, J., Eceiza, A., & Arbelaiz, A. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. Composites Part B: Engineering. (2015). 73, 132-138.

[2] Fiore, V., Scalici, T., & Valenza, A. J. C. P. Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites. Carbohydrate polymers. (2014). 106, 77-83.

[3] Tran, T. P. T., Bénézet, J. C., & Bergeret, A. Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid)(PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks. Industrial Crops and Products. (2014). 58, 111-124.

[4] Draman, S. F. S., Daik, R., Latif, F. A., & El-Sheikh, S. M. Characterization and thermal decomposition kinetics of kapok (Ceiba pentandra L.)–based cellulose. BioResources. (2014). 9(1), 8-23.

[5] Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of Pinus radiata. Water, Air, & Soil Pollution. (2011). 218(1), 499-515.

[6] Messaoudi, K., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Contribution of surface treatments by esterification and silanization in reinforcing the composites based on Pine cone and Spartium junceum flours and polypropylene. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(22), 2405-2429.

[7] Toumi, N., Guessoum, M., & Nekkaa, S. Biocomposites based on date palm flour reinforced (70/30) polypropylene/thermoplastic starch blend: Effects of flour treatment and selective dispersion. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(19), 2071-2092.

[8] Teacă, C. A., Bodîrlău, R. U. X. A. N. D. A., & Spiridon, I. Maleic anhydride treatment of softwood—effect on wood structure and properties. Cellul Chem Technol. (2014). 48(9-10), 863-868.

[9] Hong, C. K., Kim, N., Kang, S. L., Nah, C., Lee, Y. S., Cho, B. H., & Ahn, J. H. Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites. Plastics, Rubber and Composites. (2008). 37(7), 325-330.

[10] Poletto, M., Ornaghi Junior, H. L., & Zattera, A. J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. Materials. (2014). 7(9), 6105-6119.

[11] Sawpan, M. A., Pickering, K. L., & Fernyhough, A. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. (2011). 42(8), 888-895.

[12] Krishnaiah, P., Ratnam, C. T., & Manickam, S. Enhancements in crystallinity, thermal stability, tensile modulus and strength of sisal fibres and their PP composites induced by the synergistic effects of alkali and high intensity ultrasound (HIU) treatments. Ultrasonics Sonochemistry. (2017). 34, 729-742.

[13] Park, J. M., Kim, P. G., Jang, J. H., Wang, Z., Hwang, B. S., & DeVries, K. L. Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. Composites Part B: Engineering. (2008). 39(6), 1042-1061.

[14] Salim, B., & Sorya, N. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly (vinyl chloride)/Spartium junceum fiber composites. Cellul. Chem. Technol. (2015). 49, 375-385.

[15] Khelfa, A., Bensakhria, A., & Weber, J. V. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (2013). 101, 111-121.

[16] Ramiah, M. V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. Journal of applied polymer science. (1970). 14(5), 1323-1337.

[17] Chen, H., Zhang, W., Wang, X., Wang, H., Wu, Y., Zhong, T., & Fei, B. Effect of alkali treatment on wettability and thermal stability of individual bamboo fibers. Journal of Wood Science. (2018). 64(4), 398-405.

[18] Rojo, E., Alonso, M. V., Dominguez, J. C., Saz-Orozco, B. D., Oliet, M., & Rodriguez, F. Alkali treatment of viscose cellulosic fibers from eucalyptus wood: structural, morphological, and thermal analysis. Journal of Applied Polymer Science. (2013). 130(3), 2198-2204.

[19] Rajkumar, R., Manikandan, A., & Saravanakumar, S. S. Physicochemical properties of alkali-treated new cellulosic fiber from cotton shell. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. (2016). 21(4), 359-364.

[20] Ray, D., Sarkar, B. K., Basak, R. K., & Rana, A. K. Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers. Journal of applied polymer science. (2002). 85(12), 2594-2599.

CHAPITRE IV

Effets du taux de fibre et du traitement
Sur les propriétés des biocomposites

Chapitre IV : *Effets du taux de fibre et du traitement sur les propriétés des biocomposites*

IV.1 Variations du couple de malaxage

Les rhéogrammes donnant les variations du couple de malaxage en fonction du temps montrent, initialement, une augmentation brutale résultant de la résistance du polymère qui n'a pas encore atteint la fusion. Après, le couple diminue à cause de l'atténuation des interactions inter-chaînes et marque une valeur presque constante sous forme d'un palier qui exprime le couple de stabilité.

La **figure IV.1**, reportant l'évolution du couple de malaxage pour les composites PLA/PC/Sm/fibre RET non traitées en fonction de la concentration en fibres, montre qu'à la stabilité, les composites montrent des valeurs de couple de l'ordre de 9,5, 11et 11,2 N.m pour les taux de fibres de 10%, 20% et 30%, respectivement. Ceci rend compte du fait qu'après l'incorporation des fibres, il devient nécessaire de dispenser une énergie supplémentaire pour le cisaillement de la masse fondue en raison de son aspect plus rigide conféré par les fibres qui conservent leur caractère solide après la fusion des polymères. Ainsi, relativement au mélange pur PLA/PC/Sm, les composites présentent une viscosité plus élevée résultant de la dispersion des particules de fibres entre les chaînes des polymères. Avec l'augmentation de la teneur en charge, les interactions fibre/fibre sont favorisées. La probabilité d'agrégation des particules s'accroit rendant ainsi le biocomposite, se trouvant à l'état fondu, plus résistant au cisaillement. Par conséquent, le malaxage des biocomposites nécessite un effort supérieur à celui dépensé pour l'élaboration de la matrice **[1-3].**

Lors du malaxage, les biocomposites PLA/PC/Sm/fibres RET traitées exhibent un comportement rhéologique identique à celui des composites à fibres non traitées, comme c'est représenté par la **figure IV.2.** Cependant, on remarque que plus le taux de fibres augmente et plus le couple est plus faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que le traitement par l'anhydride maléique contribue à réduire la tendance des fibres à l'agrégation et à améliorer leur dispersion dans la matrice. Les particules de la farine semblent également orientées parallèlement aux chaînes de polymères entre lesquels elles sont insérées, ce qui a pour conséquence de faciliter leur glissement les unes par rapport aux autres, comme en témoigne la légère diminution du couple de malaxage, qui est de l'ordre de 8,3, 7,7 et 6,5 N.m pour les composites à 10, 20 et 30% de farine traitée.

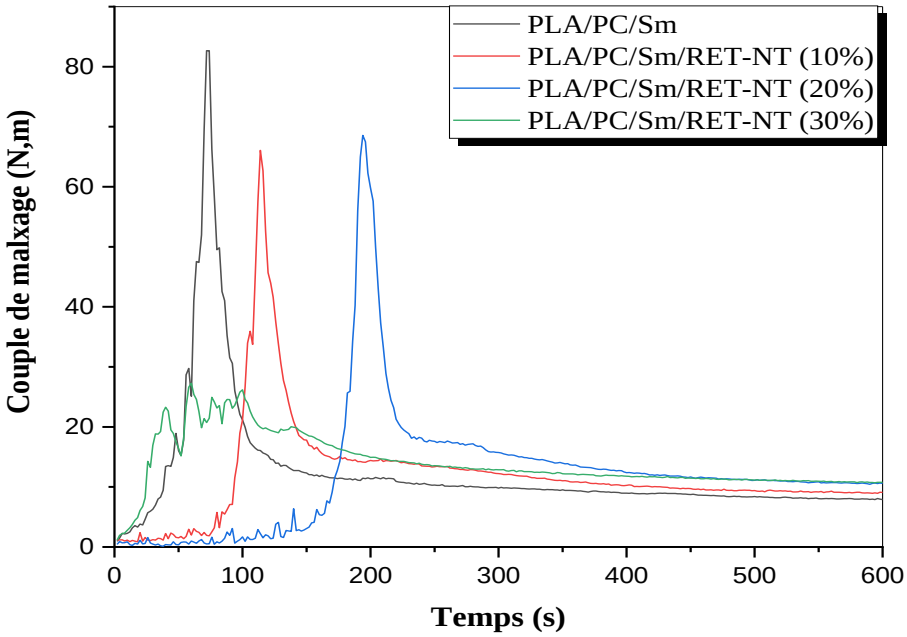


Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT en fonction du taux de fibre

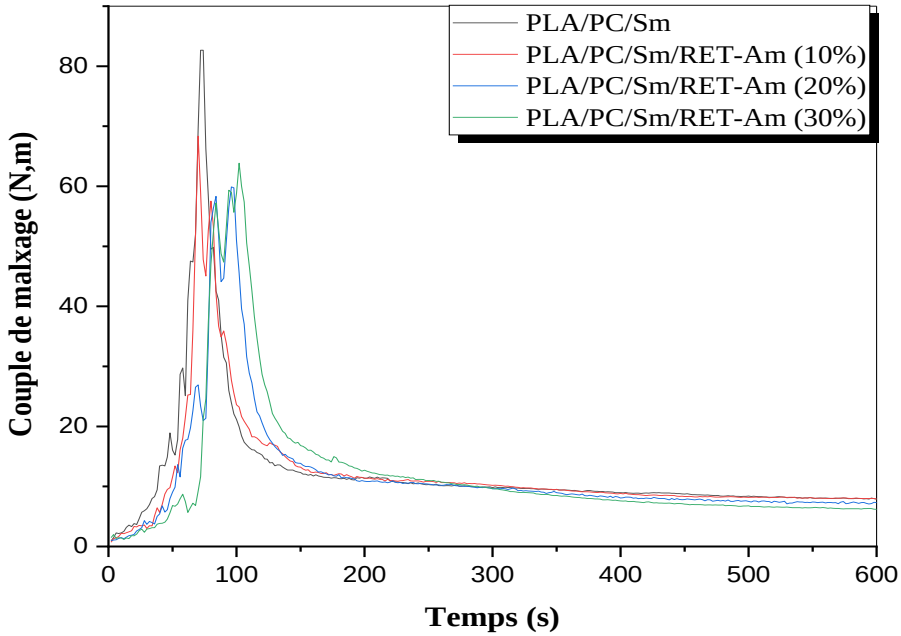


Figure IV.2 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction du taux de fibre

IV.2 Propriétés thermiques des biocomposites

Les **figures IV.4** et **IV.5** représentent les thermogrammes du premier chauffage, du refroidissement et de second chauffage du mélange PLA/PC/Sm et des biocomposites à différents taux de farine El Retmae non traitées et traitées, respectivement. Selon le thermogramme du premier cycle de chauffage du mélange PLA/PC/Sm, un petit pic est observé dans la zone de la transition vitreuse du PLA et est attribué au déroulement du vieillissement physique (**figure IV.4 (a)) [4].** Ce pic disparaît du second cycle de chauffage permettant de mesurer la Tg du PLA aux environs de 66°C. L'endotherme de fusion du PLA est mis en évidence grâce à un double pic présentant deux maximums (T_f1 et T_f2) à environ 170 et 177°C et une enthalpie totale de 62 J/g **(tableau IV.1**). Ces pics endothermiques sont attribués respectivement à la fusion des phases cristalline α'-désordonnée ou pseudo-orthorombique et la phase α- ordonnée ou orthorhombique **[5].** Après l'incorporation de la fibre El Retmea non traitée avec différents taux, on note que les thermogrammes du premier chauffage ne montrent de variations que sur le comportement de fusion. En effet, on constate que les pics dus à la population cristalline α'-désordonnée fusionnent avec ceux de la phase cristalline ordonnée formant des pics intermédiaires. Ceci semble suggérer qu'en présence de fibres, les chaînes de PLA cristallisent en même temps formant des cristaux ayant un degré de perfectionnement moyen.

Les thermogrammes reportant le comportement de cristallisation (**figure IV.4 (b)**) révèlent que le mélange PLA/PC/Sm montre un pic de cristallisation s'étendant entre 90 et 120°C, ayant une T_c de 110°C et une aire correspondant à une enthalpie ΔH_c d'environ 36 J/g. En présence de RET-NT, l'enthalpie de cristallisation décroit de 10 J/g pour le composite à 30% de RET-NT, attestant d'une diminution de la cristallinité du PLA après l'ajout de fibres. Malgré que les polymères et les particules de la fibre renferment des fonctions, notamment C=O, OH et COOH, pouvant favoriser des interactions de type polaire, ces dernières ne semblent pas suffisantes pour améliorer l'adhésion et conférer à la charge de rôle d'agent de nucléation [6]. En conséquence, la température de cristallisation a peu varié. Aussi, il se pourrait que l'insertion des particules de la farine entre les chaînes forme un obstacle qui réduit la mobilité des macromolécules et perturbe leur arrangement Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Rahman et al. **[7]** et par Marrakchi et al. **[8]**.

Enfin, les thermogrammes du second chauffage (**figure IV.4 (c))** ne montrent pas de variations de T_f, mais mettent en évidence une diminution ΔH_f en fonction de la teneur en fibres. Aussi, les pics appartenant aux fractions α et α' sont bien distincts. La T_g de la phase

PLA ne varie pas avec la teneur en fibres, contrairement à la T_g du PC qui a apparemment glissé vers de plus basses températures, probablement en raison de l'effet plastifiant de la phase de PLA qui a presque atteint l'état de fusion, ce qui provoque le début de mobilité des chaînes de PC à des températures plus faibles que la T_g du PC pur.

Les thermogrammes du premier chauffage des biocomposites à fibres traitées (**figure IV.5 (a)- 5(c))**) exhibent les mêmes processus concernant le vieillissement physique dans la zone de transition vitreuse et la formation d'un seul pic de fusion entre ceux des phases cristallines α et α'. Or, les thermogrammes de cristallisation (**figure IV.5 (b))** témoignent une élévation du taux de cristallinité relativement aux biocomposites à fibres non traitées. Ainsi, malgré que les liaisons covalentes formées entre les groupements hydroxyles des deux polymères et anhydrides maléiques greffés sur les fibres d'El Retmea combinées aux interactions polaires couplant la matrice et les fibres causent des restrictions à la mobilité des chaînes, la cristallinité du PLA s'est accru toute de même. Un tel comportement dénote l'importance de la zone interfaciale dans la promotion du rôle nucléant d'une charge vis-à-vis de la matrice. En effet, l'amélioration de l'adhésion des particules de la farine à la matrice polymère, compatibilisée par les réactions d'inter-échange, incite les chaînes intimement liées aux fibres à trans-cristalliser à la surface de ces dernières, faisant de ces fibres des agents de nucléation hétérogènes pour le PLA. Ceci est également confirmé par les endothermes de fusion qui montrent des changements dans les proportions relatives des populations cristallines α et α' dont les pics deviennent bien distincts. L'effet nucléant des fibres est tant efficient qu'il intervient incessamment favorisant l'augmentation de la proportion des cristallites de type α'.

Tableau IV.1 Variations des propriétés thermiques des biocomposites PLA/PC/Sm/RET en fonction du taux de fibre et du traitement

Echantillons	$T_{g\,PLA}$ (°C)	$T_{g\,PC}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)	ΔH_f (J/g)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)
PLA/PC/Sm	66	147	110	36	49	44	170	177
PLA/PC/Sm/RET-NT 10%	64	145	110	29	39	38	169	177
PLA/PC/Sm/RET-NT 20%	63	145	108	27	36	33	167	177
PLA/PC/Sm/RET-NT 30%	63	146	108	26	34	31	168	177
PLA/PC/Sm/RET-AM 10%	64	147	111	34	46	46	169	177
PLA/PC/Sm/RET-AM 20%	63	141	111	34	46	43	167	173
PLA/PC/Sm/RET-AM 30%	63	/	110	31	42	38	168	174

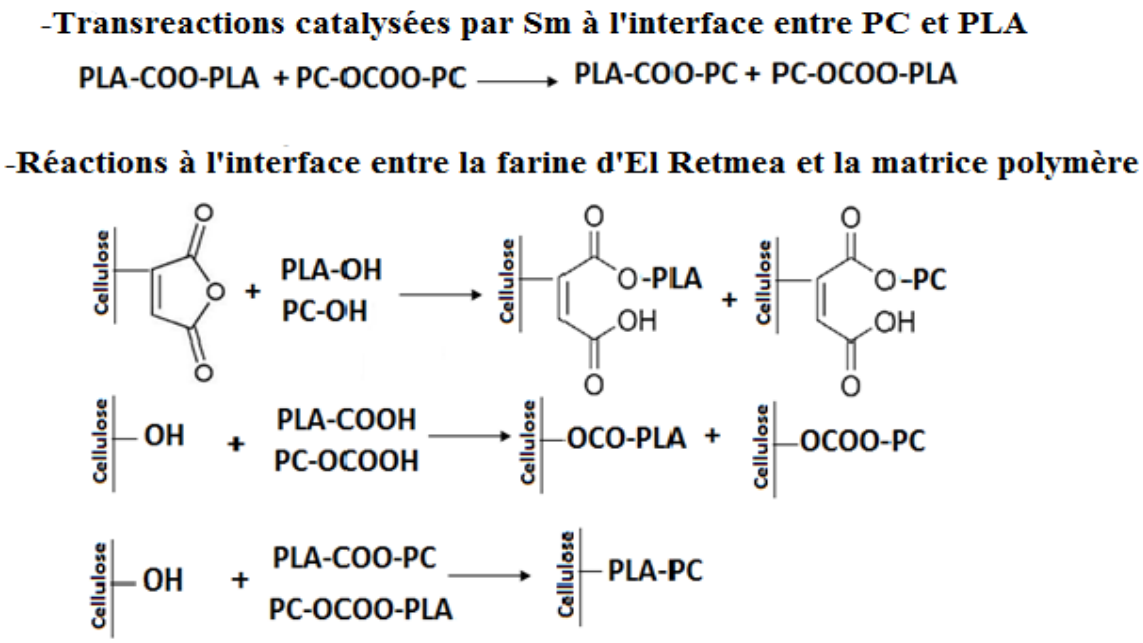
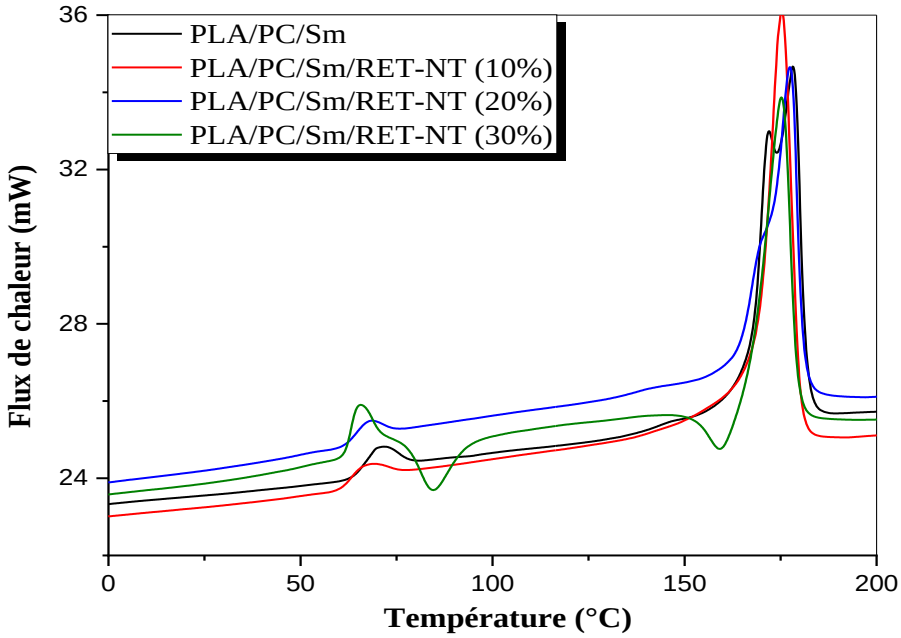


Figure IV.3 Mécanisme de compatibilisation impliquant la réaction interfaciale au sein du mélange PLA/PC/ et le greffage des chaînes de PLA et de PC sur RET-AM.

(a)



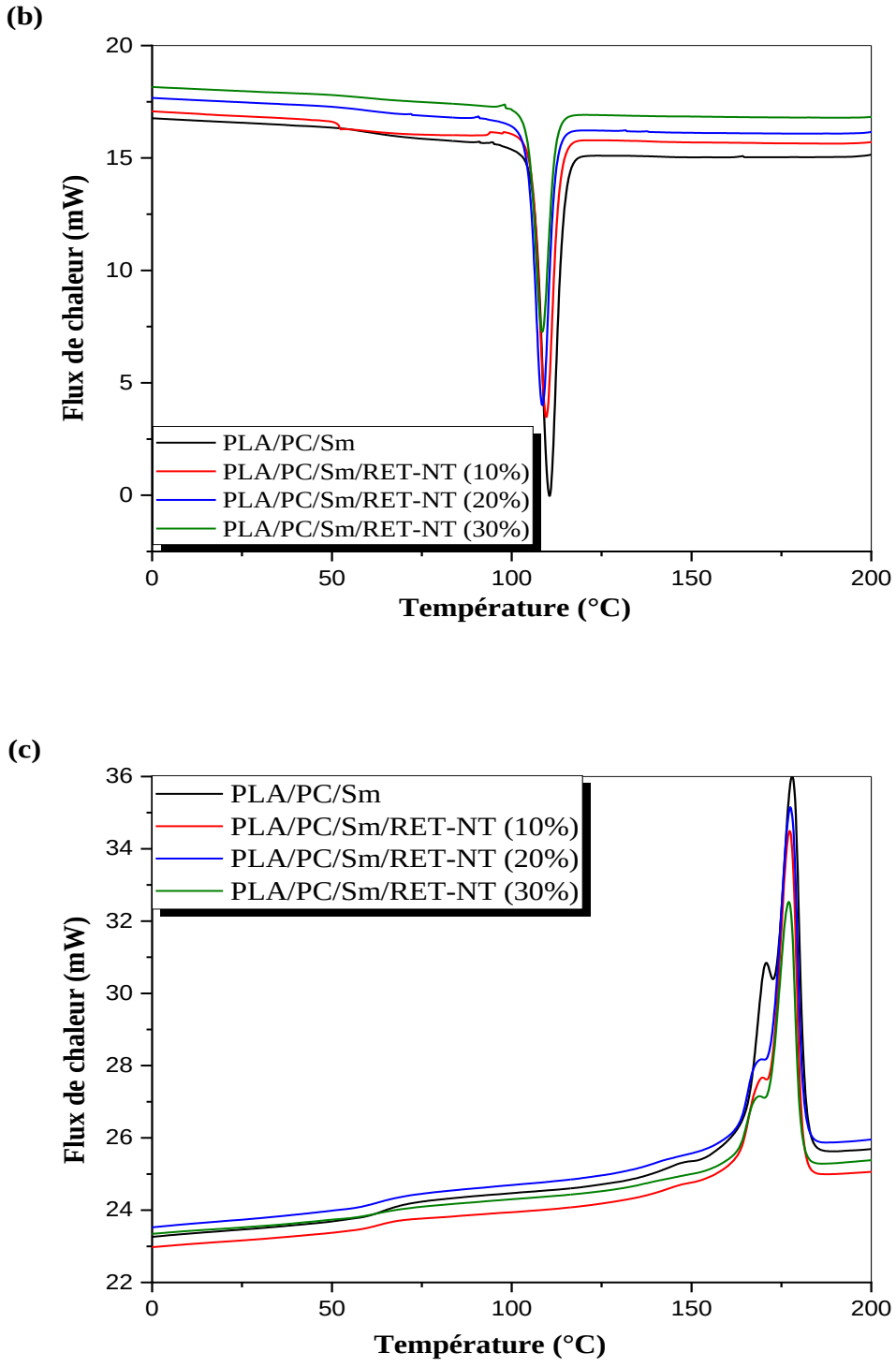
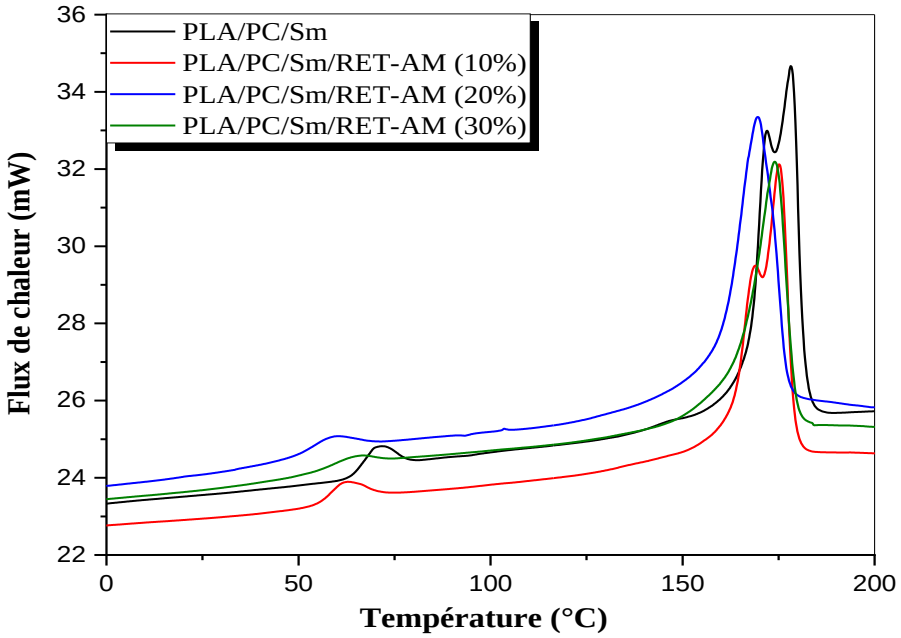
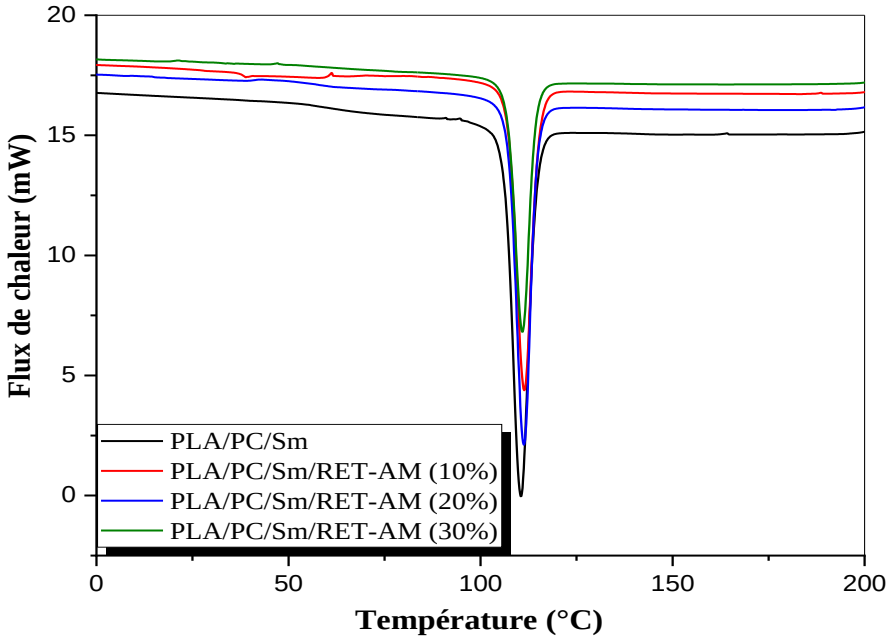


Figure IV.4 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT à différents taux de fibres non traitées : 1er cycle de chauffage (a), refroidissement (b) et 2ème cycle de chauffage (c)

(a)


PLA/PC/Sm
PLA/PC/Sm/RET-AM (10%)
PLA/PC/Sm/RET-AM (20%)
PLA/PC/Sm/RET-AM (30%)
Flux de chaleur (mW)
Température (°C)
36
34
32
30
28
26
24
22
0
50
100
150
200

(b)


PLA/PC/Sm
PLA/PC/Sm/RET-AM (10%)
PLA/PC/Sm/RET-AM (20%)
PLA/PC/Sm/RET-AM (30%)
Flux de chaleur (mW)
Température (°C)
20
15
10
5
0
0
50
100
150
200

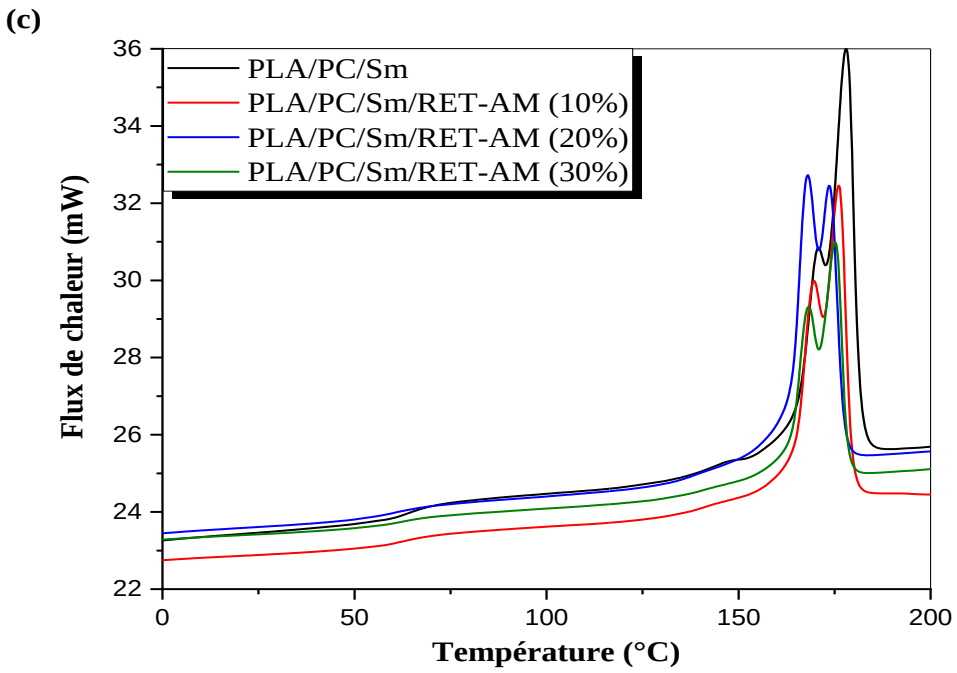


Figure IV.5 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents taux de fibres traitées : 1er cycle de chauffage (a), refroidissement (b) et 2ème cycle de chauffage (c)

IV.3 Comportement au choc des biocomposites

Les propriétés mécaniques d'un matériau composite sont généralement étudiées pour obtenir une appréciation approximative de la qualité de la région d'interface entre la matrice polymérique et la charge ajoutée. L'essai de résilience a pour objet de déterminer la résistance des matériaux à la rupture sous l'effet d'un choc. La résistance au choc est gouvernée par l'absorption d'énergie qui dépend du volume libre et des contraintes résiduelles.

La **figure IV.6** décrit les variations de la résilience des biocomposites à matrice PLA/PC/Sm chargée avec des fibres non traitées et traitées en fonction de taux charge. Le mélange PLA/PC/Sm présente une résilience de l'ordre de 16 KJ/m^2. Après l'incorporation des fibres d'El Retmea non traitées et traitées, la résistance à l'impact diminue brutalement avec le taux de fibres. En effet, les biocomposites montrent des valeurs de l'ordre de 6, 5 et 4 KJ/m^2 pour 10, 20 et 30% de fibres non traitées, respectivement, et des valeurs de l'ordre 4, 3 et 2 KJ/m^2 pour 10, 20 et 30%, respectivement, de fibres traitées. En général, la décroissance de la résistance au choc des biocomposites est causée par la diminution de la cohésion de la matrice résultant de la présence de vides et des particules rigides de la charge qui accentuent

la rigidité des matériaux **[9]**. Aussi, pour les biocomposites à fibres non traitées, aux facteurs déjà cités, viennent encore s'ajouter les effets de la mauvaise adhésion interfaciale et de l'agrégation des particules de farine, fragilisant ainsi la matrice. Dans ce contexte, il est suggéré que lorsque les interactions fibre/fibre sont favorisées au détriment des interactions fibre/matrice, il se forme des agrégats. Ces derniers sont des sites initiateurs de la rupture fragile car ils constituent des zones de concentrations locales de contraintes dans l'échantillon **[10,11].**

Les biocomposites à fibres traitées ont également montré une faible résistance à l'impact et ce en dépit du greffage des groupes anhydrides sur les fibres dans le but de les lier aux polymères de la matrice. Ce comportement est expliqué par la rigidité accrue de la zone interfaciale résultant des pontages fibre/polymère qui limitent l'aptitude des échantillons à absorber l'énergie de la sollicitation. En effet, lors de l'impact, l'énergie transmise à l'échantillon est absorbée par une des sources de résistance du matériau pouvant être par exemple du volume libre, une phase caoutchoutique, …etc pour la convertir sous forme de mouvement, de vibration ou encore d'allongement. Lorsque la liaison est forte, la mobilité est si limitée que l'absorption de l'énergie d'impact est faible voire même impossible, ce qui induit la fracture ; l'énergie de la percussion, ne pouvant pas être convenablement absorbée puis transformée, engendre la rupture fragile.

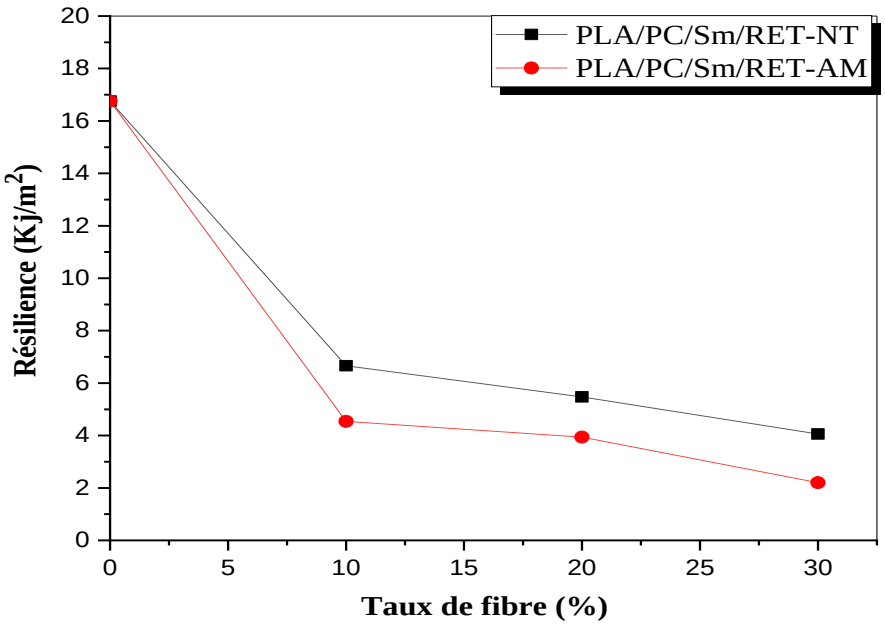


Figure IV.6 Variations de la résistance au choc Izod des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la teneur en fibre

IV.4 Viscoélasticité des biocomposites

L'analyse dynamique mécanique a été réalisée dans l'intervalle de température s'étendant de 30 à 160°C. Les propriétés viscoélastiques des biocomposites à matrice PLA/PC/Sm renforcée par les fibres d'El Retmea non traitées et traitées par l'anhydride maléique ont été évaluées en étudiant l'évolution du module de conservation G' et du facteur de perte (tan δ) en fonction du taux de fibres, tel qu'il est illustré par les **figure IV.6** et **IV.7**.

Initialement, les composites exhibent un module constant mais supérieur à celui de la matrice et qui s'accroit avec la teneur en fibres, indiquant une augmentation de la rigidité des composites (**figure IV.7 (a)) [12,13]**. Aussi, il est proposé que le module de conservation des composites augmente lorsque le mouvement des chaînes polymères est entravé par de meilleures interactions entre la fibre et la matrice **[14].** A l'approche de la transition vitreuse, une diminution brusque de G' est observée entre 60 et 90°C annonçant le début des mouvements des chaînes et la diminution de la rigidité de la matrice. Quand la transition vitreuse se produit, le module de la matrice décroit considérablement, contrairement à celui des composites qui reste relativement plus intense à cause de leur rigidité plus élevée conférée par les fibres. Ensuite, une augmentation appréciable du module est observée à cause de la cristallisation froide du PLA. Le composite à 20 % de RET-NT présente le module le plus élevé probablement en raison de la meilleure dispersion des fibres.

Les variations de tan δ en fonction de la température (**figure IV.7 (b))** révèlent deux pics dont les maximums observés autour de 67 et 150°C sont caractéristiques des T_g des deux phases PLA et PC, respectivement. Après l'ajout de la fibre RET-NT, on note que la position du pic de la phase PLA n'est pas affectée par la teneur en fibre contrairement au pic de la phase PC qui glisse vers des températures inférieures à la T_g du PC. Ceci peut être attribué à l'effet plastifiant exercé par la phase PLA qui se trouve dans un état près de la fusion lorsque la transition vitreuse de la phase PC se produit. Nous observons également que la hauteur du pic de PLA varie d'une manière aléatoire indépendante de la teneur en fibres, probablement en raison de la dispersion des fibres dans cette phase et l'établissement d'interactions polaires entre les groupements fonctionnels des deux composants. Dans ce contexte, **Kazawa et al. [15]** ont proposé que la diminution de la hauteur du pic de tan δ puisse être attribuée à la mobilité moléculaire réduite due à l'existence d'interactions et la dissipation d'énergie par le système.

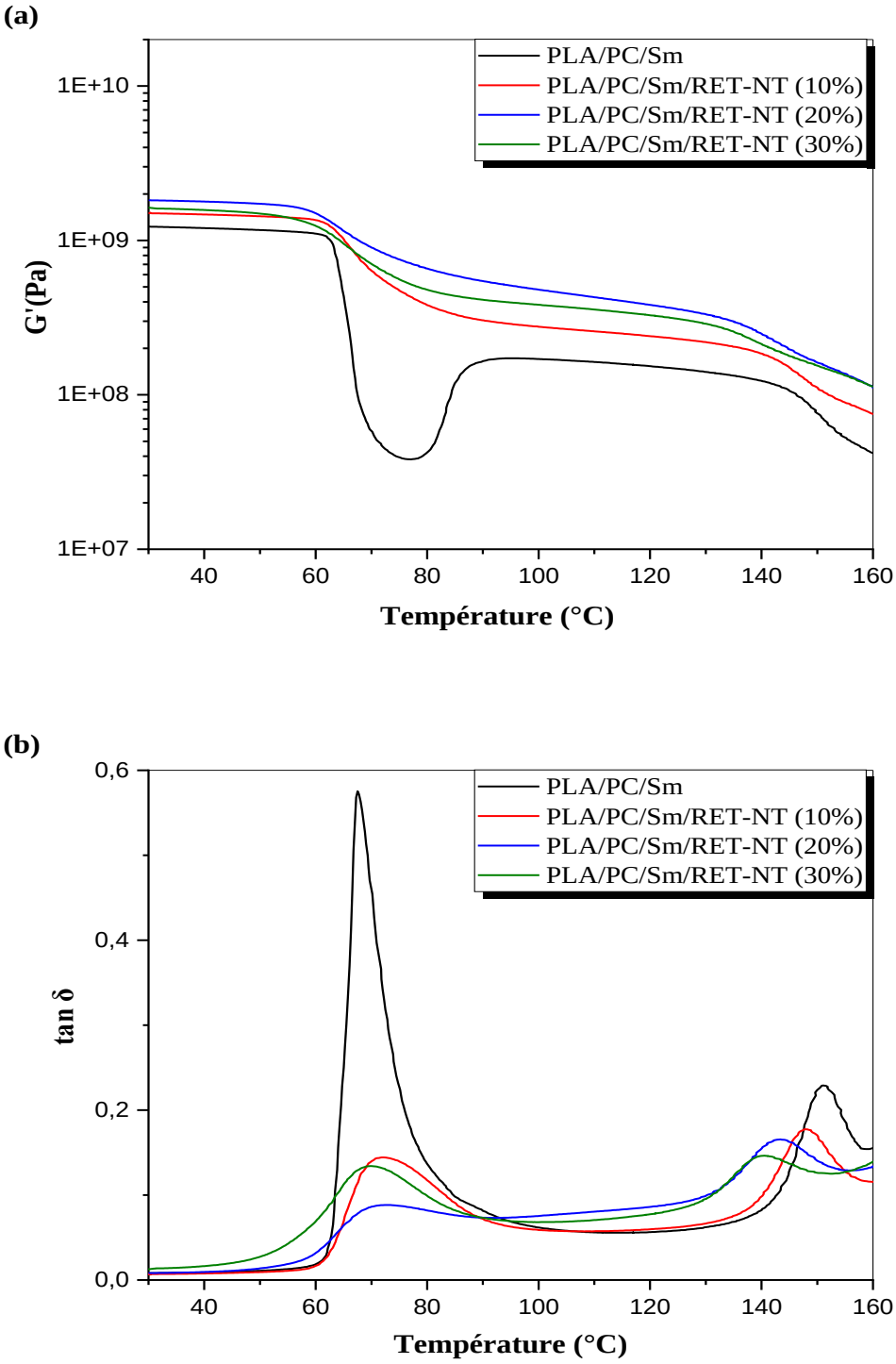
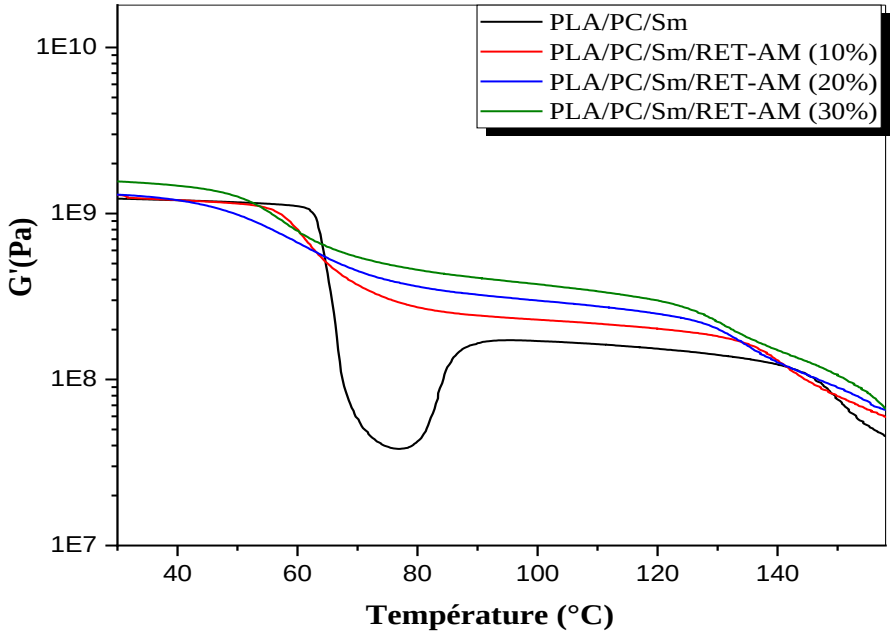


Figure IV.7 Variations du module de conservation (a) et tan δ (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT en fonction de la température et de la teneur en fibres non traitées

Dans le cas des composites PLA/PC/Sm/RET-AM, il est observé d'après la **figure IV.8 (a)** que les biocomposites ont un module constant qui diminue avec l'augmentation de la température. A 30 % de RET-AM, les biocomposites exhibe le module le plus élevé peut être

dû à une intensité de réactions supérieure conduisant à une plus grande rigidité. Après la transition vitreuse, la cristallisation froide du PLA accroit le module, mais relativement aux composites à farine non traitée, le ramollissement des composites survient plus tôt probablement à cause du changement de la T_g de la phase PC. Ceci est mieux mis en évidence grâce à la **figure IV.8 (b)** qui montre le glissement des T_g des deux polymères vers des valeurs plus faibles. Aussi, la hauteur des pics de tan δ de la phase PLA a subi des variations importantes mettant ainsi l'accent sur l'évolution de l'intensité des interactions matrice/renfort en fonction du taux et du type de fibres (**tableau IV.2**). Les variations de la hauteur de tan δ semblent plus notables pour la phase PLA que pour la phase PC, probablement à cause de la viscosité plus faible du PLA qui permet la dispersion plus facile des fibres dans cette phase que dans la phase PC plus visqueuse. En conséquence, il est possible que les interactions PLA/fibres soient plus favorables, comme en témoignent les larges pics de tan δ relatifs à la phase PLA qui indiquent un volume d'interface plus important à cause de la réaction entre les groupements fonctionnels du PLA et RET-AM **[16].**

(a)



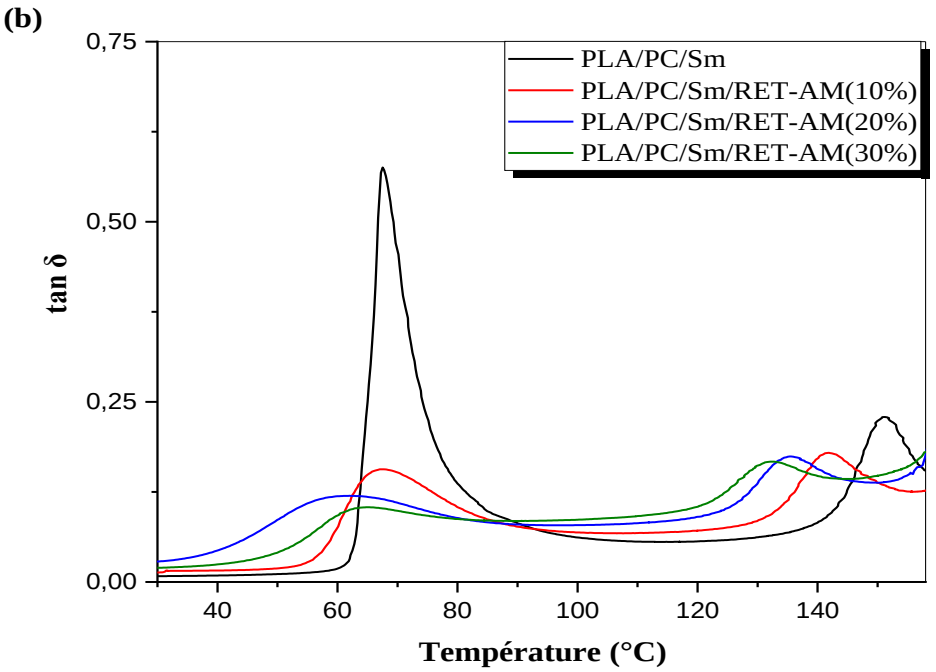


Figure IV.8 Variations du module de conservation (a) et tan δ (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la température et de la teneur en fibres traitées

Tableau IV.2 Variations de la hauteur des pics de tan δ des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la teneur en fibres et du traitement

Echantillons	tan δ PLA	tan δ PC
PLA/PC/Sm	0,57	0,23
PLA/PC/Sm/RET-NT 10%	0,15	0,18
PLA/PC/Sm/RET-NT 20%	0,09	0,16
PLA/PC/Sm/RET-NT 30%	0,13	0,14
PLA/PC/Sm/RET-AM 10%	0,16	0,18
PLA/PC/Sm/RET-AM 20%	0,13	0,18
PLA/PC/Sm/RET-AM 30%	0,10	0,16

IV.5 Stabilité thermique des biocomposites

En raison de l'importance cruciale de la stabilité thermique sur les performances finales des matériaux, une analyse ATG des composites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM a été réalisée et les thermogrammes TG et DTG sont donnés dans **la**

figures IV.9 et **IV.10,** respectivement. Aussi, de nombreux paramètres de dégradation tels que les températures auxquelles commence et finit la décomposition, notées Td_0 et Td_f, respectivement, la température de perte de poids maximale (Td_{max}) et le pourcentage de perte de poids sont déterminés. La dégradation à haute température est due à des processus complexes de scission aléatoire des chaînes polymériques, associées à une dépolymérisation**[17].**

D'après les **figures IV.9 (a)** et **(b)**, on observe que le mélange PLA/PC/Sm se décompose principalement en deux étapes. La première étape, due à la phase PLA, commence vers 280°C et se termine vers 400°C, tandis que la seconde appartient à la phase PC et se produit entre 510 et 650°C. De plus, une étape intermédiaire est constatée entre le PLA et le PC et pourrait être attribuée au copolymère PLA-PC issu des réactions d'inter-échange interfaciales **[18, 19].**

Habituellement, les fibres naturelles diminuent la stabilité thermique des polymères en raison des températures de décomposition plus basses des composants des fibres **[20, 21, 22, 23].** Cependant, les traitements chimiques induisent couramment un effet positif puisqu'ils contribuent à éliminer la majeure partie des composés extracellulosiques tels que les pectines, les hémicelluloses et les cires **[20].** En conséquence, l'ensemble des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM exhibent une stabilité thermique inférieure, mais également en deux étapes comme la matrice, la première correspondant au PLA et la seconde à la phase PC. La deuxième étape de dégradation est moins prononcée que la première puisque le composant principal de la matrice est le PLA. L'ajout de RET-NT diminue notablement la Td_0 de 280°C pour la matrice PLA/PC/Sm à 225, 223 et 223 °C pour les taux de farine non traitée de 10, 20 et 30%. Aussi, les températures de dégradation maximale (T_{dmax}) du premier et du deuxième stade de dégradation des biocomposites sont plus faibles que celle du mélange PLA/PC/Sm et elle diminue au fur et à mesure que le taux de fibres augmente ; Elle varie de 370°C pour la matrice, à 360, 350 et 345°C pour les biocomposites à des taux de charge 10, 20 et 30 % de fibres non traitées, respectivement (**tableau IV.3**). La décroissance de T_{dmax} est due aux résidus de dégradation des fibres. En effet, la charge possède une température de décomposition inférieure à celle du PLA et du PC et donc sa dégradation dans le mélange diminue la stabilité thermique des polymères en raison des résidus de charge qui accélèrent le processus de décomposition de la matrice.

Les biocomposites à fibres traitées montrent une stabilité thermique meilleure que celle des composites à fibres brutes. Ainsi, une augmentation jusqu'à 240°C est notée pour T_{d0} du composite à 20% de RET-AM. Ceci s'explique par la meilleure adhésion

farine/matrice qui a résulté des réactions interfaciales se produisant entre les groupes fonctionnels appartenant à la fois aux polymères et à la farine.

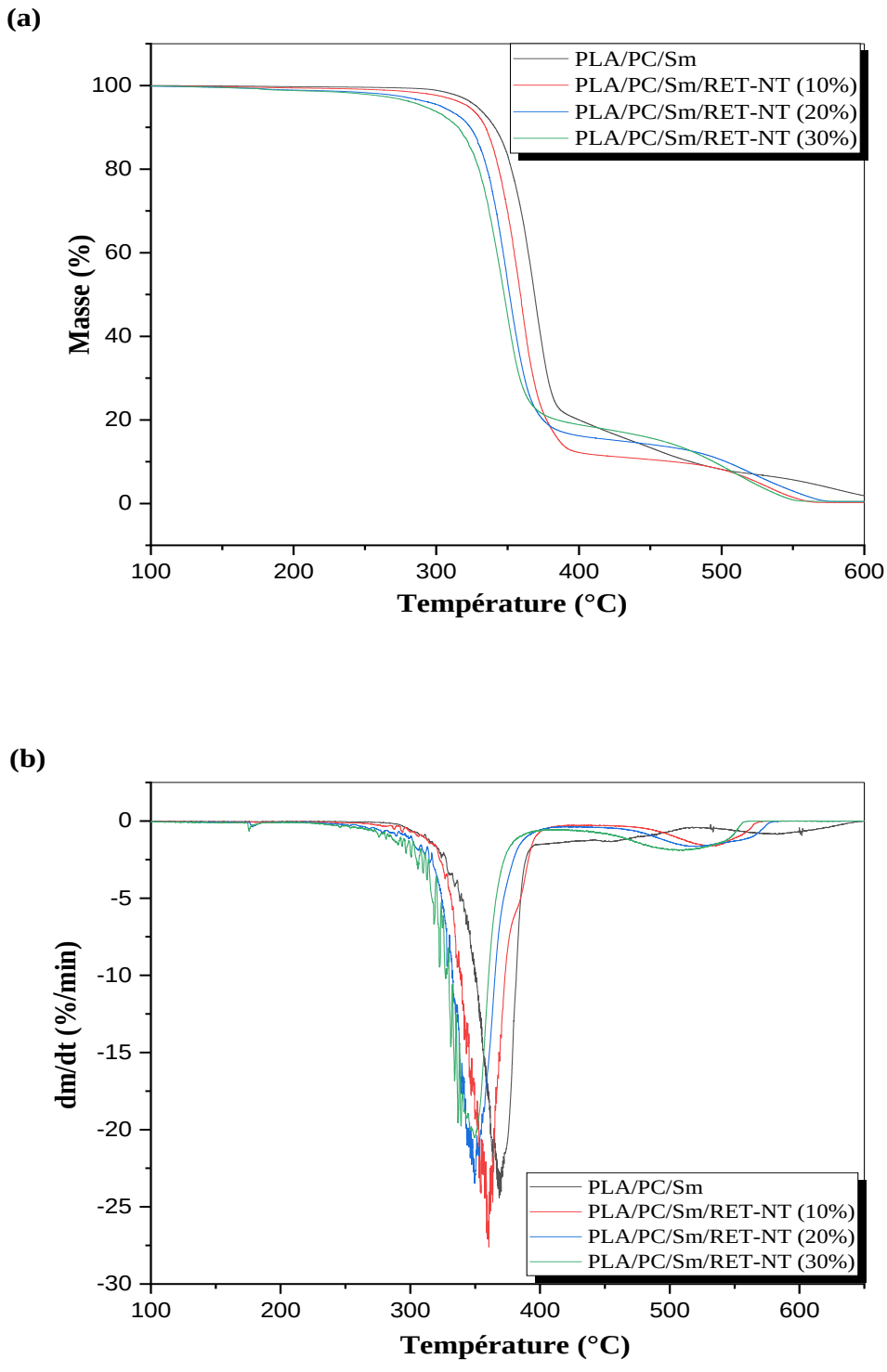


Figure IV.9 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT à différents taux de fibres non traitées

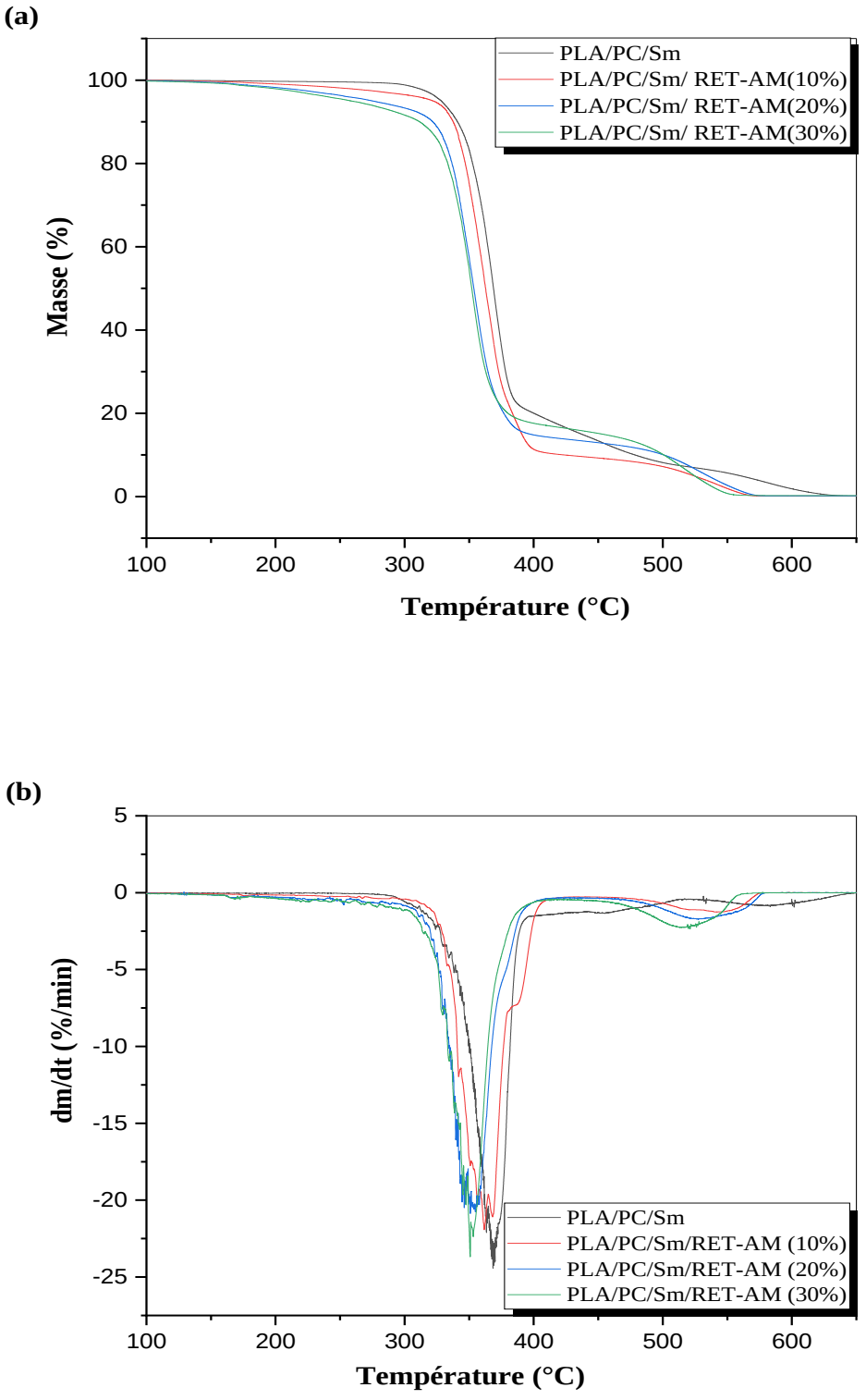


Figure IV.10 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents taux de fibres traitées

Tableau IV.3 Paramètres de décomposition thermique des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM évalués à partir des thermogrammes ATG

Echantillons	T_{d0} (°C)	T_{dmax} (°C)	T_{df} (°C)	V_d (%)
PLA/PC/Sm	280	370	400	2.20
PLA/PC/Sm/RET-NT 10%	225	360	410	2.23
PLA/PC/Sm/RET-NT 20%	223	350	395	2.34
PLA/PC/Sm/RET-NT 30%	223	345	390	2.37
PLA/PC/Sm/RET-AM 10%	243	362	410	2.24
PLA/PC/Sm/RET-AM 20%	240	355	405	2.41
PLA/PC/Sm/RET-AM 30%	240	350	405	2.48

IV.6 Evolution de la morphologie après le traitement

La microscopie électronique à balayage a été réalisée pour voir l'évolution de la morphologie des composites PLA/PC/Sm/RET et acquérir plus d'informations sur l'adhérence interfaciale après le traitement par l'anhydride maléique. Les micrographies MEB sont représentées par la **figure IV.11.** La micrographie **(a)** montre que la phase PLA révèle une surface rugueuse engendrée par des pointes de microfissures pointues dues à la nature fragile du polymère dans lequel La phase PC se trouve dispersée sous forme de gouttelettes sphériques. Après l'ajout de la farine RET-NT et RET-AM, la morphologie rugueuse du PLA n'est plus observée ce qui implique l'apparition de changements dans le mécanisme de rupture des composites dus aux fibres qui dévient les trajectoires des microfissures. Ainsi, la micrographie **(b)** indique que la diminution de la résilience des composites PLA/PC/Sm/RET-NT est principalement attribuée au processus d'arrachement des fibres. En effet, les faibles interactions entre les fibres non traitées, recouvertes de cires et de composants extracellulosiques, et la matrice ne permettent pas une adhésion mutuelle optimale. Ceci entraine un mauvais transfert de contrainte entre les différents constituants induisant l'arrachement des fibres lors de la sollicitation, comme en témoignent les empreintes de fibres constatées à la surface de la matrice **[24].**

En outre, les micrographies présentées sur la micrographie **(c)**, révèle que les fibres sont enrobées par des couches de la matrice qui réduisent considérablement les lacunes à l'interface, grâce à la fibrillation accrue de la farine RET-AM. Ceci est encore mieux mis en

évidence grâce l'observation de couches de polymères emportées par les fibres lors de la rupture et qui indiquent une bonne adhésion fibre/polymère **[12].**

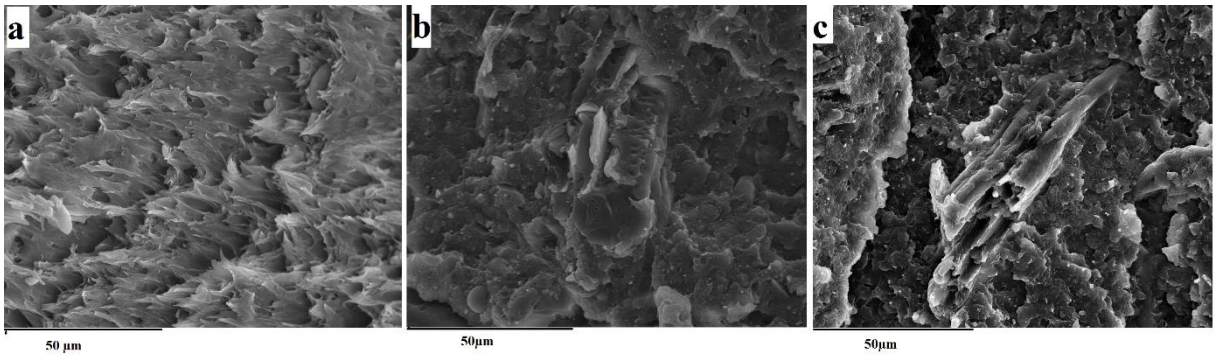


Figure IV.11 Micrographies MEB du mélange PLA/PC/Sm (a) et composites avec farine El Retmea non traitée (b), avec farine El Retmea traitée ≤100 10 minutes (c)

IV.7 Evaluation du taux d'absorption d'eau

La **figure IV.12** représente les variations du taux d'absorption d'eau par le mélange et par les biocomposites après 10 jours d'émersion dans l'eau en fonction du taux fibres non traitées et traitées. Le mélange PLA/PC/Sm présente une assez grande aptitude à l'absorption d'eau, qui est de l'ordre de 0,4 %, à cause du caractère hydrophile du PLA relativement important causé par la tendance de ses groupes polaires terminaux à s'associer aux molécules d'eau via la formation de ponts hydrogène. De plus, l'interface contribue à la diffusion de l'eau dans les mélanges non miscibles **[25].**

Nous remarquons que, relativement à la matrice, l'absorption d'eau par les biocomposites à fibres non traitées présente une augmentation avec le taux de fibre, probablement dû aux grandes quantités de groupes hydroxyles sur les fibres naturelles. Ces dernières traduisent la tendance élevée des biocomposites à absorber de l'eau qui y pénètre par diffusion. En effet, la fibre d'El Retmea est une charge lignocellulosique qui présente un caractère hydrophile prononcé attribué à la présence des groupes hydroxyles dans sa structure, ce qui lui permet de capter des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène à sa surface **[26,27]**. En conséquence, plus le taux de fibre est grand et plus la concentration de groupements hydroxyles est grande et plus l'aptitude à l'absorption d'eau par les biocomposites est prononcée. Aussi, on attribue l'augmentation du taux d'absorption d'eau des composites à la mauvaise adhésion entre la farine et la matrice qui génère des vides et favorise la diffusion de l'eau dans les trous contenus dans le matériau. Ces résultats sont en accords avec ceux trouvés par plusieurs auteurs **[28-30].**

D'autre part pour un taux de 10% de fibre traitée, l'absorption d'eau du biocomposite a diminué après la modification par l'anhydride maléique par rapport à celle du mélange, indiquant que la couche de polymère sur la surface des fibres, diminue leur hydrophilie en raison de la réaction d'estérification diminuant ainsi le nombre de groupes hydroxyles sur les fibres **[31]**. De plus, le traitement de surface favorise un meilleur mouillage des fibres améliorant leur résistance à l'absorption d'eau. **Lv et al. [32]** ont confirmé que lorsque les composites sont compatibilisés avec AM, la meilleure compatibilité limite la diffusion des molécules d'eau dans les composites en raison de la réaction de couplage à la surface de la fibre, ainsi l'absorption d'eau a été réduite de 39 % à10 % de RET-AM. De même pour le biocomposites à 20% de fibre traitées, l'absorption d'eau est inférieure à celle du composite avec le même taux de fibre non traitées. Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux présentés déjà par **Arbelaiz et al. [33]** qui ont rapporté que l'ajout de polypropylène greffé par l'AM a diminué le coefficient de diffusion dans composites PP//fibres de lin car il agit d'une part sur l'adhérence interfaciale permettant de limiter le taux de volume libre susceptible de recueillir l'eau absorbée et d'autre part il attenue le caractère hydrophile de la surface des fibres en réagissant avec les groupements hydroxyles.

Cependant à 30 % de fibres traitées, le biocomposite présente une absorption d'eau supérieure à celle du composite à fibres non traitées. Ceci pourrait s'expliquer par la teneur plus élevée en groupements hydroxyles susceptibles d'interagir avec les molécules d'eau ou encore à cause de présence d'agrégats de fibres augmentant ainsi la fraction de volume libre, favorisant la diffusion de l'eau vers l'intérieur des polymères.

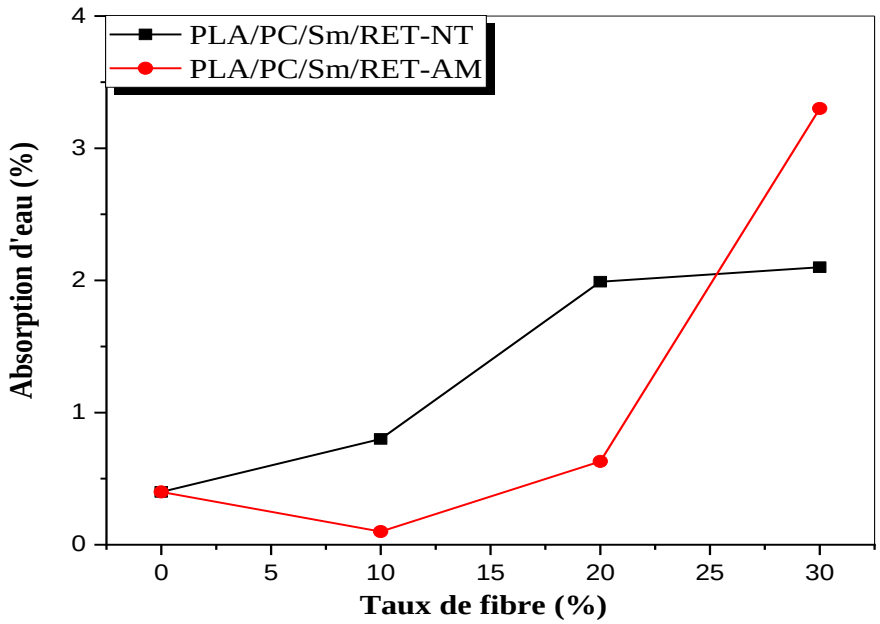


Figure IV.12 Effet du taux de fibres et du traitement sur l'absorption d'eau des biocomposites PLA/PC/Sm/ RET-NT et PLA/PC/Sm/ RET-AM

IV.8 Evaluation de la teneur en eau des biocomposites

La **figure IV.13** représente les variations de la teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/ RET-NT et PLA/PC/Sm/ RET-AM en fonction de taux de fibre et du traitement. La figure montre clairement que la teneur eau dépend de la quantité de fibre présente dans le composite. Après l'ajout des fibres non traitées et traitées, les biocomposites montrent une augmentation évidente de la teneur en eau au fur à mesure le taux de fibre augmente probablement en raison de la nature hydrophile inhérente de la farine présentant une grande teneur en groupements hydroxyles. En effet, il est connu que l'absorption d'eau par les farines cellulosiques est causée par l'établissement de ponts hydrogène entre les groupes hydroxyles libres portés par la cellulose et les molécules d'eau du milieu environnant.

Cependant après l'incorporation de la fibre RET-AM, on remarque la décroissance de la teneur en eau. La diminution de l'aptitude du biocomposites à la rétention d'eau peut être expliquée par le fait qu'une partie des groupements hydroxyles du la fibre, responsables de l'hydrophilie du polymère, ont réagi avec ceux de l'anhydride maléique ce qui réduit leur concentration et diminue la grande affinité du matériau à l'attraction de l'eau du milieu ambiant **[31].**

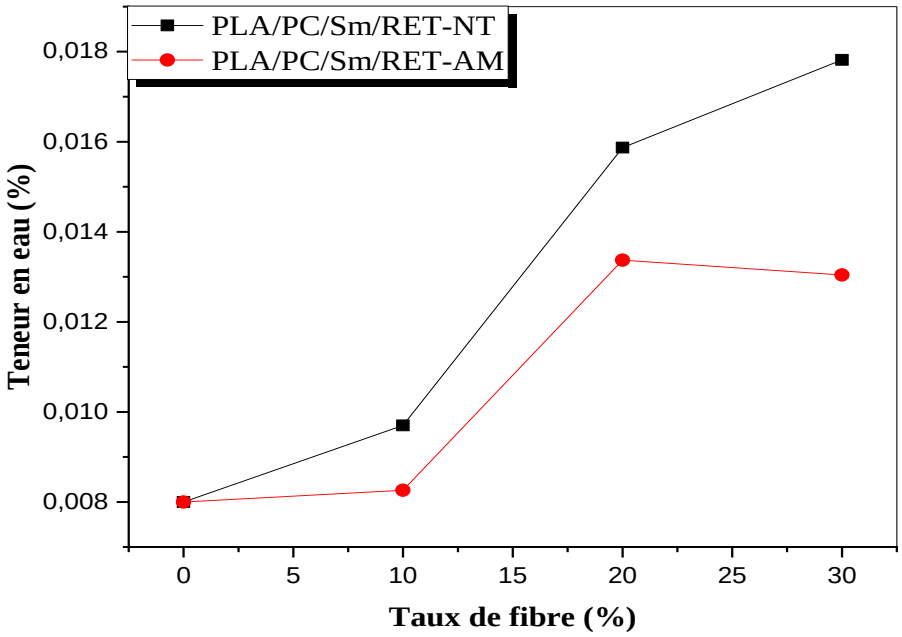


Figure IV.13 Effet du taux de fibres et du traitement sur la teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-NT et PLA/PC/Sm/RET-AM

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Yeng, C. M. Green composites from kapok husk and recycled polypropylene: processing torque, tensile, thermal, and morphological properties. Journal of Thermoplastic Composite Materials. (2016). 29(11), 1517-1535.

[2] : Koay, S. C., Husseinsyah, S., & Osman, H. Modified cocoa pod husk-filled polypropylene composites by using methacrylic acid. BioResources. (2013). 8(3), 3260-3275.

[3] : Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Osman, H. Utilization of cocoa pod husk as filler in polypropylene biocomposites: Effect of maleated polypropylene. Journal of Thermoplastic Composite Materials. (2015). 28(11), 1507-1521.

[4] : Pluta, M., Murariu, M., Alexandre, M., Galeski, A., & Dubois, P. Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites. Polymer degradation and stability. (2008). 93(5), 925-931.

[5] : Dong, W., Zou, B., Yan, Y., Ma, P., & Chen, M. Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly (lactide)/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends. International journal of molecular sciences. (2013). 14(10), 20189-20203.

[6]: Mayouf, I., Guessoum, M., Rahem, Z., Fuensanta, M., & Martin-Martinez, J. M. Structural, thermo-mechanical and morphological properties of composites made with poly (lactic acid) and poly (ethylene terephthalate) fibers without compatibilizer. Journal of Adhesion Science and Technology. (2022). 1-23.

[7]: Rahman, W. A. W. A., Adenan, N., Ali, R. R., & Sulaiman, H. Effect of silane crosslinker on the thermal properties of rice straw/HDPE biocomposite. Journal of Applied Sciences. (2009). 9(17), 3041-3047.

[8] : Marrakchi, Z., Khiari, R., Oueslati, H., Mauret, E., & Mhenni, F. Pulping and papermaking properties of Tunisian Alfa stems (Stipa tenacissima)—effects of refining process. Industrial Crops and Products. (2011). 34(3), 1572-1582.

[9] : Rahem, Z., Mayouf, I., Guessoum, M., Delaite, C., Douibi, A., & Lallam, A. Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly (lactic acid). Polymer Composites. (2019). 40(12), 4489-4499.

[10] : Bedreddine, M., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. Composite Interfaces. (2019). 26(12), 1101-1121.

[11] : Ikhlef, S., Nekkaa, S., Guessoum, M., & Haddaoui, N. Effects of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/spartium junceum flour composites. International Scholarly Research Notices. (2012). 2012,1–7.

[12] :.Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H., & Li, Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites. Composites part a: applied science and manufacturing. (2010). 41(4), 499-505.

[13] : Mohanty, S., Verma, S. K., & Nayak, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. Composites Science and Technology. (2006). 66(3-4), 538-547.

[14] : Karsli, N. G., & Aytac, A. Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. Composites Part B: Engineering. (2013). 51, 270-275.

[15] : Kanzawa, T., & Tokumitsu, K. Mechanical properties and morphological changes of poly (lactic acid)/polycarbonate/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing. Journal of Applied Polymer Science. (2011). 121(5), 2908-2918.

[16] : Hedayati, F., Moshiri-Gomchi, N., Assaran-Ghomi, M., Sabahi, S., Bahri-Laleh, N., Mehdipour-Ataei, S., ... & Mirmohammadi, S. A. Preparation and properties of enhanced nanocomposites based on PLA/PC blends reinforced with silica nanoparticles. Polymers for Advanced Technologies. (2020). 31(3), 566-573.

[17] : Dehas, W., Guessoum, M., Douibi, A., Jofre-Reche, J. A., & Martin-Martinez, J. M. Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly (ethylene terephthalate) fiber-reinforced unsaturated polyester composites. Polymer Composites. (2018). 39(5), 1682-1693.

[18] : Phuong, V. T., Gigante, V., Aliotta, L., Coltelli, M. B., Cinelli, P., & Lazzeri, A. Reactively extruded ecocomposites based on poly (lactic acid)/bisphenol A polycarbonate blends reinforced with regenerated cellulose microfibers. Composites Science and Technology. (2017). 139, 127-137.

[19] : Chelghoum, N., Guessoum, M., Fois, M., & Haddaoui, N. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. Journal of Polymers and the Environment. (2018). 26(1), 342-354.

[20] : Bouhank, S., Nekkaa, S., & Haddaoui, N. Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification. Journal of adhesion science and Technology. (2016). 30(13), 1462-1478.

[21] : Rahem, Z., Douibi, A., Lallam, A., Delaite, C., & Guessoum, M. Synergistic combination of crystallization and addition of a toughening agent to promote recycled poly (ethylene terephthalate) performances. Polymer Science, Series A.(2019). 61(5), 635-649**.**

[22] : Shih, Y. F., Cai, J. X., Kuan, C. S., & Hsieh, C. F. Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. Composites Part B: Engineering. (2012). 43(7), 2817-2821.

[23] : Dehghani, A., Ardekani, S. M., Al-Maadeed, M. A., Hassan, A., & Wahit, M. U. Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites. *Materials & Design (1980-2015)*. (2013). *52*, 841-848.

[24] : Karsli, N. G., & Aytac, A. Properties of alkali treated short flax fiber reinforced poly (lactic acid)/polycarbonate composites. Fibers and polymers. (2014). 15(12), 2607-2612.

[25] : Medjdoub, N., Guessoum, M., & Fois, M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly (lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. Journal of adhesion science and Technology. (2017). 31(7), 787-805.

[26] : Kakroodi, A. R., Kazemi, Y., & Rodrigue, D. Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition. Composites Part B: Engineering. (2013). 51, 337-344.

[27] : Alamri, H., & Low, I. M. Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites. Polymer testing. (2012). 31(5), 620-628.

[28] : González-López, M. E., Pérez-Fonseca, A. A., Cisneros-López, E. O., Manríquez-González, R., Ramírez-Arreola, D. E., Rodrigue, D., & Robledo-Ortíz, J. R. Effect of maleated PLA on the properties of rotomolded PLA-agave fiber biocomposites. Journal of Polymers and the Environment. (2019). 27(1), 61-73.

[29] : Nekkaa, S., Guessoum, M., Grillet, A. C., & Haddaoui, N. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short Spartium Junceum fibers before and after treatments. International Journal of Polymeric Materials. (2012). 61(13), 1021-1034.

[30] : Messaoudi, K., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Contribution of surface treatments by esterification and silanization in reinforcing the composites based on Pine cone and Spartium junceum flours and polypropylene. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(22), 2405-2429.

[31] : Toumi, N., Guessoum, M., & Nekkaa, S. Biocomposites based on date palm flour reinforced (70/30) polypropylene/thermoplastic starch blend: Effects of flour treatment and selective dispersion. Journal of Adhesion Science and Technology. (2019). 33(19), 2071-2092.

[32] : Lv, S., Gu, J., Tan, H., & Zhang, Y. Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride. Journal of Applied Polymer Science. (2016). 133(15).

[33] : Arbelaiz, A., Fernandez, B., Ramos, J. A., Retegi, A., Llano-Ponte, R., & Mondragon, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. Composites science and technology. (2005). 65(10), 1582-1592.

CHAPITRE V

Effets de la taille des fibres de la farine et du temps de malaxage sur les propriétés des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM

Chapitre V : *Effets de la taille des fibres de la farine et du temps de malaxage sur les propriétés des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM*

V.1 Variation du couple de malaxage

La **figure V.1** montre les variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM renforcés par 20% de fibres ayant les dimensions <100 malaxés pendant 10 et 20 min et celui à RET-MA <50µm et malaxé pendant 10 min. On remarque que le biocomposite à farine plus fine présente un couple de malaxage relativement plus faible probablement en raison du plus grand nombre de particules et à leur facilité d'insertion entre les chaines des polymères, induisant ainsi plus de décohésion au sein de la matrice. Aussi, on peut suggérer que due à leur plus petite taille, les fibres ont plus tendance à s'orienter parallèlement aux chaînes et donc elles ne forment pas d'obstacles à l'égard des forces de cisaillement. D'autre part, le biocomposite mélangé pendant 20 min présente un couple de malaxage légèrement plus faible que celui du biocomposite à 10 min. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la viscosité, qui se trouve encore plus favorisée en présence de fibres. Aussi en présence de catalyseur, le prolongement du malaxage encourage les réactions d'inter-échange qui lient les polymères de la matrice, mais qui sont aussi accompagnées de réactions secondaire pouvant conduire à des scissions de chaînes.

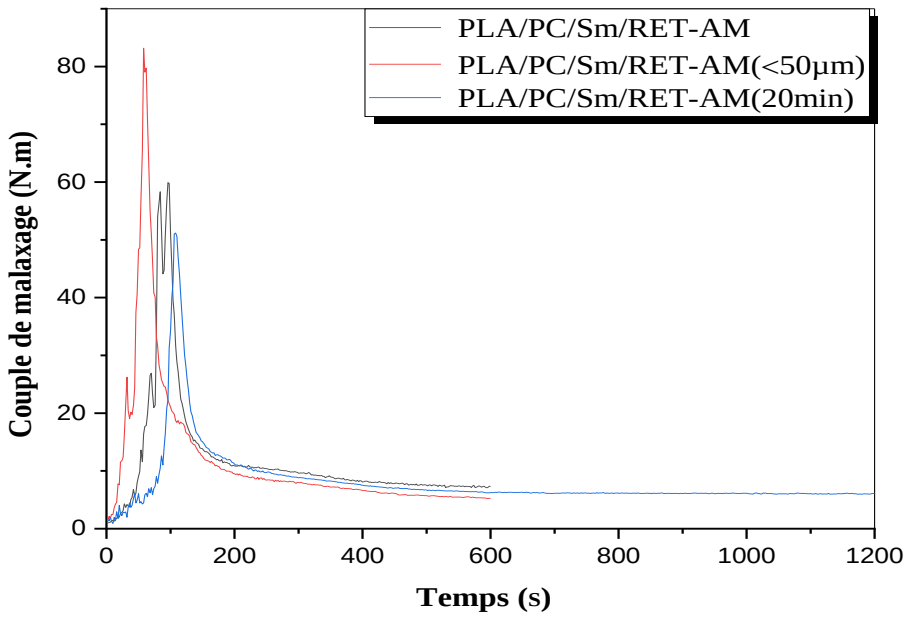


Figure V.1 Variations du couple de malaxage des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage

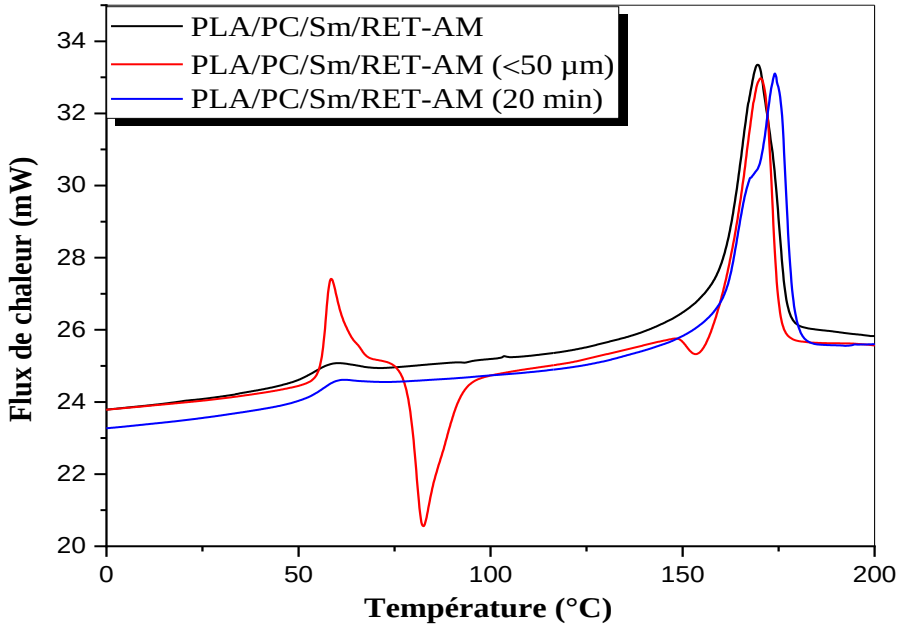
V.2 Propriétés thermiques

La **figure V.2(a)-V.2(c),** représentent les thermogrammes des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM renforcés par 20% de fibres ayant les dimensions <100 malaxés pendant 10 et 20 min et celui à RET-MA <50µm et malaxé pendant 10 min. Les thermogrammes du 1er cycle de chauffage (**figure V.2(a))** montrent le phénomène de vieillissement physique dans la zone de transition vitreuse. Un pic dû à la cristallisation est aussi repéré vers 80°C pour le biocomposite à RET-AM à fibre <50µm. Enfin, la fusion ne montre qu'un seul pic endothermique dû à la cristallisation non uniforme lors du refroidissement.

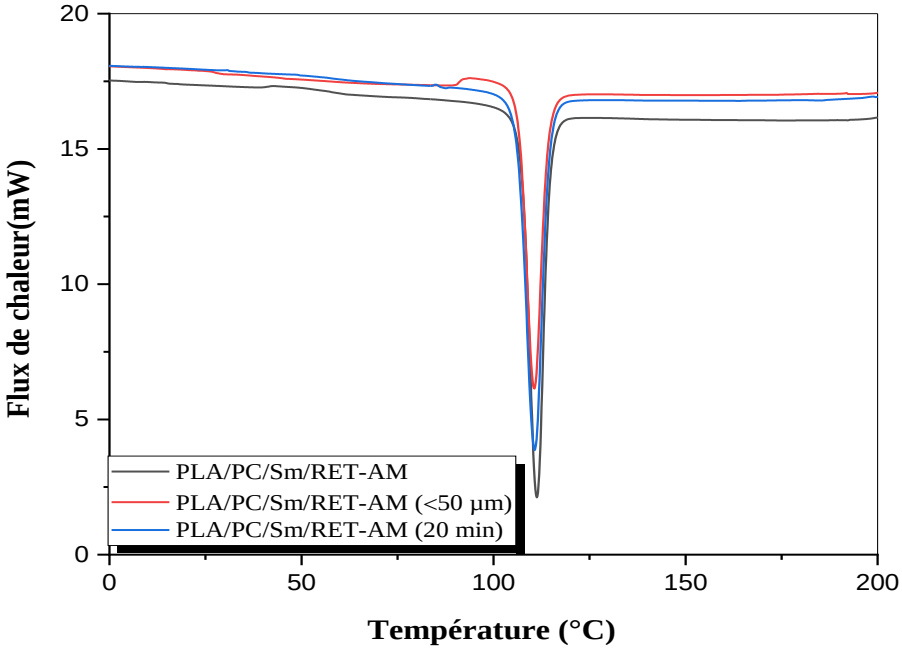
Par ailleurs, les thermogrammes du cycle de refroidissement **(figure V.2(b))** révèlent un pic de cristallisation présentant un maximum vers 110 °C, et une aire de l'ordre de 34, 30 et 32 J/mol pour les composites PLA/PC/Sm/RET-AM <100 malaxés pendant 10 min, <50µm malaxés pendant 10 min et <100 malaxés pendant 20 min, respectivement **(tableau V.1)**. La fraction cristalline a diminué avec la taille de la farine mais a augmenté avec l'amélioration de l'adhésion polymère/fibre.

Enfin, les thermogrammes du 2nd cycle de chauffage (**figure V.2(c))** mettent en évidence des variations évidentes dans la valeur de l'enthalpie de fusion du PLA, rendant compte du changement du taux de cristallinité du polymère. Comme il a été constaté à partir des exothermes de cristallisation, le biocomposite à RET-AM <50 µm montre une plus faible enthalpie et donc une cristallinité inférieure à celle des autres matériaux, probablement à cause de la décohésion plus importante de la matrice due au grand nombre de petites particules dans la matrice. Par ailleurs, le biocomposite PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-20 min semble présenter une contribution plus importante en cristaux ordonnés que celui malaxé pendant seulement 10 min. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le PLA puisse cristalliser dans la masse grâce à l'effet nucléant de la farine, mieux dispersée dans la matrice à cause du prolongement du malaxage, et aussi à l'interface entre le PLA et les nodules de PC dû à leur meilleure dispersion/adhésion.

(a)


PLA/PC/Sm/RET-AM
PLA/PC/Sm/RET-AM (<50 µm)
PLA/PC/Sm/RET-AM (20 min)
Flux de chaleur (mW)
Température (°C)
20
22
24
26
28
30
32
34
0
50
100
150
200

(b)


PLA/PC/Sm/RET-AM
PLA/PC/Sm/RET-AM (<50 µm)
PLA/PC/Sm/RET-AM (20 min)
Flux de chaleur(mW)
Température (°C)
0
5
10
15
20
0
50
100
150
200

(c)

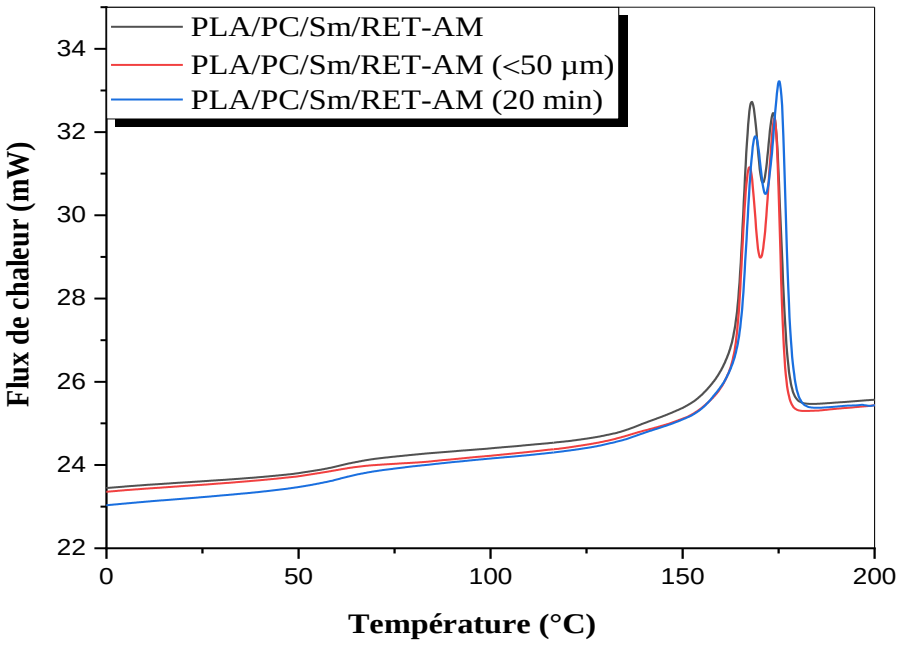


Figure V.2 Thermogrammes DSC des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents temps de malaxage et tailles de farine : 1er cycle de chauffage (a), refroidissement (b) et 2ème cycle de chauffage (c)

Tableau V.1 Evolution des propriétés thermiques des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents temps de malaxage et tailles de farine

Echantillons	$T_{g\,PC}$ (°C)	$T_{g\,PLA}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)
PLA/PC/Sm/RET-AM(<100 µm-10 min)	141	63	111	34	46	167	173
PLA/PC/Sm/RET-AM (<50 µm-10 min)	/	63	110	30	40	167	173
PLA/PC/Sm/RET-AM (<100 µm-20 min)	/	64	110	32	43	168	175

V.3 Evolution de la résistance au choc PLA/PC/Sm/RET-AM

Les effets de la taille de la farine RET-AM et du temps de malaxage sur la résilience des biocomposites sont représentés dans la **figure V.3.** Le biocomposite PLA/PC/Sm/RET-AM à farine de taille inférieure à 100 µm présente une résilience d'environ 4 KJ/m^2, tandis que celui avec une taille de farine inférieure à 50 µm montre une résistance au choc plus faible est d'environ 3 KJ/m^2. Toutefois, une amélioration significative est obtenue lorsque le temps de mélange est prolongé jusqu'à 20 min ; la résilience atteint presque 6 KJ/m^2.

Les variations montrent que plus la taille de la farine est faible et plus le nombre de particules et l'effet perturbateur exercé par ces dernières sur les réactions entre les deux polymères et la décohésion de la matrice sont importants. En effet, les fibres pourraient s'intercaler entre les chaînes des polymères et selon leur dispersion sélective dans l'une des phases de la matrice ou dans la région interfaciale, pourraient jouer le rôle de barrière contre les réactions d'inter-échange **[1].** Cet effet est d'autant plus évident lorsque la taille des fibres diminue car plus la concentration en groupements AM est élevée et plus l'effet barrière opposé à la synthèse in-situ de copolymère PLA-PC est efficace. Ainsi, les réactions d'inter-échange entre les groupements fonctionnels du PC et du PLA peuvent concurrencer avec les réactions qui se produisent éventuellement avec la farine RET-AM.

De l'autre côté, l'interaction entre la farine RET-AM et les groupes fonctionnels apportés par les polymères PLA et PC est probablement favorisée en présence de catalyseur Sm. Cela permet le greffage des chaînes de PLA et de PC sur la surface de la farine pour assurer son meilleur mouillage par les polymères et connecter les domaines PLA et PC pour assurer le transfert des contraintes. Ainsi, malgré la probabilité d'un bon mouillage de la farine RET-AM par les polymères via leur greffage sur sa surface, cela pourrait ne pas être suffisant pour améliorer la résistance au choc en raison de l'interface PLA/PC altérée en raison d'un taux plus faible de réactions d'échange dû à la localisation préférentielle des fibres dans l'interface séparant les deux polymères ou dans la phase PLA **[2-4].**

Après 20 min de mélange, les réactions d'échange ont beaucoup plus de temps pour se produire, atteindre une concentration suffisante de copolymère PLA-PC et améliorer l'adhésion interfaciale entre les phases de la matrice. En même temps, les réactions entre les groupements AM greffés sur RET-AM et les phases de la matrice sont également favorisées augmentant ainsi la résilience du composite **[7].**

La contribution des particules de farine dans la liaison des polymères non miscibles formant des composites de mélange a déjà été rapportée par plusieurs chercheurs **[2, 5, 6].** En effet, il a été rapporté que la localisation à l'interface des charges inorganiques confère un effet compatibilisant appréciable apporté par l'adsorption des polymères à la surface des particules solides **[2].** Aussi, As'Habi et al. **[3, 5]** ont conclu que les charges réduisent l'énergie interfaciale et stabilisent la morphologie des mélanges en formant une barrière solide qui empêche la coalescence. Par conséquent, il est suggéré qu'à l'instar des charges minérales, les fibres d'El Retmea peuvent également agir comme un compatibilisant potentiel en joignant les deux polymères puisqu'elles sont susceptibles d'être greffées sur du PLA d'un côté

et sur les nodules de PC de l'autre côté. La **figure IV.3** décrit le l'éventuel mécanisme de compatibilisation impliquant une réaction interfaciale au sein du mélange PLA/PC et le greffage des chaînes PLA et PC sur la farine RET-AM.

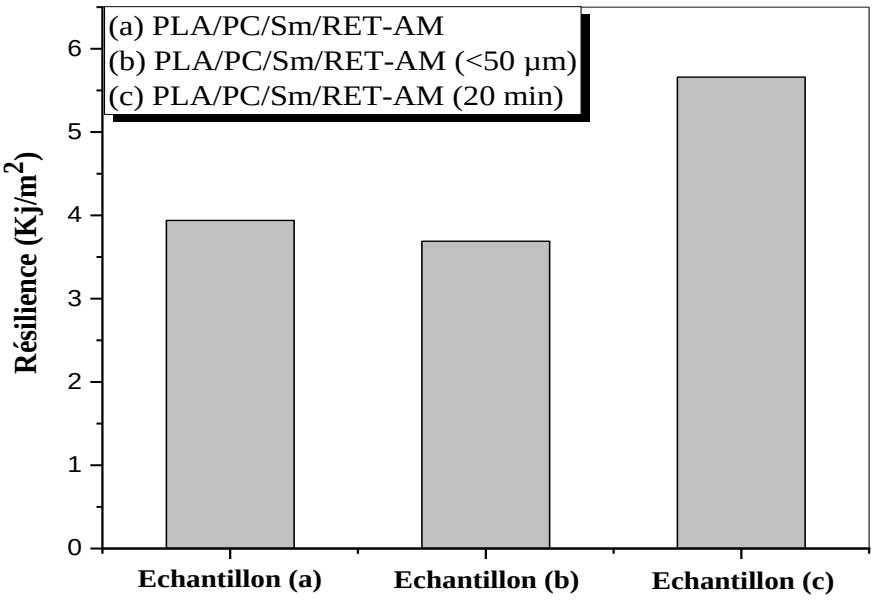


Figure V.3 Variations de la résistance au choc Izod des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage

V.4 Propriétés viscoélastiques des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM

Les **figures V.4(a)-V4(b)** représente l'effet de la taille de la farine et le temps de malaxage sur le comportement viscoélastique des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM. Dans la région de la transition vitreuse de la phase PLA, les modules de conservation des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-20 min et PLA/PC/Sm/RET-AM <50 µm-10 min sont supérieurs à celui du biocomposite PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-10 min. Ceci traduit la rigidité accrue de ces matériaux au niveau des interfaces matrice/farine et PLA/PC. En effet, lorsque la taille de la farine est réduite en dessous de 50 µm, plus de volume libre est généré en raison du nombre plus élevé de particules incorporées. En même temps, plus de groupes anhydride réactifs sont introduits et donc sont susceptibles de créer un plus grand taux de réactions de greffage à la surface de la farine. Aussi, après 20 min de mélange, les réactions d'échange catalysées par Sm sont très favorisées et génèrent un taux plus élevé de copolymère PLA-PC pouvant assurer une meilleure adhésion à l'interface entre le PC et le PLA.

Les interactions impliquées entre la farine RET-AM et la matrice sont bien mises en évidence par les variations importantes des températures de transition vitreuse des phases PLA et PC et de l'intensité des pics de tan δ qui varient considérablement lorsque que la taille des fibres et le temps de malaxage sont changés. La variation constatée sur la valeur de T_g des phases PLA et PC met en évidence les changements importants évoluant au niveau des régions interfaciales polymère/polymère et matrice/farine **[7]**. De plus, il existe une forte relation entre l'amplitude du pic de tan δ et l'adhérence interfaciale dans les composites renforcés de fibres courtes. Cela suggère qu'une amplitude de pic de tan δ plus faible résulte d'une meilleure adhérence interfaciale. Le pic tan δ fournit des informations sur l'énergie dissipée qui est utilisée pour contrecarrer le frottement entre les chaînes macromoléculaires dans le composite. Lorsque l'adhérence entre la fibre et la matrice est forte, moins de dissipation d'énergie a lieu en raison d'un transfert de contrainte efficace entre les deux composants, ce qui aboutit à une amplitude plus faible du pic de tan δ **[8, 9]**. Compte tenu de cela, les variations notées sur l'intensité du pic de tan δ indiquent que les interfaces dans les trois composites sont assujetties à différentes interactions d'intensités variables gouvernées par les structures chimiques à la fois de la matrice et des fibres. Ceci est confirmé par les changements constatés sur la largeur à mi-hauteur des pics de tan δ qui est directement liée au volume de l'interface **[10].** En effet, il est remarqué que relativement au pic du composite PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-10 min, ceux des composites PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-20 min et PLA/PC/Sm/RET-AM <50 µm-10min sont plus étroits, dénotant ainsi un volume d'interface plus important.

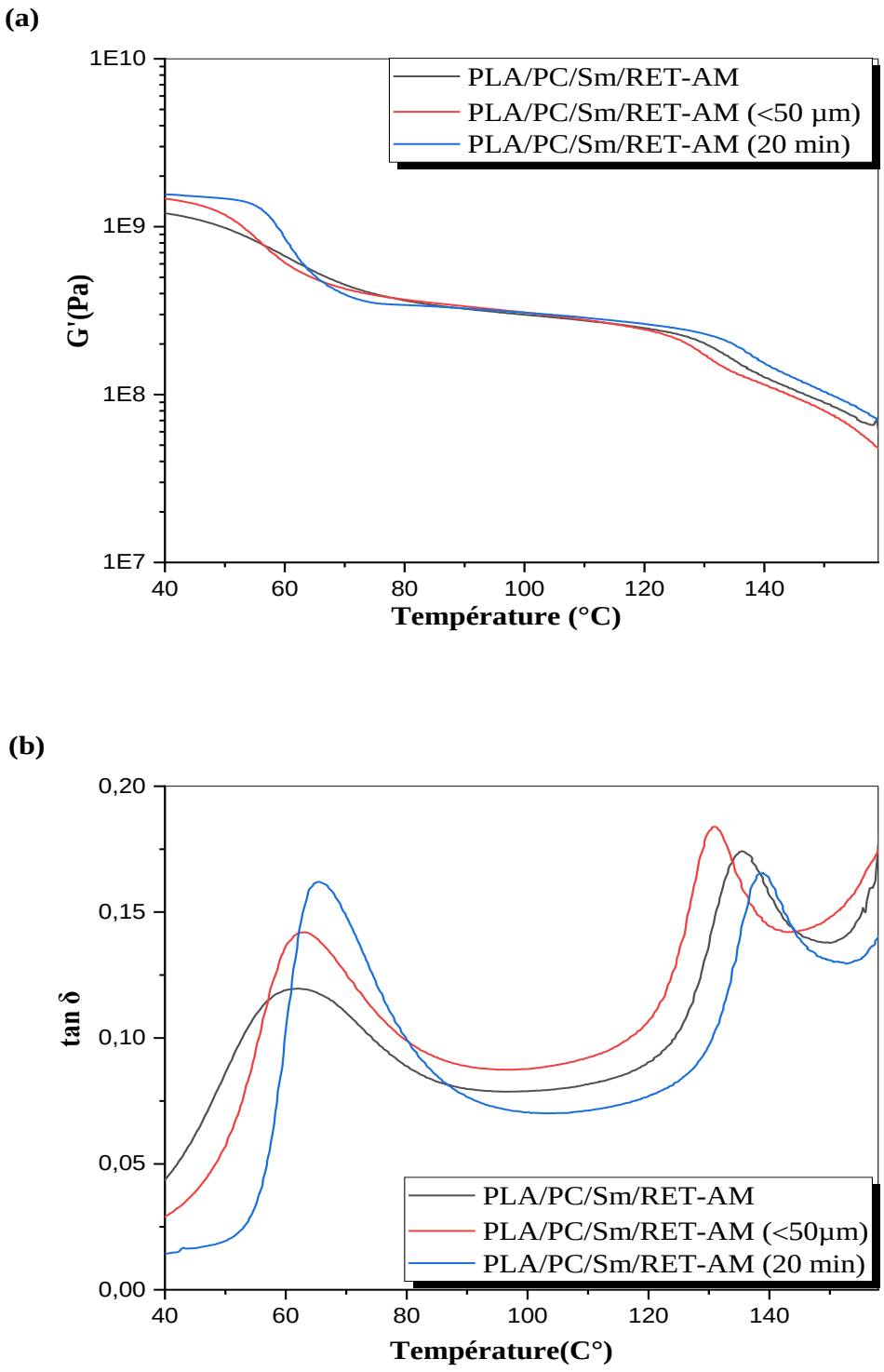


Figure V.4 Variations du module de conservation (a) et de tan δ (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage

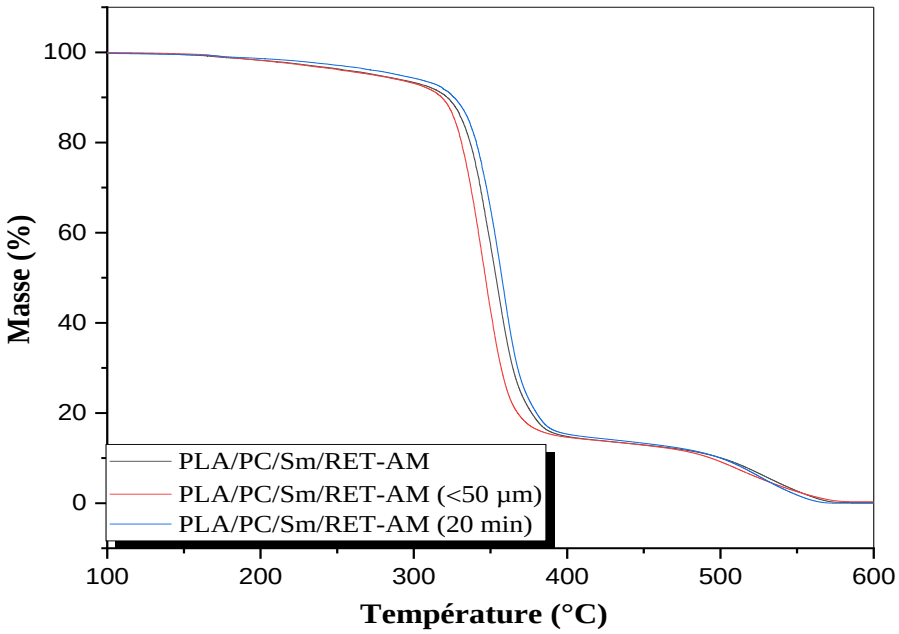
V.5 Stabilité thermique des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM

Les résultats des effets de la taille de la farine et du temps de malaxage sur la stabilité thermique des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM sont donnés par les **figures V.5(a)-5(b)**.

On remarque que lorsque la dimension des fibres de la farine est réduite en dessous de 50 µm, la stabilité thermique du composite est significativement affectée en raison de l'effet accélérateur causé par les discontinuités interfaciales dues au nombre plus important de fibres plus petites par rapport au composite avec la dimension de farine inférieure à 100 µm ; la valeur de T_{dmax} des phases PLA et PC se déplacent sensiblement vers de plus faibles valeurs. Dans ce contexte, Mofokeng et al. **[11]** ont rapporté que l'existence d'interactions entre une charge et une matrice polymère prévient les impuretés interfaciales qui peuvent accélérer le processus de décomposition. Par contre, si plus d'hétérogénéités sont introduites dans le composite, la stabilité thermique se trouve notablement réduite.

Par ailleurs, on observe que le prolongement du temps de malaxage à l'état fondu jusqu'à 20 min a produit un effet positif car il a amélioré la stabilité thermique de l'ensemble du composite. Cela pourrait être provoqué par la teneur plus élevée en copolymère PLA-PC obtenue à l'interface entre PC et PLA et le taux de greffage plus important des chaines de polymères sur les fibres de la farine. Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs des mesures de la résistance au choc et de DMA et corroborent ceux obtenus déjà par d'autres chercheurs **[12]**. Il est à noter que d'après les courbes TG et DTG, la stabilité thermique de la phase PLA se trouve plus affectée que celle de la phase PC, probablement en raison de la dispersion préférentielle des fibres dans la phase PLA moins visqueuse et majoritaire que dans les nodules de PC plus visqueux.

(a)



(b)

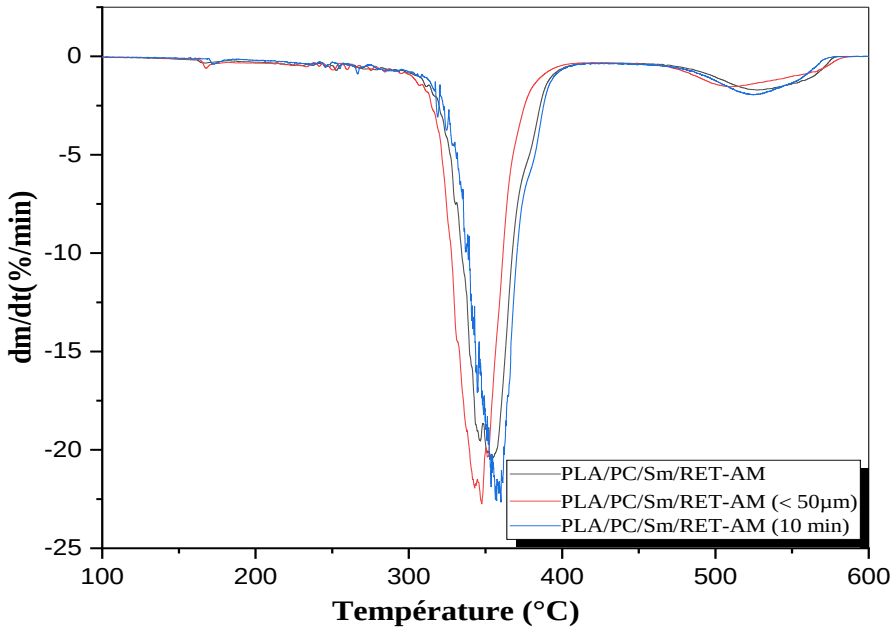


Figure V.5 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM à différents temps de malaxage et taille de farine

V.6 Morphologie versus la taille des fibres et le temps de malaxage

Les micrographies données dans les **figures V.6(b)-6(c)** montrent l'évolution de la morphologie des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille des fibres et du temps de malaxage. La réduction de la taille de la farine est sensée procurer plus de groupements fonctionnels pouvant interagir avec les fonctions portées par la matrice. Aussi, compte tenu de l'augmentation du nombre de fibres, il est logique de penser que plus de volume libre est introduit dans la matrice et ce au bout des particules. Pour cela, l'adhésion à l'interface des fibres est conditionnée d'une part par la fréquence de la réaction entre les groupements anhydride de la farine et les htdroxyles du PC et du PLA et d'autre part par la proportion de volume libre généré par les bouts des fibres et qui dépend du taux de fibrillation de ces dernières.

En conséquence, l'enfouissement des fibres dans la matrice et leur bon mouillage par les chaines des deux polymères, comme le montre les micrographies **V.6(a) et V.6(b),** laissent penser que la modification des fibres a pu procurer aux fibres suffisamment de sites de contact pouvant la lier à la matrice réduisent ainsi les lacunes à l'interface, grâce à la fibrillation

accrue de la farine RET-AM ce qui améliore la mouillabilité de la fibre et sa dispersion dans la matrice polymérique.

De plus, la comparaison des micrographies enregistrées pour les échantillons obtenus après 10 et 20 min montre une matrice plus fine, probablement à cause de l'affinement des nodules de PC grâce au taux de réaction d'échange plus élevé à l'interface entre le PC et le PLA **[6].** Il se pourrait aussi que les fibres aient contribué à l'évolution de la morphologie de la matrice vers une meilleure dispersion du PC dans le PLA, en formant des barrières contre la coalescence des domaines de PC lors du malaxage comme c'est reporté par plusieurs autres chercheurs **[1,2].** Aussi, la **micrographie V.6(c)** montre que la farine RET-AM est complètement enveloppée par une couche uniforme de polymères, ce qui offre une plus grande surface de contact et procure un transfert de contraintes relativement plus efficace, expliquant la meilleure résilience de ce composite **[13].**

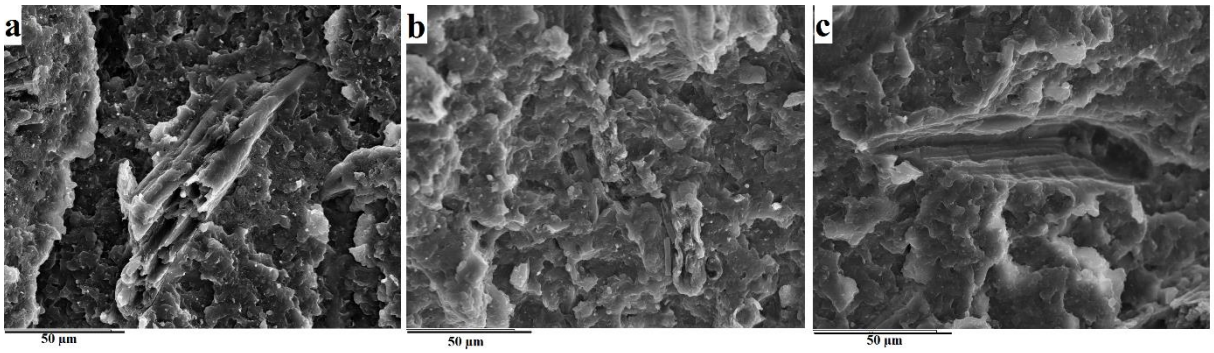


Figure V.6 Micrographies MEB des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM : RET-AM ≤100 µm-10 min (a), RET-AM ≤50 µm-10 min (b), RET-AM ≤100 µm-20 min (c).

V.7 Absorption d'eau par les biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM

Les variations du taux d'absorption d'eau par les biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage sont données par la **figure V.7**. L'incorporation de farine de taille inférieure à 50 µm permet une plus faible tendance à l'absorption d'eau probablement due au fait que grâce à leur petite taille, les particules de farine ont tendance à occuper les vides existant à l'interface réduisant ainsi leur contribution dans la diffusion de l'eau dans la matrice. Dans le même contexte, il a été rapporté que malgré leur caractère hydrophile prononcé, les argiles atténuaient l'absorption d'eau des biocomposites en raison de leur tendance à remplir les vides et à occuper les interstices responsables de la diffusion de l'eau dans les matériaux **[13, 14]**.

Par ailleurs, le biocomposite malaxé pendant 20 min montre une valeur d'absorption d'eau plus élevée par rapport au composite mélangé pendant 10 minutes. Ainsi, même si l'on s'attend à ce que le meilleur mouillage de la farine par les chaînes de PLA et de PC diminue son caractère hydrophile, l'allongement du temps de mélange pourrait également favoriser des réactions secondaires susceptibles de diminuer le poids moléculaire des polymères et d'augmenter la concentration en groupes fonctionnels **[15].**

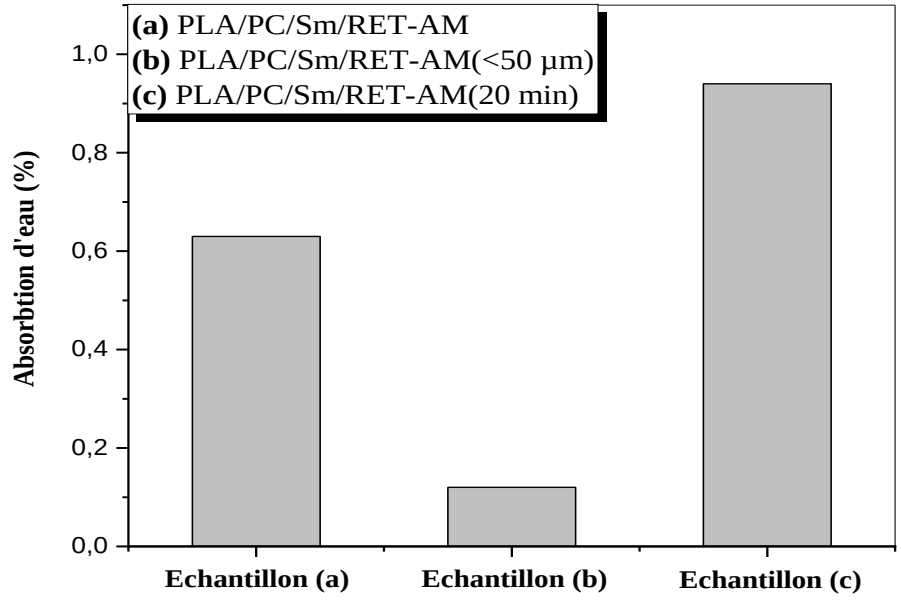


Figure V.7 Variations du taux d'absorption d'eau par les biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage

V.8 Teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM

Les variations de la teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage sont données par la **figure V.8.** Les biocomposites contenant la fibre traitée d'une taille inférieure à 50µm montre une baisse de la teneur en eau. Ceci confirme que les particules de la fibre s'introduisent dans les vides intermoléculaires, grâce à leur petite taille empêchant ainsi la diffusion des molécules d'eau dans le matériau. D'autre part, le biocomposite PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-20 min montre aussi une diminution de la teneur en eau relativement au composite PLA/PC/Sm/RET-AM <100 µm-10 min. Ceci confirme que l'interface PLA/PC a été renforcée par suite aux réactions d'inter-échange et à l'effet stabilisant des fibres qui améliore la dispersion en prévenant la coalescence des domaines de PC. Aussi, l'adhésion à l'interface

fibre/matrice a été redressée grâce aux réactions interfaciales favorables à l'établissement de liaisons entre les différents composants des biocomposites.

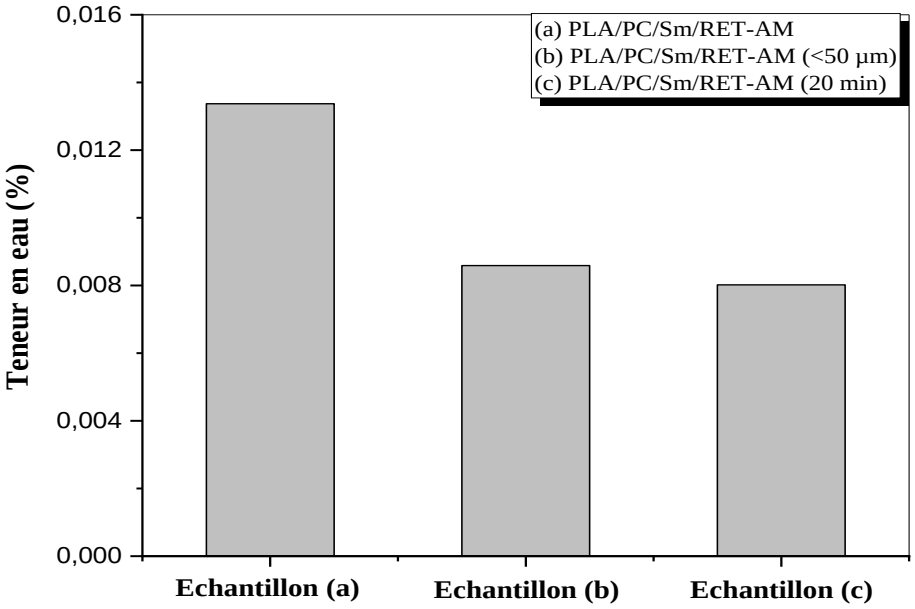


Figure V.8 Variations de la teneur en eau des biocomposites PLA/PC/Sm/RET-AM en fonction de la taille de la farine et du temps de malaxage

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : Chelghoum, N., Mayouf, I., Larous, A., Guessoum, M., Fois, M., & Haddaoui, N. Addition of Organo-Modified Nanoclay for Tuning the Microstructure, Thermal Stability, and Biodegradability of Poly (lactic acid)/Polycarbonate Immiscible Blends. Polymer Science, Series A. (2022). 1-13.

[2] : Lipatov, Y. S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. Progress in Polymer Science. (2002). 27(9), 1721-1801.

[3] : As'habi, L., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Häussler, L., Wagenknecht, U., & Heinrich, G. Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLDPE/nanoclay hybrid: synergistic role of LLDPE and clay. Thermochimica Acta. (2013). 565, 102-113.

[4] : Meziane,W optimisation de la dispersion d'un silicate lamellaire dans un systeme hybride de polymeres reactifs.. Thése Doctorat . Universite Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie. (2018). P159.

[5] : As'habi, L., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Boldt, R., Wagenknecht, U., & Heinrich, G. Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence. Express Polym Lett. (2013). 7(1), 21-39.

[6] : Chelghoum, N., Guessoum, M., Fois, M., & Haddaoui, N. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. Journal of Polymers and the Environment. (2018). 26(1), 342-354.

[7] : Tran, T. P. T., Bénézet, J. C., & Bergeret, A. Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid)(PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks. Industrial Crops and Products, 58, 111-124.

[8] : Karsli, N. G., & Aytac, A. Properties of alkali treated short flax fiber reinforced poly (lactic acid)/polycarbonate composites. Fibers and polymers. (2014). 15(12), 2607-2612.

[9] : Le Moigne, N., Longerey, M., Taulemesse, J. M., Bénézet, J. C., & Bergeret, A. Study of the interface in natural fibres reinforced poly (lactic acid) biocomposites modified by optimized organosilane treatments. Industrial Crops and Products. (2014). 52, 481-494.

[10] : Dehas, W., Guessoum, M., Douibi, A., Jofre-Reche, J. A., & Martin-Martinez, J. M. Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly (ethylene terephthalate) fiber-reinforced unsaturated polyester composites. Polymer Composites. (2018). 39(5), 1682-1693.

[11] : Mofokeng, J. P., Luyt, A. S., Tábi, T., & Kovács, J. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. Journal of Thermoplastic Composite Materials. (2012). 25(8), 927-948.

[12] : Phuong, V. T., Gigante, V., Aliotta, L., Coltelli, M. B., Cinelli, P., & Lazzeri, A. Reactively extruded ecocomposites based on poly (lactic acid)/bisphenol A polycarbonate blends reinforced with regenerated cellulose microfibers. Composites Science and Technology. (2017). 139, 127-137.

[13] : Bedreddine, M., Nekkaa, S., & Guessoum, M. Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. Composite Interfaces. (2019). 26(12), 1101-1121.

[14] : Bouhank, S., Nekkaa, S., & Haddaoui, N. Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification. Journal of adhesion science and Technology. (2016). 30(13), 1462-1478.

[15] : Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Entezami, A. A. Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. International journal of biological macromolecules. (2010). 46(1), 1-5.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le thème décrit dans le cadre de cette thèse a porté sur la préparation et la caractérisation des biocomposites à base du mélange PLA/PC, compatibilisé par l'acétylacétonate de samarium, utilisé comme catalyseur de transestérification. Dans le but d'améliorer la compatibilité des deux polymères au sein de la matrice du biocomposite et lui conférer un caractère plus dégradable, une farine végétale issue de la fibre d'El Retma a été ajoutée avec différents pourcentages. Aussi, en vue d'optimiser la dispersion des fibres dans la matrice et réduire leur hydrophilie, un prétraitement par l'hydroxyde de sodium suivi par un traitement par l'anhydride maléique a été effectué.

La caractérisation structurale et morphologique de la farine d'El Retma avant et après modification chimique a montré que le traitement alcalin élimine une grande partie des composants extracellulosiques et dénude la composante cellulosique, hautement cristalline, la rendant plus disposée à la réaction de greffage par l'anhydride maléique. De plus, la modification chimique de la farine à l'aide de l'anhydride maléique et l'élimination des structures responsables de leur caractère hydrophile accru a permis de réduire son aptitude à l'absorption d'eau, augmentant ainsi son degré de fibrillation et son affinité pour la matrice hydrophobe.

La caractérisation des biocomposites à matrice PLA.PC/Sm chargés de fibres RET non traitées et traitées a révélé que l'amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/matrice a augmenté le taux de cristallinité de la phase PLA, comparé aux composites à fibres non traitées. L'éventuelle localisation des fibres dans la zone interfaciale ou dans la phase PLA a apparemment entravé les réactions d'inter-échange entre les phases PC et PLA, ce qui a réduit la résilience des composites.

La caractérisation dynamique mécanique des composites a révélé que la température de transition vitreuse de la phase PLA a diminué notablement, contrairement à la largeur du pic de tan δ qui a augmenté indiquant un volume d'interface plus important à cause de la réaction entre les groupements fonctionnels du PLA et ceux de RET-AM. En effet, le taux de fibrillation élevé des fibres traitées procurent une surface de contact plus large avec la matrice, facilitant ainsi l'enrobage par les polymères dû aux sites d'interactions mutuelles plus nombreux. L'amélioration de l'adhésion fibres/matrice, comme confirmé par les observations microscopiques, et l'élimination des composés extracellulosiques a également engendré une meilleure stabilité thermique et une faible tendance à l'absorption d'eau.

Par ailleurs, par suite à la réduction de la taille des fibres, un nombre plus conséquent de particules est incorporé dans le matériau. En conséquence à la décohésion plus sévère de la matrice, la résilience et la stabilité thermique sont notablement réduites alors que le taux d'absorption d'eau augmente suite à la concentration plus élevée en hydroxyles et le taux de volume libre plus important résultant du nombre des particules.

Lorsque le temps de mélange est augmenté jusqu'à 20 min, la résistance au choc, le module de stockage et la stabilité thermique sont notablement améliorés. Le prolongement du temps de séjour à l'état fondu, offre l'opportunité aux polymères d'interagir longtemps et d'aboutir à une meilleure compatibilité au sein de la matrice. Il permet aussi d'assurer un taux de greffage fibre/polymère plus important, ce qui a pour conséquence de promouvoir la dispersion des deux polymères l'un dans l'autre grâce à l'adsorption des chaines de polymères à la surface des fibres prévenant ainsi la coalescence.

Au terme de cette étude, il parait logique de proposer que du point de vue pratique, la compatibilisation réactive des composites est plus simple à réaliser. Seulement, il est important d'ajuster convenablement la concentration du catalyseur et les conditions de malaxage, telles que le temps et la vitesse de malaxage afin d'aboutir à un taux de compatibilisation suffisant pour renforcer la matrice et éviter les réactions secondaires.


Perspectives

Au terme de cette étude, et afin d'enrichir le thème présenté dans cette thèse, nous avons proposé les perspectives suivantes :

- Réaliser l'essai de biodégradation des biocomposites afin d'acquérir plus d'informations sur le comportement de la fibre El Retma au sein de la matrice et sur l'effet des réactions de transestérification,
- Effectuer une étude comparative entre les biocomposites PLA/PC/Fibre RET compatibilisés par les voies réactive et non réactive,
- Utiliser d'autres catalyseurs de transestérification pour compatibiliser la matrice PLA/PC en présence de la fibre d'El Retma ou d'autres fibres végétales.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste en l'élaboration et caractérisation de nouveaux biocomposites à base du mélange PC/PLA et d'une fibre végétale locale qui est la fibre d'El Retma. En raison de l'incompatibilité des fibres El Retma avec les polymères et de son caractère hydrophile, l'incorporation de la fibre au mélange a été précédée par un traitement de surface, visant à la fois à atténuer son caractère hydrophile et à améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Pour cela, les fibres ont été prétraitées avec une solution à 2% de NaOH, la rendant plus disposée au traitement par une solution à 10% d'anhydride maléique dans le xylène. De plus, pour remédier à l'incompatibilité du mélange PLA/PC, la voie de compatibilisation non réactive a été utilisée via l'ajout du catalyseur d'inter-échange samarium acétylacétonate avec une concentration de 0,2%. Les techniques d'analyse structurales et morphologiques ont attesté l'exposition de la cellulose semi-cristalline, par l'élimination des composants amorphes ainsi que le greffage d'anhydride maléique sur les fibres d'El Retma. Par ailleurs, les résultats des essais mécaniques, thermiques, viscoélastiques et environnementaux ont mis en évidence des changements notables en fonction du traitement et de la dimension des fibres et du temps de malaxage en présence du catalyseur.

Mots clés : El retma, traitement de surface, biocomposites, polyacide lactique, transestérification.

Abstract

The objective of this work is the development and characterization of new biocomposites based on the PC / PLA mixture and a local plant fiber which is the fiber of El Retma. Due to the incompatibility of El Retma fibers with polymers and its hydrophilic character, the incorporation of the fiber into the mixture was preceded by a surface treatment, aimed both at mitigating its hydrophilic character and improving the adhesion at the fibre/matrix interface. For this, the fibers were pretreated with a 2% solution of NaOH, making it more amenable to treatment with a 10% solution of maleic anhydride in xylene. In addition, to overcome the incompatibility of the PLA/PC mixture, the non-reactive compatibilization route was used via the addition of the inter-exchange catalyst samarium acetylacetonate with a concentration of 0.2%. Structural and morphological analysis techniques attested to the exposure of semi-crystalline cellulose, by the elimination of amorphous components as well as the grafting of maleic anhydride on the fibers of El Retma. In addition, the results of the mechanical, thermal, viscoelastic and environmental tests revealed significant changes depending on the treatment and the size of the fibers and the mixing time in the presence of the catalyst.

Keywords : El retma, surface treatment, biocomposites, polylactic acid, transesterification.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير وتوصيف المركبات الحيوية الجديدة بناءً على الخليط بولي اسيد لكتيك /بولي كربونات والألياف النباتية المحلية وهي الألياف الريتما. نظرًا لعدم توافق الألياف مع البوليمرات وطابعها المحبة للماء، فقد سبق دمج الألياف في الخليط بمعالجة سطحية تهدف إلى تقليل طابعها المحب للماء وتحسين الالتصاق بواجهة الألياف / المصفوفة. لهذا الغرض، تمت معالجة الألياف مسبقًا بمحلول 2٪ من هيدروكسيد الصوديوم، مما يجعلها أكثر قابلية للمعالجة بمحلول 10٪ من أنهيدريد المالئيك في الكسيلان. بالإضافة إلى ذلك، للتغلب على عدم توافق الخليط، تم استخدام طريق التوافق غير التفاعلي عن طريق إضافة محفز التبادل السماريوم أسيتيل أسيتونات بتركيز 0.2٪. أثبتت تقنيات التحليل البنيوي والمورفولوجي على تعرض السليلوز شبه البلوري، عن طريق التخلص من المكونات غير المتبلورة وكذلك تطعيم أنهيدريد المالئيك على ألياف الريتما. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت نتائج الاختبارات الميكانيكية والحرارية والمطاطية اللزجة والبيئية تغيرات معنوية اعتمادًا على المعالجة وحجم الألياف ووقت الخلط في وجود المحفز.

الكلمات المفتاحية: الريتما ، معالجة السطحية ، المركبات الحيوية ، بولي اسيد لكتيك ، الأسترة التحويلية