

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Chimie Industrielle  
Réf :...../2023



جامعة محمد خيضر - بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم الكيمياء الصناعية  
المرجع:...../ 2023

Thèse présentée en vue  
de l'obtention du Diplôme de  
**Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle (LMD)**

**Spécialité : Chimie Industrielle**  
**Option : Génie des procédés des matériaux**

**Synthèse et caractérisation d'un composite à base d'une  
polyoléfine/bio polymère/charge naturelle**

Présentée par  
**CHABIRA Amel Samia**  
Soutenue publiquement le : 17/10/2023

**Présenté devant le jury composé de :**

Aidi Amel	(MCA)	Université de Biskra	<b>Président</b>
Makhloufi Abdessalam	(MCA)	Université de Khenchla	<b>Examineur</b>
Nouar Yacine	(MCA)	Université de Sétif	<b>Examineur</b>
Bouremel Cherifa	(MCA)	Université de Biskra	<b>Rapporteur</b>
Sakri Adel	(MCA)	Université de Biskra	<b>Co-Rapporteur</b>

## *Citations*

*« La mesure ultime d'un homme n'est pas où il se situe dans les moments de confort mais où il se situe dans les moments de challenge et de controverse. » - Martin Luther King*

*« La plus grande gloire n'est pas de ne jamais tomber, mais de se relever à chaque chute. » - Confucius*

## *Dédicace*

*A Allah tous puissant et à notre noble prophète.*

*Je dédie ce travail à ma très chère mère à qui je dois le meilleurs pour sa patience et son dévouement et qui a fait de son mieux pour nous éduquer. A mon père qui nous a inculqué le sens du devoir et de la bienséance.*

*A ma petite sœur Faïza qui a partagé avec moi les émotions et mes soucis durant la réalisation de ce travail. A mes frères Sofiane et Khaled qui m'ont souvent accompagné lors de mes déplacements et mon soutenus moralement.*

*A ma chère amie Fadhila qui m'a encouragé et soutenue durant les moments les plus difficiles*

*A ma chère amie Imane avec laquelle nous nous étions soutenue mutuellement durant nos séjours à Biskra. Nous avons passé ensemble des moments inoubliables.*

*A toutes mes amies et camarades avec qui j'ai partagé les meilleurs moments de ma jeunesse.*

*A tous mes professeurs qui m'ont enseigné depuis ma plus jeune enfance et dont certain mon marqué par leur intégrité et leur dévouement à parfaire notre formation.*

*Enfin à tous ce que j'aime et qui m'aime*

## **REMERCIEMENTS**

*Au Nom d'Allah, le très clément le très miséricordieux Louange à Allah, paix, Salut et bénédiction à notre très honorable et bien aimé prophète Mohamed.*

*J'espère que ce modeste travail sera inchAllah une contribution à l'effort scientifique de notre pays. Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Mme Bourmel Cherifa MCA au département de Chimie Industrielle pour la confiance qu'elle a placé en moi et qui m'a dirigé durant toute la durée de ce travail. Je tiens également exprimer mes vives remerciements à M. Adel Sakri MCA chef du département de chimie industrielle qui m'a co-encadré et a facilité toute nos démarches afin de mener à bien notre projet. Que le professeur Ahmed Boutarfaïa membre de l'équipe de recherche du LCA soit également remercié. Que M. Ahmed Meghazi directeur du laboratoire de chimie appliquée trouve ici également l'expression de ma gratitude.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur Zoukel adbelhalim ainsi que le Dr. Bouchmel Nourredine et tous les membres de la plateforme IBTIKAR de Laghouat. Que le Professeur Djedid Mebrouk et le Professeur Taouti Mohamed ainsi que les membres du laboratoire du département de Génie des Procédés de Laghouat trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude. Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont bien voulu juger ce travail.*

*Que Mme Laadjal Fadila qui m'a énormément aidé à la collecte et la préparation de la fibre Alfa soit pleinement remerciée pour son soutien.*

*Enfin je remercie mes parents et ma famille qui m'ont soutenue de manière inconditionnelle, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.*

Remerciements

# Sommaire

<b>Dédicaces</b>	
<b>Remerciements</b>	
<b>Sommaire</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

## Chapitre I : Aperçu bibliographique

I. Introduction.....	5
II. Du plastique synthétique au plastique biodégradable.....	6
III. L'amidon ou polymère naturel.....	11
III.1 Constituant de l'amidon.....	12
III.1.1. L'amylose .....	14
III.1.2. Amylopectine ou isoamylose.....	15
III.2. Mélangeage de d'amidon avec de la polyoléfine .....	16
III.3. Plastification et gélatinisation de l'amidon.....	17
IV. La fibre Alfa.....	21
IV.1. La cellulose.....	25
IV.2. la lignine.....	26
IV.3. les hémicellulose.....	29
IV.4. Les pectines.....	31
V. Les polyoléfines.....	33
V.1. Le polypropylène.....	35
V.2. Le polypropylène greffé.....	39
VI. Les composites.....	40

## Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

II. Méthodes expérimentales.....	46
II.1. Fibre alfa.....	46
II.1.1 Fibre Alfa non traitée.....	47
II.1.2 Fibre Alfa traitée.....	48
II.2 Préparation du film TPS avec les 3 variantes : [(TPS pure), (TPS avec CHT), (TPS avec CHNT)].....	48
II.3 Préparation du composites avec différentes concentration de chacun des composants.....	49
II.4 Méthodes de caractérisations physico-chimiques et mécaniques.....	52

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

III. Résultats et discussion.....	56
III.1 Analyse Infra Rouge FTIR.....	56
III.1.1 Analyse Infra rouge de la fibre Alfa traité non traité en poudre.....	56
III.1.2 Analyse Infra rouge de l'amidon en poudre.....	57
III.1.3 Analyse Infra rouge du film d'amidon (TPS) pure avec la charge traité et non traité.....	58
III.1.4 Analyse Infra rouge du polypropylène, du composite polypropylène avec la charge alfa traitée(CHT) et du polypropylène avec la charge non traitée(CHNT).....	60
III.1.5 Analyse Infra Rouge du composite (PP+ PP-g-MA+TPS +CHNT).....	62
III.1.6 Analyse Infra Rouge du composite (PP+PP-g-MA+TPS +CHT).....	64
III.2 Analyse la diffractométrie des rayons X (DRX).....	66
III.2.1 Diffractogramme de la CHT et CHNT.....	66
III.2.2 Diffractogramme de l'amidon natif et du film de TPS.....	67
III.2.3 Diffractogramme du film en TPS avec CHT et une CHNT.....	68
III.2.4 Diffractogramme du composite.....	69
III.2.4.1 DRX du composite PP (pure) avec charge traité et non traité.....	69
III.2.4.2 Diffractogramme du composite (PP+ PP-g-MA+TPS+CHNT)....	72

III.2.4.3	Diffractogramme du composite de (PP+PP-g-MA+TPS+CHT).....	75
III.3.	Analyse MEB.....	79
III.3.1	Poudre d'amidon (amidon natif) et film d'amidon (TPS).....	79
III.3.2	MEB de la charge alfa en poudre.....	80
III.3.2.1	Charge alfa non traitée.....	80
III.3.2.2	charge alfa traitée.....	81
III.3.3	MEB du film d'amidon TPS avec charge non traité et traité.....	82
III.3.4	MEB du PP (pure).....	82
III.3.5	PP avec la CHNT et CHT.....	83
III.3.5.1	PP avec la CHNT.....	83
III.3.5.2	PP avec la CHT.....	84
III.3.6.	Composite PP/TPS avec différentes concentrations respective et mélangé à une concentration fixe de PP-g-MA et de charge traitée.....	85
III.3.6.1	ECH 1 (89% PP+5% TPS+CHNT).....	85
III.3.6.2	ECH 2 (84% PP+10% TPS+CHNT).....	86
III.3.6.3	ECH 3 (79% PP+15% TPS+CHNT).....	86
III.3.6.4	ECH 4 (74% PP+20% TPS+CHNT).....	87
III.3.6.5	ECH 5 (69% PP+25% TPS+CHNT).....	88
III.3.7	MEB du composite PP/TPS à différentes concentrations respective et mélangé à une concentration fixe de PP-g-MA et de charge traitée.....	89
III.3.7.1	ECH 6 (89% PP+5% TPS+CHT).....	89
III.3.7.2	ECH 7 (84% PP+10% TPS+CHT).....	90
III.3.7.3	ECH 8 (79% PP+15% TPS+CHT).....	91
III.3.6.4	ECH 9 (74% PP+20% TPS+CHT).....	91
III.3.6.5	ECH 10 (69% PP+25% TPS+CHT).....	92
III.4	Résultats mécanique.....	94
III.4.1	Essais de traction sur le TPS (pure), TPS avec charge non traité et TPS avec charge traitée.....	94
III.4.2	Essais de traction sur le PP (pure), PP avec CHNT et CHT.....	95
III.4.3	Essais de traction sur les 13 variantes de composites.....	98
III.4.3.1.	Composite (PP+ TPS +PP-g-MA +CHNT).....	98
III.4.3.2.	Composite (PP+ TPS +PP-g-MA +CHT).....	101
III.5	Analyse thermique.....	103

III.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	104
III.5.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	106
III.6 Test de gonflement.....	108
III.7. Test de Vieillissement naturel.....	112
III.7.1 TPS avec une CHNT et CHT.....	113
III.7.2 Vieillissement du composite avec une CHNT et CHT.....	114
III.7.2.1 Composite avec une CHNT.....	115
III.7.2.2 Composites avec une CHT.....	118
<b>Conclusion générale</b> .....	121
<b>Références bibliographiques</b> .....	128
<b>Résumé</b>	

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

TPS : Thermoplastic starch

PP : Polypropylène

PP-g-MA : Polypropylène,-Anhydride Maléique Greffé

$T_g$  : Température de transition vitreuse

AGU : Unités D-anhydroglucopyranose

CNF : Nano-Fibres de Cellulose

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

PEBD : Polyéthylène Basse Densité

PEBDL : Polyéthylène Basse Densité Linéaire

PMP : Polyméthyl-Pentène

PB-1 : le Polybutène-1

PET : Polyéthylène Téréphtalate

CHT : Charge Traitée

CHNT : Charge Non Traitée (près traitée)

PCL : polycaprolactone

# Liste des figures

Fig. I.1 : Capacité globale de production par type de matériau bioplastique d'ici 2025.....	8
Fig. I.2 : Progression et prévision de la production globale des bioplastiques d'ici 2025.....	9
Fig. I.3 : Comportement hydrothermique des grains d'amidon .....	10
Fig. I.4 : Exemple d'emballage alimentaire en amidon thermoplastique .....	11
Fig. I.5 : Constituants de l'amidon, (a) D-glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) <sub>n</sub> , (b) amylose, (c) amylopectine typique à l'amidon de maïs.....	11
Fig. I.6: Poudre blanche d'amidon.....	13
Fig. I.7 : Structure de la chaîne amylose, considéré comme étant une spirale à gauche en raison des liaisons glycosidiques $\alpha$ -(1,4) (n <sup>1</sup> /4500-6000 unités $\alpha$ -D-glucopyranosyl) .....	14
Fig. I.8 : (a) Liaison glycosidique linéaire (1-4), (b) la liaison glycosidique (1-6) ou liaison ramifiée dans l'amylopectine.....	15
Fig. I.9 : (A) Structure générale de l'amylopectine ; (B) des régions amorphes et cristallines de la structure de l'amylopectine ; (C) orientation des molécules d'amylopectine dans une coupe transversale d'un granule idéalisé; (D) structure en double hélice qui produit le degré élevé de cristallinité dans le granule.....	16
Fig. I.10 : Schéma représentant le thermogramme de la DSC de l'amidon natif.....	18
Fig. I.11 : Gélatinisation et plastification de l'amidon.....	19
Fig. I.12 : Extrusion double vis, les deux vis sont ici en dehors de leur fourrea.....	20
Fig. I.13: Représentation d'une extrudeuse utilisée pour le mélange de composites TPS/CNF, la vis d'extrusion est représentée en dessous.....	21
Fig. I.14 : Fibre Alfa.....	22
Fig. I.15 : Morphologie de la plante d'Alfa.....	23
Fig. I.16 : Structure de la plante alfa : (a) coupe transversale d'une partie d'une tige de plante ; (b) vue rapprochée du paquet de filaments de cellulose.....	24
Fig. I.17 : (a) Filaments de cellulose obtenus après traitement chimique de la plante alfa; (b) micrographie électronique d'une extrémité de filament.....	24
Fig. I.18 : Représentation d'une molécule de glucose.....	25
Fig. I.19 : Organisation des micro-fibrilles de cellulose au sein de la paroi végétale.....	26
Fig. I.20 : Représentation d'une cellule unitaire de la cellulose telle que proposés par Meyer et Misch.....	27

Fig. I.21 : xylème et phloème, conduits qui font partie du système vasculaire des plantes supérieures.....	28
Fig. I.22: Structure moléculaire de la lignine.....	29
Fig. I.23 :(a) Monomère d'α-D-Xylose, (b) Monomère d'α-L-Rhamnose, (c) Monomère d'β L-Arabinose, (d) Monomère d'α-D-Mannose(e) : Monomère de α-D-Galactose.....	30
Fig. I.24 : Représentation de la molécule de pectine.....	31
Fig. I.25 : Mécanisme chimique de la bêta-élimination des pectines.....	33
Fig. I.26 : (a) Motif du polyéthylène, (b) Polyéthylène basse densité, (c) Polyéthylène haute densité, (d) Motif du polypropylène.....	34
Fig. I.27 : Molécule du polypropylène ainsi que ces différentes configurations de stéréorégularités.....	36
Fig. I.28 : Polymérisation du polypropylène avec un catalyseur ou un métallocène.....	36
Fig. I.29 : Une structure chimique proposée du polypropylène anhydride maléique copolymère.....	40
Fig. I.30 : Schéma d'un matériau composite quasi-unidirectionnel revêtu de gelcoat : vues en coupes transversale et longitudinale.....	41
Fig. I.31 : Constituants d'un matériau composite.....	41
Fig. I.32 : Les trois grandes familles de matrices.....	42
Fig. II.1 : Fibre Alfa tamisé en 180μm de diamètre.....	46
Fig. II.2 : fibre Alfa non traité sous agitation pendant 1h puis filtration.....	47
Fig. II.3 : Fibre Alfa traité avec la soude caustique et l'acide sulfurique.....	48
Fig. II.4 : Préparation du film d'amidon de maïs, (a) pesage de la poudre, (b) mélangeage de la poudre dans la solution (glycérol +eau), (c) couchage du mélange sur une plaque de verre, (d) démoulage.....	49
Fig. II.5 : Préparation du plaques fine de Polypropylène (vierge), a) matière première, b) tige extrudés de PP, c) granulés de PP après broyage, d) moule à chaud pour former les plaques fines, e) plaques de PP après démoulage, f) éprouvettes normalisé de traction.....	50
Fig. II.6 : Préparation d'éprouvette en polypropylène avec la charge traité et/ou non traité..	51
Fig. II.7 : a) polypropylène greffé / MMA, b) différente formulations des composites, c) extrusions en tige des différents formulations, d) différentes formulations après broyage, e) Plaque de composite, f) Eprouvettes normalisé des différentes composites.....	51
Fig. III.1 : Spectres FTIR de l'alfa non traité et traité.....	56
Fig. III.2: Spectre infrarouge de la féculé de maïs avant transformation.....	58

Fig. III.3: Spectre infrarouge du film réalisé avec de l'alfa traitée (CHT) et du film réalisé avec de l'alfa non traitée (CHNT).....	59
Fig. III.4: Spectre FTIR du composite réalisé PP (pure) et le PP avec la charge Alfa traité et PP avec la charge non traité.....	61
Fig. III.5: Spectre IR des composites de polypropylène/ PP-g-MA/ TPS / charge de fibre alfa non traité.....	64
Fig. III.6 : Spectre IR des composites de polypropylène/PP-g-MA/ TPS / charge de fibre alfa traité.....	65
Fig. III.7 : DRX alfa (traité non traité) en poudre.....	66
Fig. III.8 : Spectre DRX de l'amidon pure et du TPS.....	68
Fig. III.9: Spectre DRX du TPS avec charge traité et non traité.....	69
Fig. III.10 : Diffractogramme du PP pure.....	70
Fig. III.11 : Diffractogramme du PP avec la charge non traité.....	71
Fig. III.12 : Diffractogramme du PP avec une charge traité.....	71
Fig. III.13 : Diffractogramme du composite 89% PP +5% TPS avec une charge non traité..	72
Fig. III.14: Diffractogramme du composite 84% PP +10% TPS avec une charge non traité..	73
Fig. III.15: Diffractogramme du composite 79% PP +15% TPS avec une charge non traité..	73
Fig. III.16: Diffractogramme du composite 74% PP +20% TPS avec une charge non traité..	74
Fig. III.17: Diffractogramme du composite 69% PP +25% TPS avec une charge non traité..	74
Fig. III.18: Diffractogramme du composite 89% PP + 5% TPS avec une charge traité.....	76
Fig. III.19: Diffractogramme du composite 84% PP + 10% TPS avec une charge traité.....	76
Fig. III.20: Diffractogramme du composite 79% PP + 15% TPS avec une charge traité.....	77
Fig. III.21: Diffractogramme du composite 74% PP + 20% TPS avec une charge traité.....	77
Fig. III.22: Diffractogramme du composite 69% PP + 25% TPS avec une charge traité.....	78
Fig. III.23: Cliché MEB de (a) l'amidon en poudre, (b) de l'amidon après gélatinisation ou TPS.....	79
Fig. III.24 : Clichés MEB de la charge alfa non traité, (a) surface d'une fibre (b) zones de fractures.....	81
Fig. III.25 : Clichés MEB de la charge alfa (poudre) traité (a) cavité à l'emplacement des protubérances, (b) surface sans cavité.....	81
Fig. III.26 : Clichés MEB du film de TPS avec (a) la charge non traité et (b) la charge traité.....	82
Fig. III.27 : Clichés MEB du polypropylène (pp) pure a différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	83

Fig. III.28 : Clichés MEB du PP avec la charge non traité a différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	84
Fig. III.29 : Clichés MEB du PP avec la charge traité a différents grossissements a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	84
Fig. III.30 : Clichés MEB de l'échantillon 89% PP + 5% TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	85
Fig. III.31 : Clichés MEB de l'échantillon 84% PP + 10 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	86
Fig. III.32 : Clichés MEB de l'échantillon 79% PP + 15 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	87
Fig III.33 : Clichés MEB de l'échantillon 74% PP + 20 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	88
Fig III.34 : Clichés MEB de l'échantillon 69% PP + 25 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	88
Fig. III.35: Clichés MEB de l'échantillon 89% PP + 5% TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	89
Fig. III.36 : Clichés MEB de l'échantillon 84% PP + 10 % TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	90
Fig. III.37: Clichés MEB de l'échantillon 79% PP + 15 % TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	91
Fig. III.38 : Clichés MEB de l'échantillon 74% PP + 20% TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	92
Fig. III.39: Clichés MEB de l'échantillon 69% PP + 25% TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.....	93
Fig. III.40 : Courbe contrainte/déformation du TPS pure et TPS avec charge non traité et traité.....	95
Fig. III.41: Courbe (contrainte/déformation) du PP (pure), PP avec charge non traité et PP avec charge traité.....	96
Fig. III.42 : Variation de l'allongement et de la contrainte à la rupture des trois variantes...97	97
Fig. III.43 : Variation du module élastique en fonction des trois variantes.....97	97
Fig. III.44: Courbes contrainte déformation pour les variantes PP+TPS+CHNT.....99	99
Fig. III.45 : Variation de la contrainte et de l'allongement à la rupture pour les différentes formulations avec la charge non traité.....	100

Fig. III.46 : Variation du module élastique pour les différentes formulations avec charge non traité.....	100
Fig. III.47 : Courbes contrainte déformation pour les variantes PP+TPS+CHT.....	101
Fig. III.48 : Variation de la contrainte et de l'allongement à la rupture pour les différentes formulations avec la charge traité.....	102
Fig. III.49 : Variation du module élastique pour les différentes formulations avec charge traité.....	103
Fig. III.50 : Courbe thermogravimétrique du PP pure et du TPS film.....	105
Fig. III.51: Courbe thermogravimétrique des composites PP/TPS avec charge traité.....	106
Fig. III.52 : Courbes ATD du TPS pure et du PP pure.....	107
Fig. III.53 : Courbes ATD des composites TPS et PP/TPS/charge.....	107
Fig. III.54 : Masse relative en % en fonction de la durée de trempage du TPS avec charge non traitée(CHNT) et avec charge traitée(CHT).....	109
Fig. III.55 : Masse relative en % en fonction de la durée de trempage du PP pure et des composites avec charge non traité.....	110
Fig. III.56 : Masse relative en % en fonction de la durée de trempage du PP pure et des composites avec charge traité.....	111
Fig. III.57 : Variation de la masse relative du TPS et du TPS avec une charge non traité et traité vieilli par enfouissement sous terre.....	113
Fig. III.58 : Variation de la masse relative du TPS et du TPS avec une charge non traité et traité vieilli au soleil.....	114
Fig. III.59 : Masse relative en % en fonction de la durée d'enfouissement des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la charge non traité.....	116
Fig. III.60 : Masse relative en % en fonction de la durée d'exposition au soleil des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la charge non traité.....	117
Fig. III.61 : Masse relative en % en fonction de la durée d'enfouissement des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la charge non traité.....	119
Fig. III.62 : Masse relative en % en fonction de la durée d'exposition au soleil des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la charge non traité.....	120

# *Liste des tableaux*

Tableau I.1 : comparaison de la durée nécessaire pour la dégradation de certains produits d'utilisation courante.....	7
Tableau II.1 : Formulation des différents échantillons de composites préparés.....	53

# Introduction Générale

### INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites occupent une place prépondérante tant dans l'industrie que dans la vie courante de tout un chacun. L'objectif de la fabrication d'un composite est d'obtenir un matériau présentant des caractéristiques que deux ou plusieurs matériaux n'ont pas quand ils sont utilisés seuls. Malheureusement la matrice polymérique ou le renfort utilisés pour la fabrication d'un composite sont pour la plupart des matériaux difficilement dégradables générant ainsi des polluants solides. La matrice polymère est généralement un matériau plastique d'origine fossile et le renfort est quant à lui très souvent fabriqué sous la forme d'un mat en fibre de verre etc...

Un matériau composite se définit généralement par l'assemblage de deux phases : le renfort (le plus souvent sous forme de fibres) et la matrice. Cette dernière est un matériau qui permet d'assurer la tenue chimique et la cohésion du matériau tout en donnant la forme souhaitée au produit final. La matrice entoure et protège le renfort. Lorsque le composite est à matrice organique, cette dernière est appelée résine [1]. Elle permet aussi de conserver la disposition géométrique des fibres en l'entourant et en la protégeant. Elle transmet et répartit les efforts mécaniques au renfort, le plus uniformément possible. Cependant une matrice peut appartenir à la famille des polymères, des métaux ou des céramiques [2].

L'utilisation intensive de ce type de matériaux depuis maintenant un peu plus d'un demi-siècle a fortement impacté notre environnement gravement menacé par le rejet de ces matériaux en pleine nature. Par contre les matériaux composites biodégradables renforcés avec de la fibre végétale deviennent une alternative prometteuse pour remplacer les matériaux composites traditionnels. Cette alternative est donc une opportunité à saisir par nos industries pour se convertir dans la fabrication de matériaux éco-responsables. En effet, l'avantage de ce type de matériaux est d'une part la préservation de notre environnement et d'autre part il devient possible de produire des objets à moindre coût à l'aide de ressources renouvelables. Ces matériaux de substitution peuvent être utilisés dans tous les domaines industriels (automobile, aéronautique, construction navale, électronique, génie civil, mécanique et emballage etc...) et cela tout en garantissant les mêmes fonctions que les composites traditionnels.

De nombreuses alternatives aux renforts synthétiques se présentent à nous. En effet les soies animales, bien que peu utilisées industriellement dans le domaine des composites, présentent un allongement à rupture très important et une grande capacité d'absorption d'énergie mécanique par rapport aux fibres de synthèse [2]. Cependant les fibres végétales sont

privilegiées, car elles sont plus disponibles et également renouvelable. Leur structure complexe est assimilable à celle de matériaux composites renforcés par des fibrilles de cellulose disposées en hélice. La notion de fibres dans une plante d'un point de vue botanique est souvent décrite comme étant une seule cellule végétale allongée et à paroi épaisse. L'usage de fibres naturelles comme renfort de matériaux est souvent associé à une démarche d'éco-conception, néanmoins les impacts environnementaux restent à évaluer à l'aide d'analyse de cycle de vie (ACV) pour quantifier les gains (financier et environnementaux) [2].

Cependant, l'utilisation de fibres naturelles comme renfort pour les matériaux composites permet de :

- Valoriser une ressource locale surtout dans les pays peu industrialisés
- Développer des matériaux et des technologies permettant de réduire les impacts sur l'environnement.
- Utiliser des ressources renouvelables.

L'objectif de ce travail est donc de combiner une polyoléfine avec un bio polymère renforcé avec de la fibre végétale (ALFA) et ce afin d'obtenir un composite avec des propriétés physico-mécanique permettant son utilisation dans les applications les plus courantes.

L'utilisation d'un polymère d'origine fossile se justifie par le manque de ténacité des biopolymères. Le renforcement du composite à l'aide de fibres végétales, en vue d'améliorer les propriétés mécaniques, permet également d'augmenter le taux d'intégration des substances naturelles dans le composite au dépend de la polyoléfine qui est synthétique.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un vaste projet d'étude relatif à la synthèse et la réalisation de matériaux fonctionnels réalisés par le Laboratoire de Chimie Appliqué (LCA) de l'université Mohamed Khider de Biskra et dans lequel nous essayons de développer un axe de recherche qui s'intéresse à la réalisation de composites naturels. Les différentes investigations réalisées dans ce cadre ont permis la soutenance de nombreux masters et la participation à des manifestations scientifiques (séminaires, journée d'étude, workshop, etc...).

La plupart du temps pour la réalisation d'un tel composite on procède à la gélatinisation d'un biopolymère à base d'amidon mais aussi de (maïs ou de pomme de terre etc. ....) quant à la charge naturelle utilisé en guise de renfort, elle peut être indifféremment des fibres de palmier, des noyaux de datte, de la fibre alfa ou de Dis etc...

Dans le cadre de cette étude nous avons réalisé un composite à base d'amidon de maïs renforcé avec de la fibre alfa. La fibre utilisée est divisée en deux parties une a subi un prétraitement quant à l'autre partie elle a subi un traitement chimique. Mais nous ne nous

somme pas contenté d'utiliser uniquement ces deux composants, nous avons également ajouté un mélange de polypropylène et de polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-MA) afin d'améliorer les propriétés du composite. En effet, l'amidon thermoplastique n'est pas une matrice possédant des propriétés mécaniques suffisante pour la réalisation de composites pouvant supporter des contraintes mécaniques telles que celles appliquées aux composites traditionnels.

La réalisation de plusieurs échantillons avec des concentrations variables de chacun des constituants nous a permis de voir leurs effets respectifs dans l'amélioration ou la diminution des propriétés physique et/ou mécanique du composite.

Des analyses physico-chimiques au moyen de différentes techniques tel que l'analyse infrarouge FTIR a permis de voir la structure chimique propre aux différents constituants du composite. D'autre part la microscopie électronique à balayage (MEB) s'est avérée utile pour voir la morphologie de la surface des fibres avant et après traitement ainsi que celle des différents composites. Il va de soi que la diffraction des rayons X (DRX) a été un outil précieux et complémentaire à la FTIR qui a permis l'analyse de la structure chimique, alors que la DRX nous a plutôt renseigné sur la structure morphologique des différents constituants du composite.

L'ATG couplée à l'ATD est une technique d'analyse thermique mis en œuvre afin de voir la perte de masse ainsi que les différentes transitions thermodynamiques des composites et permet de voir l'effet de la concentration respectives des constituants sur ces dernières. L'effet de la concentration de l'un ou l'autre des constituants peu améliorer ou diminuer la stabilité thermique du composite. Aussi, les résultats de cette technique d'analyse permet d'optimiser la formulation du composite.

D'autres types de tests tels que les essais mécanique, le gonflement et le vieillissement, sont autant de moyens d'investigation qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Dans ce travail pluridisciplinaire nous avons mis au point une méthodologie permettant la réalisation d'un composite (PP/TPS/PP-g-MA/ Charge traité et non traitée). Nous avons été amené à utiliser différentes techniques de caractérisation qui nous ont permis de comprendre comment la structure tant chimique que morphologique du composite pouvait être affecté soit par la concentration respective des constituants, soit par le traitement chimique de la charge.

La rédaction de cette thèse est donc la synthèse écrite de tous les travaux que nous avons réalisés. Nous l'avons divisé en trois chapitres principaux :

Le **chapitre 1**, est une approche bibliographique qui d'écrie la fibre Alfa, l'amidon, le polypropylène et le polypropylène greffé etc... Nous donnons quelques définitions des

différents éléments entrant dans la fabrication d'un composite. Ce chapitre permet donc de familiariser le lecteur à ce domaine de la science des polymères.

Dans le **chapitre 2**, nous décrivons les méthodes expérimentales qui ont permis la réalisation du composite. On y décrit la manière de transformer l'amidon initialement en poudre pour en faire un amidon thermoplastique plus connu sous le nom de TPS (Thermo-Plastic Starch). Le travail de la fibre alfa de sa récolte au séchage jusqu'à son broyage y est également décrit. Le traitement chimique d'une partie de la fibre y est également expliqué. Enfin la technique de fabrication du composite et les différentes techniques de caractérisation utilisés font également partie de ce chapitre.

Le **chapitre 3** est consacré aux résultats qui y sont discutés. Les résultats obtenus grâce aux différentes techniques de caractérisations, sont présentés sous forme de graphiques, qui permettent de mettre en évidence, l'effet respectif de la variation de la concentration des différents constituants, ainsi que celui du traitement chimique de la charge sur les propriétés physico-mécaniques du composite.

Enfin nous terminons par une **conclusion** générale ou nous faisons la synthèse de tous nos résultats et nous parachevons ce travail par des recommandations et des perspectives qui permettront la continuité et l'amélioration de ce travail.

# CHAPITRE I

Aperçu

Bibliographique

## I. Introduction

La pollution par le plastique (ou « pollution plastique ») est une pollution engendrée par l'accumulation de déchets en matière plastique dans l'environnement. Il existe plusieurs formes et types de pollution plastique.

Le système mondial de production, d'utilisation et d'élimination des matières plastique est un système défaillant. La pollution plastique est corrélée au faible coût du plastique, qui entraîne une utilisation massive et jetable de ce dernier. Elle est également due à la faible dégradabilité des plastiques.

Cette pollution peut avoir des effets nuisibles sur la terre, les mers et océans, ainsi que dans les cours d'eau en affectant la vie sauvage, l'habitat et secondairement ou par rétroaction des êtres humains [3].

En effet la durée de dégradation de ce type de matériaux est extrême longue et peut parfois prendre des centaines d'années. Il va de soi que le fait de jeter les déchets dans la nature n'est pas sans conséquences car ils leur faut un certain temps avant de se décomposer.

Cet état de fait est la conséquence du développement important des matériaux plastiques à partir de la seconde guerre mondiale. Cette croissance est essentiellement due à la production de matières plastiques synthétiques. Leurs disponibilités et leur abondance en ont fait des matériaux peu coûteux ce qui les a amenés à remplacer les matériaux classiques tel que le fer les céramiques le verre ou le bois. Leur facilité de mise en forme et le développement continu et toujours plus performants d'outils de transformations ont accru d'avantage leur développement et leur applications dans la plupart des domaines tant industrielles que domestiques. On distingue parmi ces derniers les polymères dit « commodité » d'usage courant et ne nécessitant pas de performances particulière tel que pour l'emballage, les jouets les bouteilles les objets pour le sport. Les polymères à usage structural plus difficile à mettre en œuvre sont surtout utilisés dans le génie civil, les transports etc... Par contre les polymères dits spéciaux plus coûteux et plus difficile à produire sont utilisés dans des domaines d'excellence où leurs performances doivent être les meilleurs tels que dans l'aéronautique, l'espace, l'électronique, la médecine, le sport de compétition etc..

Cette utilisation abusive des plastiques représente une menace de plus en plus éminente pour notre environnement. Aussi, le développement de matériaux plastiques biodégradable présentant des performances convenable et pouvant remplacer progressivement les matériaux plastiques synthétique est un challenge qui doit être relevé est susciter l'intérêt de tous. En effet la vitesse de dégradation des matériaux plastique d'origine fossile est extrêmement lente.

Donc le cumule des déchets plastiques durant ces dernières décennies et celles à venir vont dépasser les capacités de notre environnement naturelle à les dégrader. Ces derniers vont finir dans les sols et dans les mers contaminants les végétaux ainsi que la faune animale et aquatique et ils se retrouveront d'une manière ou d'une autre dans notre chaîne alimentaire.

## II. Du plastique synthétique au plastique biodégradable

Il serait point fortuit de s'interroger sur la vitesse à laquelle se dégrade les déchets rejetés dans la nature. Dans le [tableau I.1](#) nous reportons quelques exemples de produits le plus souvent rejetés dans la nature et on se rend bien compte que les matériaux plastiques d'origines fossiles sont ceux qui mettent le plus de temps pour disparaître. Cependant, on voit que le sac en amidon est parmi ceux qui se dégradent le plus vite [4]. Les polymères biosourcés, c'est-à-dire les polymères produits à partir de matières premières renouvelables, de la biomasse en général, pourraient remplacer ceux d'origine fossiles et présenteraient des avantages environnementaux considérables, tels que la diminution des émissions de dioxyde de carbone ou déchet solide polluant notre environnement. Ils peuvent être soit renouvelables, soit biodégradables ou les deux à la fois. Aussi, il est important de différencier les « biopolymères » et les « polymères biodégradables ». D'une part les biopolymères sont d'origine naturelle issue des plantes ou des animaux alors que le terme « biodégradable » n'implique pas que le matériau soit d'origine naturelle mais plutôt qu'il se dégrade sous l'influence d'une activité biologique à même de conduire à une modification de la structure chimique via la formation de métabolites. Les biopolymères restent cependant relativement chers par rapport aux polymères de base d'origine fossile et leurs propriétés sont souvent inférieures.

Il est parfois possible de mélanger les deux types de polymères afin de réduire la part en polymère fossile.

Des exemples typiques de biopolymères, qui peuvent être candidats au mélange avec des polymères de base, sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, la soie et l'amidon.

La production mondiale de bioplastiques ne représente que 0,10% du total du plastique produit dans le monde en 2010, soit 48 kilos par seconde. En 2013, cela ne représente qu'environ 1,5 million de tonnes de bioplastiques par an, dont 80% de bio-polyéthylène téréphtalate (bio-PET) fabriqué à partir de matière végétale.

Tableau I.1 : comparaison de la durée nécessaire pour la dégradation de certains produits d'utilisation courante [4]

Type de déchet	Durée de vie
<b>Plastique biodégradable</b>	Quelques mois
<b>Mouchoir en papier</b>	3 mois
<b>Papier journal</b>	3 à 12 mois
<b>Allumette</b>	6 mois
<b>Peau de Banane</b>	8 à 10 mois
<b>Mégots (tabac et papier)</b>	3 ou 4 mois
<b>Ticket de bus ou de métro</b>	1 an
<b>Mégots (tabac et papier) avec filtre</b>	1 à 2 ans
<b>Chaussette en laine</b>	1 à 5 ans
<b>Chewing gum</b>	5 ans
<b>Papier de bonbon</b>	5 ans
<b>Chaussures en cuir</b>	25 à 40 ans
<b>Canette en acier</b>	100 ans
<b>Briquet en plastique</b>	100 ans
<b>Canette en aluminium</b>	200 ans
<b>Sac en plastique</b>	450 ans
<b>Bouteille en plastique</b>	500 ans
<b>Couches jetables</b>	500 ans
<b>Polystyrène expansé</b>	1000 ans
<b>Carte téléphonique</b>	1000 ans
<b>Le verre</b>	5000 ans
<b>Piles</b>	8000 ans
<b>Pneu</b>	Non biodégradable

En 2020 on estime à un peu plus de 2 millions de tonnes, la capacité mondiale de production de polymères bio-sources et / ou biodégradables ce qui représente un peu moins d'un pour cent de l'ensemble des polymères produits annuellement. Sur la [fig. I.1](#) sont reportées les capacités de production annuelle de différent bioplastiques qui ne sont pas forcément biodégradable. Les capacités de production de ce types de matériaux va pourtant en augmentant puisque d'ici 2025 il est prévu une production de près de 2,9 million de tonnes [fig. I.2](#).

L'un des bio-polymères les plus importants à la fois bio-sourcés et biodégradables est l'amidon et ses mélanges, la rigidité et la résistance de ces derniers est généralement relativement bonne cependant leur application reste limité en raison de leurs transformations et leurs mise en forme qui reste difficile. De plus leur vulnérabilité à l'eau et leurs faibles résistances aux chocs limitent leur utilisation. Cependant ces déficiences sont en partie surmontées grâce à la plastification. En effet, les plastifiants utilisés sont principalement des

composés polaires à bas poids moléculaire tels que l'eau, le glycérol, l'urée et le formamide [5]. La transformation à l'état fondu de l'amidon est impossible sans passer par la gélatinisation, c'est-à-dire la destruction de la structure cristalline de l'amidon natif par l'utilisation d'un plastifiant [6].

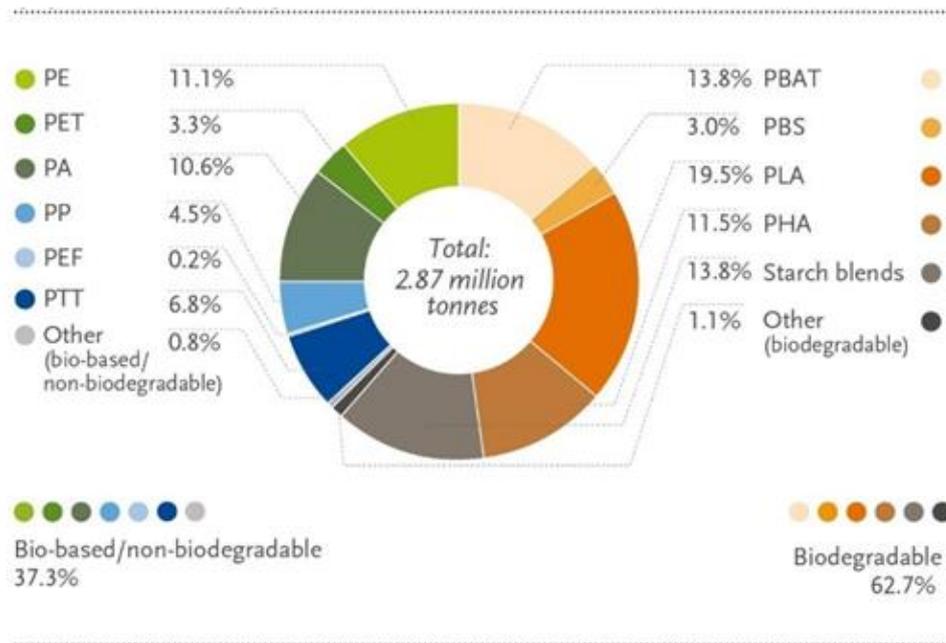


Fig. I.1 : Capacité globale mondiale de production par type de matériau bioplastique d'ici 2025 [7]

Ce dernier passe par différentes phases en milieu aqueux. En effet le grain d'amidon est sensible à l'hydratation. De plus, la température est également un paramètre qui va affecter la viscosité du gel résultant. Lorsque l'amidon est en phase aqueuse et que celui-ci se retrouve soumise à la température, alors elle passe par plusieurs phases (fig. I.3):

- La phase 1 connu sous le nom de *la sorption* est en fait le passage d'une phase stationnaire à 20°C puis suite à la montée en température jusqu'à 60°C environ, le grain d'amidon commence par capter l'eau puis se met à gonfler.
- La phase 2 que l'on nomme l'empesage se manifeste par un gonflement suivi d'une dispersion. En effet cette phase prend place durant la montée en température de 60 à 100°C. L'eau présente dans les lamelles amorphes crée une désorganisation locale des chaînes d'amylose. L'amylose est alors libérée dans l'eau.



Fig. I.2 : Progression et prévision de la production globale mondiale des bioplastiques d'ici 2025 [7]

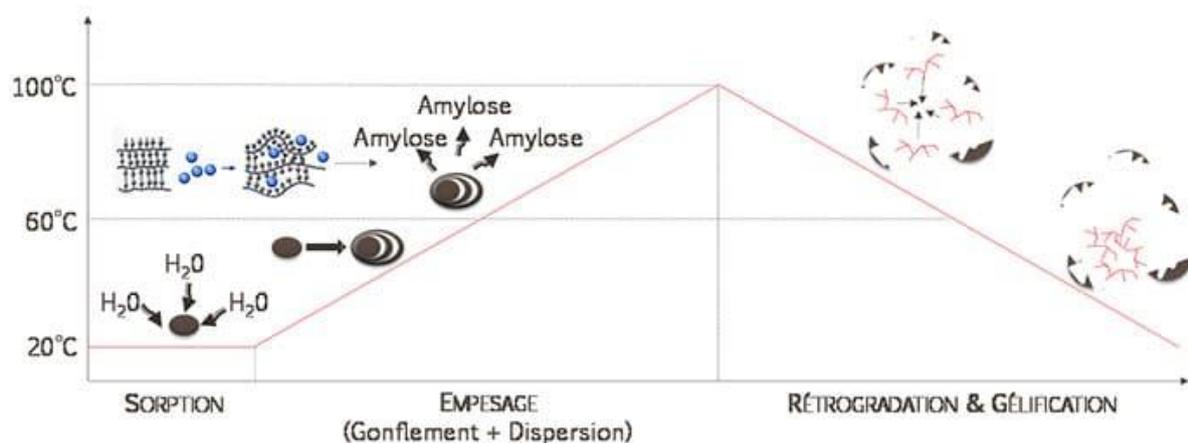
- La phase 3 que l'on considère comme étant celle de rétrogradation accompagné de la gélification se manifeste lors de la descente en température de 100 à 20°C. Sous l'effet de la température, le grain d'amidon éclate libérant les chaînes d'amylopectine. Ce polysaccharide ramifié se retrouve alors en solution. Un regroupement spontané de ces chaînes d'amylose et d'amylopectine (rétrogradation) s'effectue en chassant les molécules d'eau autour d'elles (processus de synérèse) et créant par conséquent les propriétés visqueuses bien connu des suspensions d'amidon. Il est à noter que plus l'amidon sera riche en amylose plus la structure aura tendance à la rétrogradation.

Sous l'effet de la température, les propriétés rhéologiques se trouvent grandement affectées. En effet, on note une augmentation conséquente de la viscosité lors du gonflement des granules. Le maximum est atteint lorsque les granules sont en limite d'éclatement. Ceci s'explique par le fait que les grains volumineux se touchent les uns les autres ce qui crée de fortes contraintes mécaniques. Lors de l'éclatement des grains par la température, la viscosité diminue. Le caractère gélifié réapparaît alors jusqu'à sa stabilisation du fait du processus de synérèse et de rétrogradation. Cet effet gel étant attribué à la réorganisation des chaînes d'amylose.

Le matériau ainsi obtenu est appelé amidon thermoplastique ou "Thermo-Plastic Starch" (TPS). Sur la [fig. I.4](#) nous reportons un exemple de produit pour emballage alimentaire réalisé à l'aide d'amidon thermoplastique. La nature et la concentration du plastifiant influencent fortement les propriétés rhéologiques et mécaniques du TPS.

L'amidon pur a une température de transition vitreuse élevée, son module et sa résistance relativement important s'accompagnent d'une faible déformabilité et d'une faible résistance aux chocs en raison de la mobilité conformationnelle de ses chaînes limitée à cause de leur rigidité [\[8\]](#).

Pour y remédier il est nécessaire de rajouter des plastifiants, les plus courants comprennent l'eau, les polyols tels que le glycérol et le sorbitol et les produits chimiques à fonction amide tels que l'urée, le formamide et l'éthylène-bisformamide. Mais parmi ces composés l'eau et le glycérol sont largement plus utilisés comme plastifiants car ils ont un faible poids moléculaire et une température de transition vitreuse relativement basse. La résistance à la traction des films d'amidon diminue avec l'ajout de plastifiants. Loudin et al. [\[9\]](#) ont comparé les propriétés mécaniques de films d'amidon plastifiés au glycérol et des films d'amidon pur. Les films d'amidon pur ont des valeurs de résistance à la traction d'environ 45 MPa tandis que les films d'amidon contenant du glycérol ont des valeurs de résistance à la traction d'environ 10 MPa. Cela prouve bien que l'ajout de plastifiant facilite la mobilité conformationnelle des chaînes moléculaires de l'amidon.



[Fig. I.3](#) : Comportement hydrothermique des grains d'amidon [\[10\]](#)

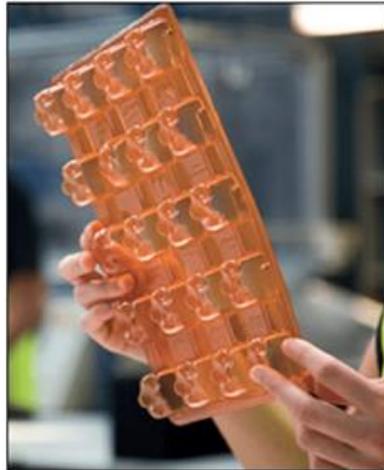


Fig. I.4 : Exemple d'emballage alimentaire en amidon thermoplastique [11]

### III. L'amidon ou polymère naturel

L'amidon est extrait de la biomasse végétale (graines de céréales, en particulier de maïs, légumineuses, tubercules comme la pomme de terre...).

En plus d'être bio-sourcé et biodégradables (compostage), aux architectures moléculaires spécifiques et aux applications multiples allant de l'électronique à l'emballage et au biomédical. C'est un polysaccharide constitué d'unités de D-glucose ( $C_6H_{12}O_6$ )<sub>n</sub> (fig. I.5.a).

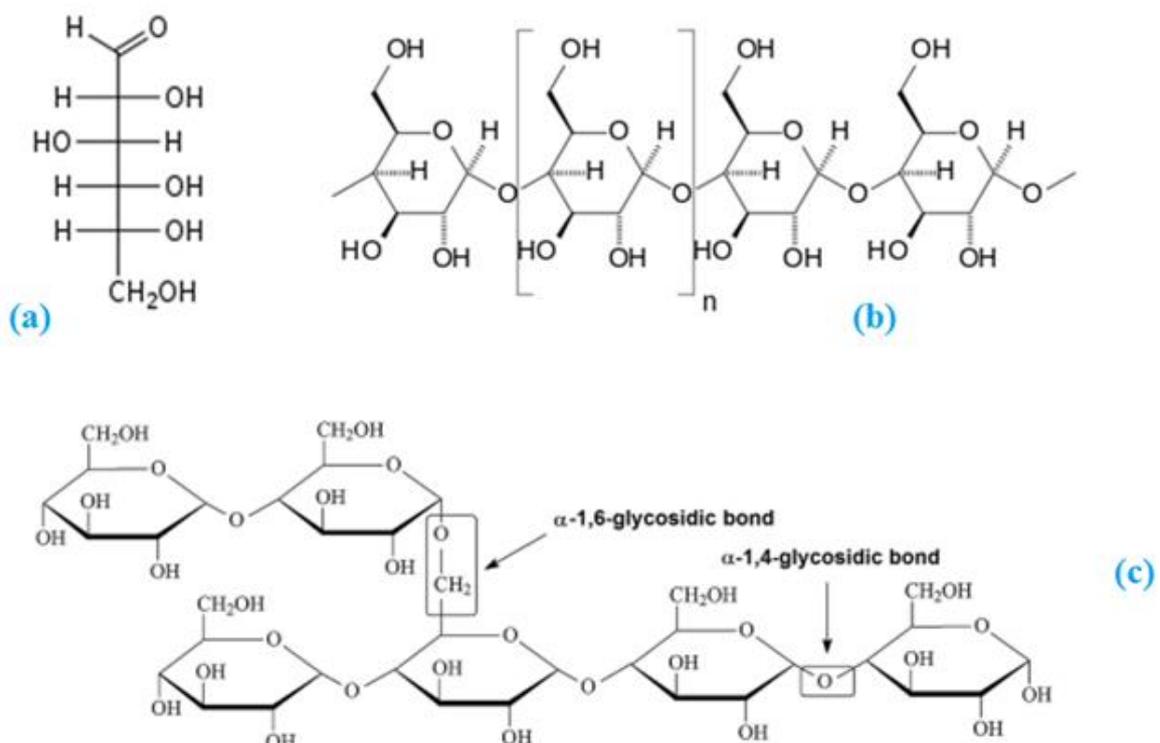


Fig. I.5 : Constituants de l'amidon, (a) D-glucose ( $C_6H_{12}O_6$ )<sub>n</sub>, (b) amylose, (c) amylopectine typique de l'amidon de maïs. [12,13]

Deux types de macromolécules sont présents dans la structure de l'amidon : l'amylose (fig. I.5.b) de structure linéaire responsable des parties cristallines et l'amylopectine (fig. I.5.c) de structure ramifiée qui donne des zones amorphes.

- *Influence de la température et de l'humidité*

La température de transition vitreuse  $T_v$  de l'amidon correspond au passage de l'état rigide et cassant à l'état souple et malléable. Donc à température ambiante la transformation de l'amidon pur est difficile. Comme vu ci-dessus ses propriétés peuvent être modifiées par insertion de molécules entre les chaînes macromoléculaires. L'eau et surtout le glycérol sont utilisés comme plastifiants permettant la transformation de l'amidon [6,8,9]. Le matériau obtenu a alors une  $T_v$  plus basse et possède ainsi un comportement thermoplastique, d'où son nom TPS de l'anglais qui veut dire (thermoplastic starch). Cette plastification de l'amidon permet un travail de mise en forme plus commode pour l'extrusion, l'injection et le thermo-moulage.

Avec un excès d'eau, l'amidon gonfle irréversiblement à partir de 60°C, l'amylose puis l'amylopectine se solubilisent progressivement par gélatinisation. Par refroidissement on obtient alors des gels exploités dans l'industrie alimentaire pour texturer les produits.

La gélatinisation de l'amidon est un processus physico-chimique qui consiste en l'hydrolyse des liaisons intermoléculaires de l'amidon en présence d'eau et de chaleur permettant aux sites de liaisons hydrogène (groupes hydroxyle et oxo) de se lier aux molécules d'eau. Cette réaction irréversible qui se produit lors de la cuisson du gruau dissout les granules d'amidon dans l'eau. L'eau du moût agit comme un plastifiant et la gélatinisation permet l'attaque des enzymes sur l'amidon.

Le granule d'amidon est soumis à trois processus majeurs lors de cette réaction : gonflement du granule, fusion du cristal d'amidon et lessivage de l'amylose.

La gélatinisation de l'amidon confère en partie les caractéristiques viscoélastiques de la pâte durant la cuisson.

La sensibilité de l'amidon à l'humidité est à la fois source de dégradation mais, bien exploitée, peut aussi servir à des applications innovantes.

### **III.1 Constituants de l'amidon :**

L'amidon ou (lt.) amylumis est un polymère du glucose, c'est une poudre blanche, insipide et inodore (fig. I.6). Il est insoluble dans l'eau froide ou l'alcool. Il se présente sous forme de grains visibles au microscope. En le traitant par l'eau chaude, on obtient un empois. L'amidon

existe sous deux formes : l'amylose, molécule formée d'environ 600 molécules de glucose chaînées linéairement) et l'amylopectine dont la molécule est plus ramifiée.

L'amidon pur se compose de deux types de molécules : l'amylose linéaire et hélicoïdale et l'amylopectine ramifiée. Selon les plantes, l'amidon contient généralement 20 à 25 % d'amylose et 75 à 80 % d'amylopectine en poids [14]. Ses propriétés physiques sont, T° de fusion 200 °C (décomposition), Solubilité 50 g/L (eau, 90 °C), T° d'auto-inflammation autour de 400 °C. L'amidon est un mélange de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine composé d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU) qui appartiennent à la famille des polysaccharides de formule chimique générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (fig. I.7). Les unités AGU sont liées entre elles par des liaisons (1-4), en caractéristiques générales des polysaccharides de réserve (hors inuline) et des liaisons  $\alpha$  (1-6) qui sont à l'origine de ramifications dans la structure de la molécule. Ces deux homopolymères, qui diffèrent par leur degré de ramification et leur degré de polymérisation, sont : Amylose légèrement ramifié avec des ramifications courtes avec un poids moléculaire compris entre 10 000 et 1 000 000 Dalton. La molécule est constituée de 600 à 1000 molécules de glucose.



Fig. I.6: Poudre blanche d'amidon [15]

L'amylopectine ou isoamylose, est une molécule ramifiée avec de longues ramifications toutes les 24 à 30 unités de glucose via les liaisons  $\alpha$  (1-6). Son poids moléculaire peut aller de 1 000 000 à 100 000 000 Dalton, selon les différentes recherches scientifiques, menées sur ce type de produits. Son taux de ramification est de l'ordre de 5%. La chaîne au totale peut être constituée de 10 000 à 100 000 unités de glucose.

Le phyto-glycogène est parfois également présent et peut représenter entre 0 et 20 % de l'amidon. Cette substance est analogue à l'amylopectine mais présente des ramifications tous les 10 à 15 résidus de glucose.

Le rapport entre l'amylose et l'amylopectine dépend de la source botanique de l'amidon (respectivement 24/76 pour le maïs, 1/99 pour le maïs cireux, 17/83 pour le manioc).

### III.1.1. L'Amylose

L'amylose a des caractéristiques structurales similaires à celles de la cellulose car les deux sont des polymères linéaires du glucose, mais la cellulose a des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1-4) alors que l'amylose a des liaisons  $\alpha$ -(1-4). Ainsi, la cellulose forme de longues chaînes linéaires, tandis que l'amylose s'organise en structures hélicoïdales tridimensionnelles (fig. I.7).

Au moins trois conformations à hélices de l'amylose sont connues, A, B et V. Les formes d'hélice A et B sont similaires, étant enrouler à gauche avec six unités de glucose par tour. La forme de l'hélice V est intéressante car elle est générée par un processus de co-cristallisation avec des molécules apolaires et/ou lipidiques telles que l'iode, les solvants et les graisses. Des doubles hélices sont possibles.

L'amylose est complètement hydrolysée en glucose par la  $\beta$ -glycosidase. Dans le cas de l'amylopectine, le squelette est hydrolysé, tandis que les chaînes latérales donnent naissance à des résidus de dextrine.

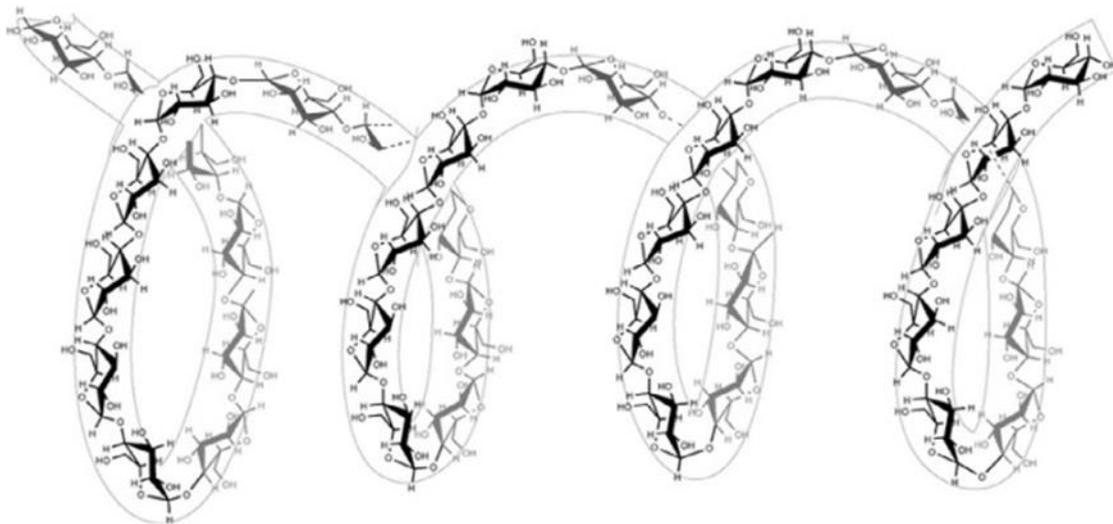


Fig. I.7 : Structure de la chaîne amylose, considéré comme étant une spirale à gauche en raison des liaisons glycosidiques  $\alpha$ -(1,4) ( $n^{\circ}$ 4500-6000 unités  $\alpha$ -D-glucopyranosyl) [16]

### III.1.2. Amylopectine ou isoamylose

L'amylopectine est un polysaccharide soluble dans l'eau et un polymère hautement ramifié d'unités  $\alpha$ -glucose que l'on trouve dans les plantes. C'est l'un des deux composants de l'amidon, l'autre étant l'amylose. Les unités glucose sont liées de manière linéaire par une liaison glycosidique (1 $\rightarrow$ 4). La ramification a lieu avec des liaisons (1 $\rightarrow$ 6) se produisant toutes les 24 à 30 unités de glucose, résultant en une molécule soluble qui peut être rapidement dégradée car elle possède de nombreux points terminaux sur lesquels les enzymes peuvent se fixer (fig. I.8).

Zobel a rapporté que l'amylopectine native présente principalement trois formes de structures cristallines : chaîne A et chaîne B, chaînes externes et internes non ramifiées, respectivement, et chaîne C contenant le groupe réducteur [17].

Les chaînes A sont généralement constituées de 13-23 résidus, tandis que les chaînes B peuvent montrer un arrangement plus long jusqu'à environ 23-35 résidus et chaînes internes plus courtes similaires aux chaînes A. Parker et al. ont déterminé que la ramification est déterminé par des enzymes, et une seule molécule d'amylopectine contient environ deux millions de résidus de glucose dans une structure compacte à rayon hydrodynamique 21-75 nm [18]. Les molécules sont orientées radialement, et les régions amorphes et cristallines produisent des couches concentriques (fig. I.9).

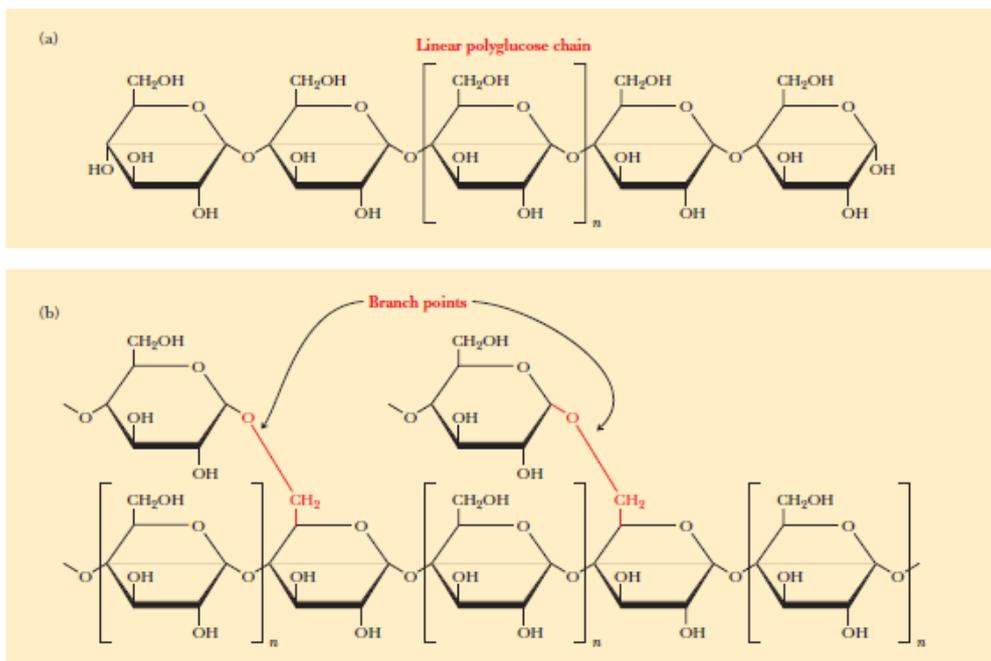


Fig. I.8 : (a) Liaison glycosidique linéaire (1-4), (b) la liaison glycosidique (1-6) ou liaison ramifiée dans l'amylopectine [19]

### III.2. Mélangeage de d'amidon avec de la polyoléfine

Dans les années 1970 et 1980, les mélanges PEBD-amidon semblaient un moyen intéressant de réduire la biodégradabilité des films plastiques qui devenait menaçant pour notre environnement où l'on trouve des sachets qui étouffent la flore végétale. Pour associer ces deux types de plastiques les granules d'amidon étaient encapsulés dans la matrice PEBD. Une telle technique faisait que les granules d'amidon devenaient ainsi inaccessibles à la biodégradation. Cependant, des études ultérieures menées par Griffin [20] ont démontré que, même encapsulé, l'amidon pouvait être dégradé dans un environnement approprié.

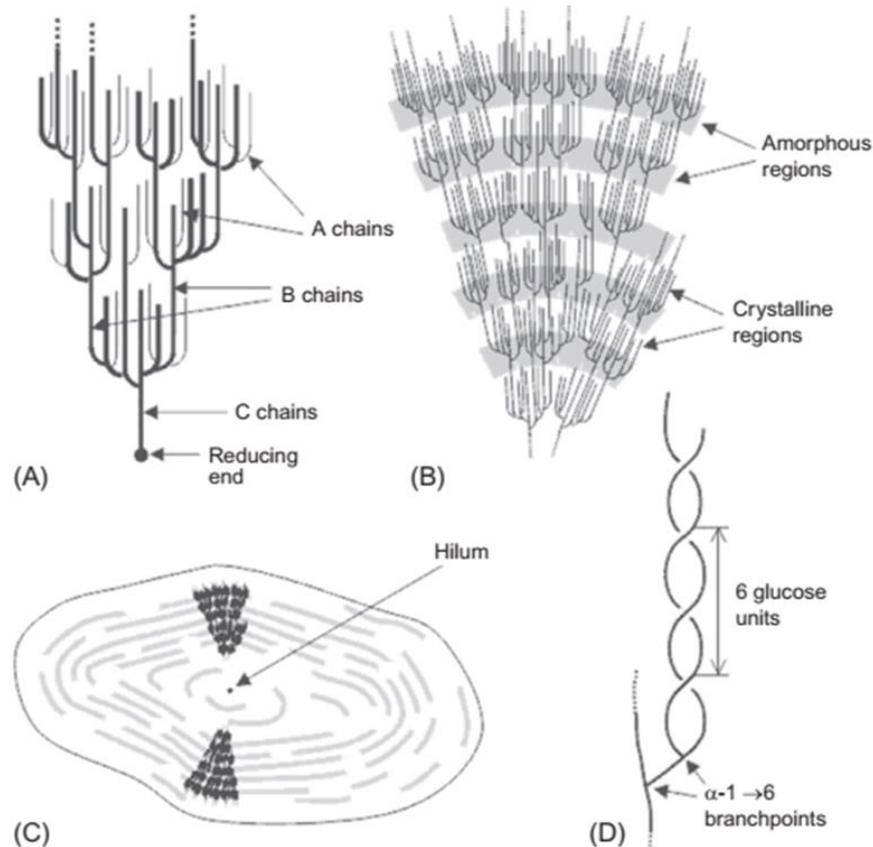


Fig. I.9 : (A) Structure générale de l'amylopectine ; (B) des régions amorphes et cristallines de la structure de l'amylopectine ; (C) orientation des molécules d'amylopectine dans une coupe transversale d'un granule idéalisé; (D) structure en double hélice qui produit le degré élevé de cristallinité dans le granule [21]

Pour augmenter la vitesse et l'étendue de la biodégradation, un nouveau développement a émergé avec l'utilisation d'un pro-oxydant tel que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ , dans les matrices polyoléfiniques telles que le PEBD [22].

Dans toutes les utilisations décrites ci-dessus de l'amidon, le granule a été utilisé sans destruction de sa structure cristalline et ainsi l'amidon pouvait être considéré comme une charge dans les polymères synthétiques [23]. Les groupes hydroxyle font que l'amidon se comporte généralement comme un alcool pendant les réactions chimiques. Cette propriété de l'amidon est importante lorsque l'on considère un mélange réactif d'amidon avec des polymères synthétiques. La présence d'un tel grand nombre de groupes OH confère à l'amidon des propriétés hydrophiles et augmente son affinité à l'humidité et sa dispersibilité dans l'eau. Cependant, ce caractère hydrophile n'est pas souhaitable dans de nombreuses applications ce qui constitue une limitation majeure de l'utilisation de l'amidon comme homopolymère pour l'emballage plastique.

À la fin des années 1980 l'amidon, qui était transformé directement dans des équipements où il était mis en fusion, tels que dans les extrudeuses, il a été décrit comme étant un nouveau matériau appelé amidon déstructuré ou TPS pour Thermoplastique Starch. Ce matériau a été breveté par la Compagnie Warner-Lambert et a été décrit comme étant préparé avec de l'amidon qui avait été chauffé préalablement à une température suffisamment élevée et pendant un temps suffisant pour que la fusion se produise avant la dégradation de l'amidon [24]. Dans ce procédé, l'amidon traité dans les extrudeuses contenait entre 5 à 40 % d'eau. Le processus de fusion était caractérisé par un pic endothermique que l'on peut observer par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et ce avant d'atteindre la température de décomposition (fig. I.10), qui n'apparaissait pas dans le matériau traité. Il a également été affirmé que lorsque l'amidon était chauffé dans un volume scellé dans des conditions d'humidité et de température appropriées, il devenait sensiblement compatible avec les polymères thermoplastiques synthétiques hydrophobes [22].

### III.3. Plastification et gélatinisation de l'amidon

D'un point de vue thermodynamique, la gélatinisation peut être décrite comme la fusion de granules d'amidon. La gélatinisation se produit au-dessus d'une température caractéristique appelée la température de gélatinisation. La transition ordre-désordre survenant lors de la gélatinisation ou de la déstructuration a été étudiée grâce à différentes techniques, dont la diffusion des rayons X, la diffusion de la lumière, la microscopie optique (biréfringence à l'aide de polariseurs croisés), l'analyse thermomécanique et la spectroscopie RMN et, plus récemment, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et des rayons X aux grands angles (WAXS) ainsi que la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) [25, 26, 27]. Sur la base des résultats recueillies par ces techniques, Jenkins et Donald ont conclu que la perte

finale de l'unité cristalline ne se produit que lorsque la gélatinisation est presque complète [27]. La transformation de l'amidon natif en amidon thermoplastique (TPS) par extrusion entraîne la perte de la structure naturelle de la chaîne. C'est-à-dire que le traitement en présence de chaleur et d'eau provoque la gélification ou la rupture des granules d'amidon, détruisant progressivement la cristallinité. L'amidon peut être utilisé comme matériau thermoplastique car il s'agit d'une ressource renouvelable, biodégradable et à très faible coût; le plastifiant le plus efficace pour les matériaux à base d'amidon est le glycérol et l'eau, le sorbitol et l'urée sont également opérant.

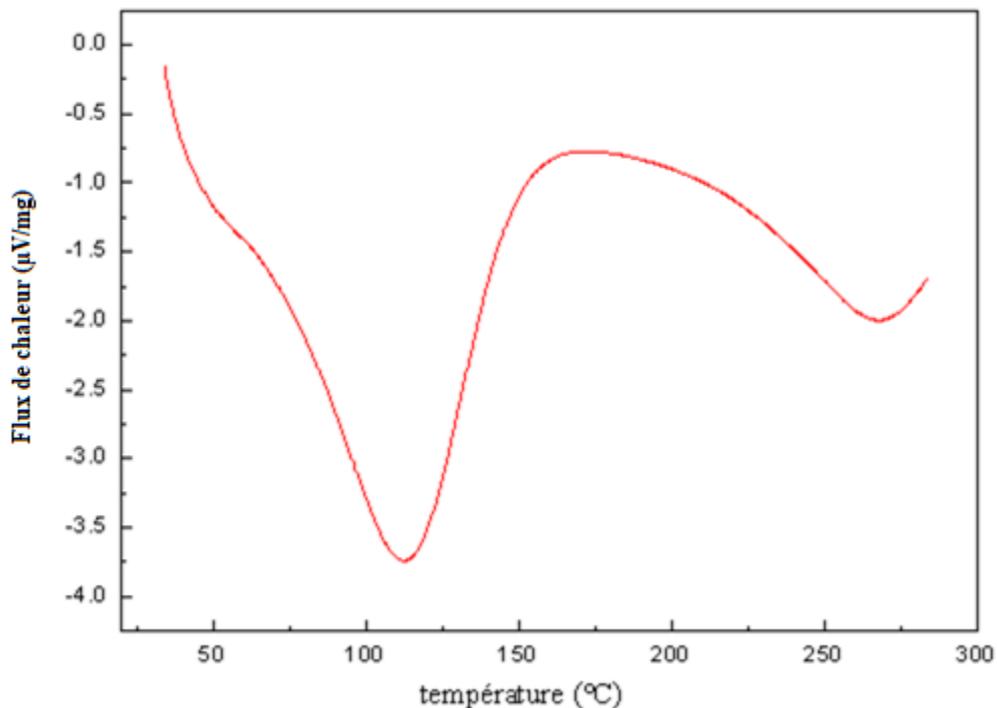


Fig. I.10 : Schéma représentant le thermogramme de la DSC de l'amidon natif [28]

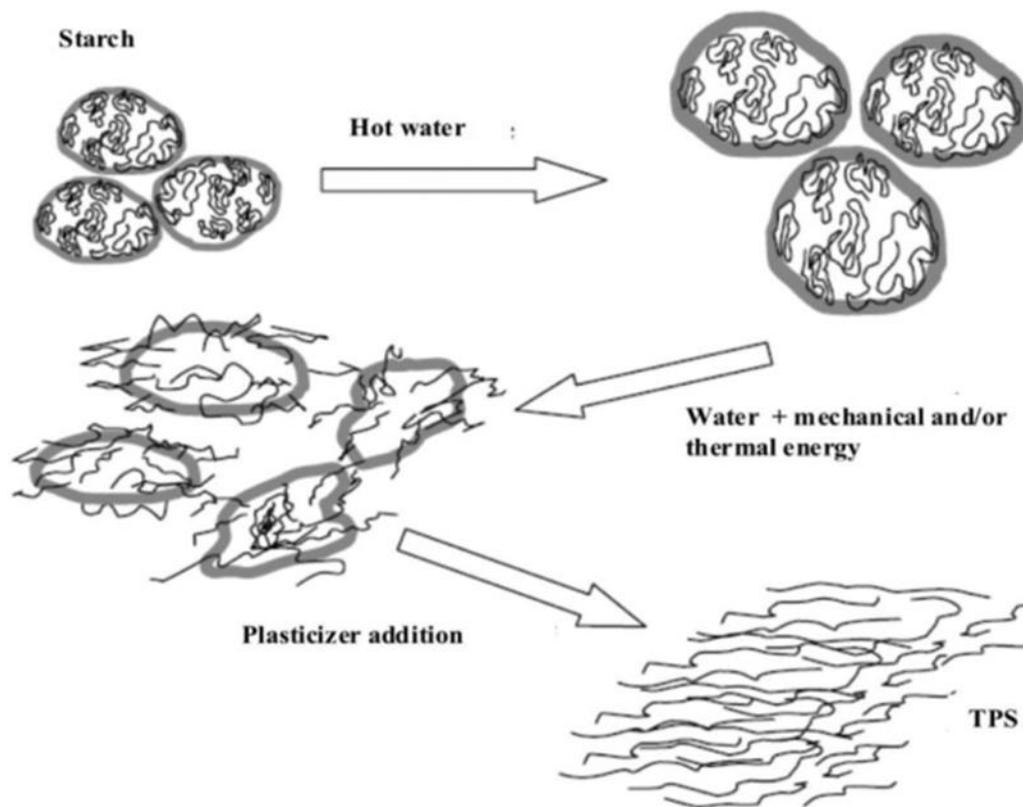
Dans un processus d'extrusion, où les forces de cisaillement et les pressions appliquées sont élevées, l'ensemble du processus est évidemment beaucoup plus complexe.

Cependant, que ce soit avec des quantités limitées ou en excès d'eau, l'étape principale associée à la fusion des cristallites est la même, conduisant à une masse amorphe enchevêtrée de macromolécules d'amylose et d'amylopectine [29].

Pour améliorer les propriétés de l'amidon thermoplastique (TPS) en raison de ses mauvaises propriétés mécaniques et en raison de sa sensibilité à l'humidité, la structure de l'amidon est généralement modifiée. Mélangée à d'autres polymères (biodégradables et/ou synthétiques),

une meilleure adhérence interfaciale est obtenue grâce à des agents de compatibilité. La [figure I.11](#) montre le processus de gélatinisation et de plastification de l'amidon [\[30,31\]](#).

L'utilisation d'une extrudeuse s'avère être une bonne alternative pour mélanger l'amidon avec d'autres polymères et des charges.



[Fig. I.11](#) : Gélatinisation et plastification de l'amidon. [\[31\]](#)

En effet, l'utilisation de l'extrusion réactive (REX) pour la modification du TPS a été étudiée récemment par Xie et al. Kalambur et Rizvi, Raquez et al. [\[32-35\]](#). Le mélange réactif d'amidon thermoplastique a été utilisé avec succès pour la compatibilité du TPS avec plusieurs polymères [\[32, 33, 36, 37, 38\]](#). Des exemples de mélanges réactifs de TPS ont été décrits récemment pour le PLA (acide polylactique), le PHB (Polyhydroxybutyrate), le polyéthylène, les polyuréthanes et les polyesters [\[37-49\]](#). Les extrudeuses à double vis, en particulier, peuvent être utilisées pour produire des amidons modifiés dans un processus continu avec une qualité de produit plus consistante. L'extrudeuse a l'avantage d'être un excellent dispositif de mélangeage et elle est particulièrement adaptée au traitement de fluides très visqueux (tels que l'amidon gélatinisé).

Bien que la coulée soit une méthode de laboratoire pratique et qu'il existe des procédés commerciaux utilisant la coulée en solution de films, néanmoins, l'extrusion est une alternative confirmée. L'extrusion est souvent préférée à la coulée comme méthode de fabrication des films car le débit du processus est plus rapide et moins d'énergie est nécessaire pour l'élimination de l'eau. De plus, l'amidon doit être pré-gélatinisé lors de la coulée des films tandis que les granules d'amidon peuvent être gélatinisés in situ lors du processus d'extrusion [50]. Les produits naturels tels que l'amidon et la cellulose sont excellents en termes de biodégradabilité mais difficiles à traiter comparativement aux plastiques. La modification chimique de ces produits est nécessaire pour leur conférer les propriétés souhaitées, et l'extrusion réactive contribue à réduire le coût de traitement. L'objectif de nombreuses études est d'étudier s'il est possible d'extruder des gels de nano-fibres de cellulose (CNF) avec une forte concentration en eau et ce avec de l'amidon en poudre en utilisant l'extrusion continu à double vis (fig. I.12) en vue d'améliorer les propriétés mécaniques et la sensibilité à l'humidité de l'amidon thermoplastique. Sur la figure I.13 est représentée une extrudeuse typique pour le mélange de composite TPS/CNF (nano-fibres de cellulose). Les différentes zones de chauffage du fourreau y sont indiquées qui varie de 80°C dans la zone d'alimentation à 110° C à la sortie de l'appareil. On peut se rendre compte également de la complexité de la vis d'extrusion qui est conçu avec différents pas de vis selon la région du fourreau.

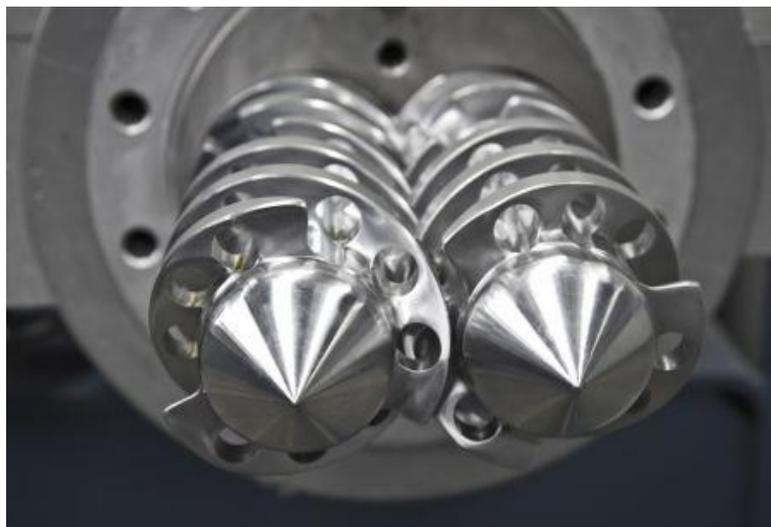


Fig. I.12 : Extrusion double vis, les deux vis sont ici en dehors de leur fourreau [51]

L'avantage de l'utilisation de l'extrusion pour la préparation d'un composite TPS/polyoléfine renforcé avec de la fibre naturel est la distribution uniforme des différent

composés dans la matrice polymérique. La rotation des vis améliore le mélangeage des différents constituants et leur répartition est quasi-uniforme dans tout le composite.

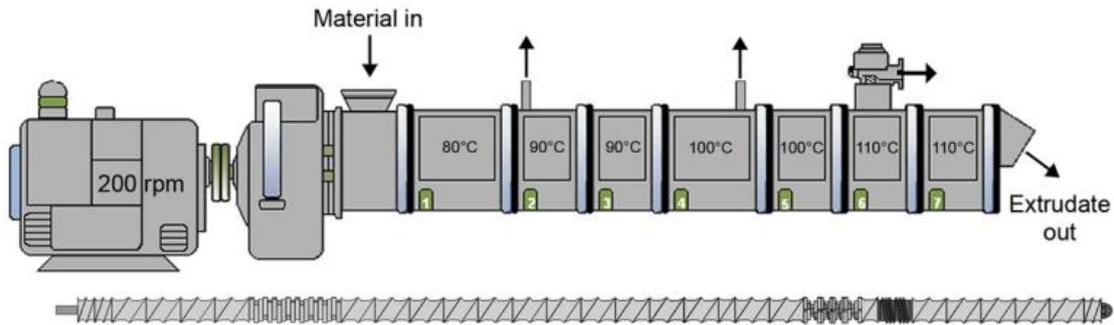


Fig. I.13: Représentation d'une extrudeuse utilisée pour le mélange de composites TPS/CNF, la vis d'extrusion est représentée en dessous [52]

Il est important de souligner que pour des raisons de préservation de l'environnement le renforcement des composites se fait de plus en plus avec des fibres végétales naturel. De nombreuses tentatives ont été réalisées avec la fibre de palmier d'autre avec le lin alors que dans les hauts plateaux d'Algérie la fibre Alfa présente une opportunité qui est l'objet de nombreuses tentatives.

#### IV. La fibre Alfa

Alfa ou *Stipa tenacissima*, est une espèce de plantes monocotylédones de la famille des *Poaceae*, originaire de l'ouest du bassin méditerranéen. C'est une plante herbacée vivace qui pousse dans des régions arides et qui sert notamment à fabriquer des papiers d'impression de qualité. Par extension, le terme « alfa » ou « alfamousse » désigne aussi le papier fabriqué à partir de cette plante.

Cette espèce est originaire des régions arides de l'Ouest du bassin méditerranéen. Son aire de répartition s'étend en Afrique du Nord, du Maroc à la Libye, et en Europe du Sud (Espagne, Italie), ainsi que dans les îles de Macaronésie.

L'alfa pousse en touffes d'environ 1m à 1.2m de haut, formant de vastes « nappes » dans les régions d'aridité moyenne (Fig. I.14). La plante couvre notamment de vastes zones des hauts plateaux algériens. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence [53].

Le développement de cette dernière est optimal si le taux d'argile dans le sol ne dépasse pas 10 à 12% et si le terrain est bien drainé et filtrant. Elle ne supporte pas la salinité du milieu et se développe mieux sur des sols neutres ou légèrement basiques. Elle joue un rôle essentiel

dans la lutte contre l'érosion [54]. La production alfatière dépend étroitement du climat. Ainsi on peut noter des productions de 6 à 700.000 hectares si l'année est sèche.



Fig. I.14 : Fibre Alfa [55]

L'alfa est une plante utilisée pour ses fibres. On en tire une pâte à papier recherchée. Les fibres tirées de ses feuilles peuvent, une fois filées, s'employer pour la fabrication de cordages. Au printemps, la feuille est tressée pour confectionner divers objets de sparterie : paniers, couffins, passoirs... etc, il existe aussi une fabrication de tapis traditionnels en Alfa (Algérie) qui méritent d'être valorisés dans le cadre d'une revitalisation des territoires ruraux.

Cette plante présente également un intérêt écologique pour lutter contre l'érosion dans les régions de steppes arides [56].

La plante Alfa comprend une partie souterraine et une autre aérienne. La partie souterraine, appelée le Rhizome, est formée d'un réseau complexe de racines très ramifiées de 2 mm de diamètre environ et profondes de 30 à 50 cm, qui se terminent par les jeunes pousses (Fig. I.15).

La partie aérienne est constituée de plusieurs branches portant des gaines emboîtées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm. La face inférieure des limbes est légèrement brillante, la face supérieure porte de fortes nervures. L'une et l'autre sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse [57].

La tige est creuse et cylindrique, et régulièrement interrompue au niveau du nœud par des enchevêtrements de faisceaux. Au même niveau, se trouvent des bourgeons qui donner

naissance soit à un entre-nœud, soit à une tige, ou reste sous la forme d'une réserve qui entrera en activité lorsque la souche sera épuisée.

Les feuilles sont cylindriques, très tenaces, longues de 50 à 60 centimètres. La fleur est protégée par deux glumes de longueur égale. La glumelle supérieure semble partiellement séparée en 2 parties et la glumelle inférieure est plus fine. Généralement, les fleurs apparaissent vers la fin avril début mai et durant tout l'été et sont de couleur verte. Le fruit est un caryopse (une sorte de grain) qui mesure 5 à 6 mm de longueur. Sa partie supérieure est brune et porte souvent des traces desséchées.

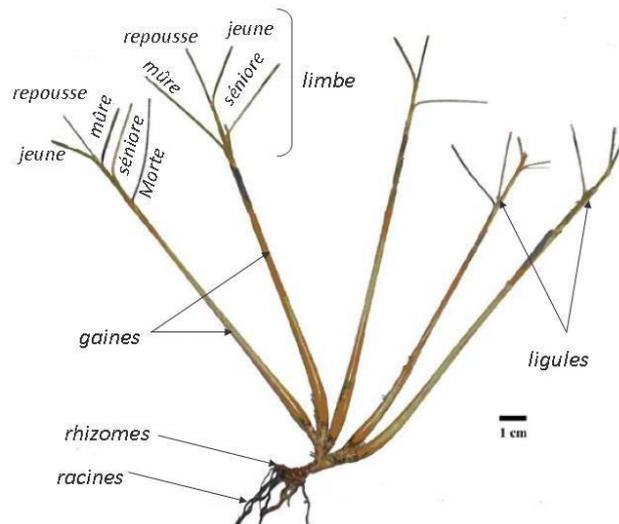


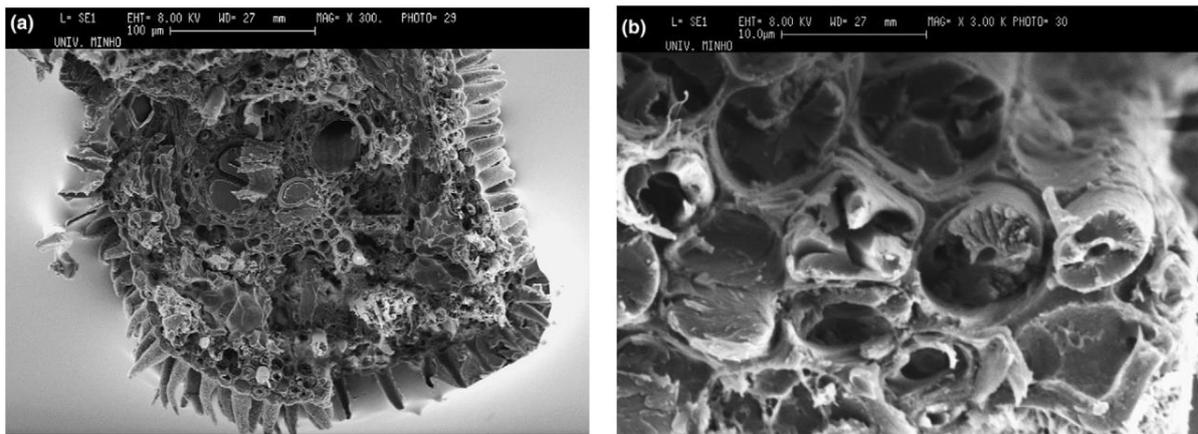
Fig. I.15 : Morphologie de la plante d'Alfa [58]

Cette espèce est hermaphrodite (présentant les 2 sexes sur la même fleur). La pollinisation se fait de manière entomogame c'est-à-dire que le pollen est véhiculé par des insectes, et la dissémination des graines se fait par anémochorie (le mode de dispersion des graines des végétaux se faisant grâce au vent) [59].

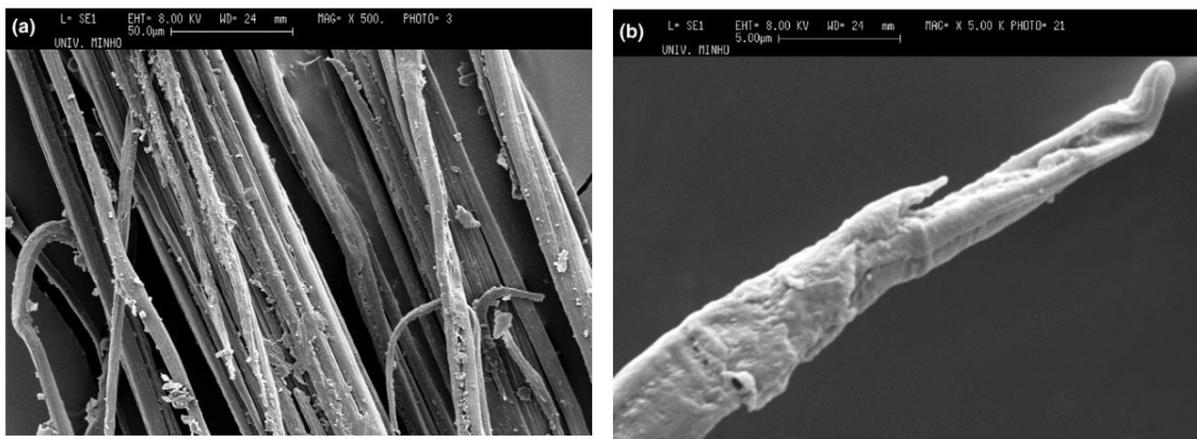
L'Alfa joue un rôle fondamental dans la protection et le maintien de l'intégrité écologique de tout l'écosystème. En effet, elle joue un rôle important dans la lutte contre le phénomène de désertification, elle est considérée comme l'un des remparts face à l'avancée du désert grâce à son système racinaire très développé qui permet la fixation et la protection du sol. Elle permet aussi d'éviter l'érosion éolienne durant les périodes sèches grâce à son aptitude à persister durant les périodes de sécheresse en maintenant une activité physiologique au ralenti. Elle lutte également contre l'érosion pluviale, les touffes d'Alfa constituent des barrages qui freinent le ruissellement.

De plus, cette plante ne nécessite pas une grande quantité d'eau pour survivre, elle est présente dans des aires où les précipitations annuelles se situent entre 50 et 150 mm. Elle utilise ainsi chaque goutte d'eau mise à sa disposition.

La plante Alfa est composée approximativement de 50 à 54 % de cellulose, 27 à 32% d'hémicellulose, 17 à 19% de lignine, 0.5% de cire et 2% de cendre. La plante est cylindrique, approximativement 1m de longueur. Sa structure est formée par plusieurs paquets de filaments, approximativement circulaire, aligné le long de la longueur de la plante [60].



**Fig. I.16 :** Structure de la plante alfa : (a) coupe transversale d'une partie d'une tige de plante ; (b) vue rapprochée du paquet de filaments de cellulose. [60].



**Fig I.17 :** (a) Filaments de cellulose obtenus après traitement chimique de la plante alfa; (b) micrographie électronique d'une extrémité de filament. [60].

Les filaments de cellulose sont rendus compacts à l'intérieur de ces paquets, en liaison avec la lignine, pour former une composition unidirectionnel alignée le long de la longueur de la

plante. Les filaments de la cellulose ont un diamètre de 5–10  $\mu\text{m}$  et de dimension qui varie de 2 à 5mm (fig. I.16 et I.17) [60].

#### IV.1. La cellulose:

La cellulose est le principal composant dans la quasi-totalité des fibres végétales et représente la matière la plus abondante sur la surface de la terre (plus de 50 % de la biomasse). En 1838, Anselme Payen a indiqué que les parois cellulaires d'un grand nombre de plantes se composent de la même substance, à laquelle il donna le nom de « cellulose ». La cellulose est un glucide de formule moléculaire  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , où  $n$  représente le degré de polymérisation et diffère énormément selon l'origine de la cellulose; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers. [61].

Ce homopolymère naturel est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D-glucanes. La dimérisation du monomère  $\beta$ -glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) (Fig. I.18) donne le motif de répétition connu sous le nom Cellobiose.

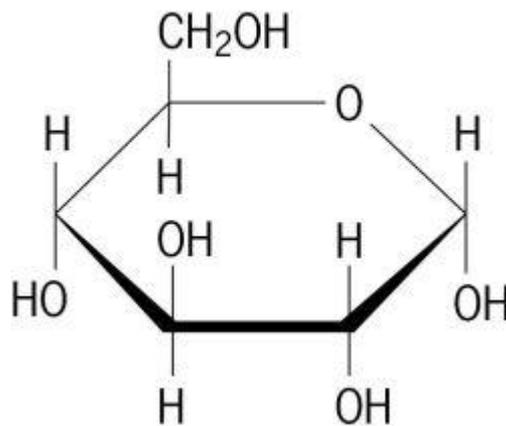


Fig. I.18 : Représentation d'une molécule de glucose [58]

Les chaînes de cellulose sont organisées sous forme de micro-fibrilles qui constituent l'armature de la paroi et présentent une très grande résistance aux tensions [62].

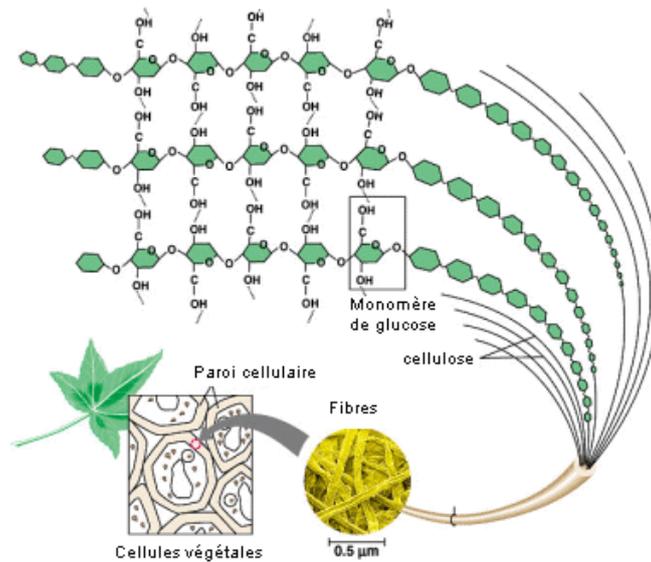


Fig. I.19 : Organisation des micro-fibrilles de cellulose au sein de la paroi végétale [63]

Les micro-fibrilles de cellulose représentent environ 20 à 30% de la masse de matière sèche pariétale, et occupent environ 15% du volume de la paroi. Dans les cellules différenciées ayant synthétisé une paroi secondaire, la proportion de cellulose atteint de 40 à 90% de la masse pariétale [62]. La disposition relative des micro-fibrilles est importante car elle permet de conférer une plus ou moins grande capacité de la paroi à se déformer, ainsi que la direction dans laquelle se fera cette déformation (Fig. I.19).

La cellulose présente une morphologie semi-cristalline. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et dépasse les 70% pour certaines algues marines [64]. L'étude de la structure cristalline de cette dernière à l'aide de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la cellule unitaire de la cellulose qui a été proposé par Meyer et Misch [65] (fig. I.20). Sur cette représentation il est possible de voir les différents plans cristallographiques de cette cellule unitaire qui ont été mis en évidence par diffraction des rayons X.

#### IV.2. la lignine :

Les lignines ont été largement étudiées dans la réalisation de composite fait de matériaux thermoplastiques et de fibres lignocellulosiques [66]. Il a été en effet montré que l'addition de la lignine, à des taux allant jusqu'à 5%, améliorent la qualité de l'interface polyoléfine/fibre et permet par conséquent une augmentation du module de traction et de flexion.

La lignine forme avec la cellulose et l'hémicellulose la grande majorité de la biomasse, elle est classé 2<sup>ème</sup> après la cellulose en termes d'abondance.

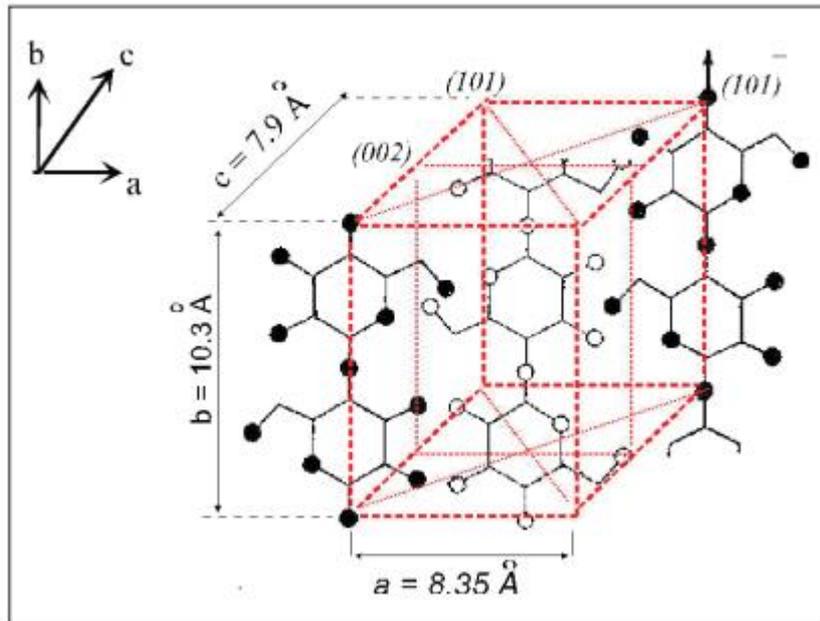


Fig. I.20 : Représentation d'une cellule unitaire de la cellulose telle que proposés par Meyer et Misch [65]

Ses principales fonctions sont d'améliorer la rigidité, d'augmenter l'imperméabilité à l'eau et de pourvoir une grande résistance à la décomposition (barrière de protection biologique).

Les lignines constituent 10 à 30% de la matière sèche du bois, ce qui les place quantitativement au deuxième rang après la cellulose. Elles contribuent au renforcement mécanique des parois végétales, à leur défense contre les agents pathogènes. Elles jouent un rôle d'hydrophobation sur les parois végétales, particulièrement au niveau de la conduction des solutés et de l'équilibre des teneurs en eau [67].

Parmi les propriétés de la lignine :

- Elle constitue une sorte de « colle » et apporte une cohésion aux matériaux ligneux.
- Elle confère à la plante sa résistance mécanique, sa résistance à la compression et sa rigidité, ce qui lui permet de pousser en hauteur. Les lignines ont ainsi permis le passage du port rampant (mousses) au port dressé (arbres), plus favorable à la capture de la lumière et à la photosynthèse.
- Elle assure l'imperméabilité des cellules et des vaisseaux (xylème et phloème), essentielle pour la bonne circulation de la sève (fig. I.21). Cette hydrophobie explique pourquoi le bois, même une fois coupé, ne s'imbibe pas d'eau et continue de flotter quand on le met dans l'eau.

- Elle protège la plante contre les micro-organismes et les blessures de manière passive (elle est difficile à décomposer par les bactéries et les champignons) et de manière active (en se formant dans les zones de dommages) [68].

La structure de base est néanmoins commune à toute les lignines, il s'agit de macromolécules ramifiées (en effet réticulées) contenant des groupements phénoliques, plus au moins substitués par des fonctions méthoxys, attachés à des motifs aliphatiques, comportant généralement trois atomes de carbone, qui peuvent à leur tour porter diverses fonctions, telles que OH, C=O, CH<sub>2</sub>OH, C-O-C, etc...

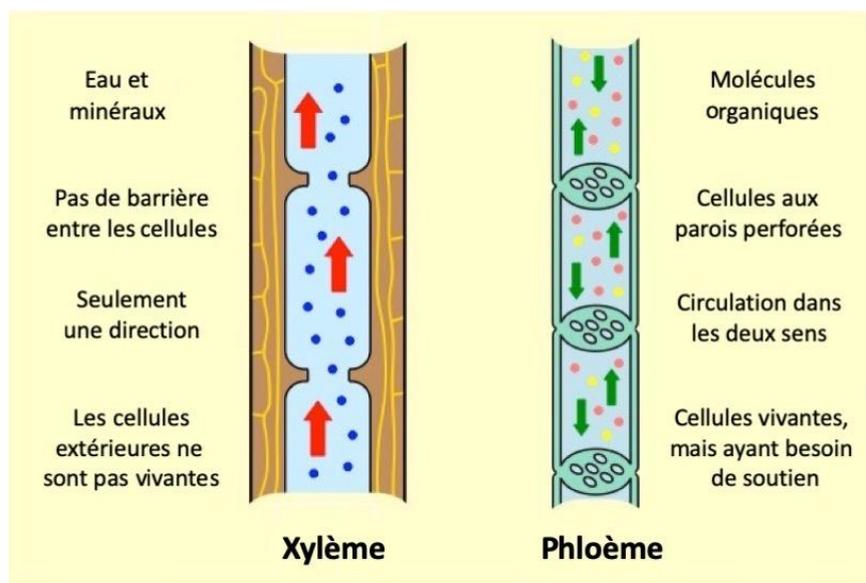


Fig. I.21 : xylème et phloème, conduits qui font partie du système vasculaire des plantes supérieures [68]

La figure I.22, illustre la structure typique d'un ensemble macromoléculaire de lignine où l'on peut y voir l'ensemble des groupements fonctionnelles sus-cité [69].

La lignine ne comporte pas de motifs répétitifs et possède une grande diversité de liaisons inter monomériques. Toutes les plantes vasculaires, ligneuses et herbacées, fabriquent de la lignine. Cette production est estimée à près 20 milliards de tonnes fabriquée par la nature chaque année [70]. Cette quantité n'a pas laissé les chercheurs et les industriels indifférents, au contraire ils entendent l'explorer et la valoriser.

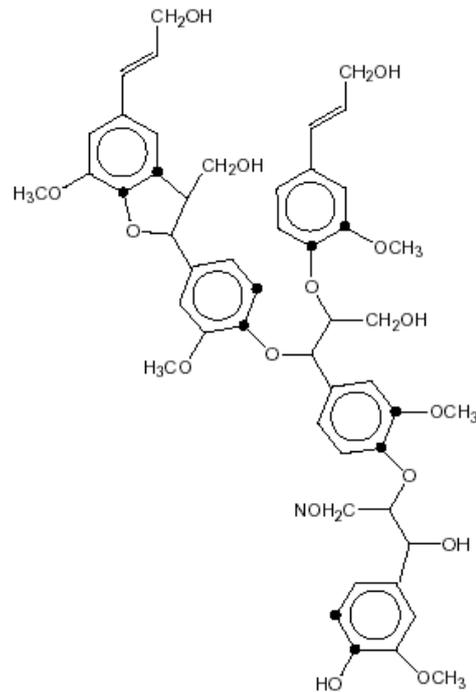


Fig. I.22: Structure moléculaire de la lignine [58]

### IV.3. les hémicellulose :

Les hémicelluloses sont constituées par un très grand nombre de molécules polysaccharidiques différentes, qui forment une véritable matrice autour des microfibrilles de cellulose. Les interactions s'établissent par l'intermédiaire de liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène et liaisons de Van der Waals.

Les hémicelluloses représentent le 3ème composant principal juste après la cellulose et la lignine, avec une proportion en poids d'à peu près 25% de la biomasse. Elles constituent une famille très diversifiée de molécules, qui ont en commun avec la cellulose la liaison glycosidique  $\beta(1,4)$  et la position équatoriale de chaque résidu par rapport à ses voisins [67].

Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés, solubles dans l'eau et pouvant être extraites de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines [71]. En plus du glucose, les monomères de l'hémicelluloses peuvent être du xylane, du mannane, du galactane, du rhamnose, ou de l'arabinose (Fig. I.23).

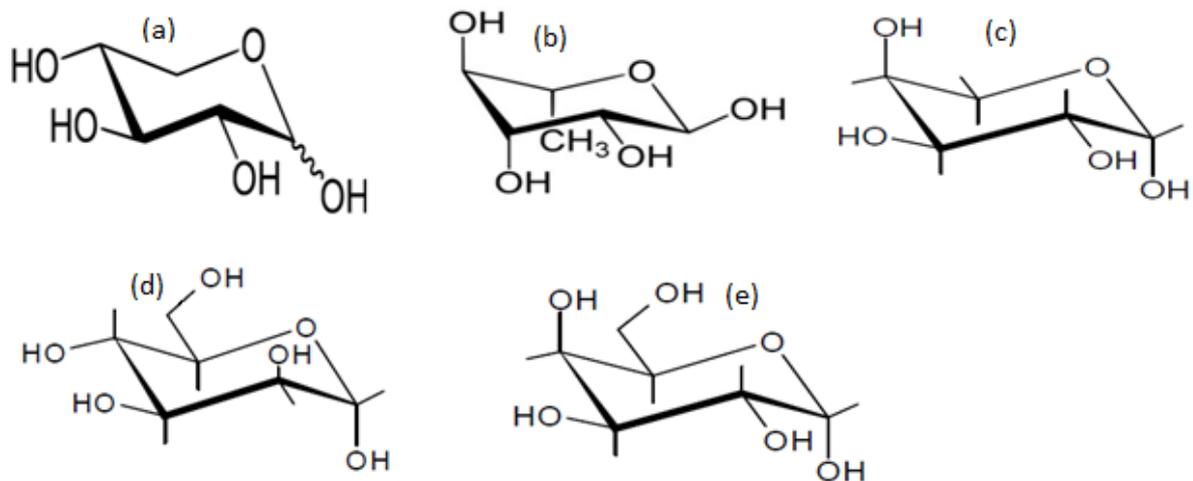


Fig. I.23 : (a) Monomère d' $\alpha$ -D-Xylose, (b) Monomère d' $\alpha$ -L-Rhamnose, (c) Monomère d' $\beta$ -L-Arabinose, (d) Monomère d' $\alpha$ -D-Mannose (e) : Monomère de  $\alpha$ -D-Galactose [58]

Les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale (type cellulaire, localisation dans la paroi ou bien encore, âge des tissus) [64-74].

Les xyloglucanes, composantes majoritaires des hémicelluloses représentent 20% de la masse de matière sèche pariétale de la paroi primaire [75]. Les xyloglucanes, de même que les xylanes, sont étroitement associés aux microfibrilles de cellulose par l'intermédiaire de liaisons hydrogène [76].

Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, elles se dégradent généralement à des températures comprises entre 200 et 260°C. Bien qu'elles représentent une plus faible fraction dans la fibre végétale dans son ensemble que la cellulose, elles peuvent toutefois, quand utilisé en renforcement dans un composite, affecter significativement le comportement thermique de ce dernier à cause de leur association structurale avec les autres constituants [77]. On peut dire que les hémicelluloses sont des molécules complexes non aromatiques à courtes chaînes à base de monomères polysaccharides en C6 ou en C5 et ont une structure morphologique amorphe [78-82]. Elles ont un degré de polymérisation inférieur à celui de la cellulose. La différence de solubilité entre les hémicelluloses et la cellulose dans les solutions alcalines diluées permet la séparation de ces deux constituants [79].

Enfin, elles trouvent aussi des applications comme additifs alimentaires (l'hydrolyse des hémicelluloses conduit à des sucres, principalement des pentoses), des plastiques (films et revêtements), des cosmétiques et des produits pharmaceutiques [83].

#### IV.4. Les pectines:

La pectine ou les matières pectiques sont des polysaccharides de masse moléculaire élevée. Les substances pectiques se trouvent dans les parties vertes et non chlorophylles des plantes. Elles maintiennent ensemble les cellules des tissus végétaux. Les pectines jouent un rôle structural.

L'hydrolyse de cette dernière libère entre autre le galactose et l'arabinose. Ces sucres de pectine sont utilisés dans l'industrie alimentaire pour la préparation de gelées de fruits.

Elles sont présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules, présentes avec de moindres quantités que la cellulose et la lignine mais qui restent un élément d'une importance significative. Elles permettent de maintenir la cohésion entre les cellules des tissus végétaux où elles jouent le rôle de ciment intercellulaire, responsables de la rigidité et de la cohésion, Comme les hémicelluloses.

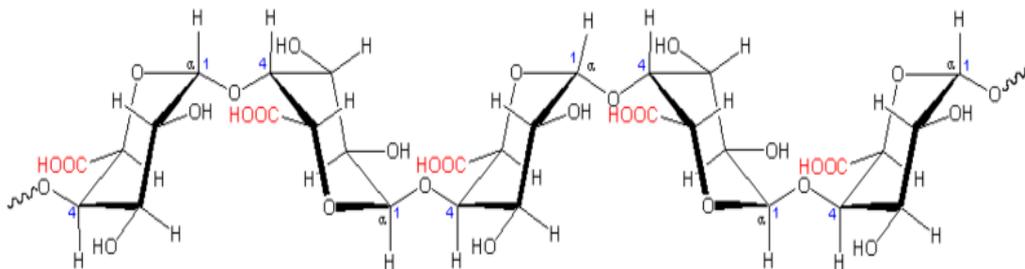


Fig. I.24 : Représentation de la molécule de pectine [58]

Ce sont des polysaccharides caractérisés par un squelette d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique et de faibles quantités de  $\alpha$ -L-rhamnose plus ou moins ramifiés. Le modèle généralement accepté décrit les pectines comme un enchaînement de deux structures majoritaires: une chaîne principale homogalacturonique (ou "zone lisse", dénommée HG) et une chaîne rhamnogalacturonique (ou "zone hérissée", dénommée RG) (Fig. I.24). Elles jouent un rôle structural dépendant des conditions ioniques du milieu (rapport  $H^+/Ca^{2+}$ ) [84]. Les chaînes formées sont reliées entre elles pour constituer un réseau ou gel. Cet ensemble permet d'emmagasiner une grande quantité d'eau.

La pectine contient environ 55-75% d'acide galacturonique méthyl-estérifié. Elle est dite « Hautement Méthylée » lorsqu'elle renferme plus de 50% d'esters sur ses groupements carboxyliques, et « Faiblement Méthylée » quand les esters sont moins de 50%. Le degré

d'estérification (DE), défini comme le pourcentage d'acides galacturoniques méthyl estérifiés, est une caractéristique importante de la pectine étant donné que c'est ce paramètre qui définit ses propriétés fonctionnelles [85].

Il existe différentes formes de pectines [86] :

- Les protopectines : sont des pectines insolubles dans l'eau
- Les acides pectiniques : ce sont des acides polygalacturoniques, partiellement ou entièrement estérifiés
- Les pectinates : ce sont des sels d'acide pectinique
- Les acides pectiques : qui sont essentiellement des acides polygalacturoniques non estérifiés
- Les pectates : ce sont les sels d'acide pectique

La pectine est un des polysaccharides les plus fragiles [87] et elle est en particulier dépolymérisée par des chauffages même modérés en milieu légèrement acide à neutre. Cette dépolymérisation joue un rôle important dans l'attendrissement de la texture des légumes lors de leur cuisson [88]. Cette dépolymérisation est due au phénomène dit de "béta-élimination" qui nécessite la présence d'acides galacturoniques méthylés. En effet, la présence du méthyle rend plus labile l'hydrogène porté par le C-5, et en présence d'ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) ceci conduit à une trans-élimination avec perte d'un électron et formation d'une double liaison en C4-C5, et rupture de la liaison glycosidique (Fig. I.25).

On peut trouver la pectine dans de nombreux fruits (pomme, poire, prune, abricot, fraise...), et les zestes d'agrumes (orange, citron, pamplemousse). Dans le commerce, la pectine est vendue sous forme de poudre ou de cristaux, la plupart du temps extraite de marc de pomme ou d'écorces d'agrumes. Aussi dans l'industrie médicale où elle a les propriétés *entérosorbantes*, c'est-à-dire qu'elle peut absorber certains métaux lourds et radionucléides lors de son passage dans le tube digestif.

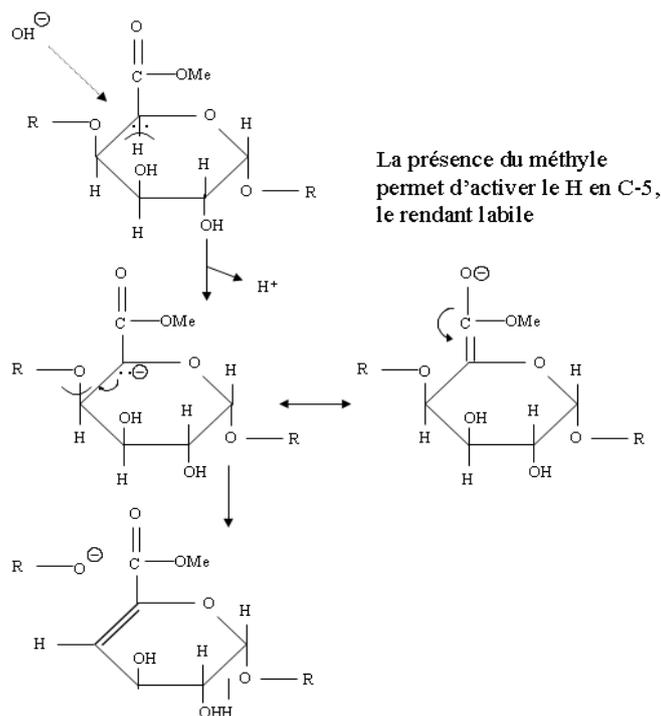


Fig. I.25 : Mécanisme chimique de la bêta-élimination des pectines [89]

Cette propriété pourrait être liée à sa capacité à échanger des ions. Elle semble aussi pouvoir limiter l'entérocolite induite par certains toxiques absorbés avec l'alimentation, dont des médicaments tels que le méthotrexate [90]. Donc, la pectine joue un rôle très important, on peut l'extraire des cellules végétales, le seul inconvénient est qu'elle est fragile et facile à éliminer lors du traitement de la fibre végétale comme dans notre cas ou on va éliminer la pectine et les matières grasses.

### V. Les polyoléfines:

Une polyoléfine, parfois appelée poly-alcène, désigne un polymère aliphatique saturé, synthétique, issu de la polymérisation d'une oléfine (aussi appelée un alcène) telle l'éthylène et ses dérivés (le propylène, butènes, isoprènes, et pentènes) ou bien de copolymères et modifications dérivées. En chimie, le mot *oléfine* est synonyme d'*alcène* (qui lui est préféré). La formule générale est  $-(CH_2-CRR')_n-$ , où R et R' peuvent être l'atome d'hydrogène (H) ou les radicaux alkyle apolaires  $CH_3$ ,  $CH_2-CH_3$ ,  $CH_2-CH(CH_3)_2$ .

Les polyoléfines forment la plus importante famille de matières plastiques, avec quatre représentants (PP, PEHD, PEBD, PEBDL) parmi les plastiques de grande consommation (Fig. I.26). La consommation mondiale de ces quatre polymères est évaluée à plus de 60 millions de tonnes en 2000 [91]. Les deux types les plus importants de polyoléfines sont le

polypropylène et le polyéthylène, très populaires en raison de leur grande diversité d'applications

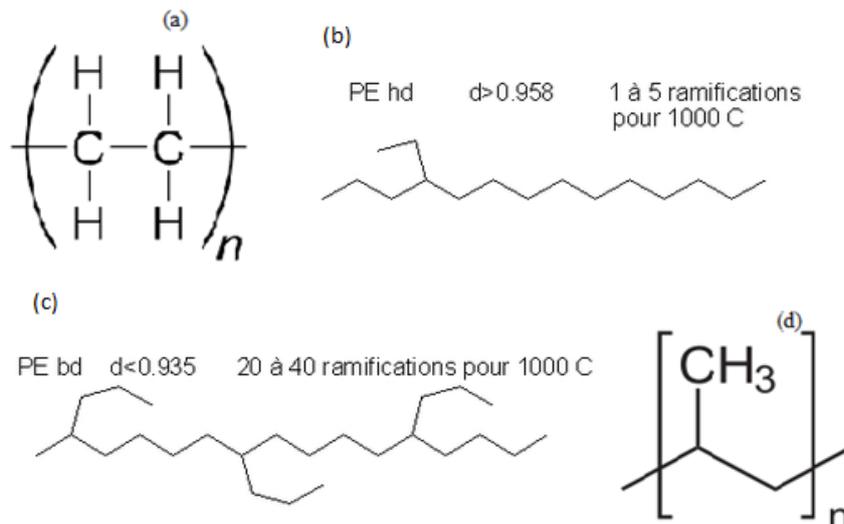


Fig. I.26 : (a) Motif du polyéthylène, (b) Polyéthylène basse densité, (c) Polyéthylène haute densité, (d) Motif du polypropylène. [92, 93]

Les polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène sont d'une importance croissante et leur production s'élève maintenant à environ 8% de toutes les fibres synthétiques. Le polypropylène en particulier, est utilisé pour la fabrication des tapis, les tissus d'ameublement, les géotextiles et nous le retrouvons de plus en plus dans le secteur d'habillement, alors que l'utilisation technique du polyéthylène est relativement limitée en raison de son point de fusion assez bas (120° C) [94].

Les polyoléfines sont hydrophobes à cause de leur nature paraffinique et possèdent en général une grande inertie chimique (aux solvants, acides, bases, etc.). Ces matériaux ont donc une qualité alimentaire. Le collage est très difficile (la surface est particulièrement inerte, des traitements spéciaux sont nécessaires). Cependant, ils sont sensibles à l'action des UV, et résistent très peu à l'inflammation car leur indice limite d'oxygène est faible (ex. : ILO ~17 pour le polyéthylène). Ils flottent dans l'eau à cause de leur densité très faible [0,83 (cas du PMP, polyméthylpentène)  $< d < 0,95$ ]. Ils sont opaques, sauf le PMP (transparent).

La production mondiale de polyoléfines, qui est estimée à environ 170 millions tonnes par année, représente 62% de la production mondiale totale des matières plastiques (2013) [95].

Ceci place les polyoléfines à la première place du classement en termes de productions de matières plastiques.

En effet parmi les polymères thermoplastiques les plus usités on peut citer :

Le polypropylène (PP), Le polyéthylène (PE), le polyméthyl-pentène (PMP), le polybutène-1 (PB-1); Le polyéthylène téréphtalate (PET) etc...

Parmi leurs propriétés les polyoléfines sont caractérisées par une forte résistance aux agents chimiques, une grande polyvalence en raison de la possibilité de contrôler au cours du processus de polymérisation, le degré de cristallinité (qui peut varier de 0 à 60%) selon le type de plastique produit. Ainsi on leur reconnaît une grande adaptabilité au type de propriétés mécaniques requises ou désiré pour l'utilisation finale souhaité. On les trouve selon différents états qui varie de solides liquides à solides rigides et ces états sont principalement gouvernés par leur poids moléculaire et/ou leur degré de cristallinité. De faibles degrés de cristallinité (0 à 20 %) sont associés à des propriétés de type liquide à élastomère. Des degrés de cristallinité intermédiaires (20 à 50 %) sont associés aux thermoplastiques ductiles, et des degrés de cristallinité supérieurs à 50 % sont associés aux plastiques rigides et parfois cassants [96]. Pour le polyéthylène comparé au polypropylène il est plus rigide mais moins sujet à la rupture. Il est moins dense et plus résistant aux produits chimiques [97].

### V.1.Le polypropylène :

Le **polypropylène** (ou **polypropène**) sous différents états de tacticité est une polyoléfine résultant de la polymérisation coordinative des monomères propylène  $[(CH_2=CH-CH_3)]$  en présence de catalyseurs, suivant principalement la catalyse de Ziegler-Natta. Son sigle PP (ou PPI) configuration du PP pour le polypropylène isostatique est de formule chimique  $(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$ . C'est un polymère thermoplastique semi-cristallin de large consommation (bouteille, mobilier, contenant pour la conservation de produit alimentaire, réservoir etc...).

Son taux de cristallinité ainsi que ses propriétés physico-mécaniques sont affectés par la stéréorégularité des groupements méthyles. En effet la tacticité qui est le degré et la forme de régularité de la répartition des groupements méthyles connaît trois configurations possibles que l'on a reportées sur la (Fig. I.27) [98].

Sa résistance exceptionnelle à la fatigue en fait un matériau de choix pour les pièces qui doivent être déformées (articulation entre un couvercle et une boîte par exemple).

Bien que le polypropylène ait été découvert par Ziegler il y a plus d'un demi-siècle (1954) et que de nouvelles techniques de fabrication sont apparues, la recette pour obtenir du PP reste la même.

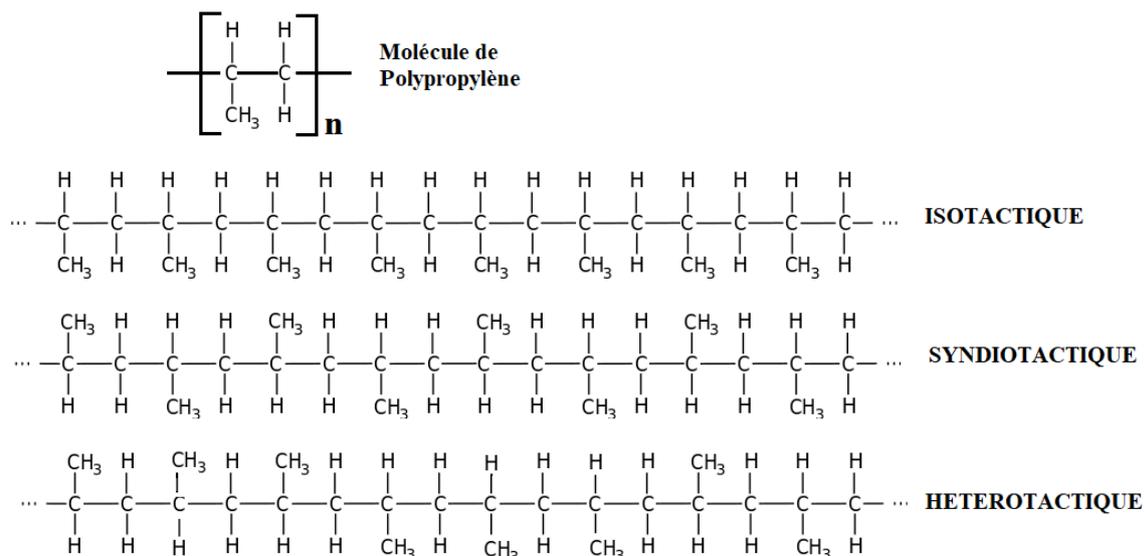


Fig. I.27 : Molécule du polypropylène ainsi que ces différentes configurations de stéréorégularités [92]

Pour fabriquer du polypropylène il est nécessaire de polymériser du propylène avec un catalyseur ou un métallocène (Fig. I.28). La présence du **système catalytique de Ziegler-Natta** reste le plus utilisé.

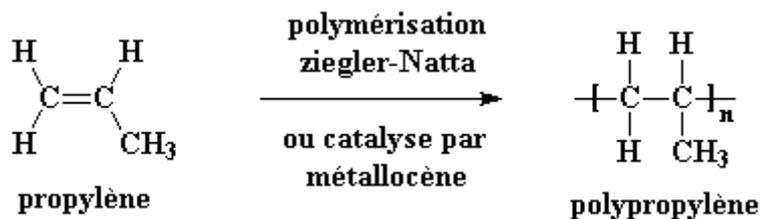


Fig. I.28 : Polymérisation du polypropylène avec un catalyseur ou un métallocène [99]

Le propylène peut former des homopolymères (polypropylène), des copolymères statistiques ou des copolymères « bloc ». Le co-monomère le plus utilisé est l'éthylène pour donner des polyoléfines élastomères comme l'éthylène-propylène (EPR ou EPM) et l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM).

La fabrication du polypropylène peut s'effectuer sous divers procédés. Chacun d'eux se rassemblant autour de quelques points communs. La méthode la plus économique et la plus flexible (possibilité d'utiliser une multitude de catalyseurs) est la phase gazeuse. L'autre technologie employée par certaines industries c'est la phase liquide.

Par ses qualités et sa facilité de fabrication, le polypropylène a très vite attiré l'attention des industriels. Loin devant le polyéthylène, le PVC ou encore le polyuréthane, le PP est un matériau d'importance majeure pour la fabrication de nombreux produits tant d'utilités domestiques qu'industriels.

Parmi les industries utilisatrices du PP, nous pouvons citer l'industrie automobile qui exploite cette matière plastique recyclable pour la fabrication des pare-chocs, des carter de moteurs d'essuie-glace, des pièces de carrosserie, des éléments de rétroviseurs, des garnitures de cockpit et les moquettes. L'industrie de l'électroménager est également sujette à une utilisation massive du PP dans la fabrication de différents produits tel que capot arrière de TV et de poste radio, garniture d'appareils de cuisine, etc....

Dans l'industrie alimentaire la production d'emballages en polypropylène joue un rôle prépondérant pour la production de bouteilles, de récipients, de Tupperware et de contenant de congélation. Il sert à fabriquer des objets moulés, souvent jetables (barquettes réutilisables à réchauffer au four à micro-ondes, gobelets, bouchons de bouteilles en plastique, gourdes, tasses, pailles en plastique pour boire par exemple). Il sert également à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent aux conditions difficiles qui prévalent dans un lave-vaisselle. C'est en effet possible parce qu'il ne fond pas en-dessous de 160°C. Le polyéthylène, plastique plus commun, fond quant à lui à 140°C, ce qui veut dire que les plats en polyéthylène risquent de se détériorer dans un lave-vaisselle contrairement au PP qui lui est plus résistant.

L'industrie chimique et pharmaceutique, ne sont pas en reste en particulier pour la production de canalisations et de conduites pour le transport d'eau et de fluides chimiquement agressifs, de contenants de produits pharmaceutiques de tous genres.

En outre, le PP est également utilisé pour produire des récipients de laboratoire, des filtres, des accessoires médicaux et des équipements de diagnostic, des récipients jetables et des seringues.

Les applications du PP dans divers domaines ne seraient se résumer à ce que nous venons de décrire et pour mieux nous en rendre compte nous citons ci-dessous quelques exemples qui sont loin de couvrir les très nombreux domaines dans lesquels le PP est utilisé :

- Production de valises, conteneurs, seaux et petits réservoirs, p.ex. pour les stations d'épuration à domicile.
- Industrie textile, y compris la production de tapis, de moquettes, de tissus, de fibres synthétiques et de certains outils,
- Industrie du meuble et de la construction, p.ex. isolation de structures de bâtiments, accessoires de salle de bain, câbles dans les installations de chauffage central et de

gaz, fabrication de meubles de jardin et accessoires de meubles. Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour faire des revêtements de sol intérieur et extérieur, du type de ceux que l'on trouve autour des piscines et des golfs miniatures. Le polypropylène est bon pour les revêtements extérieurs parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il n'absorbe pas l'eau, comme le nylon.

Le PP est un matériau hydrophobe, semi-rigide très résistant à l'abrasion. Il a la propriété de résister à la graisse.

Il est inodore, indéchirable et recyclable. Très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières), très peu dense, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable. Il n'est pas toxique [100]. C'est pourquoi on le retrouve souvent dans les emballages alimentaires. Mais l'ajout de certains additifs pour le rendre plus solide, moins cher ou lui donner de nouvelles propriétés, pose quelques incertitudes quant à une possible toxicité de ces produits chimiques qui peuvent migrer du plastique vers les aliments. C'est de plus un excellent isolant électrique, qui est une alternative à l'utilisation du PVC pour la fabrication de câbles à faible dégagement de fumée.

Le polypropylène de grade « injection » est très facilement recyclable ; le PP de grade « film » est au contraire beaucoup plus délicat à recycler, surtout s'il est imprimé. Il est fragile (cassant) à basse température (car sa température de transition vitreuse ( $T_v$ ) est proche de la température ambiante), sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation que le polyéthylène et difficile à coller.

Le polypropylène est très neutre vis-à-vis des acides, bases et solvants chimiquement agressifs. Cependant, il n'est pas résistant aux liquides non polaires, par exemple le benzène, le chlorure de méthyle et le tétrachlorure de carbone. Une autre de ses propriétés est sa faible perméabilité à la vapeur d'eau et il se dégrade à des températures bien supérieures à sa température maximum de transformation qui est généralement de 230°C [100].

La technologie en constante amélioration de la production de PP est certainement une étape importante vers la minimisation de l'impact nocif de l'industrie chimique sur l'environnement. De plus sa combinaison avec des polymères biodégradables tels que l'amidon le rend attractif. Cependant cette combinaison en raison de sa structure chimique n'est pas chose facile. Pour y remédier le PP est souvent greffé afin d'augmenter sa liaison avec la matrice en plastique naturel. Un composite en PP associé à du PP greffé dans une matrice en plastique biodégradable permet de réduire de manière remarquable l'impact des rejets de matière plastiques d'origines fossile dans notre environnement.

## V.2. Le polypropylène greffé :

La modification chimique des polyoléfinés comme le polypropylène s'avère nécessaire pour leur utilisation dans certaines applications industrielles. Ce polymère étant constitué de motifs aliphatiques, il a donc des propriétés d'inertie chimiques ce qui représente un avantage dans certaines applications en médecine en laboratoire ou en agroalimentaire. Pour remédier à cette inertie qui peut être un inconvénient dans d'autres applications où l'on souhaiterait une interaction entre le PP et un autre matériau il s'avère nécessaire de modifier sa structure chimique afin de lui conférer d'avantage de polarité. Pour pallier à cet inconvénient le greffage radicalaire est une voie largement utilisée par les industrielles ce qui permet de rendre le PP plus polaire et donc plus interactif avec un autre matériau.

Le greffage radicalaire de monomères fonctionnels sur les polyoléfinés se fait soit à l'état fondu, soit en solution en utilisant des initiateurs de radicaux comme les peroxydes, soit à l'état solide par irradiation. Sous l'action des radicaux, des réactions secondaires se produisent en même temps que la réaction de greffage. Elles conduisent à une augmentation de la masse moléculaire dans le cas où le polymère à greffer est du polyéthylène, ou à sa diminution dans le cas où c'est du polypropylène. Si la quantité de radicaux nécessaire à la réaction de greffage est importante, l'évolution de la masse moléculaire de la polyoléfine conduit à une modification importante de sa viscosité à l'état fondu. Ces phénomènes réduisent la quantité de fonctions réactives incorporables sur la polyoléfine par greffage radicalaire de monomères fonctionnels.

Les polymères greffés par des monomères fonctionnels tels que par exemple l'anhydride maléique (fig. I.29) conduit à une amélioration de la mise en œuvre, pour un taux donné de greffage, le PP (polypropylène) greffé en présence de radicaux stable est plus visqueux, il a donc une meilleure tenue à l'état fondu et sa granulation est facilitée [101]. Le greffage est également utile comme comptabilisant dans des mélanges de polymères ou comme liants de coextrusion.

Il a également été montré l'intérêt de l'utilisation de radicaux libres stables lors du greffage de polyoléfinés par un monomère fonctionnel. Elle permet de limiter les réactions de fragmentation dans le cas du polypropylène et les réactions de réticulation dans le cas du polyéthylène.

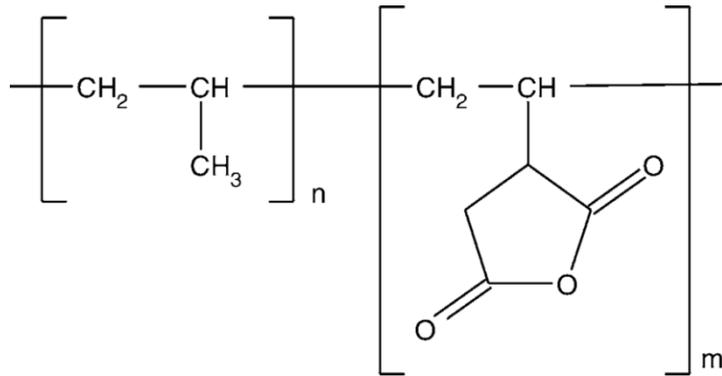


Fig. I.29 : Une structure chimique proposée du polypropylène anhydride maléique copolymère [102, 103]

Dans les deux cas, cela conduit à une amélioration de la mise en œuvre, par exemple lors de l'extrusion des produits greffés. L'oligomère de l'anhydride maléique (PP-g-MA) greffé sur du polypropylène est généralement choisi comme agent de compatibilité. Cependant, l'addition d'oligomère PP-g-MA détériore les propriétés mécaniques, en particulier lorsque la charge est élevée, alors que l'agent de compatibilité PP-g-MA à haut poids moléculaire ((HMW) PP-g-MA) ne provoque pas une telle détérioration. Le contenu du greffage et le poids moléculaire sont deux paramètres importants du comptabilisant PP-g-MA [104].

Il est très utile pour l'industrie d'étudier l'influence de ses paramètres sur les matériaux composites comme dans le cadre de cette étude où le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MA) va être utilisé pour améliorer la cohésion de notre composite. L'intérêt de son utilisation est d'augmenter les propriétés ainsi que l'adhésion entre la matrice et le renfort.

## VI. Les composites :

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. Un matériau composite se compose comme suit : matrice + renfort + optionnellement : charge et/ou additif. Exemples : le béton armé = composite béton + armature en acier, ou le composite fibre de verre + résine polyester.

Ce phénomène d'assemblage, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité ou résistance à un effort, etc...) explique l'utilisation

croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine du composite reste complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau mais on peut le résumer à une matrice et à un renforcement et ce pour la configuration la plus élémentaire (fig. I.30 et I.31).

La matrice a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des divers agents agressifs relatifs aux conditions environnementales dans lesquelles sont utilisés le composite. Elle permet en plus de donner la forme voulue au produit réalisé [105].

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles (Fig. I.32), en fonction de la nature de la matrice :

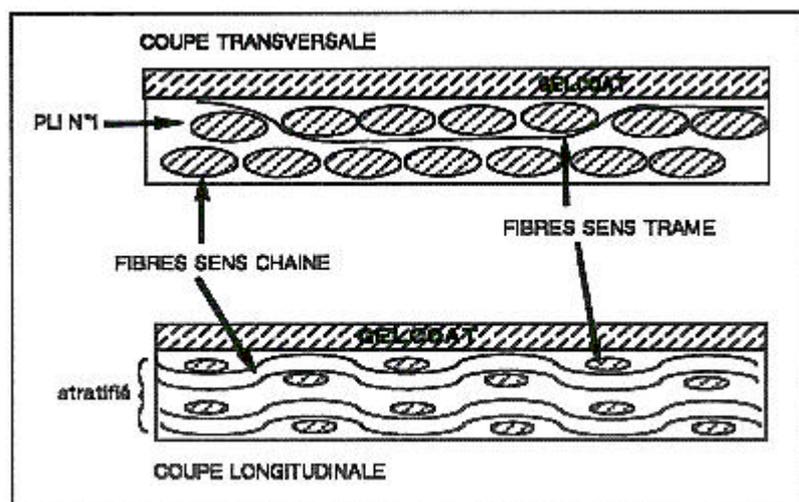


Fig. I.30 : Schéma d'un matériau composite quasi-unidirectionnel revêtu de gelcoat : vues en coupes transversale et longitudinale [106].

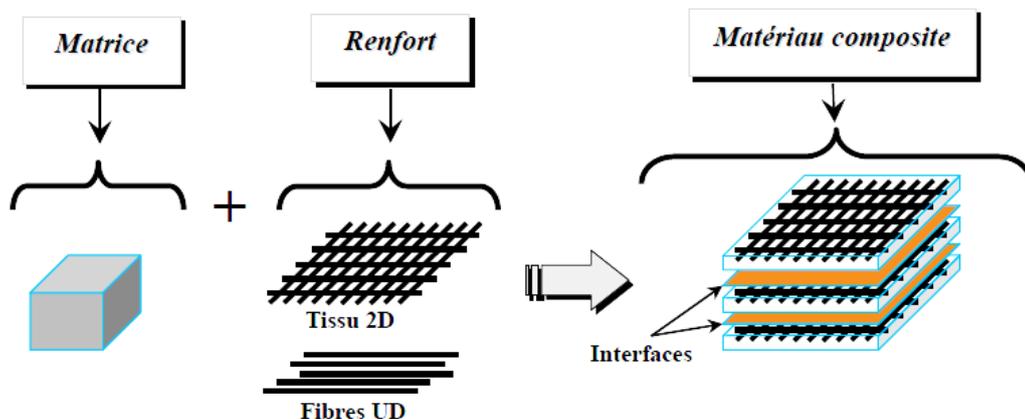


Fig. I.31 : Constituants d'un matériau composite [107]

- les composites à matrice organique (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle
- les composites à matrice céramique (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins céramique)
- les composites à matrice métallique (CMM) pour quelques applications spécialisées.

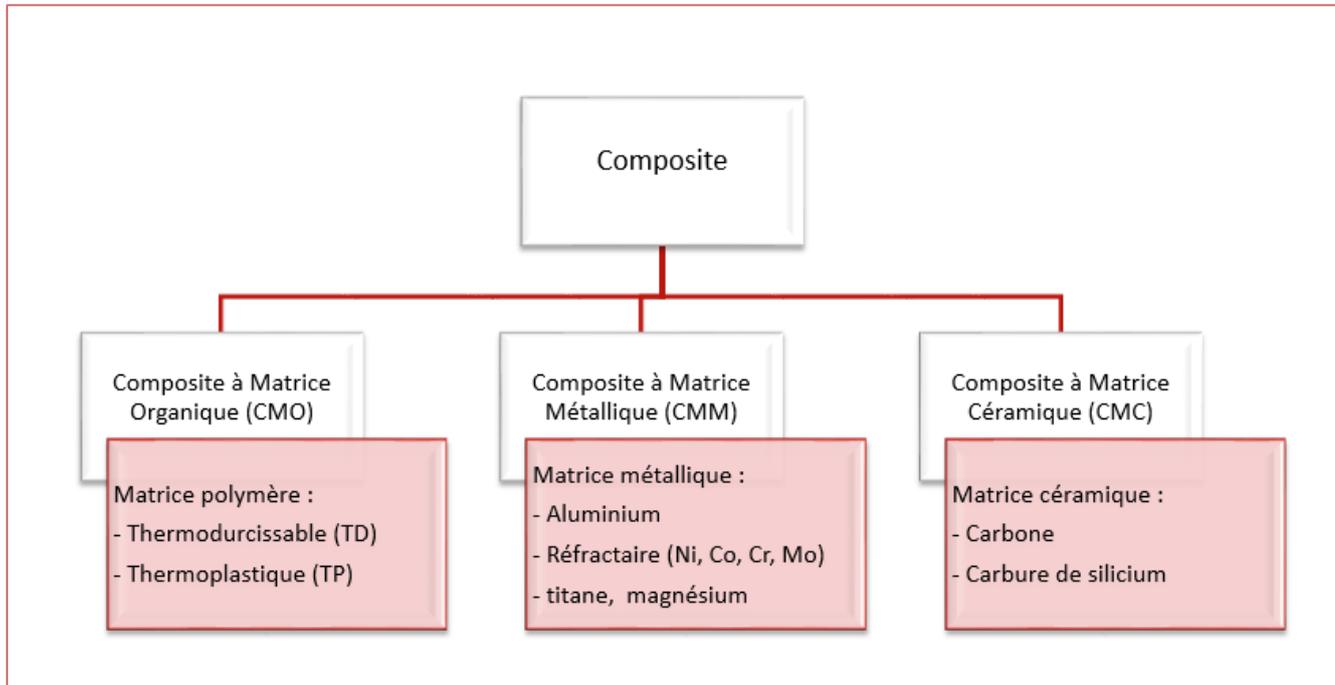


Fig. I.32 : Les trois grandes familles de matrices [108]

Dans le cas des CMO (composites à matrice organique) les principales matrices utilisées sont :

- thermodurcissables :
  - les résines polyesters insaturés (UP) peu onéreuses qui sont généralement utilisées avec les fibres de verre et que l'on retrouve dans de nombreuses applications de la vie courante,
  - les résines époxyde (EP) qui possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques. Elles sont généralement utilisées avec les fibres de carbone pour la réalisation de pièces de structure performantes (véhicules et voiliers de compétition, aéronautique), les résines vinylester sont surtout utilisées pour des applications où les résines polyester ne sont pas suffisantes. Elles sont issues d'une

modification d'une résine époxyde et excellentes pour des applications de résistance chimique,

- les résines phénoliques (PF) utilisées dans les applications nécessitant des propriétés de tenue aux feux et flammes imposées par les normes dans les transports civils,
- les résines polyimides thermodurcissables (PIRP) pour des applications à haute température (~300 °C) et polybismaléimides (BMI) pour des applications à température intermédiaire (~225 °C)
- thermoplastiques :  
comme le polypropylène, le polyamide, le polyétherimide (PEI), le poly(sulfure de phénylène) (PPS) et la poly(éther-éther-cétone de phénylène) (PEEK) pour la réalisation de pièces de structure et d'aéronautique.

Dans le cas des CMM (composites à matrice métallique) le matériau composite est constitué :

- d'une matrice métallique (par exemple, aluminium, magnésium, zinc, nickel) ;
- d'un renfort métallique ou céramique (par exemple, fils d'acier, particules de SiC, carbone, alumine, poudre de diamant).

Des charges (minérales, organiques ou métalliques) et additifs sont presque toujours incorporés à la matrice.

Quelques exemples de matériaux composites :

- les composites naturels :
  - le bois et les textiles naturels sont des composites à base d'une matrice en lignine et hémicellulose et de renforts en fibre de cellulose,
  - l'os est un composite à base d'une matrice en collagène et de renforts en hydroxyapatite,
- les composites artificiels :
  - les matériaux rigides communément appelés « fibre de verre » et « fibre de carbone » sont des composites respectivement de fibres de verre et fibres de carbone et de diverses résines rigides (notamment époxyde),
  - le Micarta est un composite de fibres (initialement coton ou papier) imprégnées à haute pression avec des résines phénoliques durcissantes telles que la Bakélite,
  - les panneaux de bois agglomérés comme le contreplaqué utilisé en menuiserie, construction, ébénisterie,

- les cloisons de plaques de plâtre, très utilisées dans le bâtiment hors intempéries,
- le béton armé en génie civil est un composite de béton et d'acier,
- le GLARE, composé principalement d'aluminium et de fibre de verre, est utilisé en aéronautique,
- l'acier damassé était un composé de plusieurs feuilles d'acier de nuances différentes ;
- le composite dentaire, l'amalgame composite pouvant remplacer une dent.

Les matériaux composites vont permettre de faire revivre un artisanat voué à disparaître. Des ouvriers acquièrent ainsi une technique extrêmement précise qui est difficilement intégrable dans une production à la chaîne. Bien que la production automatisée en série reste, pour les promoteurs du composite, un idéal à atteindre pour le plein développement de ce secteur, le savoir tacite accumulé par le travail artisanal et l'expérience sont tout de même reconnus comme des facteurs d'innovation non négligeables. La plupart des composites sont à base de polymères thermodurcissables, ce qui les rend difficilement recyclables. Cette contrainte va donc à l'encontre du développement durable. On peut aussi voir de nouvelles recherches axées sur les bio-composites notamment avec des fibres issues de plantes. Les bio-composites sont des matériaux formés par une matrice (résine) et un renfort de fibres naturelles provenant usuellement des plantes ou de la cellulose (fibre de bois, chanvre, etc.). De plus, ils contribuent au respect de l'environnement car ils sont biodégradables, utilisés dans l'ingénierie des tissus, des applications cosmétiques et de l'orthodontie.

Dans la pratique, les usages des matériaux composites sont nombreux. Parmi ceux-ci, il y a plusieurs domaines dans lesquels les applications sont diverses. Il y a par exemple l'automobile, l'aviation, la recherche spatiale ou encore le sport. Au niveau sportif, des équipements tels que le ski, la raquette de tennis ou encore la canne de hockey peuvent être cités. De nouveaux objets comme les prothèses ont aussi été grandement améliorés et ont servi aussi bien au handisport qu'au quotidien de personnes souffrant de handicaps, permettant à certaines personnes de poursuivre leur activité professionnelle par exemple.

Analogiquement, des études ont été réalisées pour développer des composites à base de fibres d'Alfa dans une matrice de polypropylène, de polyester ou de PVC [109, 110]. Ce recours aux fibres naturelles se produit de plus en plus de nos jours afin de réaliser des composites biodégradables avec des bonnes performances mécaniques et acoustiques et avec moins d'impact sur l'environnement. Mais ce

type d'application connaît quelques difficultés pour la mise en œuvre telles que des problèmes de cohésion avec la matrice utilisée

Dans notre présente étude nous avons utilisé un composite ayant une composante fossile et une autre naturel. C'est en fait le mélange d'un polymère d'origine fossile le PP et d'un oligomère de PP-g-MA, qui joue le rôle d'agent de couplage pour l'associer à un biopolymère le TPS. Pour renforcer notre composite, une charge organique d'origine végétale (la fibre Alfa) y a été ajouté, en vue d'améliorer les propriétés tant physico-chimique que mécanique du composite. L'utilisation d'un biopolymère et d'un renforcement à la fibre Alfa contribue à rendre notre composite éco-responsable et donc respectueux de notre environnement.

Les composites à matrice biodégradable que l'on peut classer dans les CMO présente une perspective nouvelle dans la fabrication d'objet éco-responsables. L'utilisation d'un renforcement à base de fibre végétale est un atout majeur qui s'ajoute à la biodégradabilité du composite. Cependant pour améliorer l'adhésion de la fibre végétale à la matrice un traitement de surface est parfois nécessaire. Rokbi et al. ont montré que le traitement à la soude caustique (NaOH) à un impact sur les propriétés mécaniques du composite. En effet un traitement dans une solution de soude caustique à 10% durant 24 H à tendance à diminuer les propriétés élastique et à la rupture. Alors qu'un traitement dans une solution à 5% durant 24H aurait plutôt tendance à les améliorer [111].

D'autre ont essayé de voir l'interaction d'un polymère naturel biodégradable (TPS) et d'un polymère organique tel que polycaprolactone (PCL) sur leur vitesse de dégradation et comment l'addition d'une fibre naturel pouvait également interagir. Adriana de Campos et al. ont réalisé un composite TPS/PCL renforcé avec des fibres de sisal traitées. Ils ont trouvé que les échantillons d'amidon thermoplastique sans aucun additif présentaient le taux et l'étendue de dégradation les plus élevés. Cela se comprend par la vulnérabilité de ce polymère extrêmement sensible aux éléments environnementaux. Par contre les échantillons de PCL pur présentaient le taux de dégradation le plus faible. Bien que connu pour être biodégradable, il possède également un caractère hydrophobe. Cela est attribuable à la nature de ce matériau connu pour être résistant à l'eau, à l'huile et au solvant. Ces mêmes auteurs ont montré que le mélange de ces deux polymère conduit à un composite ayant une durabilité intermédiaire [112]. Ce résultat conforte notre assertion qui est de combiner le TPS avec une polyoléfine pour obtenir un composite suffisamment résistant aux facteurs environnement mais pour une durée de temps limitée tout en étant suffisamment vulnérable pour se dégrader après utilisation.

CHAPITRE II

Méthodes  
Expérimentales

## II. Méthode expérimentale :

La réalisation d'un matériau composite nécessite un certain nombre d'étapes de préparations. Entre autre la collecte de la fibre végétale, son traitement physico-chimique, puis la transformation de l'amidon pour en faire un thermoplastique et enfin le mélangeage du tout avec le polypropylène et le polypropylène greffé via un processus de transformation. Des analyses de caractérisations aux différentes étapes de la réalisation du composite permettent de comprendre la structure chimique et/ou morphologique des différents composants mais aussi celles du composites. Dans ce qui suit nous décrivons les matériaux et moyens mis en œuvre pour réaliser nos composites ainsi que les techniques de caractérisations utilisés.

### II.1. Fibre alfa :

La fibre Alfa a été récoltée en Algérie en région sub-saharienne dans la Wilaya de Laghouat dans une localité qui s'appelle « EL Khneg ». Elle a ensuite été lavée à l'eau douce afin de la dépoussiérer puis, elle a été laissée sécher pendant plusieurs jours à l'air libre jusqu'à ce qu'elle devienne cassante.



Fig. II.1 : Fibre Alfa tamisé en 180µm de diamètre

Cet état de la fibre nous a permis de la broyer en poudre fine à l'aide d'un broyeur à billes. La poudre est ensuite tamisée à travers des filtres de différents diamètres afin d'obtenir une poudre ayant un diamètre uniforme de 180 µm (Fig. II.1). Cette dernière

ainsi obtenue est divisé en deux parties égales. La première moitié ne subit aucun traitement alors que la seconde moitié est traitée chimiquement.

### II.1.1 Fibre Alfa non traité :

Pour préparer la fibre Alfa non traité 50g de poudre est immergée dans 300 ml d'une solution d'eau et d'éthanol (200ml d'éthanol + 100ml d'eau) puis on la laisse reposer pendant 24h. Ensuite, la fibre dispersée dans la solution est délicatement filtrée. La poudre récupérée grâce au filtre est lavée plusieurs fois à l'eau distillé puis elle est à nouveau immergé dans de l'eau distillée et le tous est chauffé sur une plaque chauffante a une température de 60° C pendant 1h et ce sous agitation continue afin d'assurer l'élimination de l'alcool et éventuellement d'autres substances qui disparaissent sous forme de vapeur. Cette opération est réalisée jusqu'à ce que le PH de la solution se rapproche de 7 (dans notre cas il était de 7,25). Dans ce cas la solution est à nouveau filtrée et le rétentat et quant à lui séché en étuve a une température de 40° C pendant 24h. Après séchage on récupère une masse de produit de 41,90 g (Fig. II.2). L'intérêt de cette opération est d'éliminer certaine cire et certains produits gras (les huiles) qui peuvent nuire à l'adhésion de la matrice sur la fibre.



Fig. II.2 : fibre Alfa non traité sous agitation pendant 1h puis filtration

### II.1.2 Fibre Alfa traité :

Le traitement de la fibre alfa a été effectué sur 72,69g de poudre qui ont été versé dans une solution de soude caustique NaOH (1.25M) et laissé reposer pendant 24h jusqu'à ce que le PH soit de 14,65. La solution est ensuite filtrée et le rétentat versé dans une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pendant 2h avec un PH de 1,17. On effectue ensuite plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à ce que le PH devienne 4,12. On refait l'opération de lavage encore plusieurs fois et au final nous ramenons le PH à 4,93 (valeur maximal atteinte et ce malgré un lavage persistant). Mais, une fois cette valeur de PH atteinte on laisse le mélange (Alfa +eau) reposer pendant 24h. Cela permet de relevé le PH qui devient alors 5,88. Pour améliorer cette valeur de PH on répète l'opération de lavage et cela encore plusieurs fois jusqu'on atteigne un PH de 6,40 (Fig. II.3). On prend ensuite le rétentat que l'on sèche en étuve à 40°C pendant 24h. Après ces nombreuses opérations la fibre est prête à l'utilisation.



Fig. II.3 : Fibre Alfa traité avec la soude caustique et l'acide sulfurique

### II.2 Préparation du film TPS avec les 3 variantes : [(TPS pure), (TPS avec CHT), (TPS avec CHNT)] :

Dans cette section nous décrivons la préparation des films en TPS avec leurs différentes variantes. La première variante étant le film avec seulement du TPS. Puis nous avons procédé à la préparation de films en TPS en y ajoutant soit de la charge traitée (CHT), soit une charge non traité (CHNT).

Pour préparer les films de TPS 10g de fécule de maïs ont été ajouté à 10ml de glycérol et 74 ml d'eau distillée. Pour neutraliser l'environnement et éliminer les excès de cire, de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude caustique sont ajoutés. Le tout est soigneusement mélangé au moyen d'un agitateur magnétique et placé dans un bain

marie et chauffé à une température de 80°C. Une fois la gélatinisation atteinte, le tout est versé sur une surface en verre et laissé à sécher pendant 24h. Pour les films avec charge (traité ou non traité) on ajoute 3% d'alfa poudre (fig. II.4).



Fig. II.4 : Préparation du film d'amidon de maïs, (a) pesage de la poudre, (b) mélangeage de la poudre dans la solution (glycérol + eau), (c) couchage du mélange sur une plaque de verre, (d) démoulage.

### II.3 Préparation du composites avec différentes concentration de chacun des composants :

Comme pour le TPS nous avons préparé plusieurs variantes d'échantillons. La première variante a consisté en la transformation du polypropylène seul sous la forme de plaques. Puis deux autres variantes de composites ont également été préparées, une première étant constitué de polypropylène auquel a été ajouté 3% d'alfa non traité (CHNT) et une seconde variante à laquelle on y a ajouté 3% de l'alfa traité (CHT). On a ensuite procédé à la préparation d'un composite de PP avec du PP greffé et du TPS ainsi que les deux variantes de fibre alfa traité ou non traité. Une quantité de 250 g de PP est transformé (Fig. II.5. a) à l'aide d'une extrudeuse (thermo scientific extruder) a une température de 190°C et avec une vitesse de rotation de la vis de 30tr/min jusqu'à obtenir une tige de PP (vierge) (Fig. II.5.b), que l'on broie ensuite en granulés (Fig. II.5.c). Ces derniers sont ensuite placés dans une presse afin de réaliser une plaque fine

de PP prête à être utilisé (Fig. 5.d.e). Des plaques obtenues il devient possible de découper des éprouvettes normalisées (Fig. II.5. f) pour des essais de traction.

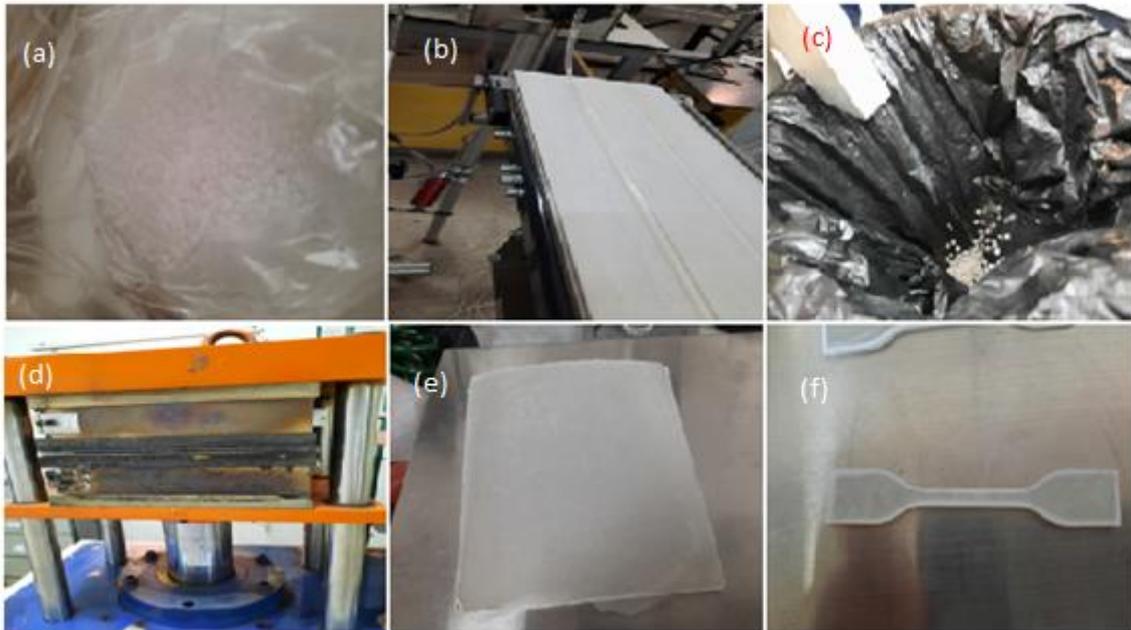


Fig. II.5 : Préparation du plaques fine de Polypropylène (vierge), a) matière première, b) tige extrudés de PP, c) granulés de PP après broyage, d) moule à chaud pour former les plaques fines, e) plaques de PP après démoulage, f) éprouvettes normalisé de traction.

Pour le polypropylène avec la charge traité ou non traité : A une quantité de 194 g de polypropylène sont ajouté 6 g de charge traité ou de charge non traité. Puis les mélanges respectifs sont placés dans l'extrudeuse dans les mêmes conditions que précédemment. Puis on broie les tiges obtenue à l'aide d'un broyeur à lames puis on procède comme auparavant, on les places dans une presse afin d'obtenir des plaques fines de polypropylène avec charge traité et avec charge non traité ensuite on les découpes en éprouvettes selon la norme ISO 527-2 (Fig. II.6).

Pour le polypropylène avec le TPS, le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique et la charge traité et non traité : Les mêmes conditions et la même procédure est effectué mais avec des concentrations différentes. Les concentrations respectives des différents constituants des variantes de composites sont mentionnées dans le (tableau II.1).



Fig. II.6 : Préparation d'éprouvette en polypropylène avec la charge traité et/ou non traité.

La concentration du polypropylène greffé avec l'anhydride maléique ainsi que la charge traité et non traité ont été fixé.

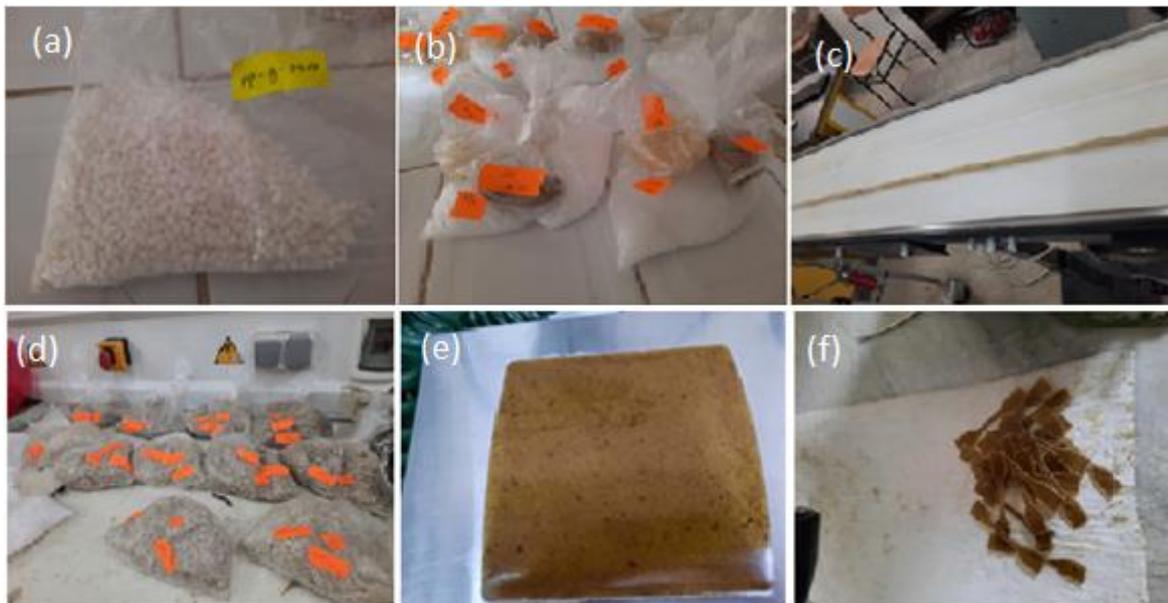


Fig. II.7 : a) polypropylène greffé / MMA, b) différentes formulations des composites, c) extrusions en tige des différentes formulations, d) différentes formulations après broyage, e) Plaque de composite, f) Eprouvettes normalisées des différentes composites.

L'intérêt de l'utilisation du polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique, est d'augmenter l'adhésion et la réticulation des matériaux constituant la matrice du composite. Le PP greffé a aussi pour effet d'augmenter la résistance mécanique du

composite. Ce même effet est recherché via le traitement de la charge traité, étant elle-même utilisé comme un renforcement, afin d'améliorer les propriétés physico-chimique et mécanique du matériau (Fig. II.7).

Tableau II.1 : Formulation des différents échantillons de composites préparés.

Variations	Polypropylène M(g)/ (%)	TPS	Charge T	Charge NT	Polypropylène/g-MA
ECH 1	100	0	0	0	0
ECH 2	97	0	3	0	0
ECH 3	97	0	0	3	0
ECH 4	89	5	3	0	3
ECH 5	84	10	3	0	3
ECH 6	79	15	3	0	3
ECH 7	74	20	3	0	3
ECH 8	69	25	3	0	3
ECH 9	89	5	0	3	3
ECH10	84	10	0	3	3
ECH 11	79	15	0	3	3
ECH 12	74	20	0	3	3
ECH 13	69	25	0	3	3

#### II.4 Méthodes de caractérisations physico-chimiques et mécaniques:

La matière première à l'état poudre ou transformée a été analysée par spectroscopie IR. Le spectrophotomètre infrarouge utilisé est le Spectrum TWO ATR (de Perkin Elmer).

- Les spectres infrarouges ont été collectés en mode transmission sur la plage de nombres d'onde variant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution optique de 4  $\text{cm}^{-1}$  et en utilisant 32 répétitions de balayage.

- La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée avec le diffractomètre (PANalytical EMPYREN). Cette technique d'analyse est idéale pour l'étude de matériaux poly-cristallins car elle identifie les différentes formes cristallographiques (comportement des phases) des composés chimiques présents dans un même échantillon. [113].

La plage d'utilisation maximale du goniomètre (en fonction des accessoires) peut varier de  $(-111^\circ < 2\theta < 168^\circ)$  (angle de mesure). Le niveau inférieur du PHD est fixé à 4,02 (keV) et le niveau supérieur du PHD (puissance de bombardement de l'appareil) est quant à lui de 11,27 (keV). La position de départ du goniomètre a été fixé à  $2\theta = 5,0024^\circ$  et la position finale à  $2\theta = 99,9804^\circ$  avec un pas d'avancement de  $0,0260^\circ$ .

L'appareil est équipé d'une anode en cuivre ( $K_\alpha = 1,5406$  nm). La température à laquelle a été faite la mesure est  $T = 25^\circ\text{C}$ .

- L'analyse thermique a été réalisée sur un appareil ATD-ATG (labSysevo). L'intérêt d'une analyse ATD est de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Le graphique obtenu est la « courbe thermique différentielle », qui provient du changement de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon. Quand la température de l'échantillon augmente plus vite que celle de la référence, une réaction exothermique a lieu. Au contraire, si la température de l'échantillon prend plus de temps à augmenter en comparaison avec la référence, il y a alors absorption de température et le pic est endothermique. Les différents pics qui apparaissent sur la courbe permettent d'identifier des transitions telles que la fusion de blocs cristallins et par conséquent de définir une température de fusion. Pour des températures beaucoup plus élevées la montée subite de la ligne de base informe de la dégradation du matériau.

Dans un composite formé de plusieurs composants l'ATD nous renseigne sur la compatibilité des différentes phases du produit car plus le matériau est uniforme moins les pics propres à chacune des phases ou des composants deviennent distinguables.

L'analyse thermogravimétrique ou ATG, permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à une élévation progressive et continue de la température sous atmosphère contrôlée ( $\text{N}_2$ +débit fixe). Pour cela, l'appareil dispose d'une balance de grande précision. Un échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.). Cela permet d'observer les effets de décomposition

thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, que subit l'échantillon. L'ATG permet également de qualifier la stabilité thermique d'un composé mais également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques.

Dans notre cas nous avons placé respectivement quelques milligrammes de composites réalisés dans le cadre de ce travail. L'échantillon scellé dans un creusé est placé dans l'appareil puis on procède à l'élévation de la température en atmosphère inerte ( $N_2$ ) avec une vitesse de montée de  $10^\circ C / min$  on commence à la température ambiante et on continue jusqu'à atteindre  $600^\circ C$ . Une telle analyse en plus de nous informer sur la résistance thermique d'un matériau elle permet d'un point de vue comparatif de voir qu'elle est la formulation du composite qui présente les meilleurs propriétés.

Enfin il ne serait point fortuit de souligner l'avantage de pouvoir conduire les deux types d'analyses en couplant les deux technique de mesure. En effet, l'ATG couplé à l'ATD permet de relier les différentes transitions thermodynamiques du matériau fusion, transitions etc. Avec la perte ou le gain de masse. En effet très souvent les transitions thermodynamique sont concomitantes avec la variation de la masse du matériau testé.

D'un point de vue comparatif il est tout à fait indiqué de réaliser des tests mécaniques. La mesure des différentes grandeurs mécaniques renseigne sur les performances des différents composites.

- Les essais mécaniques ont été réalisé sur les différents produits réalisés soit le TPS et ses différentes variantes (c.à.d. TPS +Fibre alfa traité et non traité). Les éprouvettes coupées selon les normes ISO 527-2 sont soumis à une traction uni-axiale afin de déterminer les différentes grandeurs mécaniques que sont le module élastique, la contrainte maximale ainsi que la contrainte et l'élongation à la rupture. La machine de traction utilisée et l'extensomètre MTS 45 criterion pour les éprouvette de TPS et de fibre alfa. Elle est équipée d'une cellule de force de 5kN. Pour les composites (PP +TPS + PP-g-Ma+ fibre alfa traité et non traité) on a utilisé la machine de traction Zwick/Roell Z050 au niveau de l'unité Unicab de la wilaya de Biskra. Cette dernière a été utilisé parce-que les éprouvettes des différents composites ont été pressé et découpé à l'unité même, selon la norme déjà cité ci-dessus et la machine de traction y été disponible. Aussi les essais mécanique ont été réalisé in-situ.

Afin de voir l'effet du traitement chimique sur la surface des fibres alfa, le TPS ainsi que le composite, des analyses microscopique ont été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque (thermoscientific quattroS).

- L'imagerie par microscopie électronique en mode environnemental permet d'étudier les échantillons non conducteur tel que les polymères et ce dans leur état naturel. En effet l'avantage de cette technique est qu'il n'est pas nécessaire de procéder à un dépôt de matière conductrice (graphite ou or) sur la surface de l'échantillon pour le rendre conducteur, ce qui permet donc à l'appareil de synthétiser une image de la surface de l'échantillon.

# CHAPITRE III

## Résultats et Discussion

### III. Résultats et discussion

#### III.1 Analyse Infra rouge IRTF

##### III.1.1 Analyse Infra rouge de la CHT et la CHNT :

Dans la [figure III.1](#) sont reportés les spectres IR de CHT et la CHNT. La spectroscopie IRTF-ATR est bien adaptée à l'analyse de la structure chimique des fibres lignocellulosiques [114]. Sur le spectre IR des deux nuances d'alfa on observe principalement la bande d'absorption des hydroxyles (OH) s'étirant en une large bande centrée à  $3400\text{ cm}^{-1}$  [115]. La vibration d'étirement des chaînes aliphatiques C–H saturées des groupements CH et CH<sub>2</sub> sont observable à  $2917$  et  $2849\text{ cm}^{-1}$ .

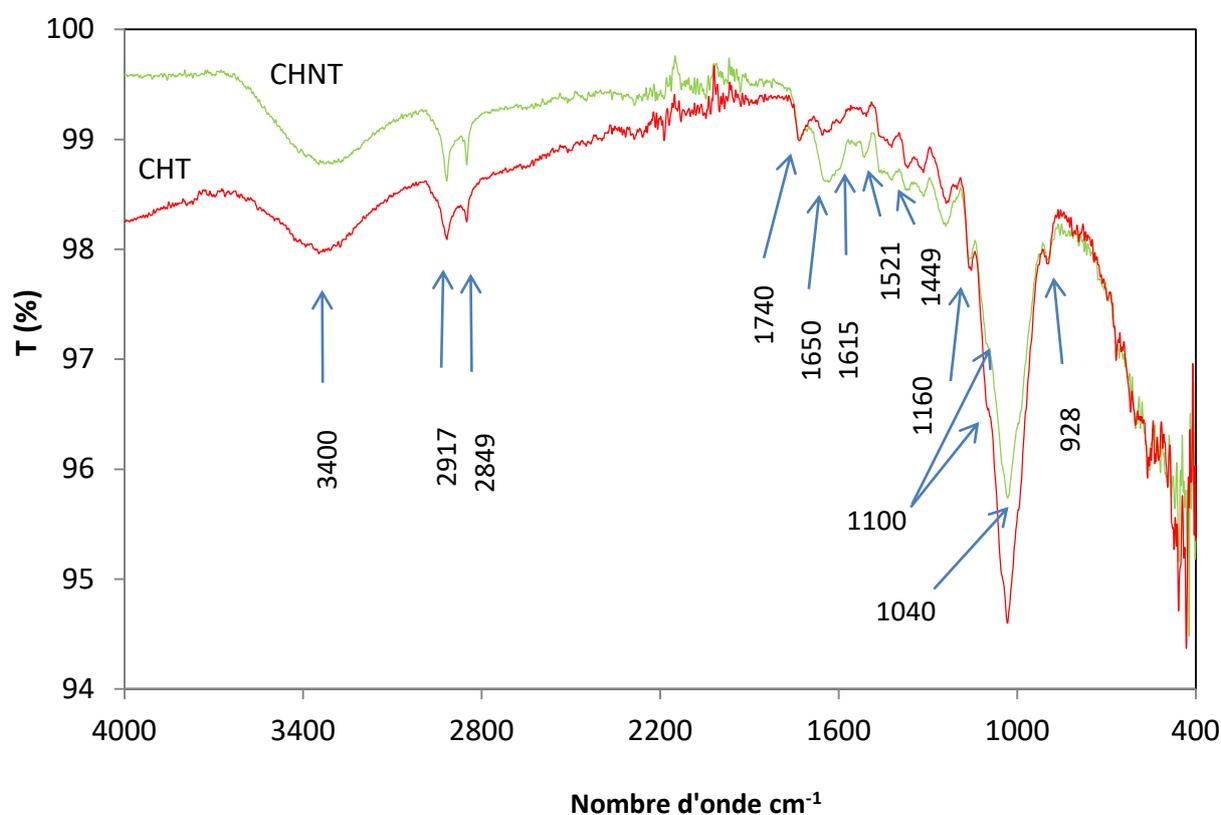


Fig. III.1 : Spectres IRTF de la CHT et la CHNT

Les bandes d'absorption à  $1650$ ,  $1615$ ,  $1521$  et  $1449\text{ cm}^{-1}$  sont attribuable aux squelettes aromatiques de la lignine [116,117]. La bande d'absorption à  $1650\text{ cm}^{-1}$  a également été décrite comme indiquant l'existence de liaisons C = O des groupes acétyles de la lignine [118]. Nous pouvons également observer un épaulement à  $1100\text{ cm}^{-1}$  sur le côté d'une bande d'absorption plus large qui elle est centrée à  $1040\text{ cm}^{-1}$ . L'épaulement correspond à l'étirement antisymétrique de la structure C–O–C de la cellulose et de l'hémicellulose et la

seconde absorption à la vibration d'étirement de la liaison C—OH du squelette cellulosique. La petite bande d'absorption à  $928\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons  $\beta$ -glycosidique entre les unités de sucre dans l'hémicellulose et la cellulose. [116, 119,120].

La lignocellulose est constituée de lignine, d'hémicellulose et de cellulose dans des proportions variables. Le traitement semble affecter l'intensité des pics d'absorptions. On observe une légère modification de l'aspect du pic de la lignine aux alentours de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la liaison C=O des composés acide carboxylique et ester de l'hémicellulose et de la lignine [115-120].

### III.1.2 Analyse Infra rouge de l'amidon en poudre :

La figure III.2 représente le spectre infrarouge de l'amidon à l'état poudre. Les bandes d'absorptions sont bien spécifiques à la féculé de maïs [121,122].

Le large massif à  $3300\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la liaison -OH des fonctions alcool de la molécule d'amidon. Il a également été reporté que la vibration des groupements OH des molécules d'eau, absorbées par l'amidon natif et dont la bande d'absorption se situe normalement à  $3430\text{ cm}^{-1}$  et qui n'apparaît pas sur notre spectre de manière distincte puisque recouverte par celle des fonctions alcool, pouvaient tout de même contribuer à l'apparition de ce large massif d'absorption [122, 123]. Les petits massifs à  $2948\text{ cm}^{-1}$  et  $1661\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons hydrogène pour le premier et à la vibration d'allongement de la liaison C-H pour le derniers. Le large massif pointant à  $1360\text{ cm}^{-1}$  montre sur un de ses cotés une absorption de moindre intensité à  $1434\text{ cm}^{-1}$ . La première absorption correspond à la vibration d'allongement de la liaison —OH dans l'unité glucose, l'autre vibration est attribuable à la déformation en cisaillement du —CH<sub>2</sub> [124].

Les vibrations d'allongement de la liaison C-O des groupements fonctionnels C-O-H et C-O-C dans un cycle d'anhydroglucose de la molécule d'amidon apparaissent à  $1154\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ , et  $958\text{ cm}^{-1}$ ,  $867\text{ cm}^{-1}$ ,  $771\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [124]. Dans la région du spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comprise entre  $1050$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  apparaît une bande d'absorption intense pointant à  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui est généralement associée à la liaison —COH, en modes flexion, liés au CH<sub>2</sub> du cycle  $\alpha$ -D-glucopyranose [125].

On voit bien que l'identification des liaisons C-O-C et C-O-H sont tout à fait en conformité avec leur présence en nombre important dans la structure chimique de l'amidon (figure I.5).

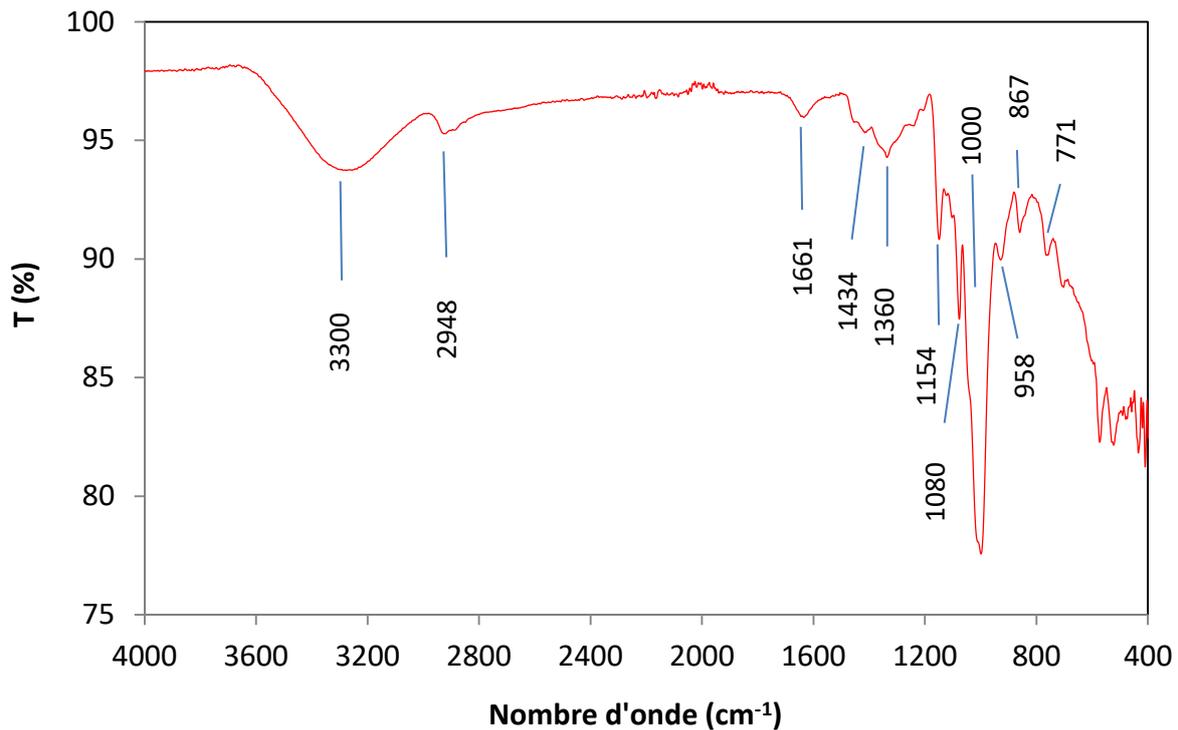


Fig. III.2: Spectre infrarouge de la fécula de maïs avant transformation

De l'analyse infrarouge on en déduit que l'amidon est un mélange de deux entités moléculaires une fraction linéaire, l'amylose, et son homologue ramifié, l'amylopectine. Dans les deux molécules, le glucose est la molécule de base de construction, composés d'unités D-Anhydroglucopyranose (AGU) qui appartiennent à la famille des polysaccharides (ou polysides) de formule chimique générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [126].

La poudre d'amidon a été ensuite transformée conformément au mode opératoire décrit dans le chapitre II, et cela pour en faire un film chargé avec de la fibre alfa traité ou avec de la fibre alfa non traité.

### III.1.3 Analyse Infra rouge d'un film d'amidon (TPS) renforcé avec une CHT et CHNT :

Dans la figure III. 3 sont reportés les spectres infrarouge du film d'amidon renforcé avec une CHT et CHNT.

Les films d'amidons combinés à de la CHT et de la CHNT montrent un spectre IR avec des pics d'absorption plus intenses (fig. III.3) que ceux de l'amidon (fig. III.2) ou de la fibre alfa (fig.III.1) analysés individuellement.

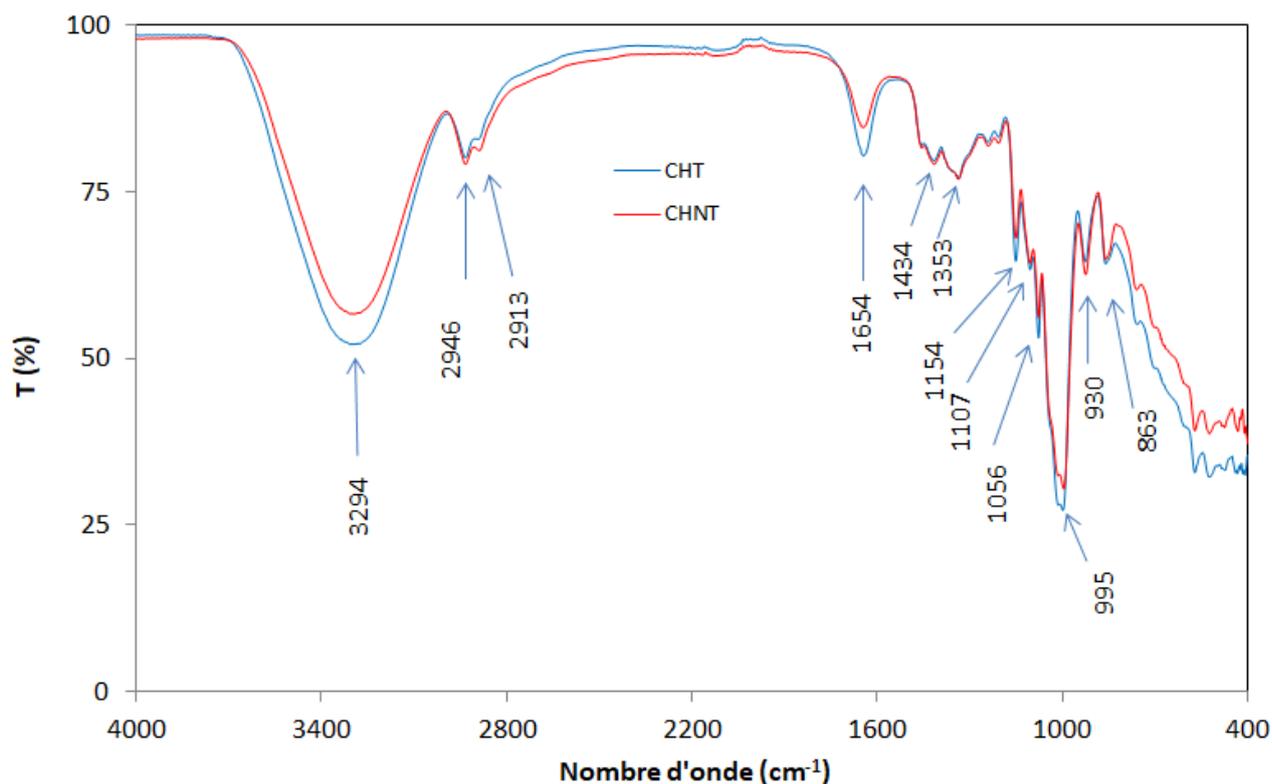


Fig. III.3: Spectre infrarouge du film réalisé avec de la CHT et du film réalisé avec de la CHNT.

On peut en effet remarquer que la bande d'absorption autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations des groupes OH est beaucoup plus large et intense que dans le spectre IR de l'amidon (fig.III.2) ou de la fibre l'alfa (fig.III.1). La combinaison de ses deux substances et l'ajout de l'eau lors de la préparation du film dont une petite partie doit se retrouver piégé dans le composite une fois le film formé pourrait expliquer en partie l'intensification de cette bande d'absorption. En effet il a déjà été observé que quand de l'amidon est mélangé à de l'eau lors de sa préparation il en absorbe une certaine quantité qui reste dans la matrice du TPS après transformation [127]. L'observation des pics des spectres IR de la (fig.III.3) permet de reconnaître ceux qui appartiennent à l'amidon de ceux qui appartiennent à la fibre alfa. En effet, certains pics comme ceux à  $2913$ ,  $1654$ ,  $1154$ ,  $1107$  et  $930\text{ cm}^{-1}$  appartiennent à l'alfa que l'on peut observer sur la (fig.III.1) et ce à quelque  $\text{cm}^{-1}$  près. Alors que les pics à  $3300$ ,  $2946$ ,  $1353$ ,  $1154$ ,  $1056$  et  $995\text{ cm}^{-1}$  et  $863\text{ cm}^{-1}$  sont ceux que l'on peut retrouver à quelques  $\text{cm}^{-1}$  près sur le spectre IR de l'amidon (fig.III.2). La combinaison des deux substances n'a pas altéré l'émergence du pic à  $1434\text{ cm}^{-1}$  et celui à  $863\text{ cm}^{-1}$  qui auraient pu être recouvert en raison de leurs faibles intensités et qui correspondent très probablement à la vibration

d'allongement de la liaison C-O des groupements C-O-H et C-O-C des cycles de glucose anhydre des molécules d'amidon [128]. L'importance de ces structures chimiques dans l'amidon explique leur dominance dans le spectre infrarouge. La combinaison de la fibre alfa à l'amidon transformé en film conduit à une composition ayant un spectre infrarouge qui rassemble les bandes d'absorption de ces deux constituants. Néanmoins ce qui n'apparaissait que comme un épaulement aux alentours de  $1100\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'alfa devient un pic d'absorption à  $1107\text{ cm}^{-1}$  probablement le résultat d'une modification structural de l'amidon en TPS en présence de la fibre alfa (ou la formation de liaisons C-O-C à l'interface amidon/alfa ce qui a augmenter leur concentration).

#### **III.1.4 Analyse Infra rouge du polypropylène, du polypropylène avec de la CHT et du polypropylène avec de la CHNT.**

A titre comparatif nous avons réalisé trois échantillons différents. Le premier étant du PP pure, le second du PP avec une CHT et enfin un troisième avec du PP et une CHNT.

Sur la (fig. III.4), nous reportons le spectre IR des trois échantillons. Une première observation permet de voir que l'ajout de la charge modifie légèrement l'aspect du spectre et tend d'autre part à élever la ligne de base qui l'est d'avantage pour le composite avec CHT. On observe également que le traitement chimique modifie légèrement l'intensité des pics. Cette variation de la ligne de base peut trouver son explication dans la nature du signal infrarouge émis en direction de l'échantillon. En effet l'analyse étant réalisé en réflexion (ATR) et le PP pure étant translucide, le signal IR émis en direction de la surface de l'échantillon pénètre d'avantage et il est légèrement absorbé ce qui réduit l'intensité du signal réfléchi qui est de l'ordre de 60% au début de l'échelle de la bande de mesure. Par contre l'addition de la charge rend le matériau un peu plus opaque donc plus à même d'augmenter le pouvoir de réflexion de la surface de l'échantillon qui augmente à hauteur de 65%.

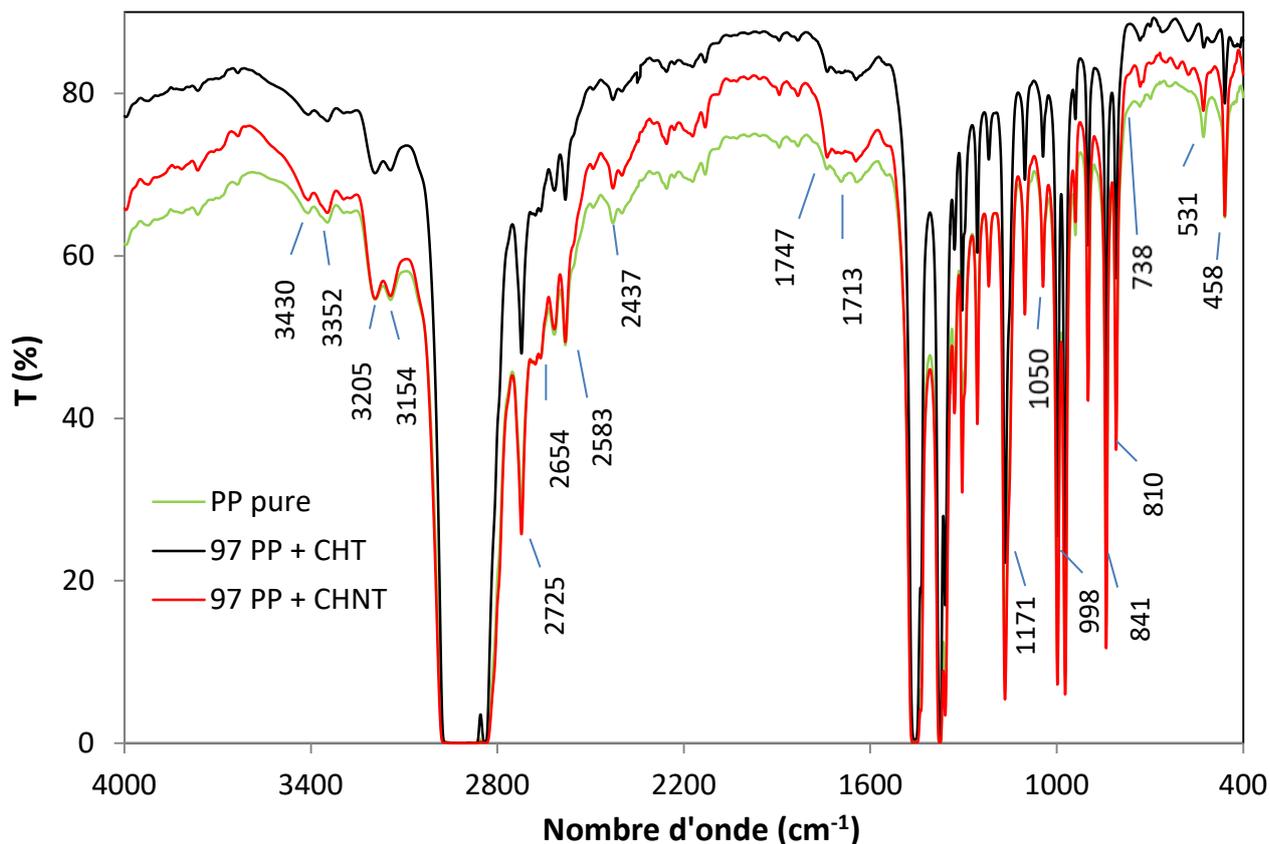


Fig. III.4: Spectre IRTF du composite réalisé PP (pure) et le PP avec la CHT et PP avec la CHNT.

Le traitement chimique de la fibre ayant pour objectif de rendre sa surface plus facilement mouillable (par l'élimination des substances grasses et des cires) par la matrice et d'augmenter à la fois la compatibilité de ces deux composants, le matériau devient donc plus compacte et procure une meilleure réflexion du signal qui augmente à hauteur de 77%.

L'observation des spectres IR du PP et les deux autres composites permet de voir quatre bandes d'absorption distincte à 3430, 3352, 3205 et 3154  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement à l'absorption des liaisons  $\text{-OH}$ . Elles sont dues pour la première (3430  $\text{cm}^{-1}$ ) et la dernière (3154  $\text{cm}^{-1}$ ) à la vibration d'allongement de la liaison  $\text{-OH}$  dans le polypropylène [129]. Par contre les bandes d'absorptions à 3352 et 3205  $\text{cm}^{-1}$  sont généralement associées à la vibration d'allongement de la liaison  $\text{-OH}$  d'une fonction alcool dans un polymère [130].

En effet cela est d'autant plus probable car les alcools primaires ont également une bande d'absorption à 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison  $\text{C-O}$  d'une fonction alcool,

et les bandes entre 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de la liaison -OH de ce même alcool [129].

L'énorme massif compris entre 2980-2840  $\text{cm}^{-1}$  contient les bandes d'absorptions des groupements méthyles ( $\text{CH}_3$ ) dont les vibrations d'allongement antisymétrique et symétrique se situent à 2950 et 2870  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Ce massif contient également les bandes d'absorptions des groupements méthylènes ( $\text{CH}_2$ ) dont les vibrations d'allongement antisymétrique et symétrique se situent à 2920 et 2840  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. La saturation des bandes d'absorptions de ces différents signaux ne permet pas de les distinguer [131].

La bande d'absorption à 2725  $\text{cm}^{-1}$  est généralement attribué à la vibration d'allongement de la liaison C-H d'un aldéhyde dans une chaîne aliphatique. En effet, les bandes d'absorption dans le massif compris entre 1747 et 1713  $\text{cm}^{-1}$  sont celles de la vibration d'allongement de la fonction C=O de différents groupements carbonyles ceci supportent l'assertion précédente [129]. La bande d'absorption à 998 et 841  $\text{cm}^{-1}$  est généralement attribué au balancement dans le plan des groupements méthyles et du balancement hors plan des groupements méthylènes et la vibration en torsion des liaisons CH dans la phase cristalline du PP [132].

La bande d'absorption à 1166  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation en balancement antisymétrique de la liaison C-H [131]. Une attribution exhaustive de toutes les bandes absorptions reste cependant une tâche ardue. Aussi, certaines d'entre elles tel que celles à 2654, 2583 et 2437  $\text{cm}^{-1}$ , sont très probablement les harmoniques des bandes d'absorptions qui se situent dans la région du spectre comprise entre 1200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  et connue pour être celles des vibrations d'allongements des liaisons C-O. Une bande d'absorption à 738  $\text{cm}^{-1}$ , commune aux deux composites chargés avec de la fibre alfa est généralement attribuée à la déformation hors plan de la liaison =C-H dans un alcène ou dans des cycles aromatiques [129, 133,134].

Il est à noter que cette bande d'absorption n'est pas observable dans le spectre IR de la fibre alfa avant son passage dans l'outil de transformation (fig.III.1). Cette dernière pourrait être le fait d'une transformation de la structure chimique de la fibre suite à l'effet combiné de la chaleur et du cisaillement de l'outil de production.

### III.1.5 Analyse Infra rouge du Composite (PP+ PP-g-MA+TPS +CHNT)

Dans la figure III.5 nous reportons les spectres infrarouges des différents composites de polypropylène/TPS/PP-g-MA avec une CHNT. Comme constaté précédemment l'ajout de la charge affecte le pouvoir de réflexion du matériau. Cette réflexion est d'autant plus affectée par

l'ajout du TPS puisque l'échantillon avec 15% de TPS voit sa ligne de base à  $4000\text{ cm}^{-1}$  descendre jusqu'à atteindre une transmittance de 52%.

Cependant il reste difficile de trouver une tendance liée à la concentration du TPS ou de celle du polypropylène sur la position de la ligne de base. D'un point de vue qualitatif les bandes d'absorptions des spectres IR de ces composites sont identiques à celles identifiées sur la [fig.III.4](#). Les bandes d'absorption à  $3430, 3352, 3205$  et  $3154\text{ cm}^{-1}$  de la liaison  $\text{-OH}$  de la fonction alcool sont toutes présentes. Les bandes des groupements méthyles et méthylènes sont également présentes. Nous pouvons également remarquer que la bande à  $738\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la déformation hors plan de la liaison  $\text{=C-H}$  est présente dans quelques-uns des spectres et ne semble montrer aucune tendance liée à la concentration en TPS ou du PP. Il reste cependant difficile de déterminer les raisons pour lesquelles cette bande augmente ou diminue. Il convient de supposer comme précédemment que l'action mécanique de cisaillement de la vis d'extrusion conjugué à l'apport thermique de l'outil de transformation favorise l'apparition de ce pic d'absorption.

L'addition du PP-g-MA ([fig.III.5](#)) ne semble pas avoir affecté notablement le spectre des composites qui restent ressemblant au composite initial (PP + fibre) ([fig. III.4](#)) puisque leurs structures renferment les mêmes fonctions organiques que celle du PP pure et de la fibre alfa. Pour mieux nous en rendre compte nous nous reportons à la [figure I.29](#) qui représente la structure chimique du PP-g-MA. L'anhydride maléique greffé au PP est essentiellement constitué de liaisons  $\text{C=O}$  connues pour avoir leurs bandes d'absorption dans la région du spectre IR des carbonyles soit dans l'intervalle [ $1705\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ ]. Le maximum observable à  $1735\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la bande d'absorption du  $\text{C=O}$  de l'anhydride maléique, qui est couvert par le signal des autres fonctions carbonyles du composite. Les liaisons  $\text{C-O}$  de l'anhydride maléique ont généralement leurs bandes d'absorptions dans la région du spectre allant de  $1050$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Aussi, ces bandes s'additionnent, à celles du même type de liaisons  $\text{C-O}$  de l'anhydroglucose de la molécule d'amidon qui apparaissent à  $1154\text{ cm}^{-1}$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$  ([fig.III.2](#)), à celle des fonctions alcools du PP pure ([fig.III.4](#)) et de la charge ([fig.III.1](#)), ce qui rend cette région du spectre extrêmement complexe.

Une bande d'absorption qui n'est visible sur aucun des spectres IR des composites apparaît cependant à  $2352\text{ cm}^{-1}$  sur celui du composite constitué de 79% PP + 15% de TPS + CHNT. De toute évidence il reste très difficile d'attribuer une structure chimique à cette bande d'absorption qui n'apparaît que sur une seule des cinq (5) variantes du composite. Toutefois, elle a été trouvée dans des composés minéraux et elle correspondrait à la vibration de valence du  $\text{CO}_2$  [[135](#)]. En effet la structure complexe de la cellulose et de l'hémicellulose de la fibre

alfa formé de composés organiques en carbones et en oxygènes soumise à des efforts de cisaillement ainsi qu'à la chaleur de l'outil de production pourrait entre autre favoriser la formation de  $\text{CO}_2$  qui resterait piégé à l'intérieur du composite.

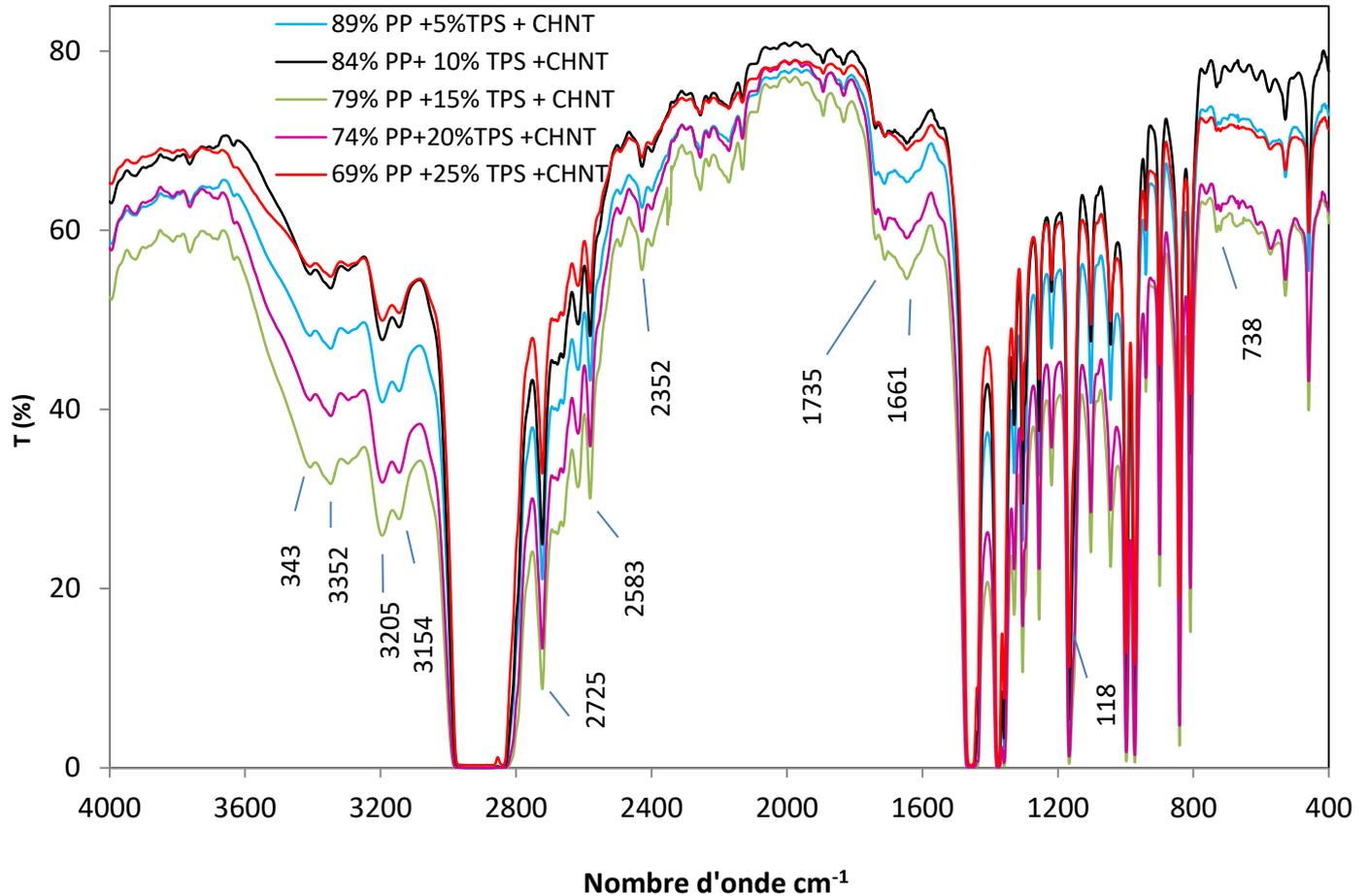


Fig. III.5: Spectre IR des composites de polypropylène/ PP-g-MA/ TPS / CHNT

### III.1.6. Analyse Infra rouge du composite (PP+PP-g-MA+TPS +CHT)

Dans la figure III.6 sont représentés les spectres infrarouges des composites du polypropylène/ TPS à différentes concentrations et mélangé avec CHT et le PP-g-MA. On peut constater comme précédemment qu'il n'y a pas de différence notable entre les différents spectres puisque les bandes d'absorptions sont quasi-identiques et ne varient que faiblement en intensité. Cependant, nous remarquons tout de même une variation irrégulière mais importante de la ligne de base qui tend à baisser de manière claire avec la diminution de la concentration en TPS.

De plus le pic de la bande d'absorption qui apparaissait à  $1661 \text{ cm}^{-1}$  se retrouve maintenant à  $1651 \text{ cm}^{-1}$ . Elle est de plus remarquablement développée dans le spectre du composite avec une concentration à 5% de TPS. Cette bande est généralement attribuée à la vibration

d'allongement de la liaison  $-C=C-$  et elle est connue pour se déplacer selon l'environnement chimique dans laquelle elle se trouve [136]. En effet le traitement chimique des fibres ayant modifié la structure de leurs surfaces cela pourrait être la raison du déplacement de cette bande d'absorption comparativement à celle des composites avec la CHNT (Fig. III.5).

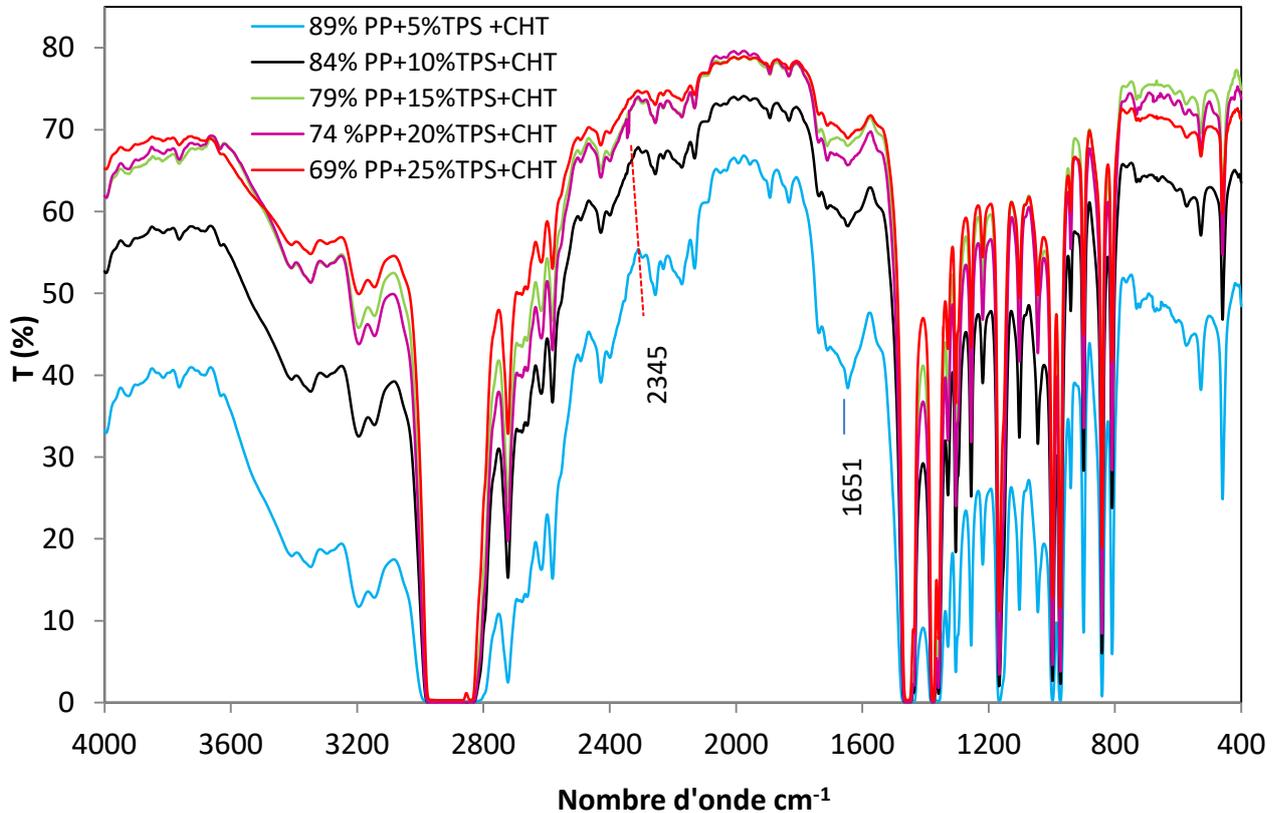


Fig. III.6 : Spectre IR des composites de polypropylène/PP-g-MA/ TPS / CHT.

Nous pouvons également remarquer que la bande d'absorption à  $2352\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît sur le spectre du composite (79% PP + 15 % TPS +CHNT) (fig.III.5) se déplace à  $2345\text{ cm}^{-1}$  et elle est visible cette fois-ci sur le spectre du mélange (74% PP +20% TPS +CHT). Il n'existe pas de relation évidente entre ces deux incidences mais nous pouvons tout de même supposer que la formation de  $\text{CO}_2$  piégés dans le composite serait plutôt le fait d'une pure coïncidence liée à des conditions opératoires particulières, probablement dû à une température légèrement plus élevée ou à une rotation un peu plus rapide de la vis d'extrusion, favorables à la décomposition de certaines molécules de la cellulose ou autres conduisant à la formation de  $\text{CO}_2$ . Enfin, nous pouvons conclure que, comparativement aux composites formulés avec une CHNT, ceux avec une CHT affiche une tendance baissière de la ligne de base avec l'augmentation de la concentration du PP.

### III.2 Analyse de diffractométrie des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffractométrie des rayons X des différents constituants du composite permet de mettre en évidence l'existence de structures cristallines, de déterminer leur différents plans cristallographiques et de voir comment ces derniers sont affectés par le processus de transformation ayant permis leur fabrication. Dans ce qui suit nous présentons les analyses DRX de chacun des composants ainsi que les diffractogramme des différents composites.

#### III.2.1 Diffractogramme de la CHT et CHNT :

Les diffractogrammes de la CHT et CHNT (fig. III.7) présentent tous deux un pic intense à  $2\theta = 22,1^\circ$ . Ce pic correspond au plan cristallographique HKL (0 0 2) de la cellulose [137]. Deux autres pics moins intenses et moins bien définis sont observés aux angles  $2\theta = 14,6^\circ$  et  $16,2^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans cristallins  $[1 \bar{1} 0]$  et  $[1 1 0]$  de la cellulose. Un autre pic mais plus petit est visible à  $2\theta = 34^\circ$ . Il est commun aux deux types de fibres et correspondra au plan cristallographique [004] [138, 139].

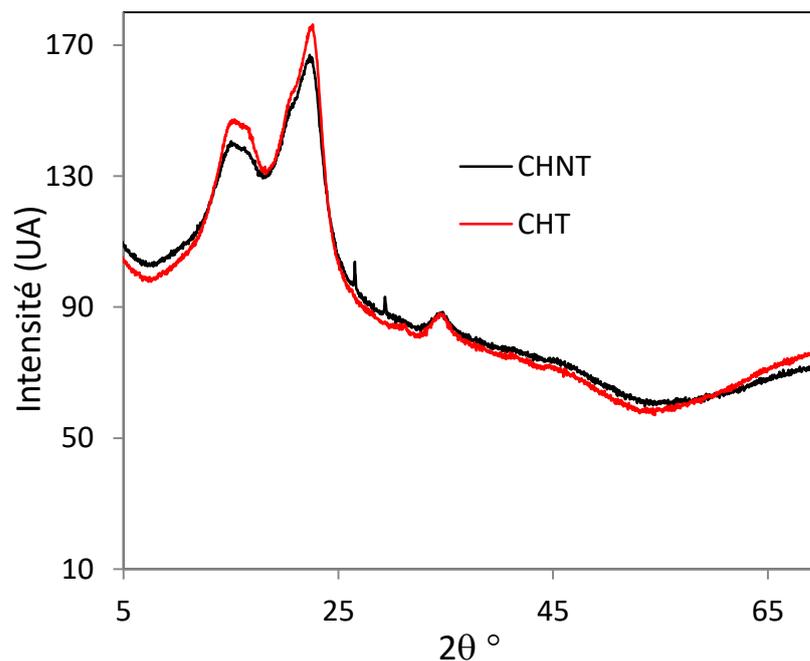


Fig. III.7 : DRX de la CHNT et la CHT en poudre

L'effet du traitement chimique de la fibre se manifeste par une augmentation de l'intensité de ces pics. Ceci confirme et supporte notre assertion relative à l'élimination progressive des substances non cellulosiques (tel que les cires et les matières grasses) de la fibre Alfa en

conséquence du traitement chimique. Par conséquent la proportion de structures cristallines de la cellulose devient plus importante après traitement par rapport au volume de la fibre [58, 112].

Sur le diffractogramme de la CHNT apparaissent deux petits pics à respectivement  $2\theta = 26,5$  et  $29,3^\circ$ . Nous n'avons trouvé aucune explication à l'apparition de ces pics les études réalisées par d'autres sur l'alfa ne les mentionnent pas. La plupart des travaux ne mentionnent que les pics à  $14, 17, 22$  et  $34^\circ$ , il pourrait s'agir en fait d'un artefact de l'appareil ou de l'existence d'une substance qui a été éliminée lors du traitement chimique ce qui explique qu'ils disparaissent sur le diffractogramme de l'alfa traité. Une observation assez rigoureuse des diffractogrammes permet de deviner un épaulement aux alentours de  $2\theta = 44^\circ$ . Selon les travaux de M. Dallel [58] ce dernier serait dû à l'existence d'un plan cristallographique  $[\bar{4}12]$ . L'identification de certains de ces plans cristallographiques permet de supposer que notre cellulose pourrait avoir une cellule unitaire (maille cristallographique) assez ressemblante à celle décrite par Meyer et Misch (fig. I.20) [65].

### III.2.2 Diffractogramme de l'amidon natif et du film de TPS :

La figure III.8 montre le diffractogramme de l'amidon natif et de l'amidon après gélatinisation. Le diffractogramme des grains d'amidon présentent des pics larges et relativement bien définis ainsi qu'un dôme amorphe important. La transformation de l'amidon en TPS lors de la gélatinisation entraîne la disparition des pics cristallins, aussi le spectre ne présente plus qu'un tout petit pic aux alentours de  $2\theta = 23^\circ$ . Le matériau ainsi obtenu tend à avoir une structure plutôt amorphe. Pour l'amidon natif nous avons effectivement observé plusieurs pics plus ou moins intenses. Parmi ces derniers nous pouvons citer les plus évidents qui apparaissent à  $2\theta = 10,01^\circ ; 11,44^\circ ; 13,57^\circ ; 15,16^\circ ; 17,09^\circ, 17,90^\circ ; 20,11^\circ, 22,90^\circ ; 26,61^\circ$  et  $30,40^\circ$ . Cela montre bien que l'amidon natif a une structure semi-cristalline et que cette dernière est fortement modifiée pendant le processus de gélatinisation.

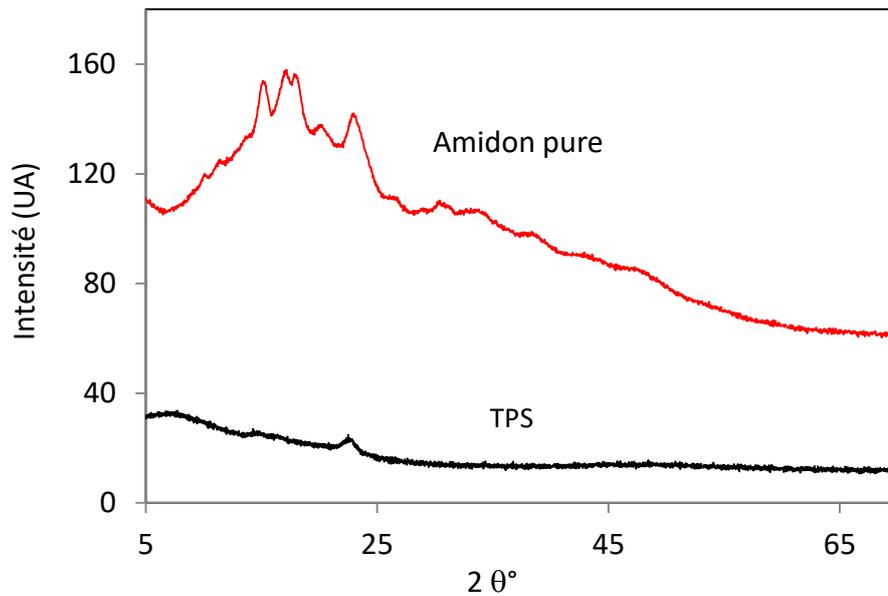


Fig. III.8 : Spectre DRX de l'amidon pure et du TPS

### III.2.3 Diffractogramme du film en TPS avec une CHT et avec une CHNT:

Dans le cas du TPS renforcé par des fibres végétales (fig. III.9) on peut constater que le diffractogramme est absolument différent de celui de l'amidon natif et du TPS sans charge. Dans le cas du film avec la CHNT le plan cristallographique [002] à  $2\theta = 22,1^\circ$  de cette dernière reste visible alors que pour celui avec la CHT le pic se déplace à  $2\theta = 19,8^\circ$ . Le pic à  $2\theta = 14,6^\circ$  correspondant au plan  $[1\bar{1}0]$  de la cellulose reste visible pour le TPS avec la CHNT mais ne l'est plus pour le TPS avec une CHT. Un pic aux alentours de  $2\theta = 6^\circ$  apparaît dans les deux nuances de TPS. Ce pic n'apparaît ni dans le spectre DRX de l'amidon ni dans ceux de l'alfa traité et non traité. Ce qui apparaissait comme un petit pic à  $2\theta = 34^\circ$  plan [004] sur le spectre de l'alfa devient un épaulement sur le diffractogramme du composite et il est un petit peu plus prononcé pour le TPS avec la CHNT.

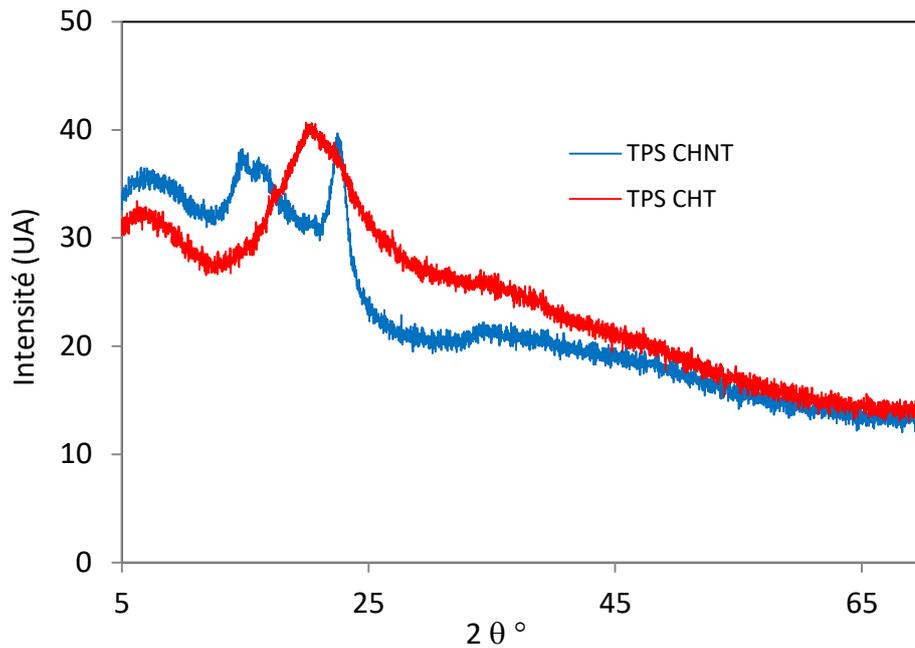


Fig. III.9: Spectre DRX du TPS avec une CHT et une CHNT

La disparition de la structure cristalline après gélatinisation de l'amidon (fig. III.8) rend difficile l'attribution de ces pics cristallins au TPS. Par contre ces pics observables pour ces deux nuances pourraient appartenir à la fibre végétale et la disparition de l'un d'entre eux pour le film avec la fibre traité suppose une plus grande interaction entre la matrice et la CHT (fig. III.9) ce qui aurait pu avoir pour effet de dissimuler un des plans cristallographique de la fibre.

### III.2.4 Diffractogramme du composite

#### III.2.4.1 DRX du composite PP (pure) avec une CHT et une CHNT :

Dans cette section nous présentons les diffractogrammes du PP pure et du PP avec une (CHT) et une (CHNT). Sur la figure III.10 est représenté le diffractogramme du polypropylène pure. On peut remarquer qu'il existe plusieurs maximums. Ce matériau présente donc plusieurs plans cristallographiques. Le premier pic à  $2\theta = 14^\circ$  correspond au plan cristallographique [110]. Le second et le plus intense d'entre eux apparait à  $2\theta = 16,7^\circ$  ce dernier correspondrait au plan cristallographique [040] il est suivi d'un pic plus petit à  $2\theta = 18,4^\circ$  qui correspond au plan [130]. Quant au pic à  $2\theta = 21,6^\circ$  il regroupe les plans [111], [131] et [041], [58, 140].

L'ajout de la CHNT au PP diminue de manière importante l'intensité des pics du diffractogramme (fig. III.11). En effet le pic à  $2\theta = 16,7^\circ$  diminue de l'ordre de 32%. Cependant, la position de ces derniers ne semble pas être affectée par l'ajout de la charge.

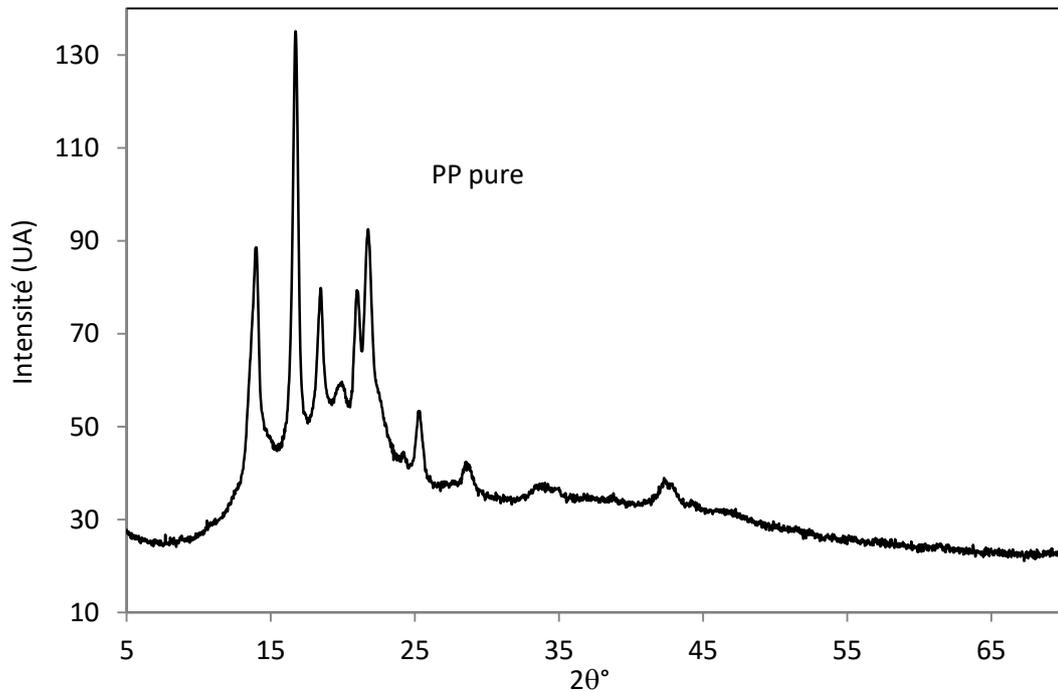


Fig. III.10 : Diffractogramme du PP pure

En effet, les pics des plans cristallographiques de l'alfa  $[1\bar{1}0]$  et  $[110]$  apparaissent dans pratiquement les mêmes positions que ceux des plans  $[110]$  et  $[040]$  du PP. La concentration de la matrice en PP étant plus importante que celle de la charge, les pics du PP sont donc plus prononcés que ceux de la charge, de plus ils les recouvrent.

Dans la figure III.12 nous pouvons remarquer que l'ajout de la CHT ne change pas de manière fondamentale l'aspect du diffractogramme. Cependant, comme précédemment on observe une diminution de l'intensité des pics du mélange dû à une concentration légèrement inférieure du PP comparativement à celle du PP pure.

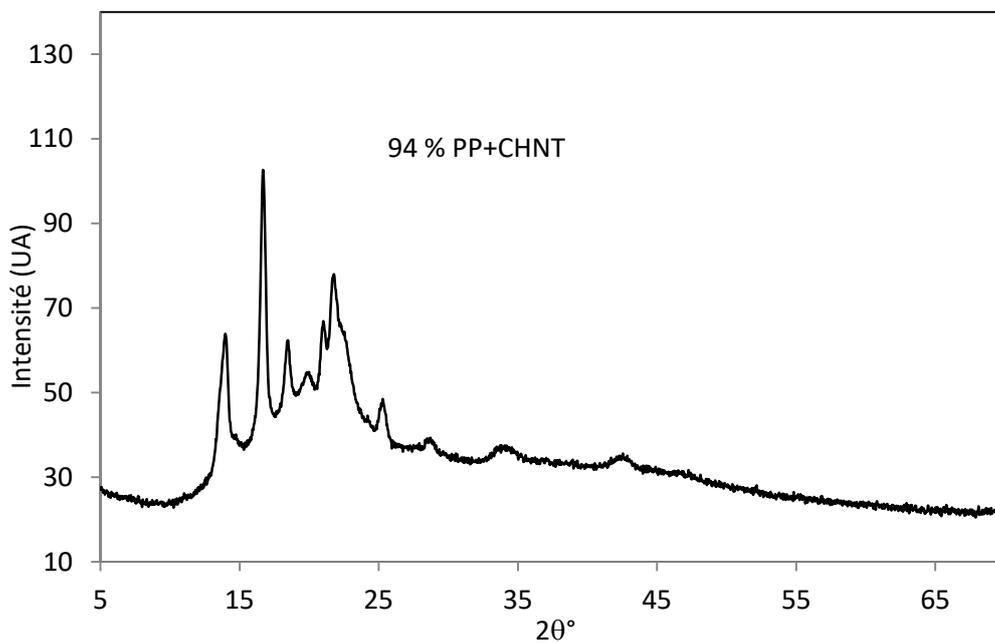


Fig. III.11 : Diffractogramme du PP avec la CHNT

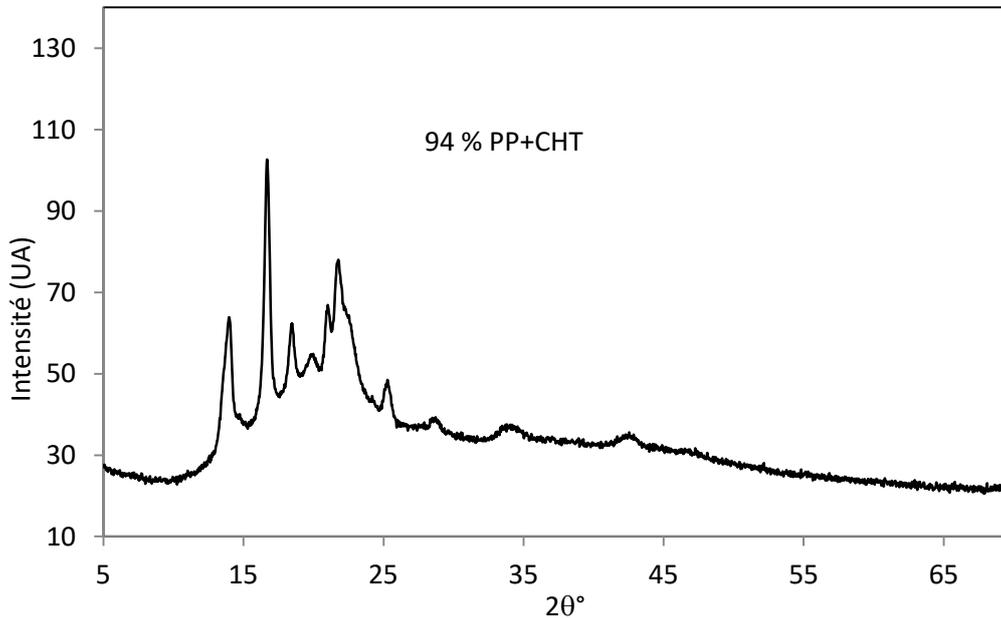


Fig. III.12 : Diffractogramme du PP avec une CHT

### III.2.4.2 Diffractogramme du composite (PP+ PP-g-MA+TPS+CHNT)

Dans ce qui suit nous présentons les diffractogrammes des 5 variantes du composite (fig. III.13-III.17) PP/TPS/ PP-g-MA avec une charge commune en fibre alfa non traité. Les pics cristallographiques précédemment décrit pour le PP avec une CHNT apparaissent également dans la plupart des composites avec le TPS.

Néanmoins la modification ou la disparition de certains de ces pics se fait de manière différente avec la variation de la concentration de PP et de TPS.

A ce titre on remarque que le composite à 84% PP voit son pic à  $2\theta = 16,7^\circ$  augmenter par rapport à celui à 89% PP. Plus étonnamment ce même pic disparaît pour le composite à 79% PP et il ne reste sur le diffractogramme plus que les pics à  $2\theta = 22^\circ$  et à  $2\theta = 33^\circ$ .

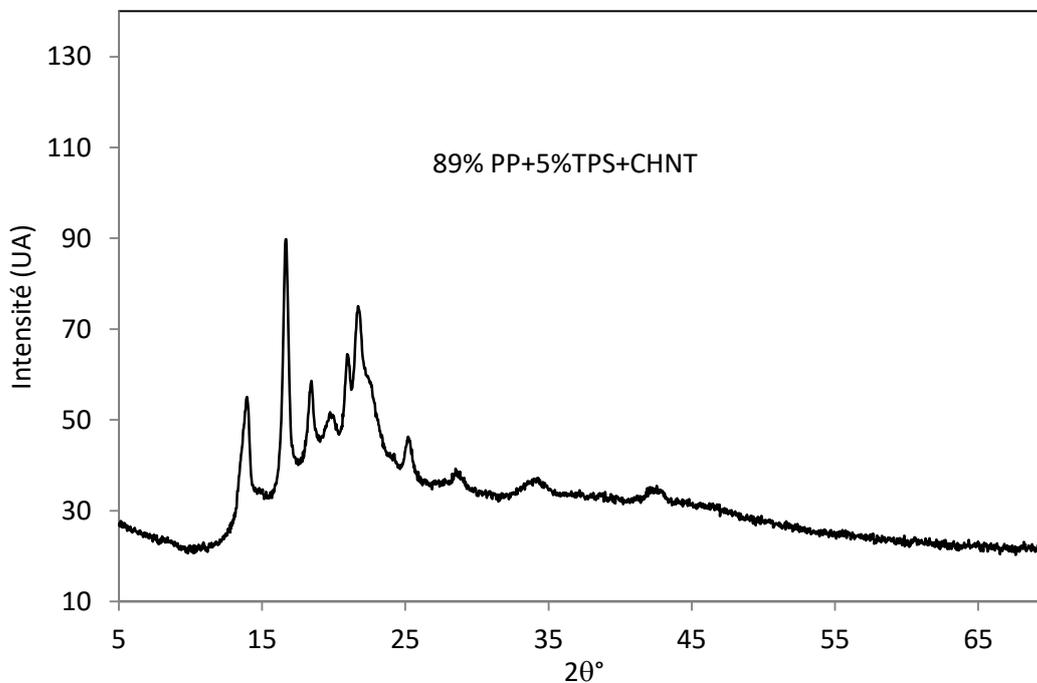


Fig. III.13 : Diffractogramme du composite 89%PP +5%TPS avec une CHNT

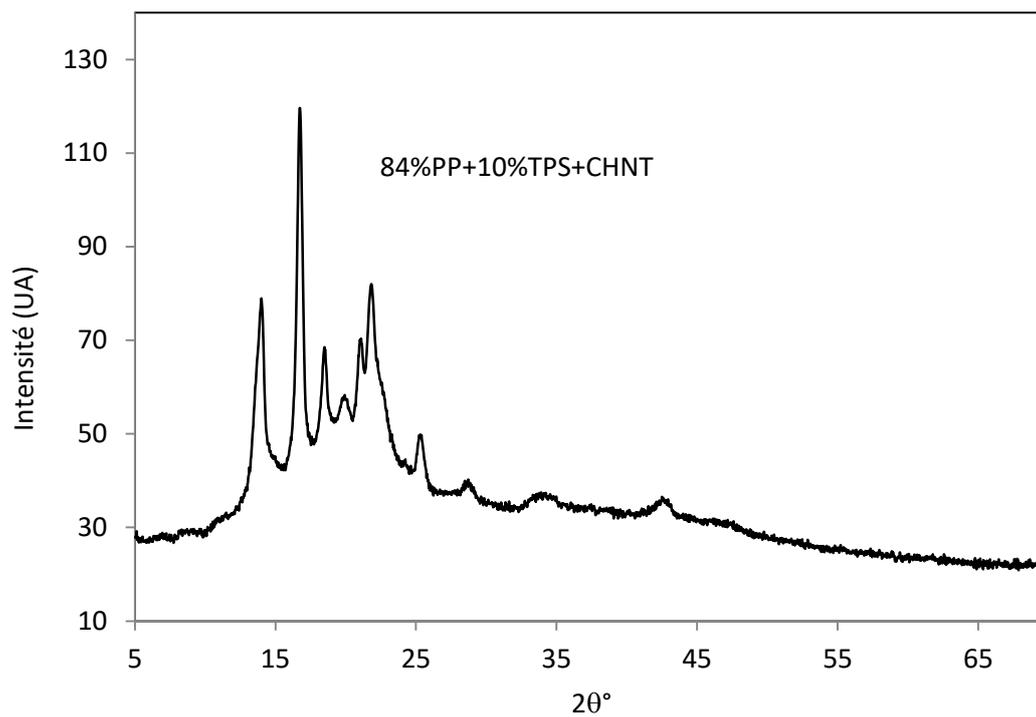


Fig. III.14: Diffractogramme du composite 84% PP +10%TPS avec une CHNT

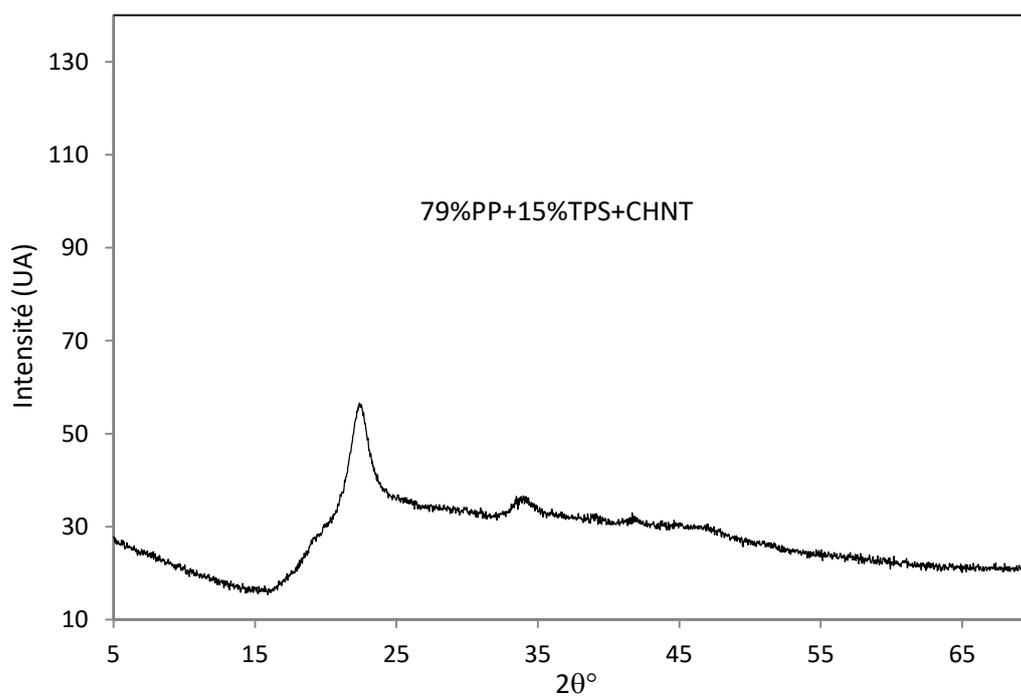


Fig. III.15: Diffractogramme du composite 79% PP +15%TPS avec une CHNT

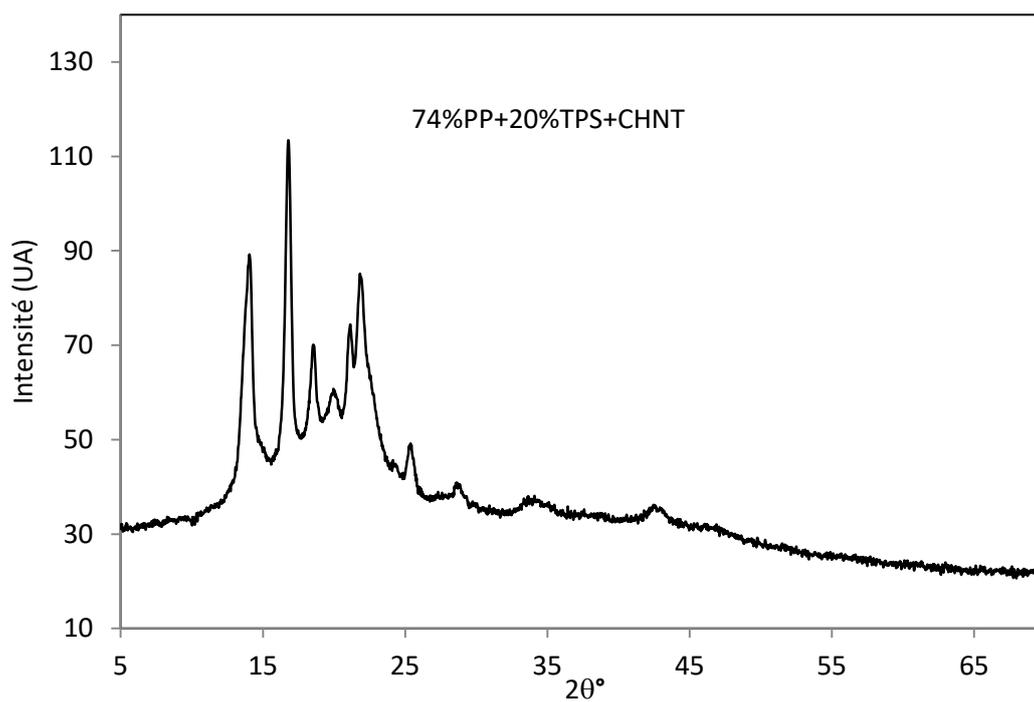


Fig. III.16: Diffractogramme du composite 74% PP +20% TPS avec une CHNT

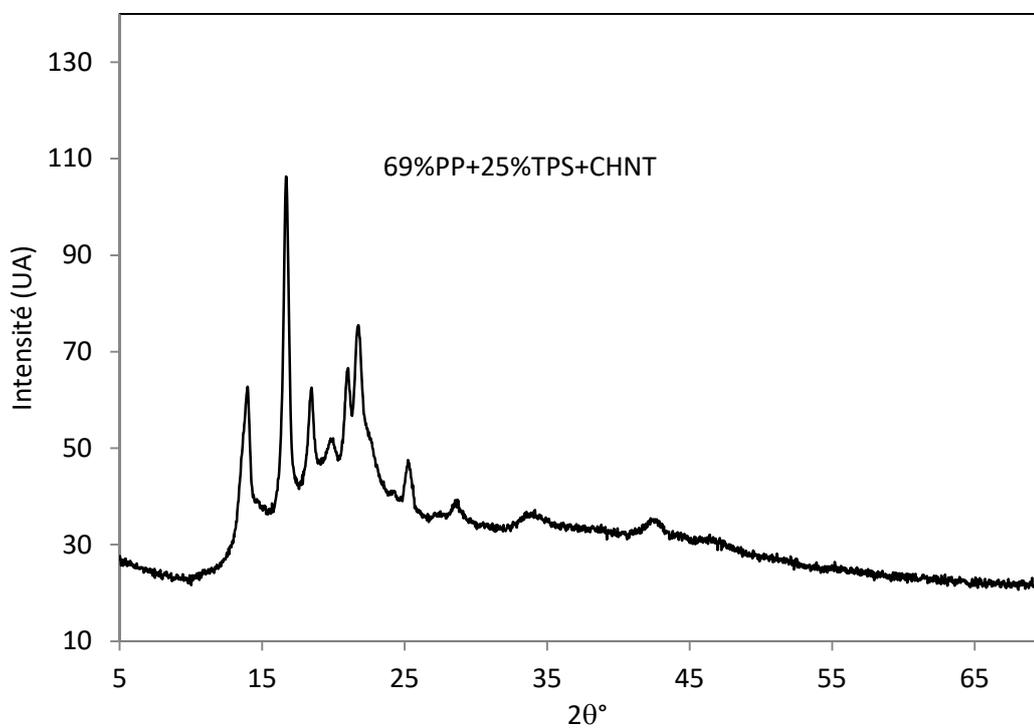


Fig. III.17: Diffractogramme du composite 69% PP +25% TPS avec une CHNT

Après, dans le composite à 74% PP les pics qui avaient disparue dans le composite à 79% PP réapparaissent à nouveau avec une intensité presque aussi importante que celle du composite à 84% PP.

L'observation des différents diffractogrammes ne permet pas de trouver une tendance claire en relation avec la variation de la concentration du TPS ou du polypropylène. Néanmoins l'intensité des pics dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  à  $30^\circ$  dont le plus important se situe à  $2\theta = 16,7^\circ$  spécifique au plan cristallographique [040] montrent une variation irrégulière. L'ajout du TPS à hauteur de 10% au PP avec une CHNT montre un pic plus important que celui avec le PP et la CHNT seules (Fig. III.11). Le diffractogramme très particulier du composite à 79% de PP rend difficile d'établir une tendance de la variation de l'intensité des pics en relation avec la concentration en TPS. Bien que pour celui du composite à 74% de PP le pic se ressaisi mais reste inférieur à celui de 84% PP. Cependant nous pouvons retenir que l'augmentation de la concentration du TPS dans les différentes formulations du composite a un effet sur l'intensité des pics. Aussi, la concentration cristalline d'un matériau étant proportionnelle à l'intensité et à l'aire des pics, on peut supposer que l'ajout d'une concentration croissante de TPS au composite en présence de la fibre alfa non traité contribue modérément et de manière irrégulière à l'augmentation de la cristallinité du composite.

#### III.2.4.3 Diffractogramme du composite de (PP+PP-g-MA+ TPS+CHT)

Dans ce paragraphe nous présentons les diffractogrammes des 5 variantes du composite PP/PP-g-MA/ TPS avec une charge commune en fibre alfa traité. Comme précédemment nous retrouvons les mêmes pics (c.à.d. plan cristallographique) que pour la nuance avec la CHNT. L'observation du diffractogramme du composite 89% PP + 5%TPS + CHT (fig. III.18) permet de voir que l'intensité des pics de l'intervalle  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $30^\circ$  est plus importante que pour le même composite avec la CHNT (fig. III.13) et nous y retrouvons les mêmes plans cristallographiques décrits précédemment. Contrairement au composite avec une CHNT le composite (84% PP +10%TPS + CHT) (fig. III.19) n'est plus celui qui présente un pic à  $2\theta = 16,7^\circ$  le plus imposant par rapport aux autres composites de la même série. Les pics cristallographique du composite à 79% PP (fig.III.20) sont cette fois-ci parfaitement définie contrairement à son homologue avec une CHNT (fig.III.15). De même on peut noter que l'augmentation de la concentration du TPS dans la série de composites avec une CHT tend à diminuer l'intensité des pics. Dans cette suite de composites il apparait maintenant plus

clairement qu'il existe une tendance cette fois-ci baissière de l'intensité des pics avec l'augmentation de la concentration du TPS (fig. III.18- III.22).

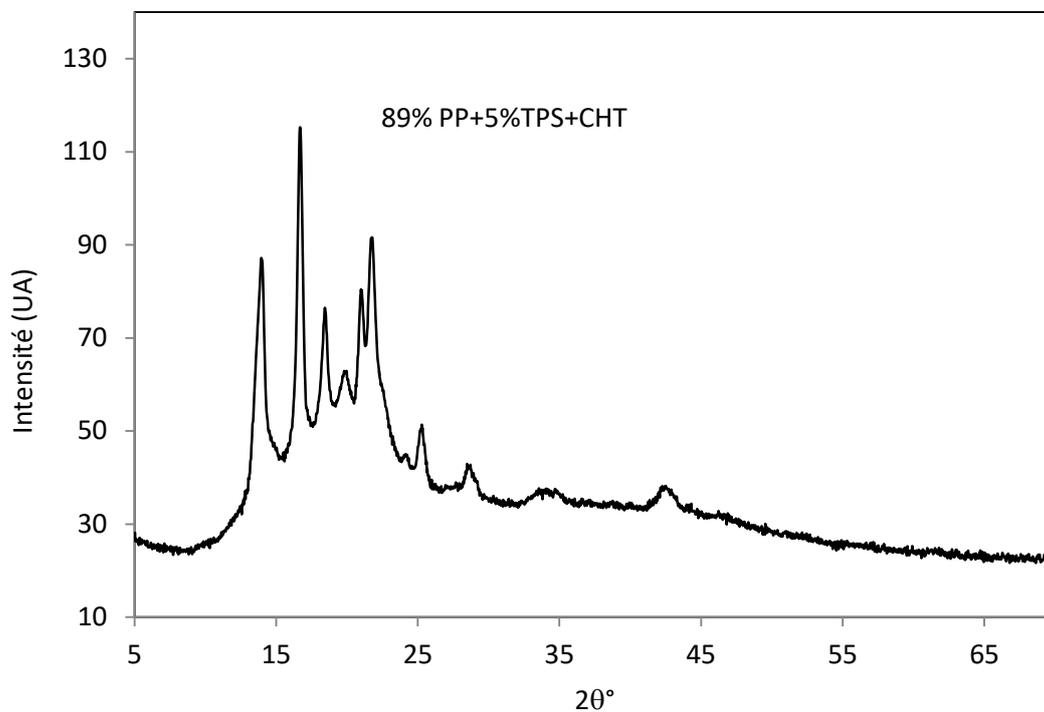


Fig. III.18: Diffractogramme du composite 89% PP + 5%TPS avec une CHT

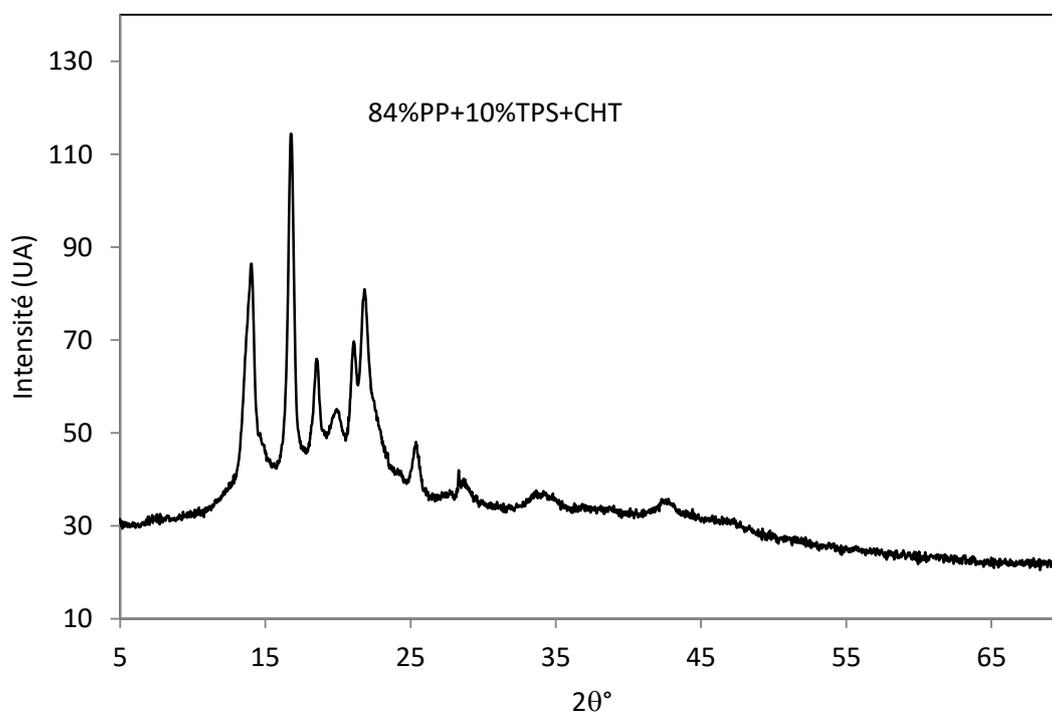


Fig. III.19: Diffractogramme du composite 84% PP + 10%TPS avec une CHT

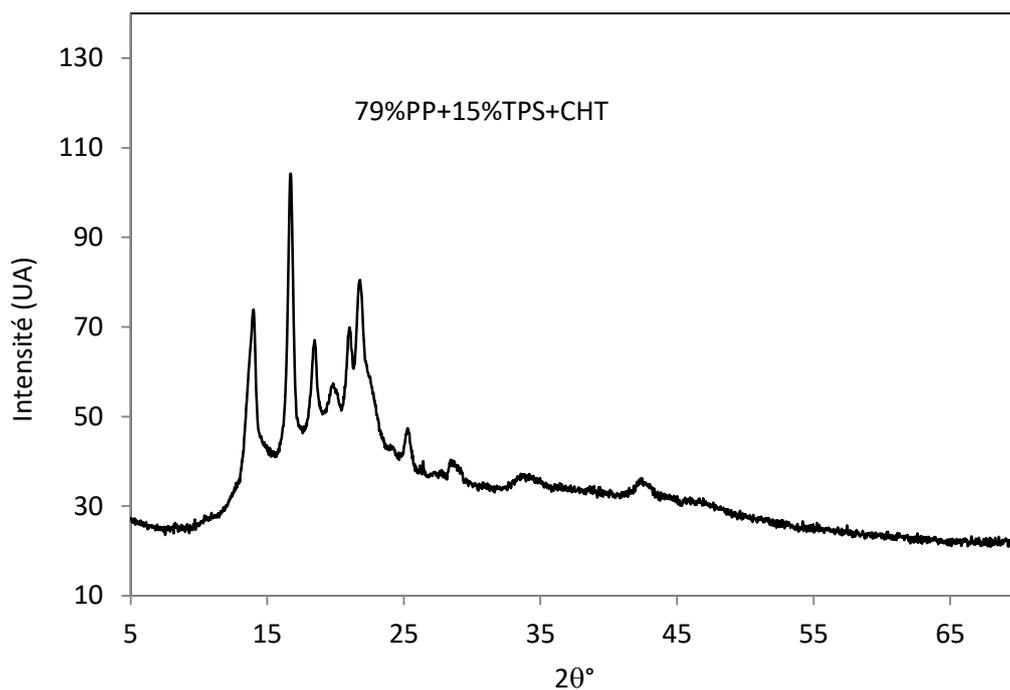


Fig. III.20: Diffractogramme du composite 79%PP + 15%TPS avec une CHT

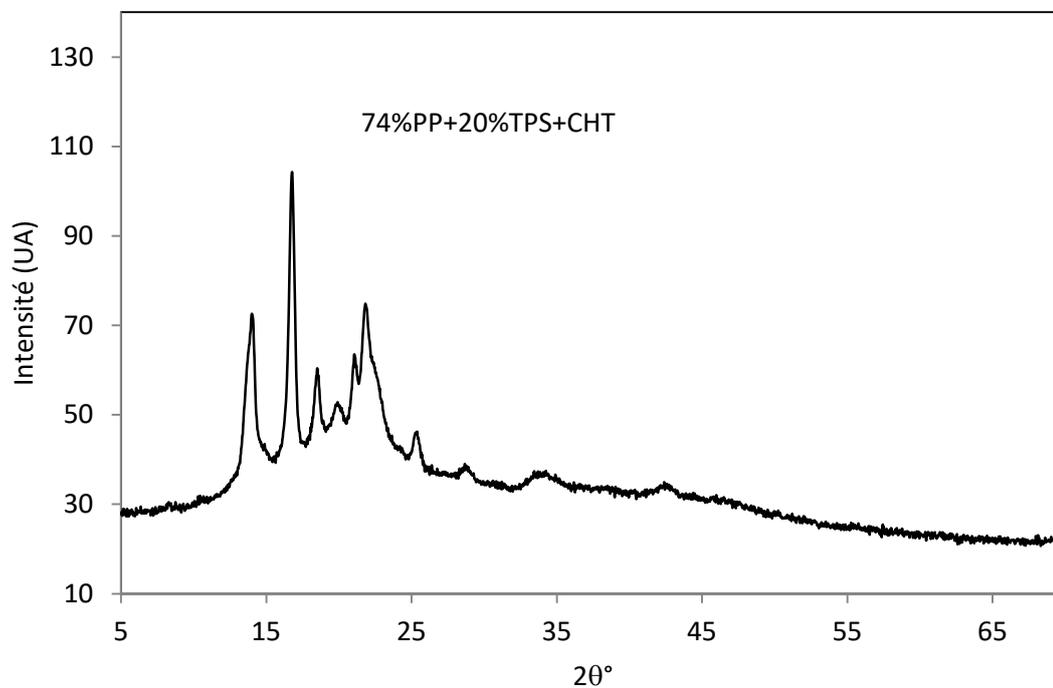


Fig. III.21: Diffractogramme du composite 74%PP + 20%TPS avec une CHT

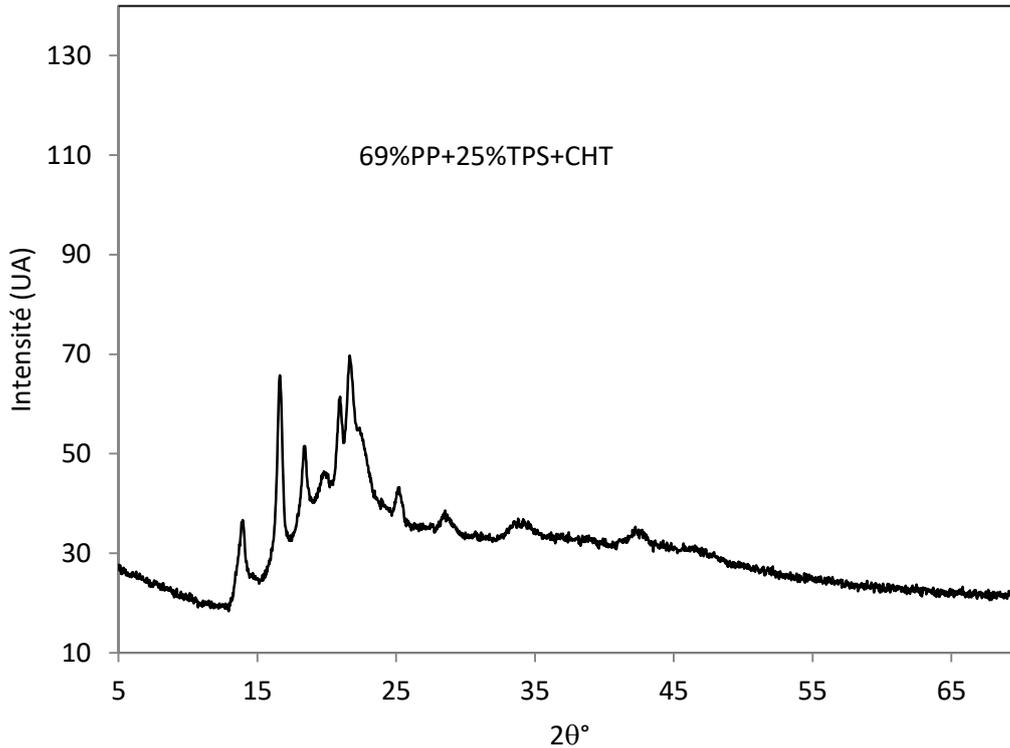


Fig. III.22: Diffractogramme du composite 69%PP + 25%TPS avec une CHT

La comparaison des spectrogrammes des deux séries de composites permet d'établir que le spectre de diffraction des rayons X de la matrice PP est dominant et recouvre celui des autres composants entre autre le TPS et la fibre alfa. Bien que le TPS ait plutôt tendance à avoir une structure amorphe alors que la fibre alfa quant à elle a une phase cristalline avec des plans cristallographique bien définies, il nous est possible de penser que l'interaction des constituants du composite avec des concentrations différentes influence notablement la concentration cristallines finales de chacun des composites. L'analyse DRX réalisé sur les deux série de composites nous a permis de voir que l'ajout d'une CHT ou CHNT à un impact sur le taux de cristallinité du composite. Avec la CHNT l'ajout d'une concentration croissante de TPS tend à augmenter la concentration cristalline bien que cette tendance haussière soit irrégulière. Par contre avec l'alfa traitée nous observons l'effet inverse où la concentration croissante de TPS tend à diminuer la concentration cristalline. Il reste cependant difficile d'expliquer les raisons de cet effet qui est lié de toute évidence au traitement de la fibre alfa.

### III.3. Analyse MEB

Dans ce qui suit nous présentons les résultats de l'analyse de microscopie électronique à balayage. Par souci de clarté nous avons commencé de manière distinct par la description des différents constituants entrant dans la réalisation du composite. Puis, une analyse des composites avec leurs différentes formulations nous a permis de voir l'effet de la concentration respective de chacun des constituants sur leurs morphologies.

#### III.3.1 Poudre d'amidon (amidon natif) et film d'amidon (TPS)

Afin de rendre compte de l'effet de la gélatinisation de la poudre d'amidon en film nous représentons dans la (fig. III.23) les clichés de l'amidon natif (a), puis celui de cette même poudre après transformation en un film de TPS (b).

Dans la fig. III.23 (a) de l'amidon natif on distingue clairement chaque grain. C'est derniers sont de forme variés et certain montre même une forme régulière. Les surfaces planes de ces grains montrent bien que les formes cristallines fondamentales de ce matériau semi-cristallin ce sont empilées par endroit de manière régulière ce qui permet de supposer que la géométrie de ces grains nous renvoie une image de la forme allotropique cristalline possible de ce matériau.

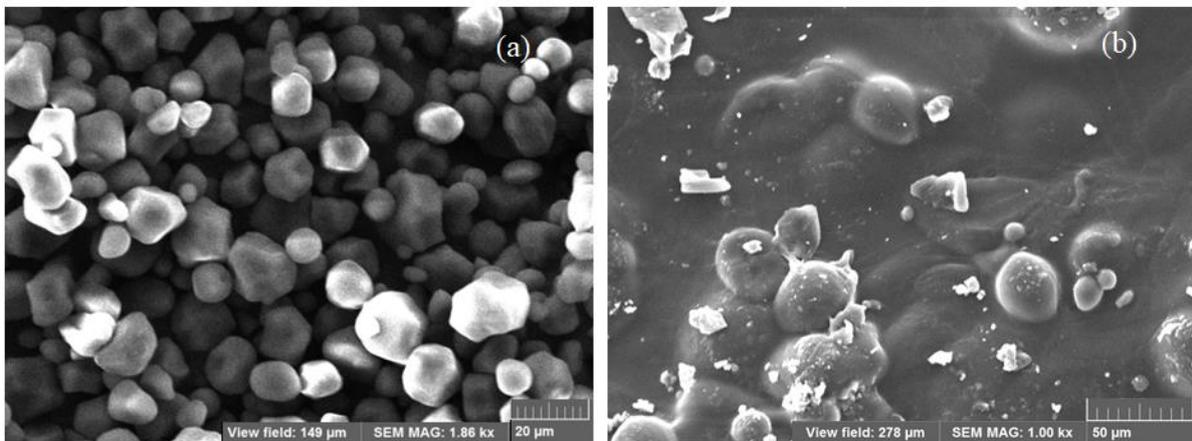


Fig. III.23: Cliché MEB de (a) l'amidon en poudre, (b) de l'amidon après gélatinisation ou TPS.

Durant la gélatinisation la disparition de ces formes régulières conduisant à une fusion de tous ces grains en un seul ensemble de matière, explique la disparition des plans cristallographique (fig. III.8) initialement visible dans l'amidon natif. Sur la fig. III.23 (b) on voit distinctement que le matériau présente une surface de matière continue. Cependant les

éléments de matière en surbrillance témoignent d'une fusion incomplète de certains grains. Il reste cependant difficile d'expliquer pourquoi ces éléments ne se sont pas correctement dissous dans l'ensemble du matériau. Nous pouvons néanmoins supposer que durant le processus de préparation les grains d'amidon qui sont en contact avec la paroi en verre du réacteur se retrouvent dans des conditions thermodynamiques entre autre de température différentes. De plus la vitesse d'agitation et donc de cisaillement est également différente des autres régions du milieu réactionnel. Les grains de ces régions ne fondent que partiellement et se retrouve à la surface du TPS après étalement du mélange sur la surface de verre.

Les images MEB nous ont permis de voir la géométrie des grains d'amidon natif et que leur fusion conduit à un film de TPS avec une surface irrégulière.

### III.3.2 MEB de la charge alfa en poudre

La charge utilisée pour la fabrication du composite est de la fibre végétale (alfa) de la région de Laghouat. Cette dernière a été divisé en deux partie la première n'ayant subi aucun traitement chimique. Par contre la seconde partie a subi un traitement chimique afin d'éliminer certaines substance susceptible d'affecter négativement sa cohésion avec la matrice polymérique. Aussi, avons-nous entrepris une analyse par microscopie électronique afin de voir l'état de la surface de ces deux variantes de fibres avant leur utilisation.

#### III.3.2.1 Charge alfa non traitée

Sur la [figure III.24](#) nous reportons les clichés de la poudre alfa n'ayant pas subi de traitement chimique. Ces deux prises de vue permettent de voir la fibre sous ses différents aspects. Dans la [fig. III.24 \(a\)](#) on voit que sur la surface de la fibre apparaissent des protubérances qui en émergent. Ce même type de protubérance est visible dans la [fig. III.24 \(b\)](#). Cependant ce cliché permet de voir les zones de fractures de la fibre conséquentes au broyage de cette dernière. On comprend ainsi que le broyage a non seulement fracturé la tige sur sa longueur mais l'a également effectué sur son diamètre la rendant moins épaisse.

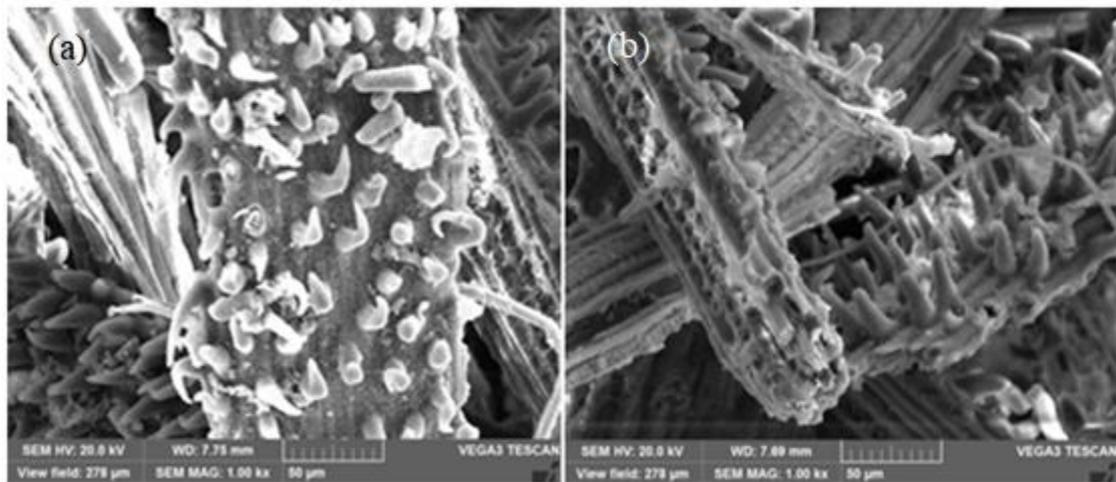


Fig. III.24 : Clichés MEB de la CHNT, (a) surface d'une fibre (b) zones de fractures.

### III.3.2.2 charge alfa traitée

Sur la [figure III.25](#) sont reportées les images MEB de la fibre alfa traitée. Les deux clichés permettent de voir deux aspects différents de la fibre. Sur la [fig. III.25 \(a\)](#) nous constatons qu'à l'emplacement des protubérances que l'on pouvait observer sur la [figure III.24](#) apparaissent maintenant des cavités. Le traitement chimique a eu pour effet d'éliminer les parties émergentes de la fibre. Sur la [fig. III.25 \(b\)](#) les parties de la tige où les protubérances n'existaient pas ne présentent pas de modification visible.

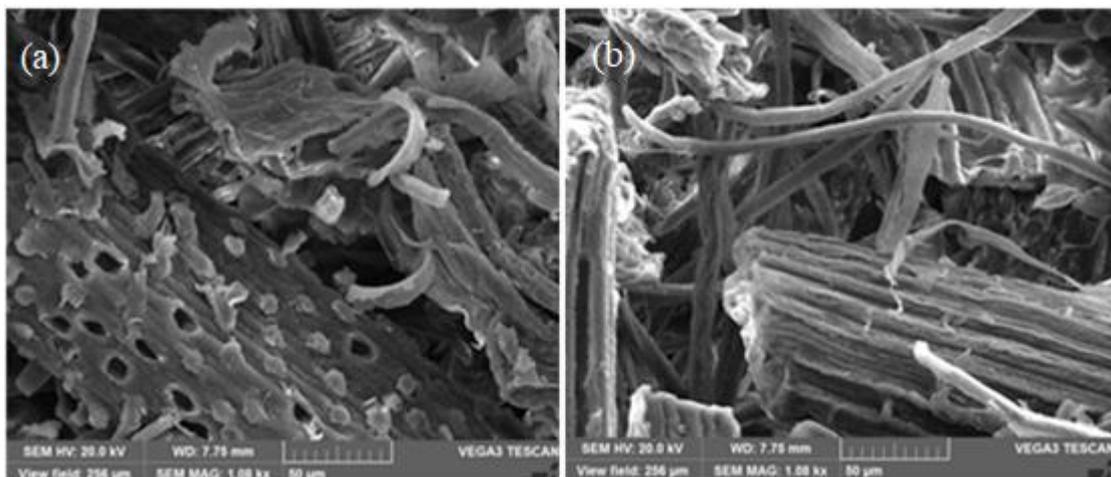
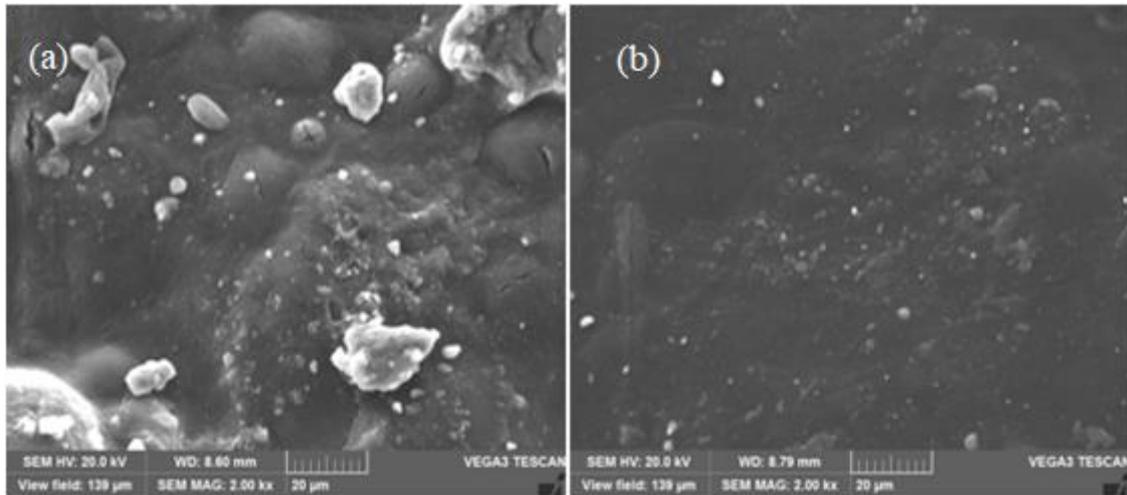


Fig. III.25 : Clichés MEB de la CHT (a) cavité à l'emplacement des protubérances, (b) surface sans cavité.

### III.3.3 MEB du film d'amidon TPS avec une CHNT et une CHT

L'ajout de la fibre alfa traité ou non traité à l'amidon est susceptible d'affecter la morphologie de la surface du film de TPS. Pour le vérifier nous avons procédé à une analyse de la surface des films. Sur la [figure III.26](#) sont reportées les images MEB des films de TPS avec la CHNT [fig. III.26 \(a\)](#) et avec la CHT [fig. III.26 \(b\)](#).



[Fig. III.26](#) : Clichés MEB du film de TPS avec (a) la CHNT et (b) la CHT

Nous avons vu plus haut que l'amidon seul après avoir été transformée en film sa surface présentait une phase continue avec quelques granules de polymère résiduels non fondus ([fig. III.23.b](#)). L'ajout d'une CHNT au biopolymère semble améliorer l'adhérence entre les unités ou grains de TPS, conduisant à une surface plus régulière avec moins de granules non fondus ([fig. III.26.a](#)). Cependant l'ajout de la CHT ([fig. III.26.b](#)) semble améliorer d'avantage la topologie de la surface du film, la rendant plus uniforme et plus régulières, avec moins de granules non fondus à la surface.

### III.3.4 MEB du PP (pure)

Dans la [figure III.27](#) nous reportons les clichés MEB du polypropylène avec plusieurs grossissements 2000 ×, 8000 × et 12000 ×, respectivement. Pour le grossissement le plus faible la surface est régulière avec très peu d'imperfection si ce n'est que de faibles traces oblique et parallèle ([fig. III.27.a](#)). Mais dès que l'on agrandit l'image ces traces deviennent plus perceptibles et d'autres défauts de surface moins orientés par rapport à la direction oblique deviennent plus visibles ([fig. III.27.b et c](#)).

Les traces obliques de la première image sont très probablement orientées dans la direction de l'écoulement de la matière dans le moule de la presse. Cela pourrait également être l'empreinte du moule dû à son usinage, bien que cette orientation reste difficilement perceptible. Pour les plus grands grossissements des plissures émergentes témoignent d'un autre phénomène lié au refroidissement. En effet durant le refroidissement la matière se rétracte partiellement et elle est sujet à un phénomène de retrait responsable de la formation de ride sur la surface.

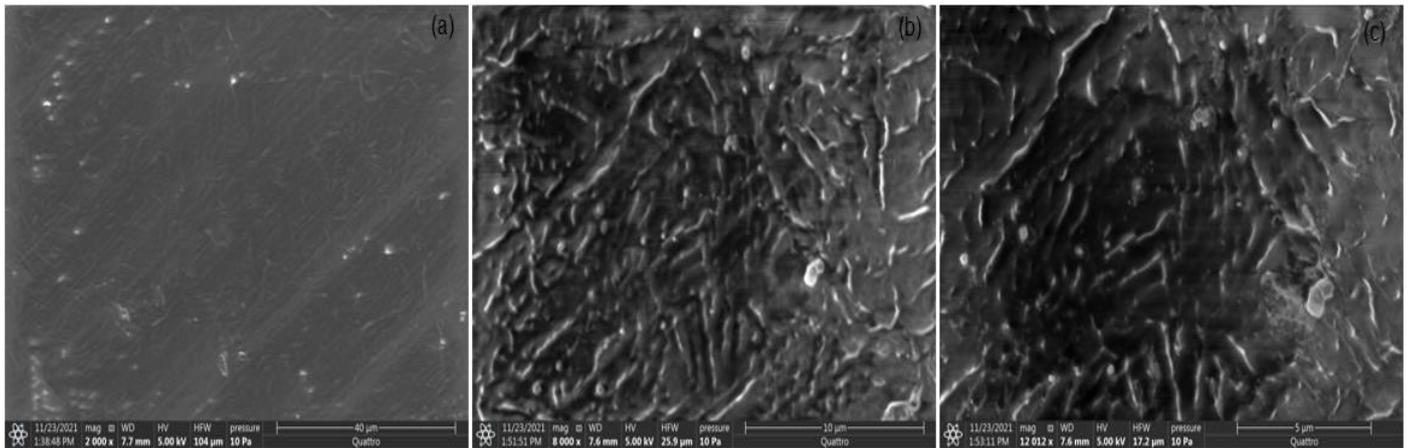


Fig. III.27 : Clichés MEB du polypropylène (pp) pure a différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

### III.3.5 PP avec la CHNT et la CHT

#### III.3.5.1 PP avec la CHNT

Dans la [figure III.28](#) nous reportons les clichés du PP avec la CHNT. Comme pour le PP pure nous voyons que pour le grossissement de  $2000 \times$  ([fig. III.28.a](#)) les mêmes traces obliques sont perceptibles. Avec le grossissement de 8000 et 12000  $\times$  ces traces sont encore plus visibles et l'orientation reste discernable. Si nous comparons les clichés du PP pure avec ceux du PP avec CHNT on peut toutefois remarquer que les plissures sont moins nombreuses et moins saillantes.

Cette différence est due à la présence de la charge. En effet cette dernière semble diminuer l'effet de retrait observé avec le PP pure. Nous pouvons l'expliquer par le fait que la dilatation de la charge avec la chaleur est très probablement moindre que celle de la polyoléfine. Ainsi la charge contribue à la stabilité dimensionnelle du composite en diminuant l'effet de retrait durant le refroidissement.

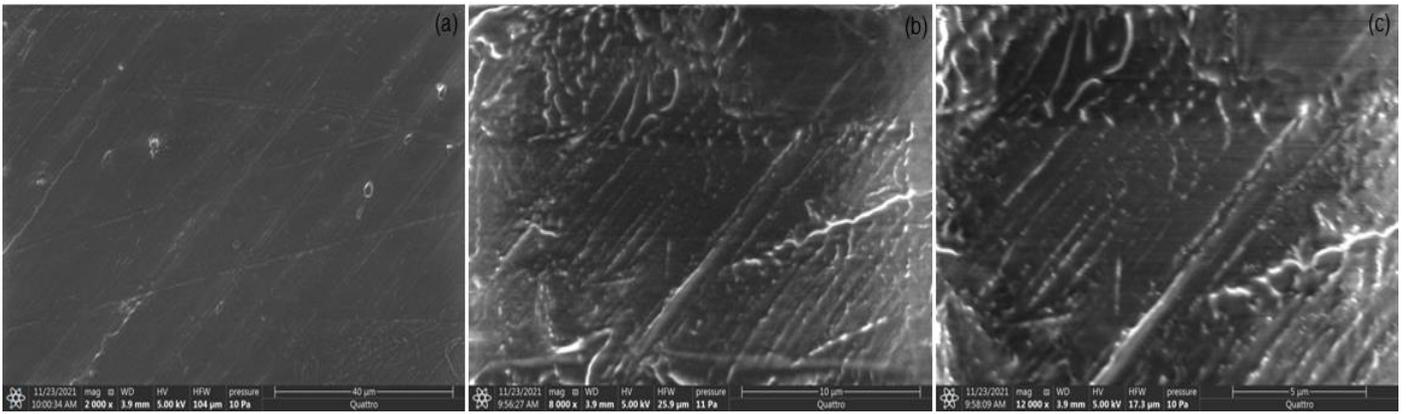


Fig. III.28 : Clichés MEB du PP avec la CHNT a différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

### III.3.5.2. PP avec la CHT

Dans la figure III.29 sont représentés les clichés MEB du PP avec la CHT. Contrairement aux deux nuances précédemment décrite le matériau ne présente pas de traces obliques témoignant d'un phénomène d'orientation (fig. III.29.a). Pour les deux autres grossissements (fig. III.29.b et c) les plissures sont visible comme précédemment et semble être moins saillantes que celles du PP pure.

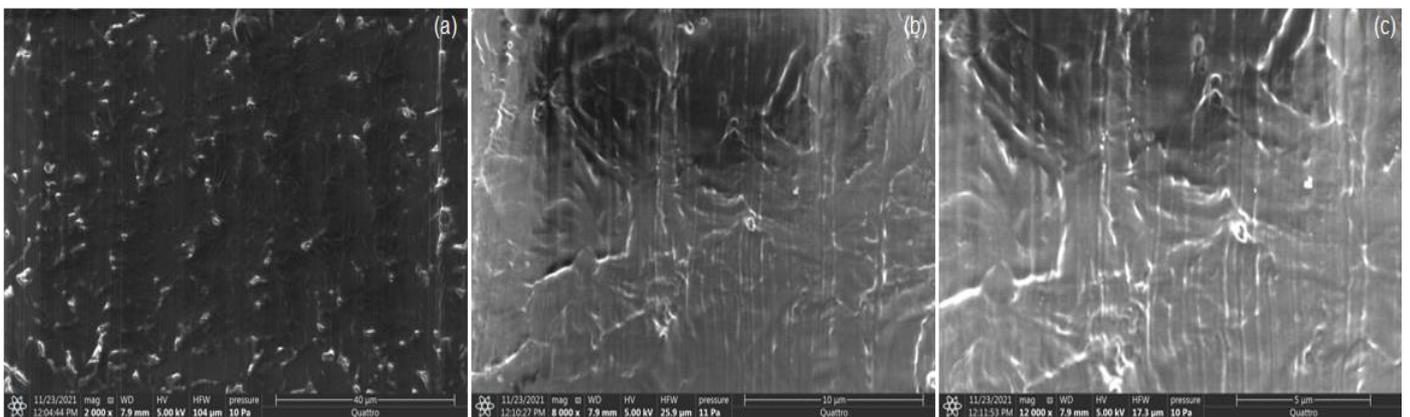


Fig. III.29 : Clichés MEB du PP avec la CHT a différents grossissements a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

Il reste cependant difficile de dire qu'elles le sont moins que pour le PP avec CHNT bien qu'elles donnent l'impression que le phénomène de retrait semble légèrement moins important. Nous pouvons voir sur les trois clichés des raies orientées verticalement ce qui semblerait indiquer l'orientation de la matière lors de sa mise en forme.

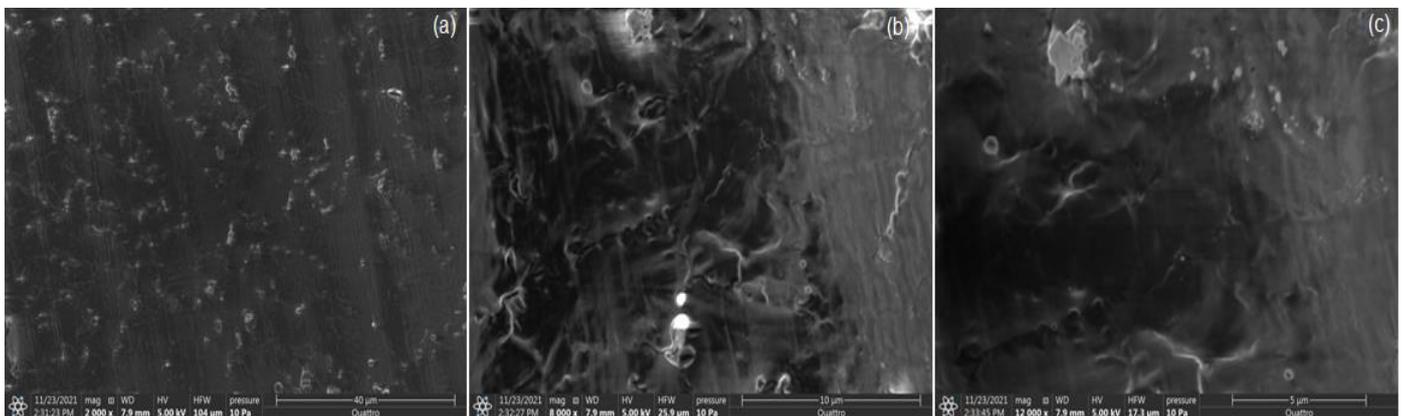
### III.3.6. Composites PP/TPS avec différentes concentrations respectives et mélangé à une concentration fixe de PP-g-MA et de CHNT

Dans cette section nous décrivons les effets du mélangeage du PP avec le TPS dans des proportions variables auxquels nous avons ajouté une concentration fixe de PP-g-MA et de fibre alfa.

#### III.3.6.1. ECH 1 (89%PP+5%TPS+CHNT)

Dans la [fig. III.30](#) sont représentés les clichés MEB du premier composite PP mélangé à de l'amidon thermoplastique (TPS) à hauteur de 5% et avec la CHNT. Dans le cliché (a) de la [figure III.30](#) apparaît des éléments de matière émergents de la surface. Ces derniers sont ressemblants à ceux du PP avec la CHT ([fig. III.29.a](#)) mais semblent moins saillants.

La présence de la charge ainsi que l'ajout du TPS pourrait avoir eu pour effet de diminuer l'émergence de ces éléments de matière. Les grossissements qui ont pour objectif de mettre en évidence la morphologie de la surface révèlent que les plissures liées au retrait de la matière lors du refroidissement sont quasi-insignifiantes, en effet comparativement au PP pure ([fig. III.27](#)) ces plissures sont beaucoup moins prononcées. Nous pouvons d'ores et déjà conclure que l'ajout de la charge et du TPS ont un impact positif sur la stabilité dimensionnelle de nos échantillons.



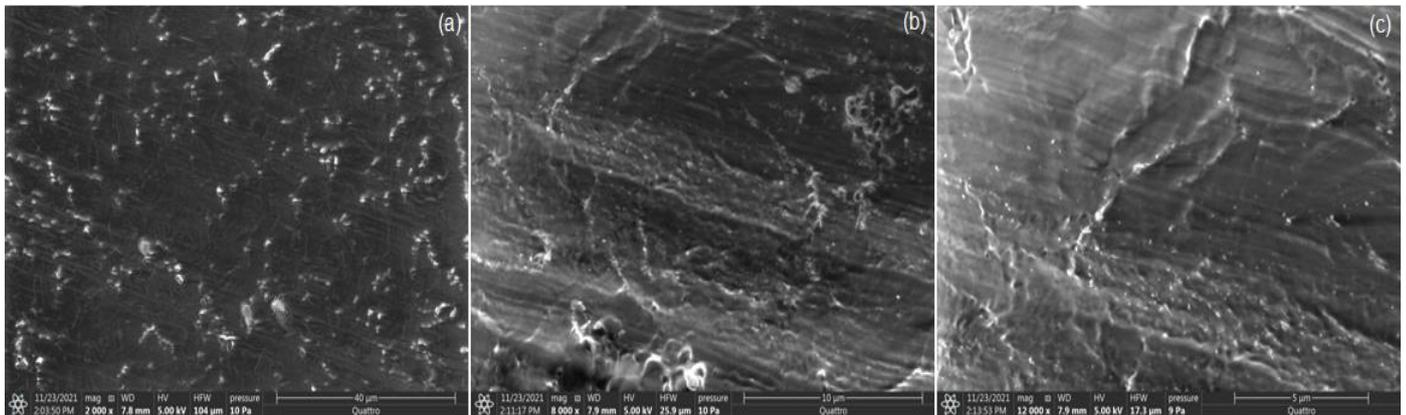
[Fig. III.30](#) : Clichés MEB de l'échantillon 89%PP + 5% TPS + CHNT à différents grossissements a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

Cependant une observation plus approfondie des clichés montre une orientation de la matière quasi-verticale. Cette direction semble être celle de l'écoulement de la matière dans l'outil de production durant la mise en forme de notre matériau.

### III.3.6.2. ECH 2 (84% PP+10%TPS+CHNT)

Dans la [fig. III.31](#) nous reportons les clichés MEB du second composite PP mélangé à hauteur de 10% d'amidon thermoplastique (TPS) avec la CHNT. Comme précédemment le cliché (a) de la [figure III.31](#) montre des éléments de matière émergeant de la surface du matériau et leur concentration est plus importante que pour le composite à 5% de TPS. Une plus grande concentration en TPS serait probablement à l'origine d'un tel phénomène de ségrégation. Les composites qui suivent ont été réalisés avec une teneur en TPS qui augmente progressivement. Aussi, si le nombre d'élément émergeant de la surface devient plus important alors il deviendrait possible d'attribuer cette tendance à un phénomène de ségrégation lié à une incompatibilité partielle des deux polymères et ce malgré l'ajout de la charge et du PP-g-MA qui ont pour rôle d'améliorer leur compatibilité.

L'augmentation du grossissement montre que la surface contient peu de plissures et elles sont moins saillantes que celle du PP pure. Mais ces images ([fig. III.31.b et c](#)) montrent une orientation qui n'apparaissait pas aussi clairement sur le composite à 5% de TPS. Ces traces obliques révèlent la direction de l'écoulement de la matière lors de sa mise en forme. Elles sont plus visibles dans cet échantillon comparé au précédent.



**Fig. III.31 :** Clichés MEB de l'échantillon 84% PP + 10 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

### III.3.6.3. ECH 3 (79% PP+15%TPS+CHNT)

Dans la [fig. III.32](#) sont représentés les clichés MEB du troisième composite PP mélangé à de l'amidon thermoplastique (TPS) à hauteur de 15% et avec la CHNT. Une fois de plus le changement des concentrations des polymères conduit à une morphologie changeante de la

surface du composite. L'orientation du matériau en direction de l'écoulement est difficilement décelable mais nous la devinons en raison de l'orientation oblique de la matière qui apparait dans le cliché (a) de la figure III.32.

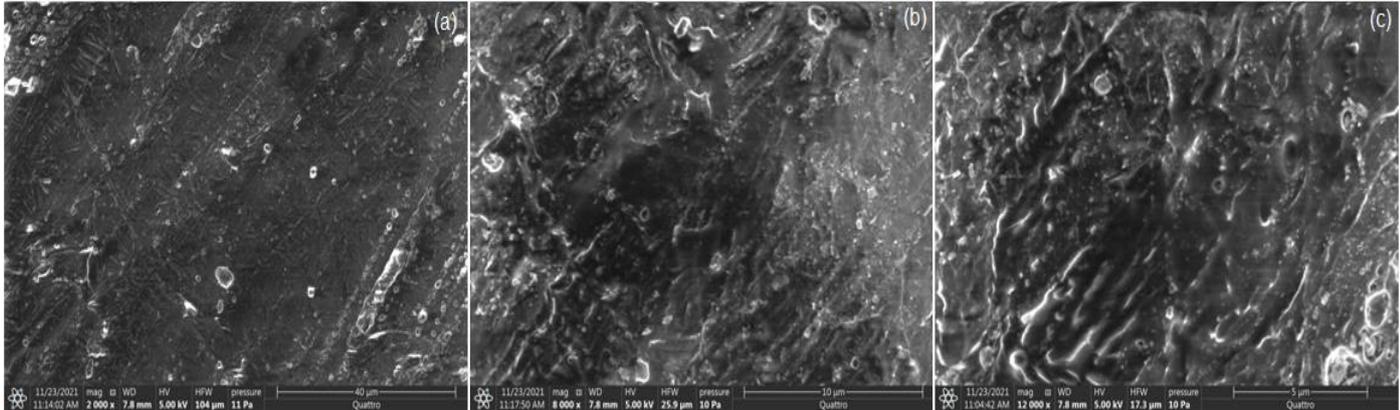


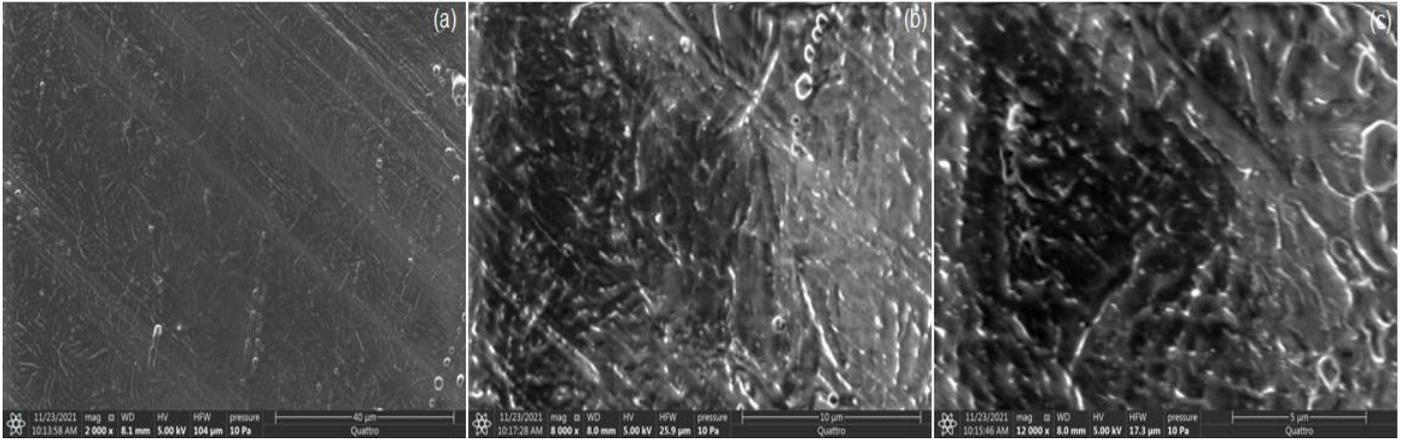
Fig. III.32 : Clichés MEB de l'échantillon 79%PP + 15 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

Pour le grossissement à 12000 × les plissures dues au retrait de la matière lors du refroidissement sont beaucoup plus visible dans cet échantillon comparativement à celle du composite à 10% de TPS.

#### III.3.6.4. ECH 4 (74% PP+20%TPS+CHNT)

Dans la fig. III.33 nous reportons les clichés MEB du quatrième composite mélangé à hauteur de 20 % d'amidon thermoplastique (TPS) et avec la CHNT.

L'orientation de la matière dans la direction oblique du cliché est plus visible que pour l'échantillon 3 (fig III.32.a). De plus la concentration en éléments de matière émergents de la surface est moins importante dans l'échantillon 4 et la surface est plus régulière (fig III.33.a). Pour les grossissements supérieurs on retrouve les plissures qui sont également perceptibles et cela est dû au retrait lors du refroidissement.

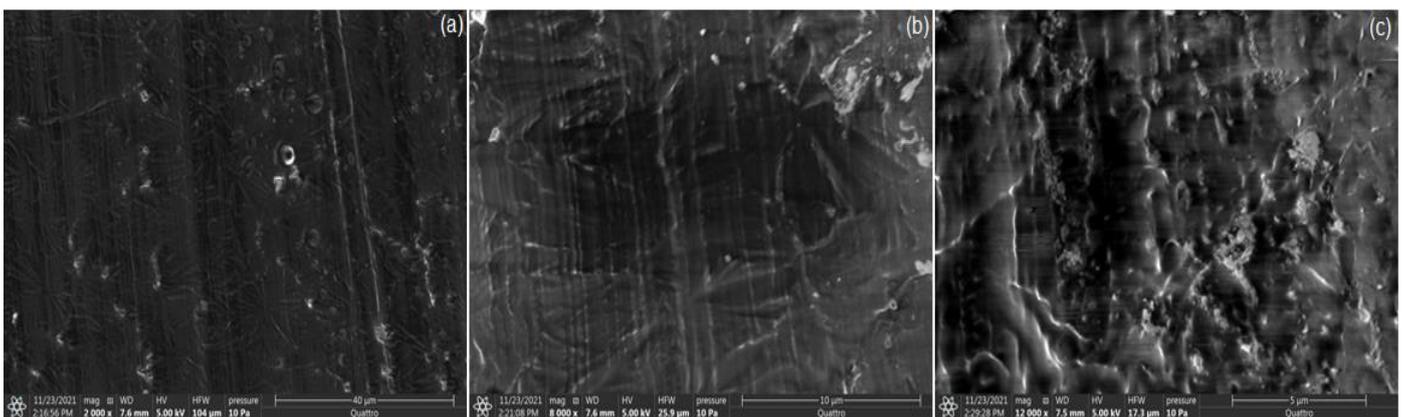


**Fig III.33** : Clichés MEB de l'échantillon 74% PP + 20 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

### III.3.6.5. ECH 5 (69% PP+25%TPS+CHNT)

Dans la [fig. III.34](#) sont représentés les clichés MEB du dernier composite mélangé à de l'amidon thermoplastique (TPS) à hauteur de 25% et avec la CHNT.

Dans la ([fig III.34.a](#)) l'orientation de la matière lors de la mise en forme est perceptible et elle est cette fois ci verticale. Les éléments de matière émergents de la surface sont par contre moins visible que pour les échantillons ayant une concentration en TPS inférieure à 20%. Un grossissement supérieur de la surface de ce composite, cliché (b) de la [figure III.34](#) montre peu de plissures.



**Fig III.34** : Clichés MEB de l'échantillon 69%PP + 25 % TPS + CHNT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

Cependant pour le dernier grossissement (fig III.34.c) ces dernières devinrent plus visible.

Nous expliquons cette différence par le fait que l'opérateur a très probablement orienté le faisceau du microscope sur une partie de la fenêtre optique où la surface de l'échantillon est la plus déformée afin de mettre en évidence la morphologie de cette dernière.

D'une manière générale nous pouvons conclure que la variation de la concentration en TPS, avec une charge en fibre végétale ayant une concentration fixe, ne permet pas de mettre en évidence une tendance bien déterminé. Cependant l'augmentation de la concentration en TPS supérieure à 15 % semblerai diminuer la formation d'éléments de matière (en forme de grains, visible dans les grossissements à 2000 ×) émergent de la surface du composite. De même il reste difficile de trouver une relation entre la concentration en TPS et l'intensité (accuité) des plissures.

### III.3.7 MEB du composite PP/TPS à différentes concentrations respective et mélangé à une concentration fixe de PP-g-MA et de CHT

#### III.3.7.1. ECH 6 (89% PP+5%TPS+CHT)

Dans la fig. III.35 sont représentés les clichés MEB du composite PP mélangé à de l'amidon thermoplastique (TPS) à hauteur de 5% et avec la CHT. Nous n'observons pas d'orientation de la matière mais nous pouvons voir des éléments de matière en forme de bulle émergents de la surface du matériau en bien plus grande concentration que celle avec la CHNT qui n'en présente pratiquement pas (fig. III.30. a).

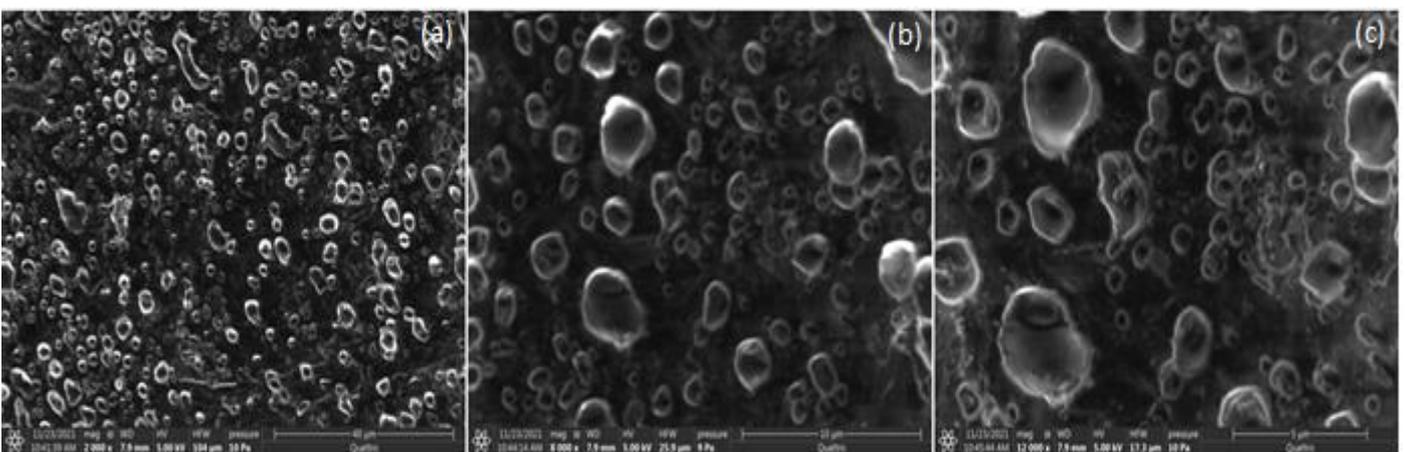


Fig. III.35: Clichés MEB de l'échantillon 89% PP + 5% TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

Dans aucun des cas cités plus haut une telle morphologie n'a été observée. Cependant la principale différence entre cet échantillon et ceux précédemment décrits et plus particulièrement par rapport à son vis-à-vis (Fig. III.30) est l'utilisation d'une CHT. Il est vraisemblable que cette composition ait favorisé l'apparition de ces éléments de matière qui pourraient être du TPS. En effet ces bulles de matière ne sont apparues que dans ce composite avec une CHT. Cela a probablement favorisé la ségrégation d'une partie du TPS. On peut donc envisager que ces éléments de matière soient du TPS qui a migré à la surface de l'échantillon. En effet, la mauvaise compatibilité naturelle entre les deux polymères et la faible concentration de TPS a probablement favorisé la migration de ce dernier vers la surface qui s'est retrouvée pareil à une suspension sur la matrice formant des micelles maintenues par la tension de surface existante entre ces deux polymères.

### III.3.7.2. ECH 7 (84% PP+10%TPS+CHT)

Dans la figure III.36 sont représentés les clichés du composite mélangé cette fois-ci avec 10% de TPS.

La surface du matériau (fig. III.36.a) avec un grossissement de  $2000\times$  montre des traces verticales à peine perceptible, de plus malgré la présence du TPS nous n'observons pas de matière en forme de bulle comme pour l'échantillon précédent. Cela pourrait être dû à l'augmentation de la concentration en TPS améliorant sa distribution dans la matrice du composite diminuant ainsi l'effet de suspension précédemment observé. Néanmoins, cette formulation remet en cause notre hypothèse décrite ci-dessus, puisque la surface de l'échantillon à 10% présente une surface régulière et avec pratiquement aucun élément de matière émergent comme observé dans la plupart des cas décrits précédemment.

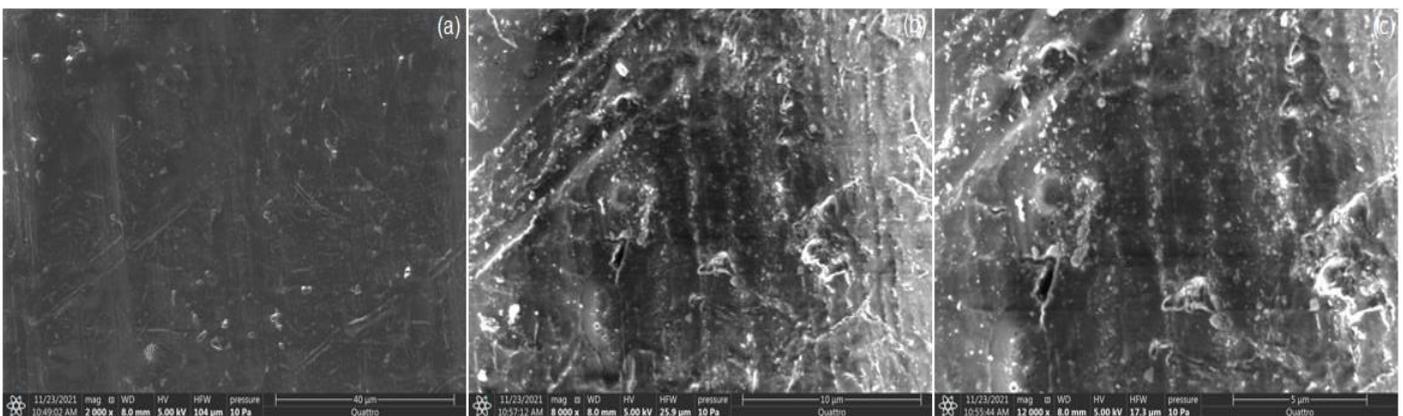


Fig. III.36 : Clichés MEB de l'échantillon 84% PP + 10 % TPS + CHT à différent grossissement a)  $2000\times$ , b)  $8000\times$ , c)  $12000\times$ .

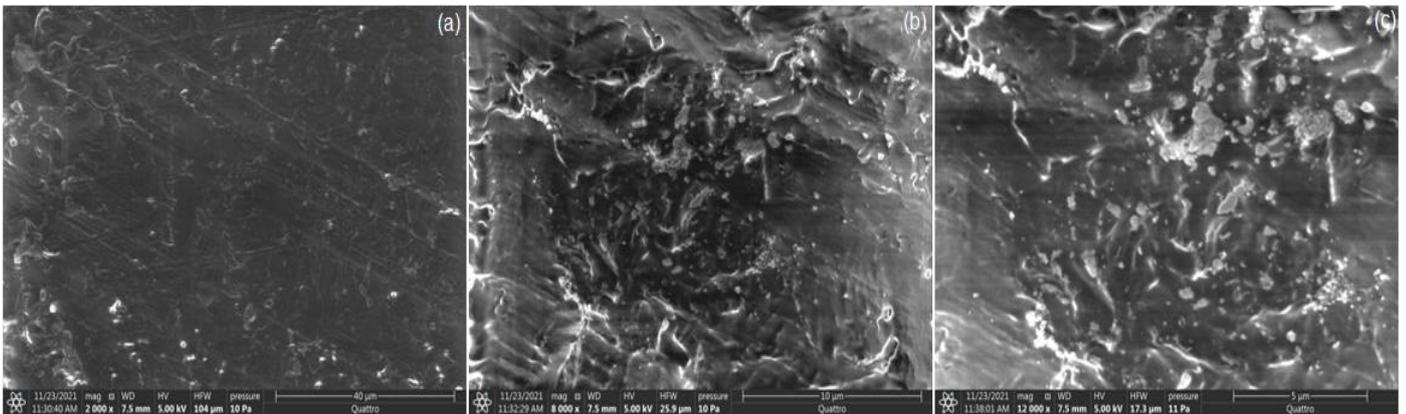
Les grossissements suivants montrent une surface avec un aspect quelque peu laiteux révélant une surface un peu moins régulière qu'avec le grossissement à 2000 x, mais qui ne permet pas de distinguer un phénomène de ségrégation tel qu'observé précédemment.

### III.3.7.3. ECH 8 (79% PP+15%TPS+CHT)

Dans la [figure III.37](#) nous reportons les clichés du composite PP mélangé à 15% de TPS et la CHT. Comme précédemment l'augmentation de la concentration en TPS favorise une meilleure dispersion des deux polymères dans le mélange et la ségrégation du TPS reste difficilement observable.

Cependant le phénomène d'orientation devient un peu mieux observable car sur le cliché (a) de la [fig. III.37](#) on peut distinguer les traces obliques qu'on a déjà observait pour le PP pure ([fig. III.27. a](#)) ou certains autres mélanges.

Le grossissement met en évidence les imperfections de la surface. Si on observe bien les clichés (b et c) en bas à gauche apparaît une structure strié très ressemblante à celle de l'alfa observé avant ([fig. III.25.b](#)). En effet nous pouvons considérer que de la fibre alfa a migré vers la surface du composite lors de la réalisation de l'échantillon dans la presse.



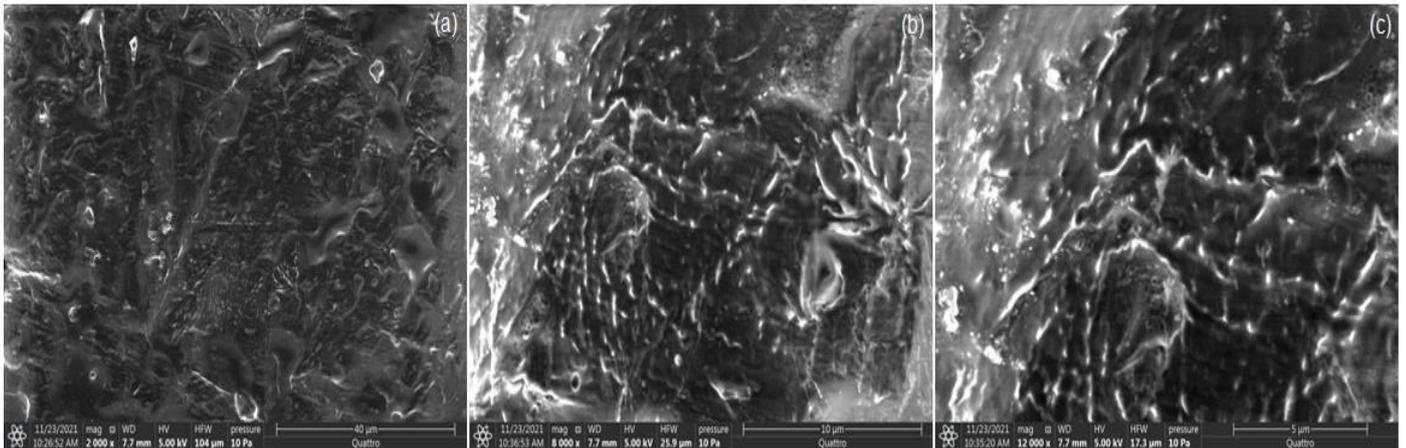
**Fig. III.37:** Clichés MEB de l'échantillon 79% PP + 15 % TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

### III.3.7.4. ECH 9 (74% PP+20%TPS+CHT)

Dans la [figure III.38](#) sont représentés les clichés du composite PP mélangé cette fois-ci avec 20% de TPS et une CHT. La surface du composite présente un aspect quelque peu irrégulier avec de rares éléments émergent en forme de bulle comme observé dans le mélange à 5% de TPS.

Les grossissements successifs montrent bien que la surface n'est pas totalement homogène. Effectivement l'aspect laiteux et l'émergence de quelques éléments en forme de bulles de certaines régions de la surface laisse à penser que le TPS ne s'est probablement pas totalement mélangé au PP ce qui donne l'impression d'une surface chaotique.

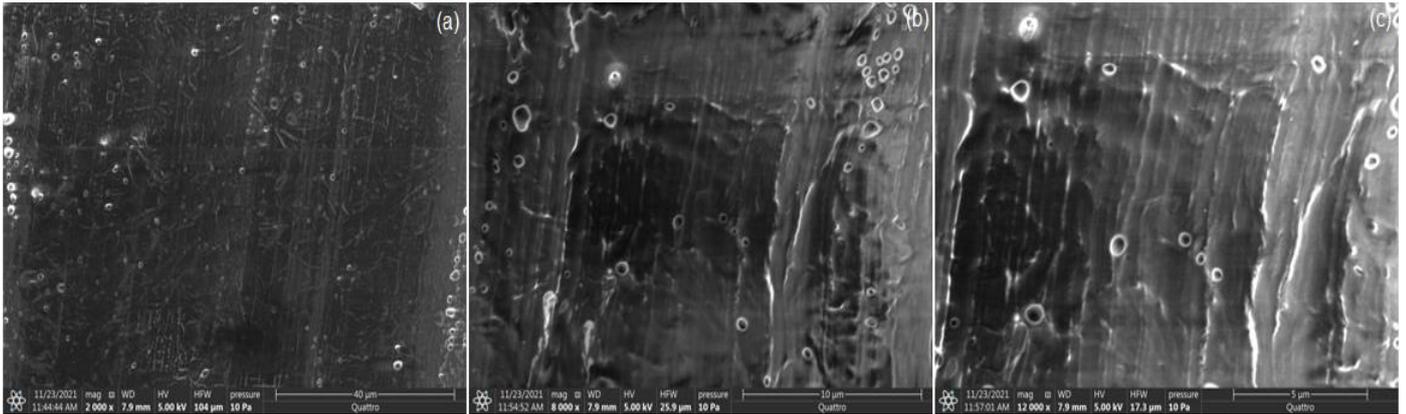
La ségrégation du TPS même partielle comparé au composite à 5% contribue à la formation de quelques éléments en suspension.



**Fig. III.38 :** Clichés MEB de l'échantillon 74% PP + 20% TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

### III.3.7.5. ECH 10 (69% PP+25%TPS+CHT)

Dans la [figure III.39](#) sont représentés les clichés du composite PP mélangé cette fois-ci avec 25% de TPS et une CHT. La surface du matériau est plus régulière est moins chaotique que les composites précédents. De plus une orientation quasi-verticale nous rappelle la direction de l'écoulement de la matière lors de sa mise en forme. On remarquera tout de même quelques rares éléments de matière en forme de bulle émergents de la surface, bien que moins bien nombreux que dans le composite à 5% de TPS ([fig. III.35](#)) et même de celui qui vient juste de précéder. Ces derniers pourraient en effet être du TPS ne s'étant pas correctement mélangé avec la matrice de PP mais la concentration de ces éléments de matière en forme de bulle reste insignifiante par rapport à celle du composite à 5% de TPS. Il ne serait point fortuit de remarquer que la morphologie de la surface de ce composite présente beaucoup moins d'irrégularités et de plissures comparativement à la majorité des autres composites.



**Fig. III.39:** Clichés MEB de l'échantillon 69% PP + 25% TPS + CHT à différent grossissement a) 2000×, b) 8000×, c) 12000×.

D'une manière générale on pourrait conclure que la charge d'une part et l'ajout de TPS d'autre part semblent agir positivement sur le phénomène de retrait relativement important dans le PP. Aussi, nous pouvons considérer que la charge ainsi que le TPS peuvent agir sur la stabilité dimensionnelle du matériau composite. L'analyse des images de microscopie électronique à balayage montre que la morphologie de la surface des films varie avec la concentration de TPS ou de PP et que la charge qu'elle soit traitée chimiquement ou non a également une influence sur la qualité de la surface.

Il reste toutefois difficile de trouver une tendance par rapport à la variation de la concentration respective de ces deux polymères. De plus l'influence de la charge sur la morphologie de la surface des composites restes assez mitigé (pas claire ou totalement tranché). En effet il semble que la surface des composites avec la CHT est un peu plus irrégulière et on arrive presque à distinguer des éléments de fibre alfa sur la surface de certains échantillons. Alors que cette incidence est toutefois moindre avec la CHNT. Cette migration de la CHT vers la surface du composite pourrait s'expliquer par la disparition des protubérances qui ont un aspect de crochet (fig. III.24.a et b). Le traitement a eu pour effet d'éliminer ces dernières et de laisser à leurs places des cavités sur la surface des fibres (fig. III.25.a). Ces fibres privées de leurs protubérances migrent plus facilement vers la surface du composite lorsque ce dernier est encore à l'état fondu. En effet la fibre non traité a plus de mal à se mouvoir dans la masse fondu puisque ces protubérances peuvent s'opposer à son écoulement dans la matière à l'état fondu et même à leur migration en direction de la surface du composite. Cette assertion de l'effet des protubérances sur la rhéologie (l'écoulement) du

composite à l'état fondu peut être conforté par des essais mécanique en traction. En effet si l'on observe une amélioration des propriétés à la rupture du composite avec une CHNT cela confirmerai le rôle des protubérances qui agissent en s'opposant à l'écoulement des fibres alfa dans le matériau fondu et de facto durant l'étirement du composite à l'état solide.

#### III.4. Essais mécanique

L'analyse mécanique essentiellement basées sur des essais de traction uni-axial ont permis une caractérisation des différentes formulations utilisées pour la réalisation des composites. D'un point de vue comparatif nous avons essayé de voir l'incidence du traitement de la fibre alfa sur les propriétés mécaniques du composite. Nous avons également voulu voir l'effet de la variation de la concentration respective de chacun des polymères sur ces mêmes propriétés mécaniques.

Pour y parvenir nous traitons tout d'abord des résultats mécanique des films d'amidon avec et sans charge ajouté. Puis, procédons de la même manière avec le Polypropylène. Enfin, nous reproduisons cette démarche cette fois-ci avec toutes les variantes de composites PP/TPS avec une CHT et une CHNT. La comparaison de tous les résultats obtenus permet de tirer différentes conclusions.

##### III.4.1 Essais de traction sur le TPS (pure), TPS avec CHNT et TPS avec CHT

La réalisation de films en TPS pure puis en TPS avec une CHT et une autre CHNT permet de comparer l'effet du renforcement sous ces deux aspects. Sur la [figure III.40](#) sont reportées les courbes contraintes déformations des trois variantes TPS pure et TPS avec CHT et CHNT.

Nous pouvons constater que l'ajout de la charge augmente les propriétés mécaniques du TPS. Effectivement, pour le composite avec la CHT, l'allongement et la contrainte à la rupture connaissent une augmentation relative de 19% et 29 % respectivement. Cependant nous pouvons remarquer que le composite avec la CHNT à de meilleurs performances puisque l'allongement et la contrainte à la rupture ont une augmentation relative de l'ordre de 96 % et 64 % respectivement. Nous pouvons d'ores et déjà affirmer que l'ajout d'une charge au TPS a pour effet d'augmenter les propriétés à la rupture et cela est d'autant plus vrai avec une CHNT.

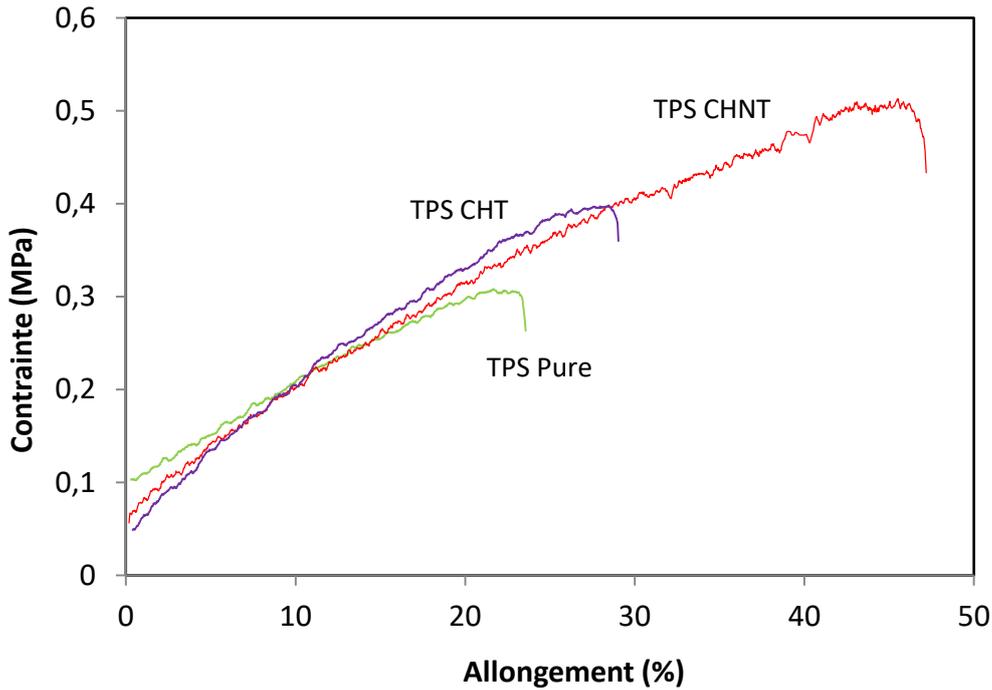


Fig. III.40 : Courbe contrainte/déformation du TPS pure et TPS avec CHNT et CHT

Ce résultat confirme notre assertion exprimée dans les résultats de MEB quant au rôle des protubérances de la CHNT. Ces dernières améliorent les propriétés mécaniques du TPS ce qui permet de comprendre que la CHNT peut effectivement améliorer la stabilité dimensionnelle (retrait) du composite. D'un point de vue mécanique les protubérances en forme de crochets (fig. III.24) retardent la rupture du TPS et augmentent la contrainte puisqu'ils s'accrochent à la matrice à l'interface (TPS/fibre). Donc la principale différence entre le matériau avec la CHT et CHNT s'explique par la disparition des protubérances après le traitement chimique.

#### III.4.2 Essais de traction sur le PP (pure), PP avec CHNT et CHT

Comme pour le TPS nous avons jugé utile d'évaluer les propriétés mécaniques du polypropylène pur puis avec la CHNT et enfin avec la CHT. Dans la (fig. III.41) nous représentons les courbes contrainte-déformation de ces trois variantes.

Les courbes montrent bien que le PP pur présente les meilleures propriétés mécanique comparativement aux deux autres variantes. On peut également constater que l'addition de la charge naturelle diminue sensiblement la courbe contrainte-déformation et cela est d'autant plus vrai pour la variante avec la CHT.

Pour mieux nous en rendre compte nous reportons les valeurs de la contrainte et l'allongement à la rupture dans la (fig. III.42). La contrainte à la rupture du PP pure est

légèrement inférieure à celle du PP avec la CHNT. Cependant la contrainte maximum du PP pure est la plus importante parmi les trois puisqu'elle atteint 36,1 Mpa.

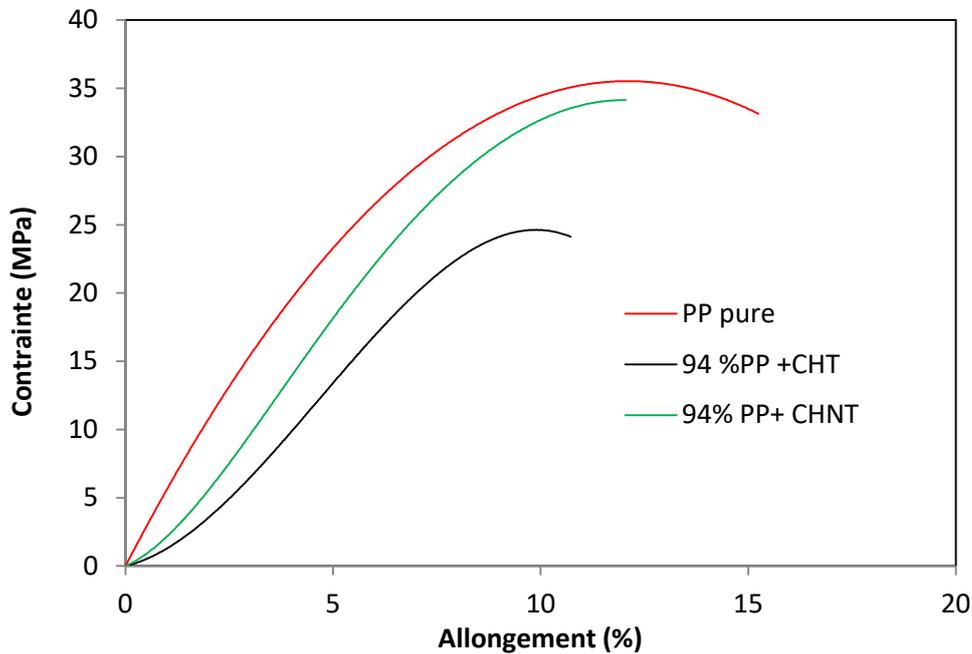


Fig. III.41: Courbe (contrainte/déformation) du PP (pure), PP avec CHNT et PP avec CHT

Ce même effet est constatable pour l'allongement à la rupture puisque le PP pure à le plus grand allongement suivi de celui avec la CHNT.

Afin de voir l'effet de la charge sur le caractère élastique du composite nous reportons sur la (fig. III.43) la variation du module élastique des trois variantes.

Comme pour les courbes contrainte/déformation le PP pure présente le plus grand module élastique. Nous constatons que le composite avec la CHT a quant à lui le plus petit module, ce comportement conforte les résultats des propriétés à la rupture.

A la vue de ces résultats nous pouvons attester que l'ajout de la charge naturel n'a pas eu pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques du PP de manière probante. Cependant, sur le plan comparatif nous pouvons remarquer que la contrainte à la rupture du TPS pure est extrêmement faible par rapport à celle du PP pure.

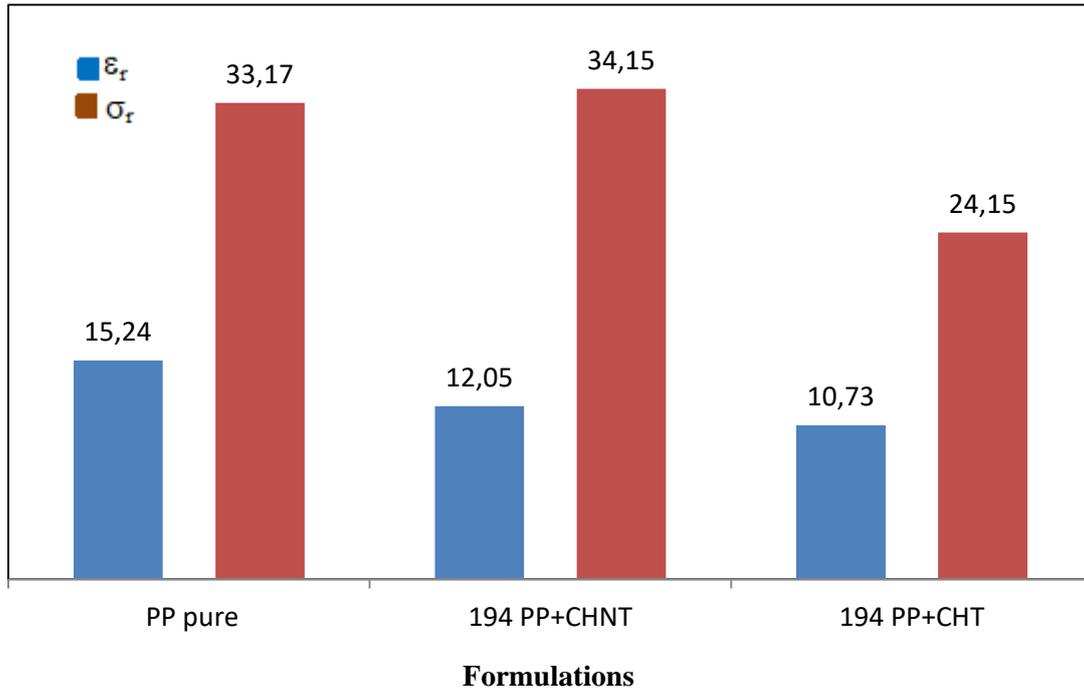


Fig. III.42 : Variation de l’allongement (%) et de la contrainte (MPa) à la rupture des trois variantes

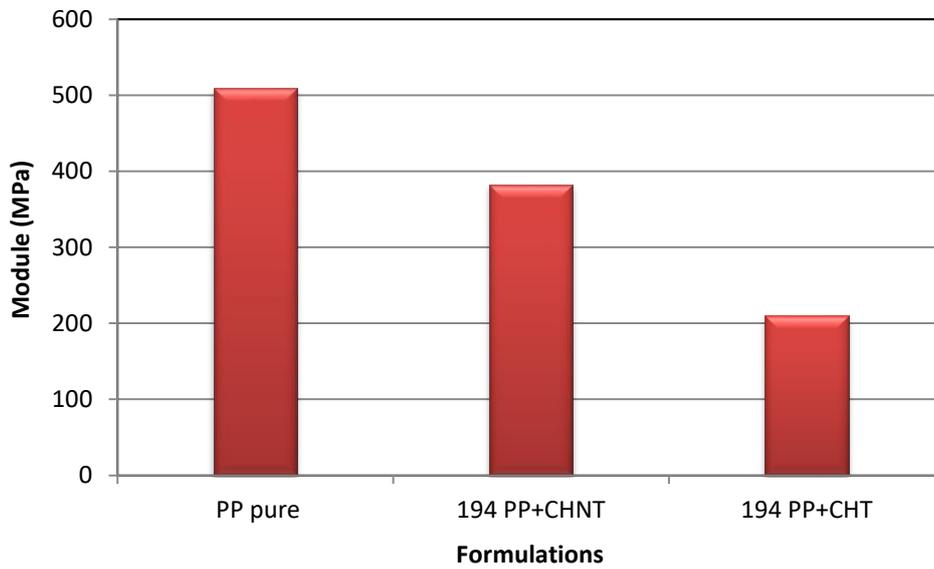


Fig. III.43 : Variation du module élastique en fonction des trois variantes

La rupture du TPS prend place à environ 0,3 MPa alors que celle du PP est de l’ordre de 33 MPa. On voit bien que la contrainte du PP est au moins 100 fois plus grande que celle du TPS en effet le rapport de ces deux valeurs est bien de l’ordre de 110 %.

Par contre pour ce qui est de l'allongement on peut constater que le TPS supporte d'avantage la déformation qui est de l'ordre de 50% alors que le PP ne s'allonge que de 15%, soit un allongement 3 fois supérieur. De telles différences, justifient notre volonté de vouloir mélanger ces deux polymères pour en faire un composite avec des propriétés intermédiaires.

Le PP peut compenser la faible ténacité du TPS et ce dernier quant à lui peut contribuer à améliorer les propriétés viscoélastiques du PP en augmentant sa capacité à l'allongement. Bien entendue l'effet de la charge qu'elle soit traitée ou non traité peut dans une certaine mesure influencer les propriétés du composite. Dans la section suivante nous allons voir comment la variation de la concentration de l'un des polymères par rapport à l'autre avec l'alternatives d'utiliser une CHT ou CHNT, ainsi que l'ajout d'une petite quantité de PP-g-MA (pour améliorer la compatibilité entre les deux polymères) peuvent affecter de manière probante les propriétés mécaniques du composite.

### III.4.3. Essais de traction sur les 13 variantes de composites

Dans ce qui suit nous présentons les résultats des essais mécaniques réalisés sur les différents composites de PP/TPS/ PP-g-MA avec une CHNT dans un premier temps puis avec une CHT dans un second temps.

#### III.4.3.1. Composite (PP+ TPS +PP-g-MA +CHNT)

Sur la [figure III.44](#) nous reportons les courbes contraintes déformation des six variantes réalisées avec le PP/TPS et la CHNT. Le faisceau de courbes montre que pour les contraintes faibles les courbes restent relativement bien regroupées. Mais au-delà de 10 MPa et 3% d'allongement les courbes divergent et les comportements à la rupture des différentes formulations varient. On peut toutefois remarquer qu'il existe une tendance. En effet, la diminution de la concentration en PP conduit à l'abaissement des courbes contrainte déformation.

Afin de mieux nous en rendre compte nous représentons la contrainte et l'allongement à la rupture sur un autre graphique ([fig. III.45](#)). On observe que la contrainte et l'allongement à la rupture augmente avec la concentration du PP.

L'effet de la concentration du PP sur les propriétés à la rupture est certes plus visible avec la représentation de la (fig. III.45). Effectivement, on se rend bien compte que la diminution de la contrainte et de l'allongement est liée à l'abaissement de la concentration du PP. Une comparaison entre le composite (94% PP +CHNT) et le composite (69% PP +25% TPS +CHNT) qui a la plus grande concentration en TPS montre que la perte de la contrainte et de l'allongement sont approximativement de l'ordre de 50% respectivement.

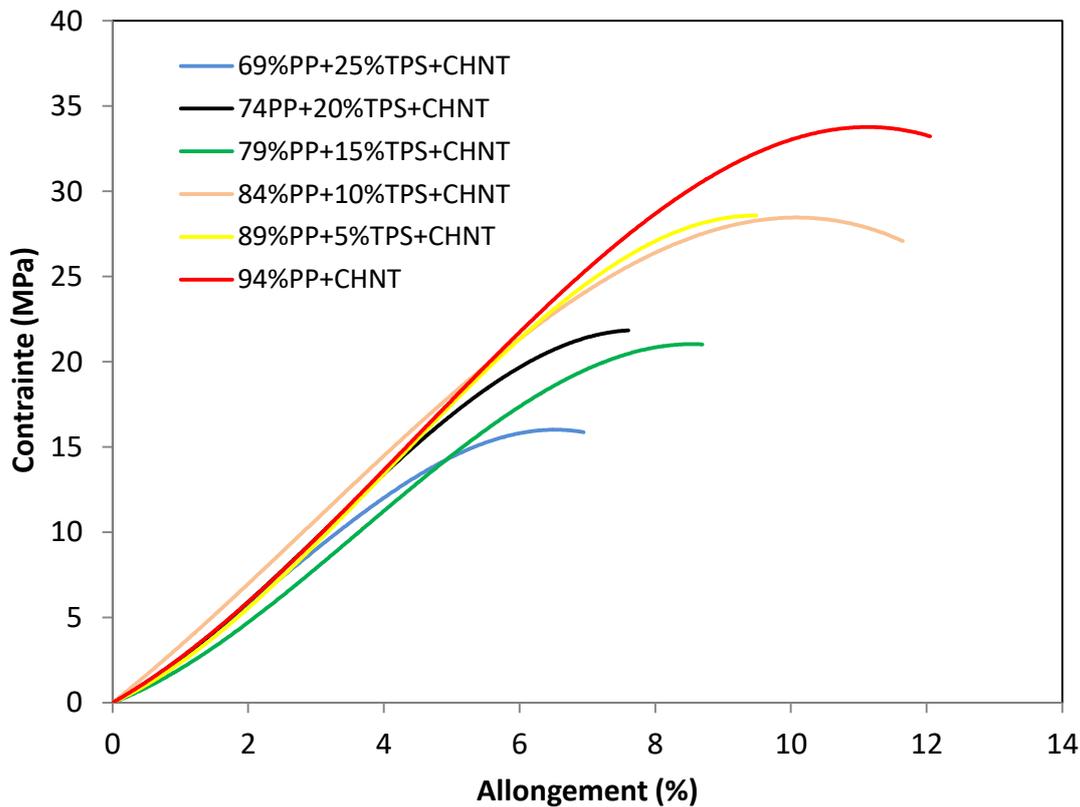


Fig. III.44: Courbes contrainte déformation pour les variantes PP+TPS+CHNT

Ce qui montre bien que l'ajout du TPS avec une concentration élevée diminue de manière dramatique les propriétés à la rupture.

Pour vérifier l'effet de la variation de la concentration des polymères respectifs sur le caractère élastique des composites nous avons calculé le module d'Young de chacun d'entre eux et nous les avons représenté dans (fig. III.46). Mais, comme nous l'avons préalablement observé sur la (fig. III.44) les courbes se présentent sous la forme d'un faisceau quasi-régulier et compacte dans leurs régions élastiques. Aussi cela explique la faible variation des modules sur la (fig. III.46).

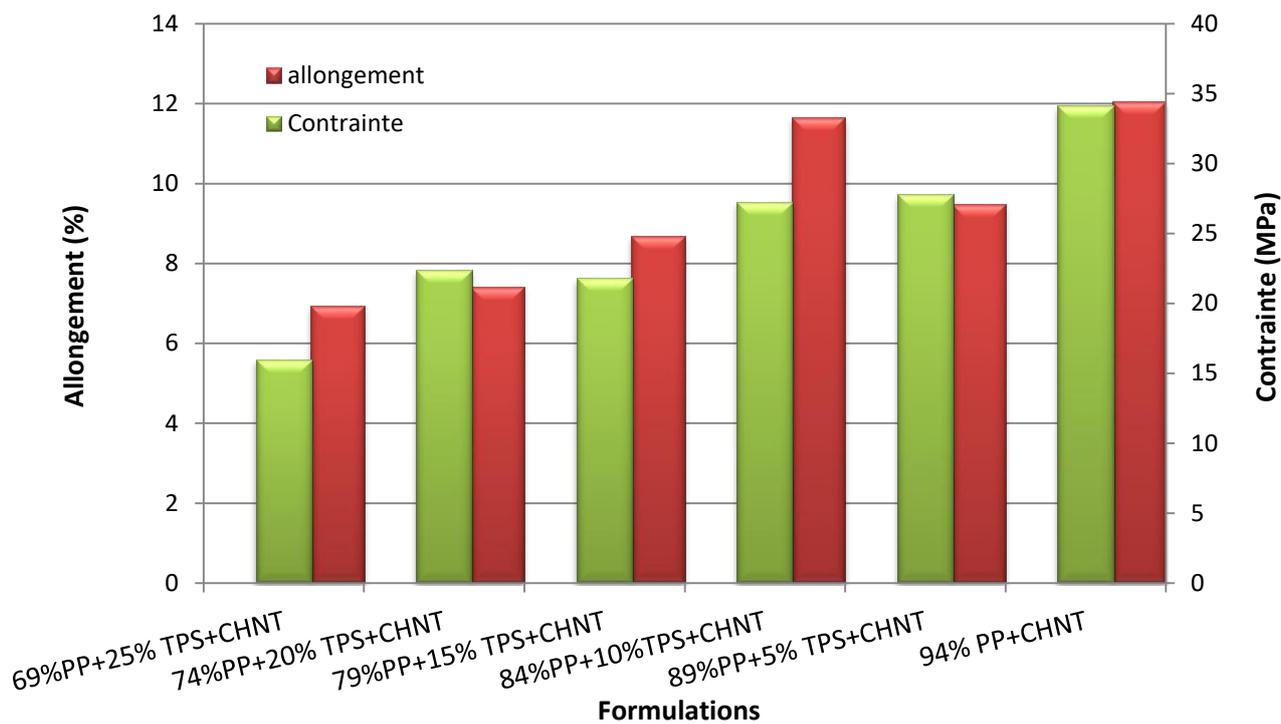


Fig. III.45 : Variation de la contrainte et de l’allongement à la rupture pour les différentes formulations avec la CHNT.

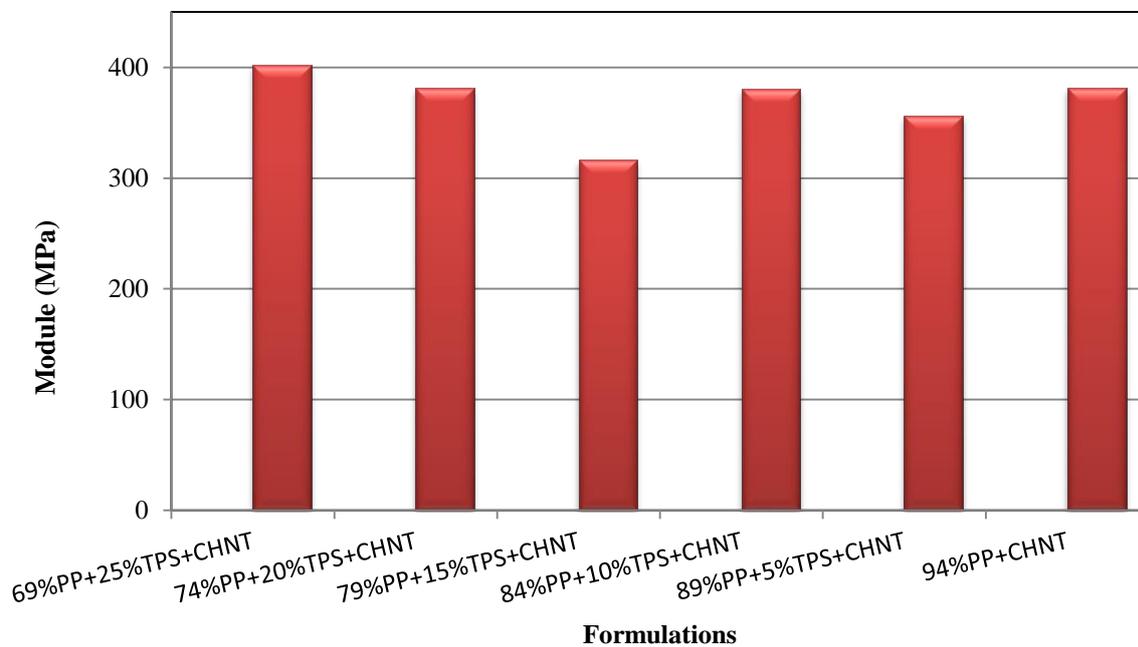


Fig. III.46 : Variation du module élastique pour les différentes formulations avec CHNT

Plus étonnant encore la formulation à (69% de PP) qui avait les plus faibles valeurs de contrainte et d'allongement à la rupture a un module légèrement supérieur à celui du PP avec seulement la charge. Cela revient à dire que l'ajout du TPS à hauteur de 25% conduit à un composite avec un caractère élastique légèrement plus important que celui du PP contenant seulement la charge.

### III.4.3.2. Composite (PP+ TPS +PP-g-MA +CHT)

Sur la [figure III.47](#) nous reportons les courbes contraintes déformation des six variantes réalisées avec le PP/TPS et la CHT.

Comme précédemment nous avons un faisceau de courbes assez regroupé jusqu'à approximativement 3% d'allongement et 7 MPa de contrainte, puis au-delà les courbes divergent légèrement. On note également que le PP avec la CHT montre une courbe moins dominante que celle du composite avec la CHNT ([fig.III.44](#)), mais c'est plutôt le composite avec 5% de TPS qui se démarque des autres courbes.

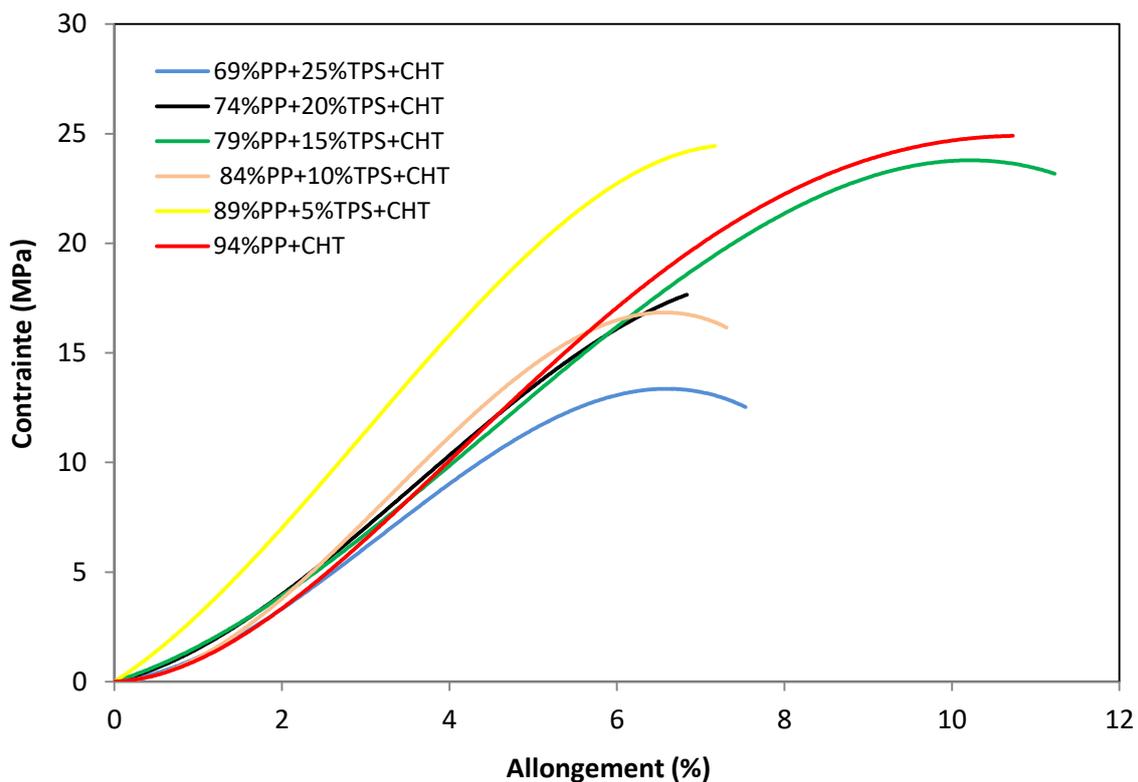


Fig. III.47 : Courbes contrainte déformation pour les variantes PP+TPS+CHT

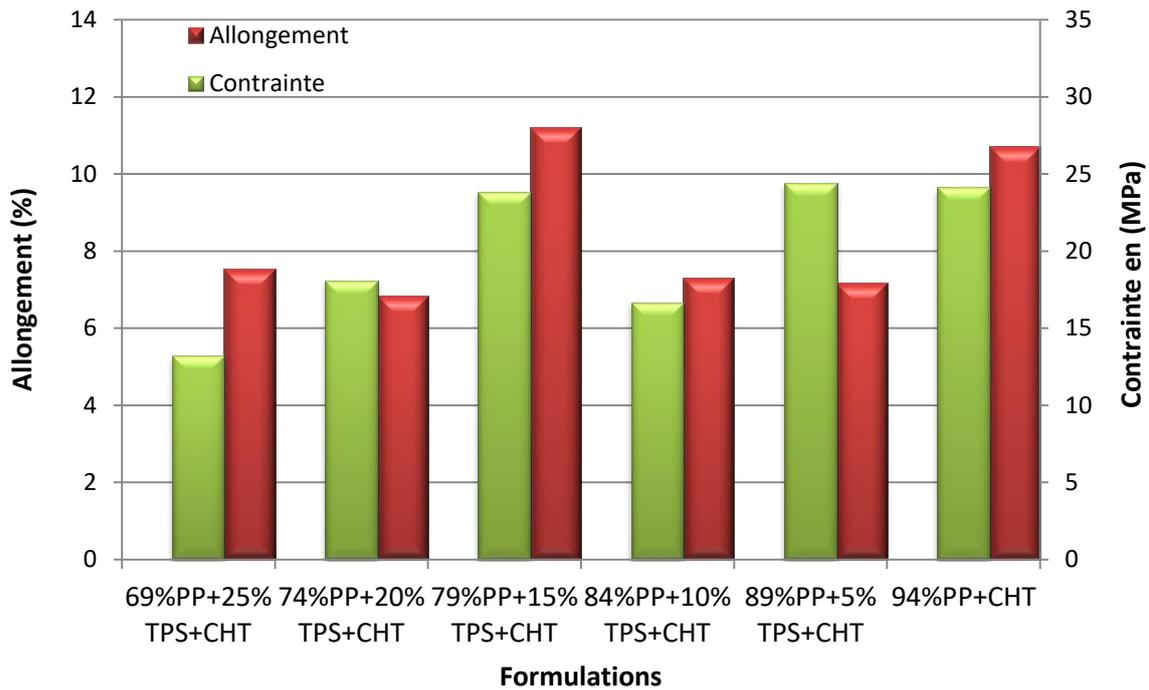


Fig. III.48 : Variation de la contrainte et de l'allongement à la rupture pour les différentes formulations avec la CHT.

Sur la figure III.48 nous reportons les valeurs de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Nous remarquons que ces grandeurs varient de manière irrégulière de plus elles sont inférieures à celle trouvées pour le composite avec la CHNT.

Contrairement aux courbes avec la CHNT il est difficile de trouver une tendance. Bien que globalement nous pouvons considérer que l'augmentation de la concentration en TPS tend à diminuer de manière irrégulière la contrainte à la rupture.

La représentation des modules élastiques (fig. III.49) montre également une variation irrégulière avec un maximum pour le composite à 5% de TPS. Ce résultat conforte celui de la contrainte à la rupture puisque cette dernière est quasi égale à celle du PP avec charge (fig. III.48).

Comme constater avec les composites avec la CHNT l'ajout de TPS améliore le module élastique (c.à.d. 69% PP+25% TPS + CHNT) (fig. III.46). Le même effet est observé avec la CHT et cette fois avec une concentration plus faible en TPS (c.à.d. 89% PP+ 5% TPS + CHT) (Fig. III.49). Dans le 1<sup>er</sup> cas le module augmente de 5,52 % alors que dans le second cas il augmente de 103 % ce qui est considérable.

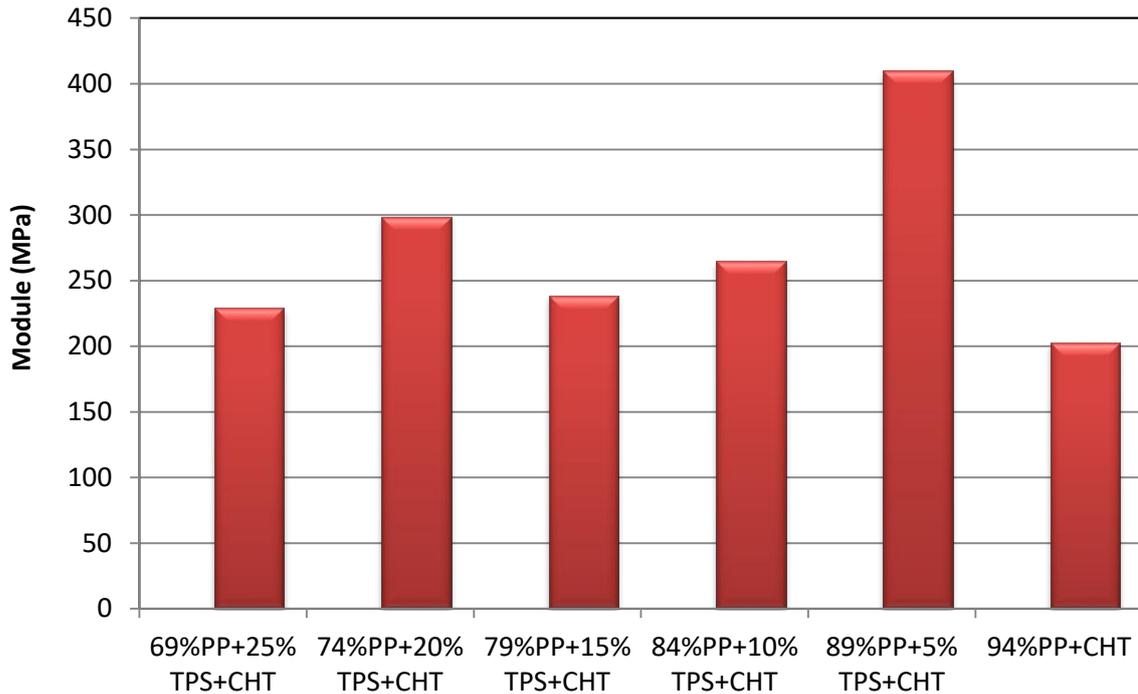


Fig. III.49 : Variation du module élastique pour les différentes formulations avec CHT

Dans l'ensemble les résultats des essais mécaniques montrent que l'ajout de la charge au TPS améliore les propriétés mécaniques et cela est d'autant plus vrai avec la CHNT. Par contre avec le PP l'ajout de la charge diminue les propriétés et comme remarqué avec le TPS, la CHT semble être moins bénéfique comparativement à la CHNT. En effet la comparaison de la contrainte et l'allongement du PP avec une CHNT et avec une CHT est de 34 MPa et 12 % pour le premier contre 24 MPa et 10 % pour le second (Fig. III.42). La formulation du composite PP/TPS avec la CHNT voit ces propriétés à la rupture diminuer avec l'augmentation de la concentration du TPS. Par contre le composite avec la CHT voit ses propriétés varier de manière irrégulière. Il reste cependant intéressant de remarquer que l'ajout du TPS au PP dans les composites avec la CHT améliore le module d'Young d'une manière assez remarquable. Par contre avec la CHNT cette amélioration reste assez limitée en raison des valeurs supérieures des modules de cette série de composite comparativement avec la série de CHT.

### III.5 Analyse thermique

L'analyse thermique permet de mettre en évidence les différentes transitions que subit un matériau lors d'une élévation progressive de la température. Réalisé sur les différents composants du composite et sur ses diverses formulations, il devient possible de voir l'effet

de la concentration respective de chacun des composants sur le comportement thermique du composite. Chaque polymère possède un comportement thermique qui lui est propre, aussi l'addition de l'un avec l'autre (PP/TPS) à différentes concentration affecte assurément le comportement thermique du mélange.

Dans ce qui suit nous allons présenter nos analyses thermogravimétriques (ATG) et les analyses thermique différentielle (ATD).

### III.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans la (Fig. III.50) nous reportons les courbes de thermogravimétrie du TPS et du polypropylène pure. Nous pouvons observer que le TPS entame une perte de masse dès le début de l'essai contrairement au PP qui lui, reste stable jusqu'à 300°C. Durant la chute de la courbe nous avons observé aux alentours de 230° C un épaulement ou un décrochement de la ligne de la courbe. Il reste cependant difficile d'attribuer à ce décrochement une explication en relation avec la structure de ce matériau.

Le TPS étant un matériau naturel et de plus ayant été plastifié avec de l'eau et du glycérol on peut considérer que la perte de masse précoce de ce dernier correspond à la perte de l'eau et du glycérol contenue par le matériau. De plus, le TPS a une masse moléculaire moyenne en poids d'environ 692,66g/mol [141] cela peut expliquer la chute brutale observable au-delà de 200°C. En effet, comparé au PP qui a une masse moléculaire moyenne en poids d'environ 250 000 g/mol [142] les chaînes moléculaires sont plus longues et donc plus difficile à décomposer. Cela lui confère donc une meilleure stabilité thermique. D'autre part la molécule de PP étant une polyoléfine constituée de liaison covalente (Carbone-Carbone) une telle structure est difficile à décomposer. Par contre L'amidon qui est un mélange constitué de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine qui sont des molécules relativement complexe composé de cycle et de fonctions organiques (alcools, acide, cétone, etc...) sa décomposition est donc plus facile.

Dans la figure III.51 nous reportons les courbes ATG des composites PP/TPS avec une concentration croissante de TPS au dépend de celle du PP et avec une CHT. Le test a été réalisé dans un intervalle de température allant de 50°C à 650 °C.

Les courbes montrent un plateau entre la température du début de l'essai jusqu'à environ 150°C et ce pour la majorité des formulations. Ensuite à la sortie du plateau se constitue un faisceau de courbes qui entame un léger affaissement qui annonce le début de la perte de poids. On remarquera tout de même que pour le PP mélangé seulement avec la charge le début de la perte de poids commence plus tardivement que pour toutes les autres formulations

contenant du TPS. Puis s'ensuit aux environs de 350°C à plus au moins 10 ou 20°C selon la formulation une chute brutale qui est significative de la décomposition rapide du matériau.

Aux alentours de 440°C les courbes présentent toutes un point d'inflexion et le faisceau de courbes tend à redevenir un peu plus compact.

La chute des courbes s'arrête aux alentours de 470°C et le faisceau de courbe présente à nouveau un plateau. Une comparaison des Fig. III. 50 et III.51 permet de remarquer que la perte de poids du TPS se produit beaucoup plus tôt que pour les autres composites.

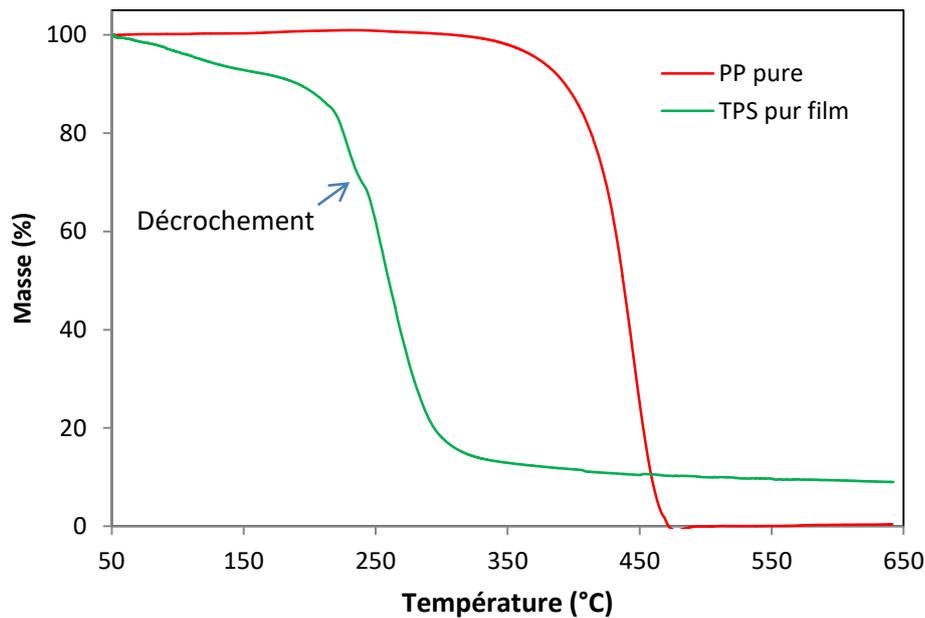


Fig. III.50 : Courbe thermogravimétrique du PP pure et du TPS film

En effet, la perte de poids se produit dès le début de l'expérience, bien que son taux de décroissance soit relativement faible. Mais, vers 200 °C, la vitesse s'auto-accélère soudainement jusqu'à 300 °C suivi d'un plateau où le taux de décroissance est extrêmement faible. Il a été décrit par d'autres que la première zone de la courbe ATG du TPS correspond principalement à la volatilisation de l'eau libre. Ensuite, la décroissance brutale correspond essentiellement à la décomposition du plastifiant (eau ou glycérol) suivie de la décomposition de l'amidon et le palier final est caractéristique de la carbonisation du résidu [143]. Par contre le PP pure présente une plus grande résilience à l'élévation de la température et ne commence sa perte de poids qu'au-delà de 300°C. Le point d'inflexion de cette courbe se trouve aux alentours de 440°C (Fig. III.50) et comme nous l'avons vu avec les autres formulations (Fig. III.51) ce point d'inflexion est quasi-commun aux restes des formulations PP/TPS+ CHT.

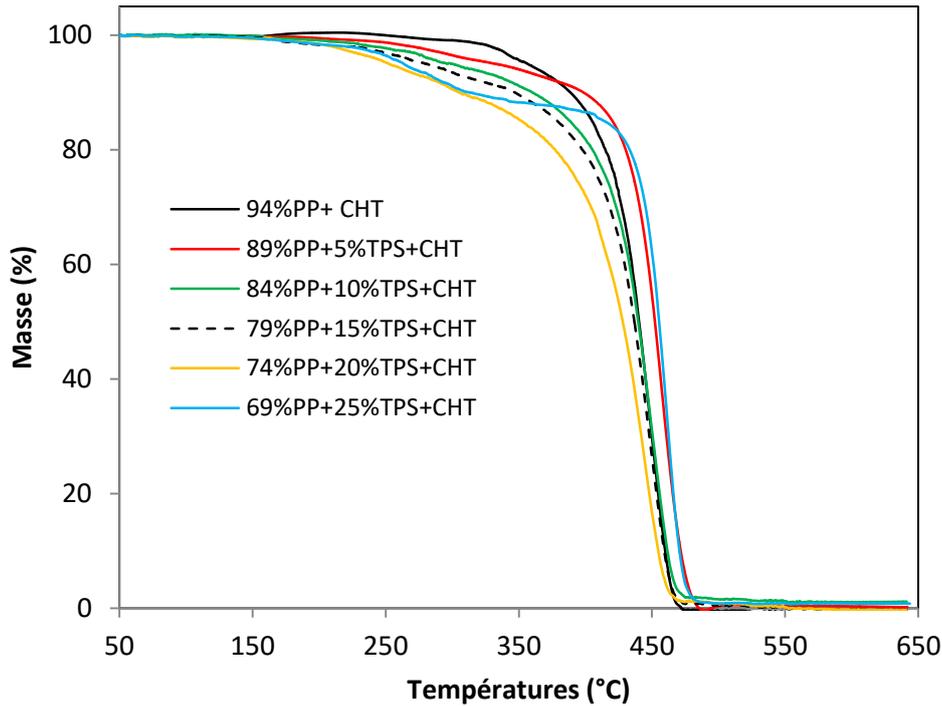


Fig. III.51: Courbe thermogravimétrique des composites PP/TPS avec CHT

Aussi, nous pouvons remarquer que la chute brutale de la perte en poids ne s'achève qu'aux environs de 470°C, elle est suivie d'un plateau où plus aucune matière n'est relâchée. Cette étape correspond à la carbonisation totale du résidu retrouvé à l'issue de la décomposition de la matrice PP/PP-g-MA/TPS et charge.

La présence du PP dans les composites retarde significativement la perte de poids. Mais une observation plus rigoureuse de la Fig. III.51 dévoile que plus la concentration de TPS augmente par rapport à celle du PP plus tôt commence la perte de poids.

La deuxième particularité est que les courbes ATG de tous les composites montrent un plateau à la fin de l'expérience, indiquant la présence d'un résidu de matière carbonisée.

### III.5.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Sur la Fig. III.52 nous reportons les courbes ATD du TPS pure et du PP pure. Nous pouvons observer que pour le TPS seul il apparaît un pic endothermique à 100°C très probablement du fait de la décomposition plus précoce de ce matériau (volatilisation de l'eau libre). Le deuxième pic à 230 °C correspond au décrochement (épaulement) observé sur la courbe TG (Fig. III.50). Le pic aux alentours de 260°C coïncide avec le point d'inflexion de la courbe TG.

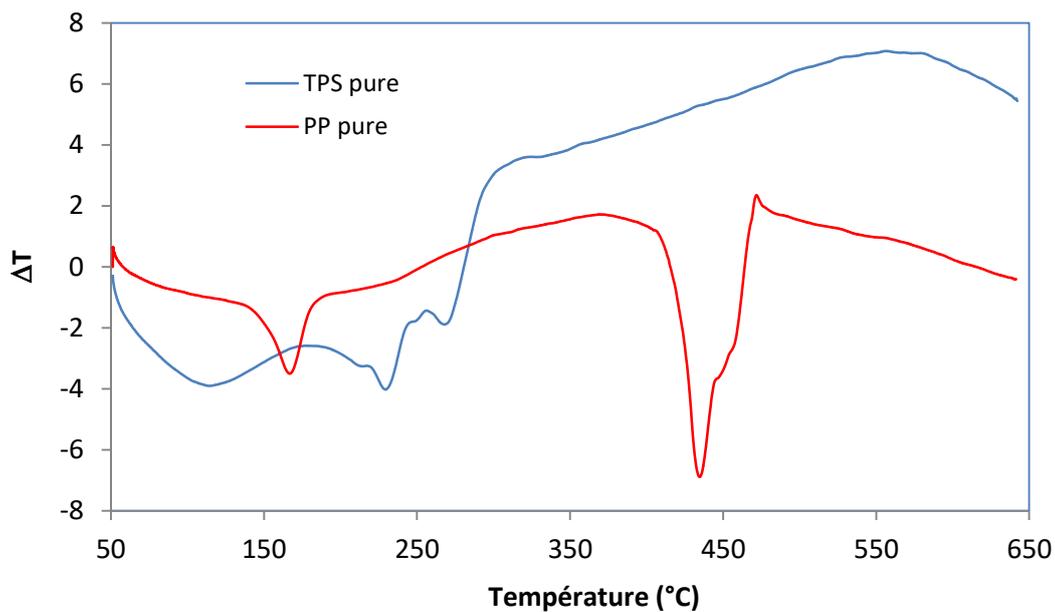


Fig. III.52 : Courbes ATD du TPS pure et du PP pure

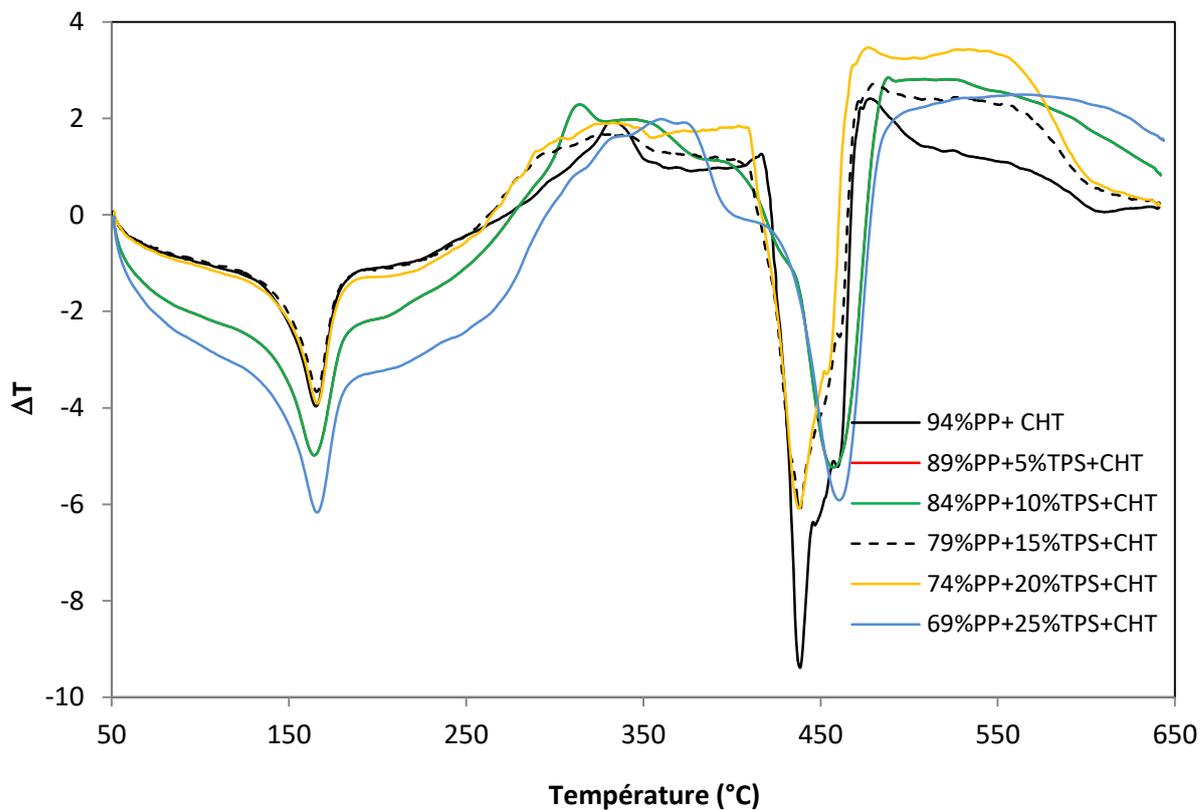


Fig. III.53 : Courbes ATD des composites TPS et PP/TPS/charge

Cependant le pic à 230°C reste difficilement explicable, mais vu que c'est un pic endothermique il doit probablement correspondre à une transition thermodynamique liée à la structure morphologique du matériau.

Le maximum à 300 °C correspond exactement au point de ralentissement brutal de la courbe TG et le début de la progression lente de la courbe (ATD). En effet au-delà de cette température apparaît le dernier plateau décroissant de la courbe (TG) (Fig. III.50).

La courbe ATD du PP étant très semblable à celles des formulations de la (Fig. III.53) nous décrirons ses maximums dans ce qui suit.

Pour les 6 autres composites ainsi que pour le PP pure les courbes ATD (Fig. III.53) montrent deux pics endothermiques. Le premier apparaît vers 160°C pour toutes les formulations tandis que le second apparaît vers 430°C pour les formulations contenant respectivement (PP (pure), 0, 15 et 20% de TPS+CHT) et passe à 460°C pour les formulations avec (5, 10 et 25% de TPS).

Le Pic à 160°C correspond à la température de fusion du PP, quant à sa température de transition vitreuse elle se situe généralement autour de -25°C ce qui est bien inférieure à la plage de température du test. Cependant, le pic à 430°C pourrait correspondre au point d'inflexion de la courbe TG qui rend compte de la décomposition du matériau. Si tel est le cas, on peut dire que pour les trois composites à (5, 10 et 25%) de TPS ajouté au PP, dont leurs pics de température (ATD) apparaît à 460°C, leurs concentrations respectives en TPS ont eu pour effet de retarder le point culminant (le maximum) de la vitesse de décomposition du composite qui prend place à une température supérieure comparativement au reste des autres formulations. En effet, selon de nombreux auteurs, le comportement thermique du PP dans les matériaux composites peut être affecté par la concentration des autres composants (ajoutés) qui peuvent soit améliorer ou bien diminuer sa stabilité thermique [143, 144, 145]. Bien qu'il n'apparaît pas une tendance bien définie de l'effet d'une concentration croissante du TPS sur les propriétés thermiques des composites. Dans le cas présent les résultats obtenus ont tout de même montré que l'ajout du TPS, qui est un biopolymère aux propriétés thermiques inférieures à celles du PP, pour des concentrations données a malgré tout, légèrement amélioré les propriétés thermiques du composite (PP/TPS/PP-g-MA/charge).

### III.6 Test de gonflement

Sur la Fig. III.54 nous reportons la variation de la masse relative du film de TPS, du TPS avec une CHNT et du film TPS avec une CHT.

Nous constatons que le film de TPS pure se dégrade totalement après 03 jours de trempage. La variation de sa masse relative est immédiate dès le début du test puisqu'elle chute jusqu'à 40%. Elle continue à diminuer pour n'être plus que de 13% le jour suivant et 8% le 3<sup>ème</sup> jour de trempage. Par contre l'immersion des films avec une charge en milieu aqueux conduit à un gonflement immédiat. Ce dernier est d'autant plus important pour le film avec la CHNT que pour le film avec la CHT. En effet la masse relative atteint les 172% dès le premier jour du test. Puis le gonflement diminue progressivement jusqu'à 126 % le 8<sup>ème</sup> jour. Au 9<sup>ème</sup> jour la masse relative descend brutalement pour n'être plus que de 65%. Au-delà de cette période le film n'était plus du tout manipulable car il était totalement dégradé.

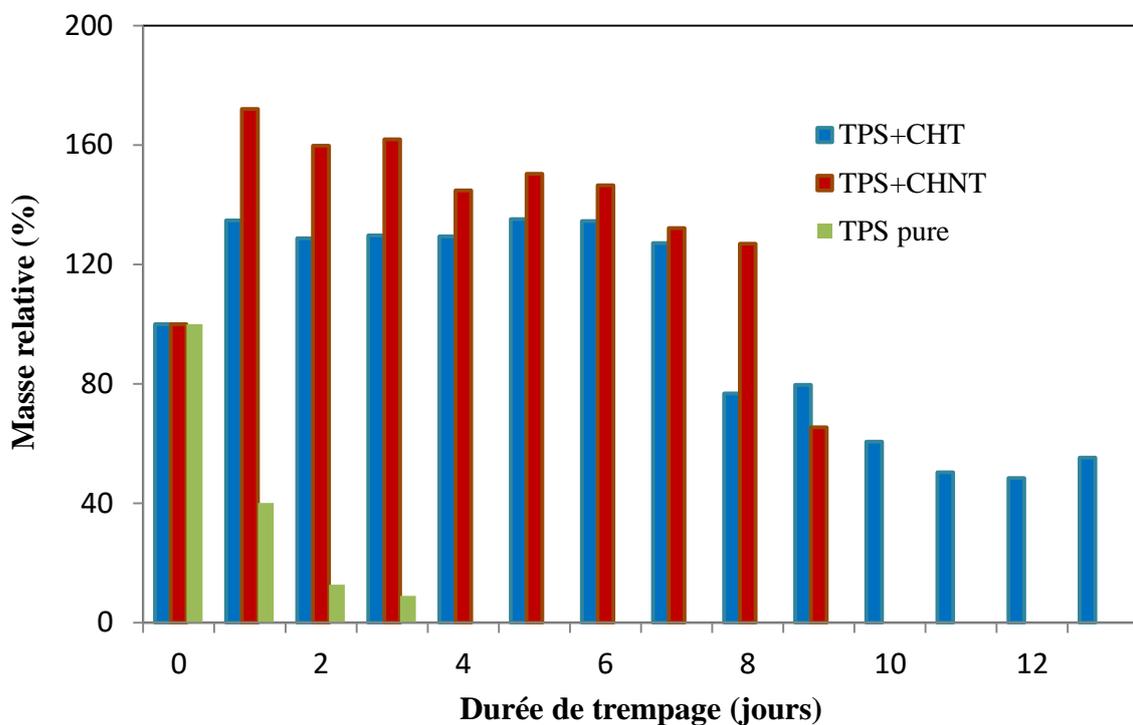


Fig. III.54 : Masse relative en % en fonction de la durée de trempage du TPS avec CHNT et avec CHT.

Le gonflement pour le film avec la CHT est moins spectaculaire. En effet le gonflement au premier jour est de 134%. Puis le gonflement continue d'évoluer très lentement jusqu'à atteindre 135% le 5<sup>ème</sup> jour. Cette valeurs décroît très timidement jusqu'au 7<sup>ème</sup> jour puis entame une chute brutal pour n'être plus que de 77% le 8<sup>ème</sup> jour. La masse relative continue de diminuer jusqu'à atteindre les 55% à la fin du test qui correspond au 13<sup>ème</sup> jour. Au 14<sup>ème</sup> jour le matériau s'est totalement estompé. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que la CHT confère une meilleure stabilité dimensionnelle au TPS et une plus grande ténacité, puisque la

variation de sa masse relative reste inférieure à celle du TPS avec la CHNT. Aussi, cela permet au TPS de se maintenir plus longtemps avant d'être totalement dissous dans la solution de trempage et ceci est dû au fait que le film avec la CHT absorbe moins d'eau.

Dans les figures III.55 et III.56 sont reportées les masses relatives en fonction du temps de trempage des différents composites. Pour les composites avec la CHNT Fig. III.55 nous pouvons constater une variation irrégulière de la masse relative avec la durée de trempage.

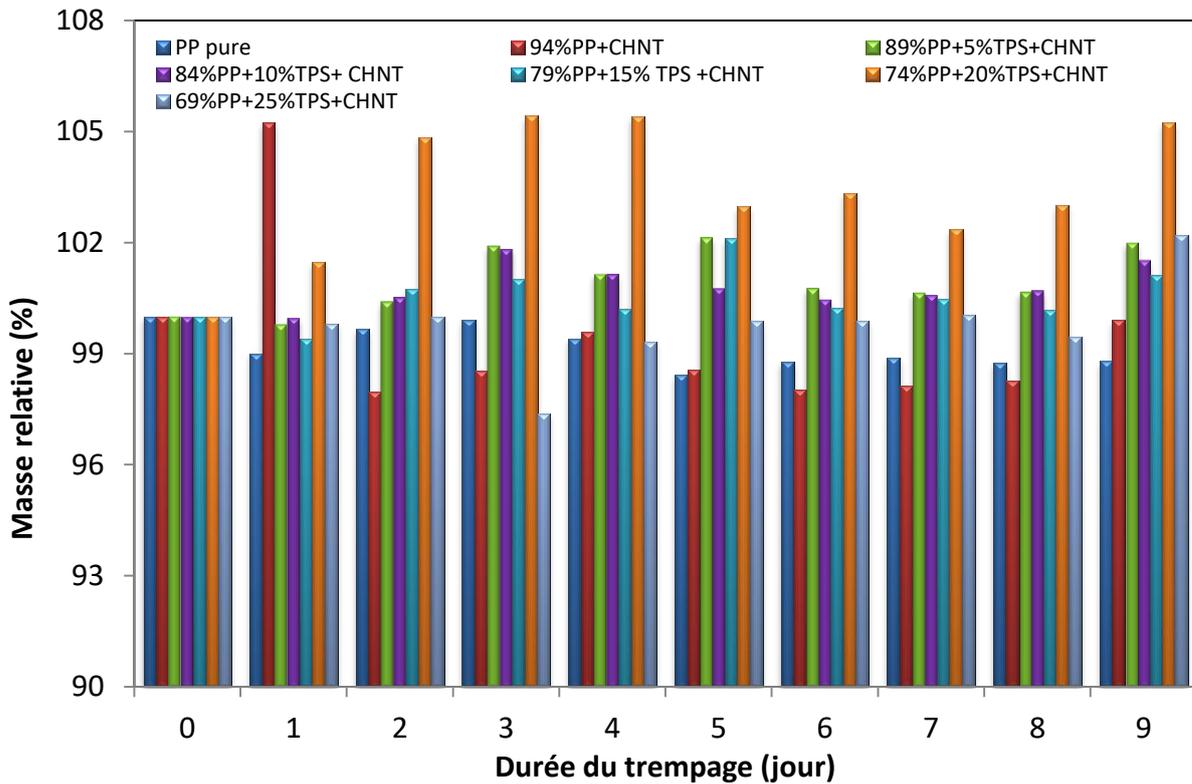


Fig. III.55 : Masse relative en % en fonction de la durée de trempage du PP pure et des composites avec CHNT

Une comparaison du PP pure et du PP avec une CHNT montre un effet non négligeable de la charge. La masse relative du PP (pure) diminue dès le début du traitement est reste en deçà de 100% jusqu'à la fin du test. Alors, que sa variante avec la CHNT (94% PP+ CHNT) augmente de plus de 5% dès le premier jour. Puis s'ensuit une chute importante de la masse relative en deçà de 100% est le reste pratiquement jusqu'à la fin du protocole bien qu'au dernier jour sa masse relative augmente et devient proche de celle du départ.

L'ajout du TPS pour les autres variantes conduit à un comportement intermédiaire. Il reste cependant difficile de définir une tendance, mais il semble que les composites avec du TPS présentent une variation mitigé mais plus intense que celle du PP pure.

Seul le composite avec 20% de TPS montre un gonflement plus durable comparativement aux autres composites et il le reste durant toute la durée du test.

Les composites avec une CHT montre une variation de la masse relative différente. Effectivement, pour le composite (94% PP+ CHT) (Fig. III.56) on se rend compte que sa masse relative varie moins que son équivalent avec la CHNT. Il n’atteindra les 104% qu’au cinquième jour alors que son équivalent avait dépassé cette valeur dès le premier jour.

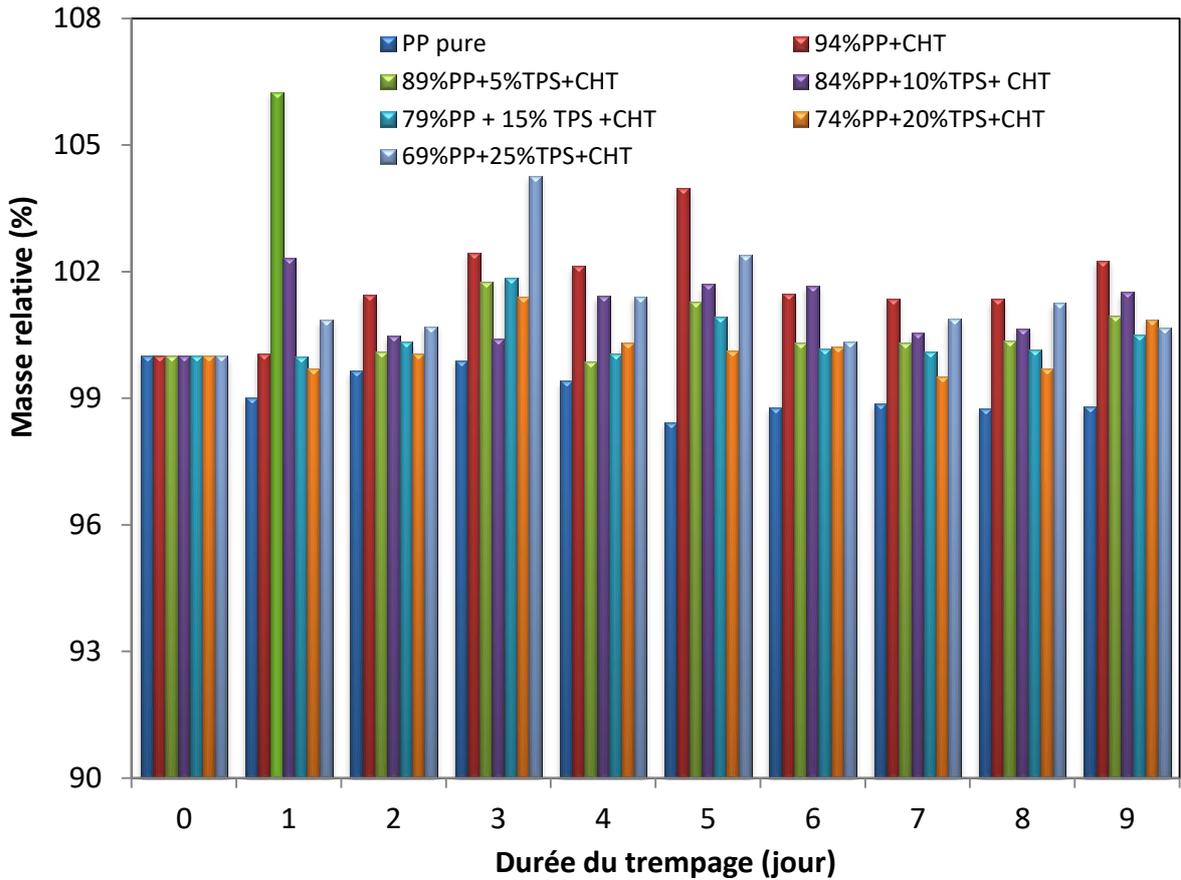


Fig. III.56 : Masse relative en % en fonction de la durée de trempage du PP pure et des composites avec CHT

L’ajout de la CHT dans le composite avec 5% de TPS montre une variation de sa masse relative plus importante au début du test que son équivalent avec la CHNT. En effet dès le premier jour le composite avec une CHNT affiche plutôt une tendance baissière de sa masse relative même si elle est inférieure à 1%. Alors que celui avec une CHT atteint une augmentation de sa valeur d’un peu plus de 6% dès le premier jour. Elle chute de 6% le 2<sup>ème</sup> jour et varie de plus ou moins 1% durant le reste du protocole. Par contre son équivalent avec

une CHNT, voit sa masse relative progresser que timidement et augmenter que de moins de 2% après 3 jours. Elle diminue légèrement par la suite et ne progresse que de moins de 2% en fin de protocole. Il serait fastidieux de décrire la variation de l'ensemble des composites, cependant nous pouvons toutefois remarquer que les composites avec une CHT ont une variation de la masse relative un peu moins importante que celle avec une CHNT. Ce qui revient à présumer que la CHNT favorise d'avantage l'absorption de l'eau. Nous pouvons malgré cela en déduire que la variation de la masse relative reste tributaire de l'absorption d'une petite quantité d'eau par le matériau ce qui se traduit par une augmentation de la masse relative. Par contre la diminution de cette dernière en deçà de sa valeur initiale serait plutôt à mettre sur le compte d'une dissolution partielle du composite par le milieu aqueux. En effet, le comportement du PP permet de consolider cette dernière assertion. Ce dernier est une polyoléfine à longues chaînes moléculaires sa dissolution en milieu aqueux est normalement quasi-impossible. Aussi, la diminution de sa masse relative peut être mise au compte d'un transfert des rares chaînes moléculaires à très bas poids moléculaires (cires), vers la solution, bien que cela reste relativement limité puisqu'elle est de l'ordre de 1,2% en fin de protocole. Alors que dire du TPS qui est beaucoup plus sensible et plus facilement dégradé que le PP.

Cependant nous retiendrons de ce test que le mélange TPS + charge a tendance à augmenter le caractère hydrophile du composite ce qui explique sa plus grande augmentation de la masse relative.

### III.7. Test de Vieillessement naturel

Dans ce qui suit nous présentons les résultats des tests de dégradation réalisée sur le TPS pure, le TPS + CHNT et le TPS + CHT. Ce test a été réalisé selon deux protocoles distincts. Le premier correspond à un vieillissement par enfouissement dans de la terre et le second par exposition direct au soleil. Ce même type de protocoles a été appliqué aux composites PP/PP-g-MA/TPS avec une CHNT et une CHT. Les échantillons sont pesés et observés à des intervalles réguliers et cela durant toute la durée d'exposition des deux protocoles.

### III.7.1 TPS avec une CHNT et CHT

Dans cette section nous présentons les résultats du vieillissement du TPS (pure), du TPS avec une CHNT et du TPS avec une CHT, vieillis selon deux protocoles dont l'un est réalisé par exposition au soleil et l'autre par enfouissement sous terre.

Afin de mieux nous rendre compte de cet effet (vieillissement) sur les échantillons nous avons procédé au pesage de ces derniers à des intervalles réguliers afin de voir la variation de la masse relative de chacun d'entre eux.

Sur la [figure III.57](#) nous avons reporté la variation de la masse relative des trois nuances vieilles par enfouissement sous terre. Ce mode de vieillissement conduit à une diminution de la masse relative du matériau. Le TPS pur connaît une diminution lente au début du protocole puis au-delà de 2 mois sa masse relative chute brutalement. Au 5<sup>ème</sup> mois le matériau est complètement dégradé. L'addition de la charge modifie ce comportement puisque la chute de la masse relative est brutale au début du protocole puis continue à diminuer progressivement jusqu'à la fin du protocole qui a duré 6 mois. La perte de masse est plus importante pour le TPS avec la CHNT car au dernier mois sa masse relative n'est plus que 8.3 % contre 28 % pour le TPS avec une CHT. Cependant dans les deux cas au-delà du 6<sup>ème</sup> mois les deux échantillons ont complètement disparu.

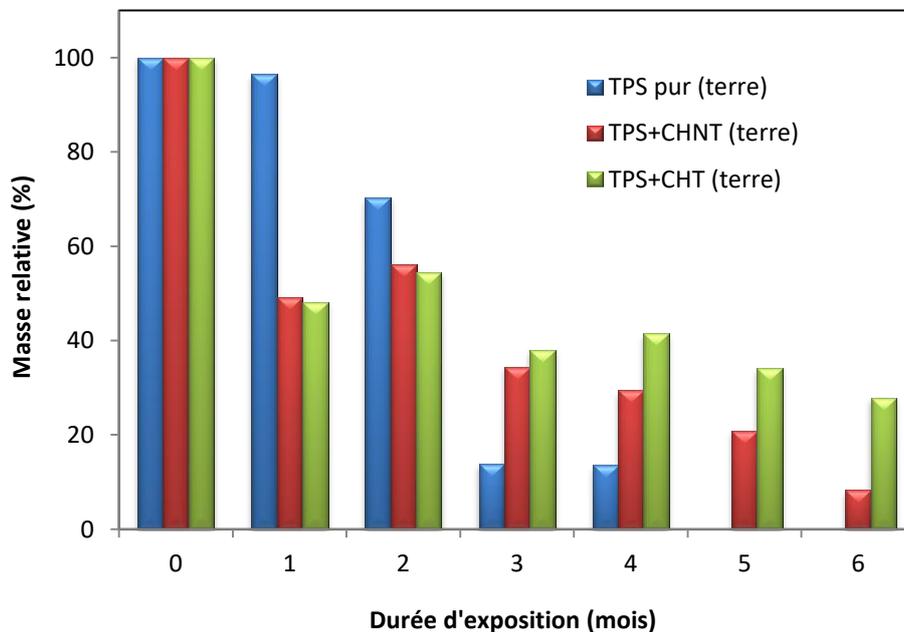


Fig. III.57 : Variation de la masse relative du TPS et du TPS avec une CHNT et CHT vieilli par enfouissement sous terre

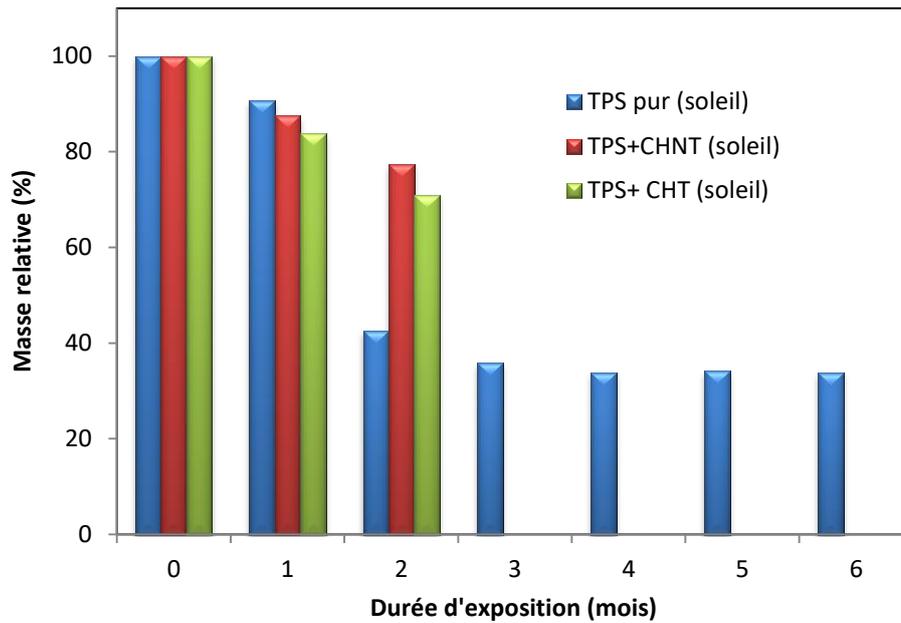


Fig. III.58 : Variation de la masse relative du TPS et du TPS avec une CHNT et CHT vieillissant au soleil.

Le vieillissement au soleil conduit à un tout autre comportement (Fig. III.58). Les trois variantes voient leurs masses relatives diminuer progressivement puis subitement au 3<sup>ème</sup> mois les deux nuances avec une charge ont totalement disparu. Par contre le TPS seule continue de se maintenir avec une valeur qui oscille autour de 34% pour disparaître totalement au-delà du 6<sup>ème</sup> mois.

Il reste difficile d'expliquer un tel comportement des différentes variantes. Nous notons toutefois que durant le vieillissement par enfouissement le TPS, contrairement aux deux variantes avec une charge, n'a pas pu aller jusqu'au terme du protocole. Alors que pendant le vieillissement par exposition au soleil nous observons le phénomène inverse où les deux variantes avec charge disparaissent précocement et le TPS seul quant à lui va jusqu'au terme du protocole. D'autre part nous remarquons que durant le vieillissement par enfouissement le TPS avec une CHNT voit sa masse relative diminuer de manière plus rapide que pour le TPS avec une CHT. Par contre pour le vieillissement par exposition au soleil c'est le TPS avec une CHT qui voit sa masse relative diminuer plus vite que la nuance avec une CHNT.

### III.7.2 Vieillissement du composite avec une CHNT et une CHT

Le comportement du TPS décrit ci-dessus a montré que ce dernier est très influencé par les conditions environnementales dans lesquelles il est exposé. Aussi, pour améliorer sa tenue au vieillissement nous lui avons ajouté du polypropylène selon le protocole décrit dans la partie

expérimentale. Dans cette section nous décrivons le comportement au vieillissement des composites PP/TPS/PP-g-MA/CHNT ou CHT.

L'observation visuelle des échantillons après chaque point de mesure ne permet pas de quantifier l'effet du vieillissement. Aussi, pour matérialiser l'évolution de l'effet du vieillissement sur les échantillons nous avons procédé à la mesure de leur masse à chaque relevé. Cette démarche nous a permis de calculer les masses relatives de chaque échantillon et de représenter leurs variations en fonction de la durée d'exposition de chacun des deux protocoles de vieillissement.

### III.7.2.1 Composites avec une CHNT

L'exposition des films au soleil ou bien enfuit sous terre conduit à leurs modifications dimensionnelles et leur aspect physique est affecté. Dans la [figure III.59](#) nous reportons la variation de la masse relative des composites PP/ PP-g-MA /TPS avec une CHNT en fonction de la durée d'enfouissement sous terre. Nous constatons, que l'enfouissement des composites conduits à une variation de la masse relative de chaque échantillon. Le PP pure qui représente le matériau de référence montre une variation de masse irrégulière avec une augmentation de 6 % dès le 1<sup>er</sup> mois d'exposition et au 5<sup>ème</sup> mois. Pour les autres durées la variation de sa masse relative oscille autour de 1%.

Le composite avec 5% de TPS montre une augmentation remarquable de sa masse relative dès le début du test puisqu'elle augmente de plus de 8% le premier mois. Le second mois elle augmente de 10% pour redescendre pratiquement à sa valeur initiale le troisième mois. Puis, sa masse relative varie de manière irrégulière jusqu'à la fin du protocole où elle devient à peine supérieur de 1% de sa valeur initial. Le composite avec 15% de TPS voit sa masse relative pratiquement stable au début puisqu'elle ne diminue que de moins de 2% au 2<sup>ème</sup> mois. Puis elle atteint un minimum avec une baisse de 6.3% au 8<sup>ème</sup> mois. Ce composite à 15% de TPS connaît cependant une augmentation fulgurante qui est de près de 16% à la fin du protocole. Le composite avec 25% de TPS montre également une variation de sa masse relative assez singulière. Elle varie peu au début du test de dégradation puisqu'elle diminue de seulement 1.3% au 1<sup>er</sup> et au 2<sup>nd</sup> mois de l'exposition. Puis elle diminue de manière dramatique au 6<sup>ème</sup> mois pour atteindre un minimum et le taux de réduction de sa masse relative est de l'ordre de 12.4%. Cette dernière reste toutefois assez basse jusqu'à la fin du protocole de vieillissement.

On se rend compte qu'il est difficile d'observer ou d'établir une tendance claire de l'effet de la concentration de l'un ou l'autre des deux polymères du composite sur la variation de la

masse relative, dans le test de vieillissement par enfouissement. Nous pouvons tout de même affirmer que dans ce test quand le composite est essentiellement constitué de PP et de la charge sa masse relative varie de manière plus modérée. Par contre l'addition de l'amidon semble favoriser une plus grande variation de la masse relative. Effectivement, l'amidon, ayant de nombreuses liaisons  $-OH$  il possède un caractère un peu plus hydrophile que la polyoléfine, de plus sa structure chimique complexe la rend plus sensible aux facteurs environnementaux.

Aussi, dans un milieu environnemental naturel, le composite contenant du TPS voit ce dernier se décomposer partiellement durant les périodes chaudes et secs diminuant ainsi sa masse relative. Alors que dans les périodes humides ce dernier peut absorber une petite quantité d'eau ce qui se traduit par une augmentation de sa masse relative.

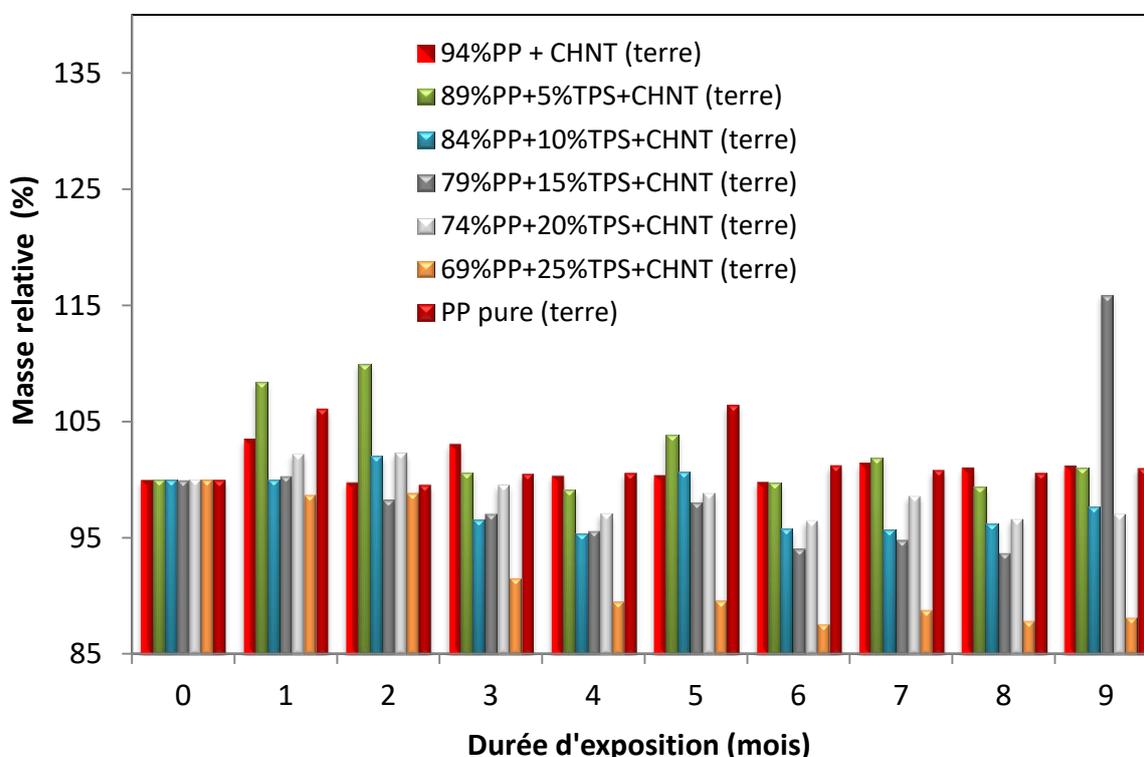


Fig. III.59 : Masse relative en % en fonction de la durée d'enfouissement des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la CHNT

Dans la figure III.60 sont représentées les variations de la masse relative des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la CHNT en fonction de la durée d'exposition au soleil en mois.

Comme constater avec l'enfouissement l'exposition des composites au soleil conduit à une variation remarquable de la masse relative. Les composites avec 5% et 10% de TPS montre la

plus grande variation de la masse relative. Le composite à 10% de TPS voit sa masse relative augmenter jusqu'à hauteur de 32% au 2<sup>nd</sup> mois d'exposition. Puis au 4<sup>ème</sup> mois, elle diminue brutalement jusqu'à être inférieure d'un peu plus de 3% par rapport à sa masse initial. Elle se ressaisi au 6<sup>ème</sup> mois et augmente de manière remarquable de 23% par rapport à sa valeur initiale au 7<sup>ème</sup> mois. En fin de protocole elle diminue à nouveau rapidement pour descendre en deçà de sa valeur de départ d'un peu plus de 2%. Le composite à 5% de TPS connaît également une variation importante de sa masse relative. Après une variation irrégulière durant les 7 premiers mois, elle augmente subitement de 30% au 8<sup>ème</sup> puis s'effondre brusquement le mois suivant pour descendre à une valeur d'un peu plus de 4% par rapport à sa valeur initiale.

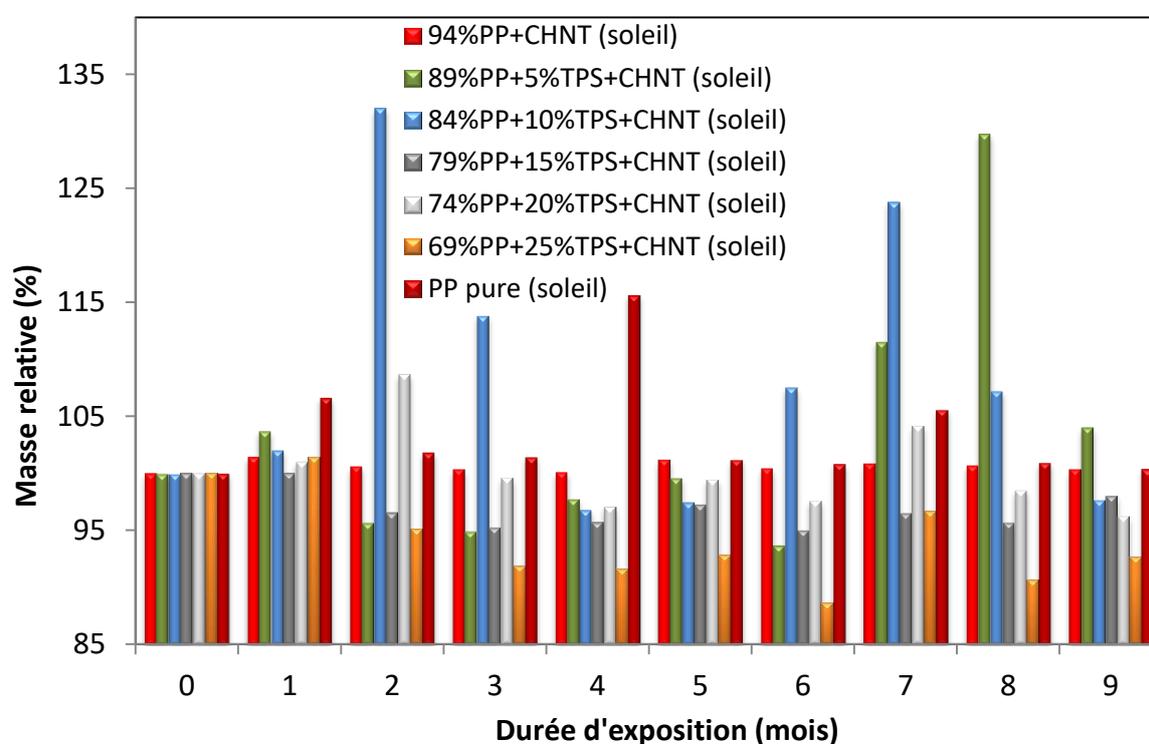


Fig. III.60 : Masse relative en % en fonction de la durée d'exposition au soleil des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la CHNT

Le composite à 25% de TPS se comporte durant le test de dégradation au soleil de manière assez identique à son homologue qui a été enfouit sous terre. Sa masse relative diminue de manière lente et progressive et connaît un minimum de près de 11,3% le 6<sup>ème</sup> mois. Le comportement de ce dernier se distingue des autres composites.

Il convient de dire que le composite à 25% de TPS qui a été vieilli selon les deux protocoles a montré qu'il avait tendance à voir sa masse relative diminuer de manière plus importante

comparativement aux autres composites. Cette observation permet d'attester que la présence du TPS en plus grande quantité a rendu le matériau plus vulnérable aux conditions environnementales.

### III.7.2.2 Composites avec une CHT

Dans la [figure III.61](#) nous reportons la variation de la masse relative des composites PP/PP-g-MA /TPS avec une CHT en fonction de la durée d'enfouissement.

Par rapport aux composites avec une CHNT ceux-là présentent une variation un peu plus importante. Les composites avec 15 et 20% de TPS respectivement montrent une évolution de la masse relative la plus importante. Le composite à 15% de TPS connaît une augmentation de sa masse relative de l'ordre de 26 % suivi par le composite à 20% de TPS dont sa masse relative augmente de 12.5% et cela après seulement 2 mois de traitement (exposition). Puis au-delà les deux composites entament une diminution brutale de leurs masses relatives qui chute de 22% pour le premier et de 10 % pour le second. Ces deux composites montrent la variation de la masse relative la plus importante tant dans son augmentation que dans sa diminution. Effectivement la différence entre les valeurs maximum et minimum du TPS à 15% qui prennent place le 2<sup>ème</sup> et le 6<sup>ème</sup> mois respectivement est de l'ordre de 38%. Quant au composite à 20% de TPS cette différence est de l'ordre de 21%. Le composite sans TPS voit sa masse relative augmenter d'environ 6,5% le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> mois du test, puis montre une relative stabilité jusqu'à la fin du protocole et sa valeur oscille autour d'une valeur moyenne de 103%. Les autres formulations quant à elles varient de manière irrégulière durant la durée du test mais leurs variations restent modérées sans connaître de variation notable comme celle des composites à 15 et 20% de TPS. Comme vu précédemment avec la CHNT, le composite à 25% de TPS et une CHT voit sa masse relative diminuer progressivement avec la durée d'exposition.

Dans la [figure III.62](#) nous représentons la variation de la masse relative des composites exposés au soleil. Le composite sans TPS montre une légère augmentation de sa masse relative dès le début du test et qui est de l'ordre de 6% aux second mois. Mais étonnamment est à l'inverse de ce qui a été observé jusqu'alors dans les tests précédents ([fig. III.59](#), [III.60](#) et [III.61](#)) sa masse relative augmente de manière impressionnante de l'ordre de 34% et ce aux 7<sup>ème</sup> mois d'exposition. Juste après elle chute brutalement de 23% et redevient quasi-normale en fin de protocole. Le composite à 5% de TPS montre également une variation importante de sa masse relative qui augmente de 25% au 2<sup>nd</sup> mois puis chute de 14% au 3<sup>ème</sup> mois et diminue au 4<sup>ème</sup> mois en deçà de 7,5% par rapport à sa valeur initiale.

Sa variation reste irrégulière mais chute brutalement à moins de 17% par rapport à sa valeur initiale à la fin du protocole. C’est le composite qui présente la plus grande diminution de masse relative, mais il est aussi parmi ceux qui subissent les plus grandes variations car l’écart entre sa valeur maximale et minimale est de l’ordre de 42%.

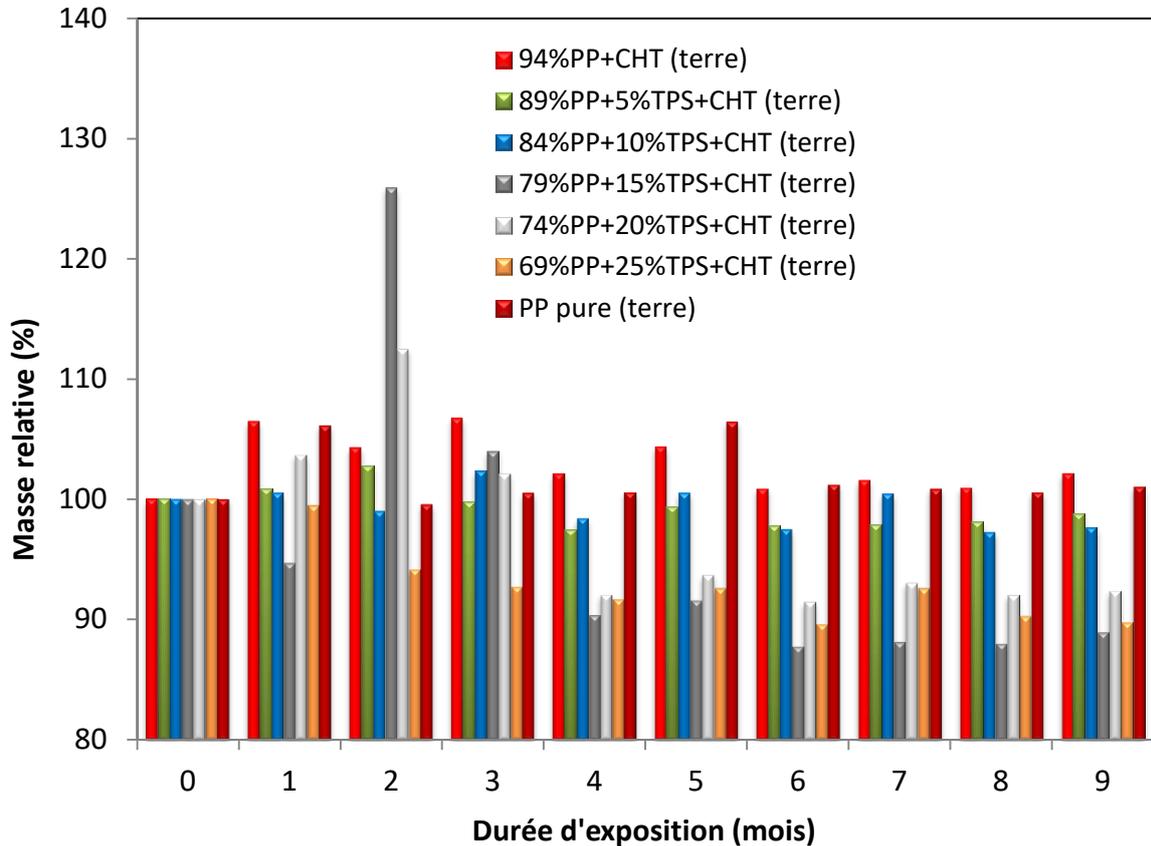


Fig. III.61 : Masse relative en % en fonction de la durée d’enfouissement des composites PP/PP-g-MA/TPS avec CHT.

Cependant la variation la plus grande est celle du composite avec 20% de TPS, puisque sa masse relative diminue de 6.5% au 6<sup>ème</sup> mois et augmente subitement de près de 40% au 7<sup>ème</sup> mois donc l’écart entre ces deux extremum est de l’ordre de 46%.

Les autres composites voient leurs masses relatives varier de manière irrégulière mais d’une façon bien moins spectaculaire que le composite sans TPS et que ceux avec 5 et 20% de TPS respectivement.

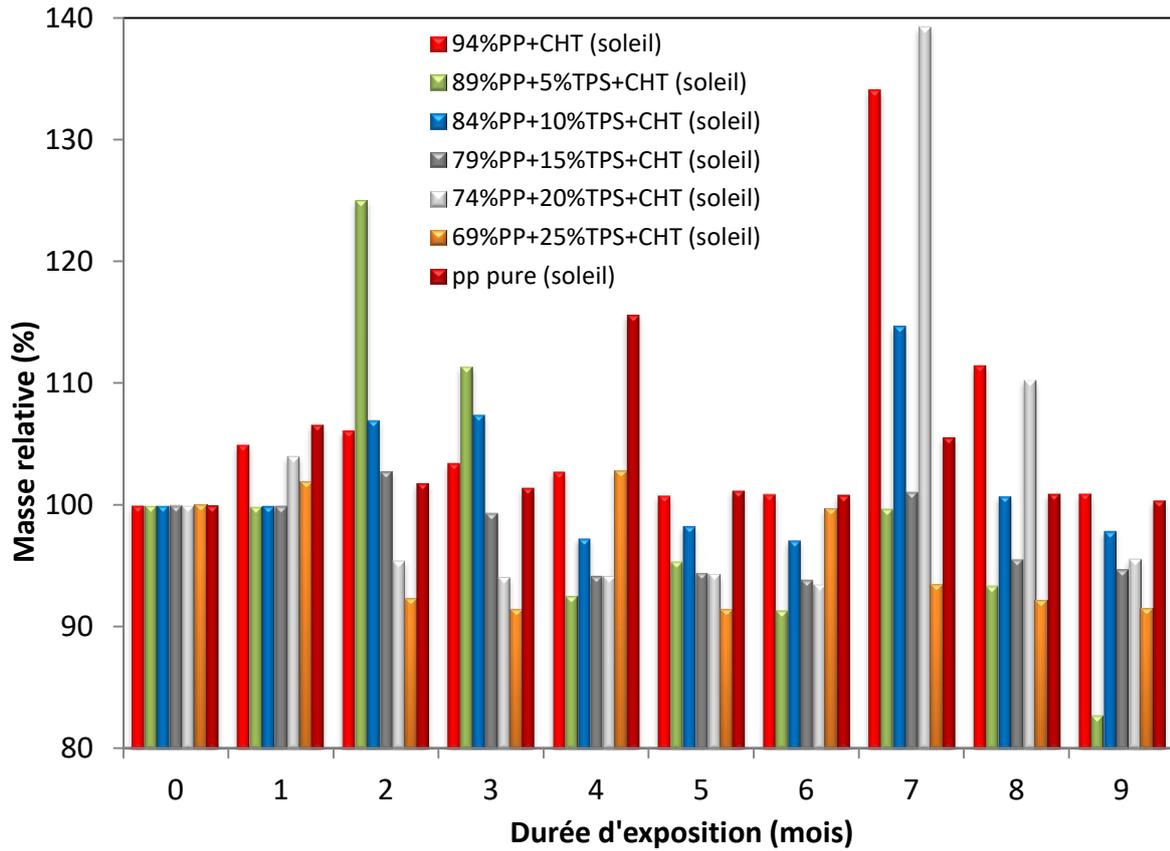


Fig. III.62 : Masse relative en % en fonction de la durée d'exposition au soleil des composites PP/PP-g-MA/TPS avec la CHT

Les tests de vieillissement par enfouissement ou par exposition au soleil montrent bien que la stabilité dimensionnelle des composites est affecté à la fois par les facteurs environnementaux mais aussi par leurs compositions.

La charge ajoutée aux composites du fait qu'elle soit traité ou non a également une influence notable sur la variation de la masse relative. Cependant comme nous avons pu le voir il reste difficile de définir une tendance.

# Conclusion Générale

### Conclusion Générale

Ce travail a pour objectif la réalisation d'un matériau composite avec des constituants naturels. Pour ce faire nous avons choisi dans notre étude de travailler avec de l'amidon de maïs renforcé avec une charge naturelle en fibre alfa. Bien que l'amidon une fois plastifié avec de l'eau et du glycérol se transforme en un matériau thermoplastique (TPS) ce dernier tel quel n'a malheureusement pas les propriétés suffisantes pour permettre son utilisation dans des applications courantes en remplacement des autres plastiques. Aussi, en guise de première étape de ce travail nous l'avons ajouté à du polypropylène afin d'améliorer ses propriétés mécaniques permettant son utilisation dans des applications courantes. Une telle démarche permet de diminuer l'impact du plastique traditionnel en diminuant sa concentration et donc son impact sur notre environnement. Notre investigation a pour objectif le remplacement progressif des plastiques d'origines fossiles jusqu'à leur élimination complète.

Pour augmenter le taux d'intégration de matière naturel dans notre composite nous avons choisi d'introduire une charge naturelle en fibre végétal pour son renforcement. Afin d'améliorer l'adhésion des différents composants de notre composite nous avons ajouté du PP-g-MA et avons traité la fibre alfa pour la débarrasser de la poussière et des substances grasses pouvant gêner l'adhésion des polymères sur la fibre.

Afin de parfaire notre travail nous avons analysé la fibre alfa à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisations. La spectroscopie IR nous a permis d'identifier les composants de la fibre alfa qui est essentiellement composé de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de cire. Le traitement chimique a modifié quelques peu la fibre en éliminant l'essentiel des corps gras pouvant altérer une bonne adhésion dans le composite. Mais ce dernier a également modifié l'aspect de la surface des fibres. Ce qui apparaissait comme des protubérances émergentes de la surface des fibres, sont devenues des cavités après le traitement. Cette transformation a eu pour effet de rendre le matériau (fibre) légèrement plus hydrophile et cela apparait clairement lors de la préparation du composite TPS + fibre alfa, puisque la bande d'absorptions IR des groupements hydroxyle est plus développés avec la fibre traitée. L'encapsulation du TPS et de la fibre traitée dans le PP réduit remarquablement cet effet en raison du caractère hydrophobe de la polyoléfine.

La réalisation de plusieurs composites PP/TPS/PP-g-MA/CHT ou CHNT nous a permis de voir l'effet de la variation de la concentration de la matrice polyoléfine et de celle du TPS. L'analyse IR ne nous a pas permis de trouver une tendance claire par rapport à l'une ou l'autre concentration des polymères utilisés et les composites ont pratiquement les mêmes

pics d'absorptions. Cependant, il est apparu qu'avec la CHT l'intensité des pics des espèces chimiques est plus remarquable qu'avec la charge non traité. De plus l'augmentation de la concentration du PP par rapport aux TPS dans les composites avec une CHT conduit à l'abaissement de la ligne de base.

La structure cristallographique des différents constituants du composite a été vérifié par diffraction des rayons X. Nous avons pu voir que la fibre végétale ainsi que les polymères sont tous semi-cristallin et leurs phases cristallines présentent des plans cristallographiques. La variation de l'intensité des pics de ces différents plans ainsi que leurs disparitions ou leurs apparitions évoluent soit en raison de la transformation des différents composants (en un composite) ou du traitement chimique de la fibre alfa. En effet, la fibre alfa voit l'intensité de ses pics augmenter avec le traitement chimique. Ce qui laisse supposer une légère augmentation de la concentration de la phase cristalline dans la plante. Nous avons également vérifié la structure de l'amidon à l'état natif qui présente des plans cristallographiques. Cependant après transformation en TPS ces derniers disparaissent totalement et le matériau passe d'un état semi cristallin à un état quasi-amorphe. Quand ce dernier est renforcé avec la fibre alfa des plans cristallographiques apparaissent. Le renforcement du TPS avec la CHT ne laisse apparaître qu'un seul plan cristallographique et le dôme amorphe devient plus important comparativement à celui avec la charge non traité où il y apparaît deux pics et le dôme amorphe est moins important. Cependant ces pics observables pour les deux nuances pourraient appartenir à la fibre végétale et la disparition de l'un d'entre eux pour le film avec la CHT suppose une plus grande interaction entre la matrice et la CHT ce qui aurait pu avoir pour effet de dissimuler un des plans cristallographique de la fibre.

Cependant une autre hypothèse nous conduit à penser que l'ajout de la CHNT a probablement été favorable à une cristallogenèse dans la matrice TPS comparativement à la fibre traitée. L'extrémité pointue des protubérances pourraient en effet avoir joué le rôle de noyaux de cristallisation favorisant ainsi leur formation durant le refroidissement du TPS après sa transformation. Cependant une telle assertion demande à être vérifié par d'autres travaux que l'on recommande en guise de perspective.

Le mélange des deux polymères à différentes concentrations pour l'obtention des divers composites avec une charge non traitée ou traitée montre l'influence de l'un sur l'autre. Cependant dans tous les cas il ne nous a pas été possible de trouver une tendance bien définie sur les diverses propriétés des composites. On retiendra toutefois que l'ajout du TPS sur le PP affecte la structure cristallographique qui évolue de manière aléatoire avec la concentration du TPS. De plus cette variation est moins singulière lorsque les composites sont préparés avec la

charge traitée puisque nous avons remarqué une tendance quelque peu baissière de l'intensité des pics cristallographiques avec l'augmentation de la concentration en TPS.

Afin de nous rendre compte de l'effet de la variation de la concentration respective des deux polymères, de l'ajout du PP-g-MA et de la CHT ou CHNT sur la morphologie de la surface des composites, nous avons procédé à des analyses en microscopie électronique à balayage. Cette dernière nous a montré que la variation de la concentration en TPS ainsi que l'utilisation d'une charge affect de manière notable la surface des films. De plus il nous a été possible de remarquer l'effet bénéfique de la charge non traitée pour réduire l'effet de retrait des plaques de composites qui prend place lors du séchage.

En effet le traitement chimique de la fibre semble avoir un effet sur les propriétés rhéologiques du composite à l'état fondu. Puisque nous avons observé que la migration des fibres en direction de la surface est moins visible pour les composites fabriqués avec de la CHNT. Cette observation est confirmée par les analyses mécaniques qui montre que les propriétés à la rupture des composites avec la CHNT sont supérieures à ceux avec la CHT. Cela s'explique par le fait que le traitement chimique a fait disparaître les protubérances de la surface des fibres. Aussi lors d'un essai de traction les fibres traitées privées de ces protubérances peuvent glisser plus facilement dans la matrice polymérique. Ce qui a pour conséquence de diminuer les propriétés à la rupture de ce type de composite.

La recherche de l'effet de la variation de la concentration respective des deux polymères PP/TPS ne nous a pas permis de trouver une tendance évolutionnaire claire en terme de propriétés mécaniques. Cependant, nous avons tout de même pu constater un raffermissement des propriétés à la rupture pour des concentrations particulières en TPS avec une charge non traitée tel que le composite avec 10% de TPS alors que dans un autre cas tel que celui à 25% de TPS c'est plutôt le module d'Young qui s'est amélioré.

Les analyses thermiques ont permis de voir que l'ajout du TPS au PP permet d'améliorer les propriétés thermiques du composite. En effet nous avons pu constater lors de l'essai de thermogravimétrie que le TPS commence sa perte de masse dès le début du test et ce aux environs de 50°C. Alors que le PP l'entame beaucoup plus tardivement puisque il commence sa perte de masse au-delà de 300°C. Alors que dans tous les mélanges du composites la perte de masse ne démarre qu'au-delà de 150°C. Cette amélioration peut être bénéfique pour les applications pratique du composite utilisé dans un environnement où la tenue à la température est requise. Les tests de gonflement et de dégradation ne permettent pas d'établir une tendance claire quant à l'effet de la variation respective de la concentration des deux polymères sur la tenue au gonflement ou à la dégradation. Cependant le TPS s'est avéré être beaucoup trop

sensible aux paramètres environnementaux, aussi à cette étape de notre investigation il apparaît clairement que le mélangeage du PP, du PP-g-MA ainsi que la charge avec le TPS s'avère nécessaire pour améliorer d'une part la stabilité dimensionnel mais aussi les propriétés tant physique que mécanique des composites à base d'amidon.

Bien que nous ayons essayé de voir l'effet de l'addition d'une charge naturelle sur le TPS seul il s'est avéré qu'en effet elle peut contribuer à améliorer ses propriétés mais cela reste assez limité. Ceci confirme l'intérêt de l'ajout d'une polyoléfine qui permet d'améliorer d'une manière frappante la tenue du TPS.

Le composite avec 10% de TPS et avec une CHNT s'est avéré avoir les meilleurs propriétés à la rupture ; il est de ce fait le meilleur de sa série. Mais Il apparaît tout de même que le composite avec une concentration en TPS à hauteur de 25% présente des propriétés tant thermique que mécanique suffisantes bien qu'inférieur à d'autres de sa série, pour des applications pratiques. En effet nous gardons à l'esprit que l'objectif de ce travail est d'aboutir à la réalisation d'un composite totalement biodégradable avec des performances techniques convenable. Donc plus la concentration en biopolymère dans nos composites est importante plus proche nous sommes de l'objectif de cette étude.

Dans les perspectives de ce travail nous souhaitons optimiser la méthode de traitement chimique de la fibre alfa afin de réduire le moins possible la dimension de ses protubérances en surface qui semblent contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques à la rupture et au caractère élastique du matériau.

De plus nous souhaiterions également dans des travaux future optimiser la plastification en recherchant les conditions et les dosage les plus appropriés pour obtenir un TPS encore plus performant. Enfin nous soulignons que ce sujet pluridisciplinaire ouvre la voie à la fabrication de matériau beaucoup plus éco-responsable pouvant contribuer à la préservation de notre environnement et du bien-être de notre planète.

# Références Bibliographiques

# REFERENCES

- [1] L.Gornet, Généralités sur les matériaux composites, Résines, fibres et structures stratifiées, HAL, Ecole Central Nantes, Chap.1, (2008), 2.
- [2] C.Baley, Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, Technique de l'ingénieur, Réf : AM5130, (2020), 3.
- [3] « Plastic pollution » <https://www.britannica.com/science/plastic-pollution>. (02/04/2022)
- [4] « Citoyen tu es, Eco-citoyen tu deviendras ! » <https://jamaity.org/2015/09/citoyen-tu-es-ecocitoyen-tu-deviendras/>. (11/05/2022)
- [5] K. Wilpiszewska, T. Szychaj, Ionic liquids: media for starch dissolution, plasticization and modification. Carbohydr. Polym., 86, 2, (2011), 8-424.
- [6] H. Li, M.A. Huneault, Comparison of sorbitol and glycerol a plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. J. Appl. Polym. Sci, 119, 4, (2011), 2439-2448.
- [7] « Les Bioplastiques en 2020 » <https://natureplast.eu/bioplastics-in-2020-french-legislation/>. (11/05/2022).
- [8] R. Chandra, R.Rustgi, Biodegradable polymers. Prog. Polym. Sci, 23,7, (1998), 1273-335.
- [9] D. Lourdin, G. della Valle, P. Colonna, Carbohydr Polym, 27, (1995), 261–270.
- [10] « Comportement hydrothermique des grains d'amidon » <https://www.agir-crt.com/blog/comportement-hydrothermique-amidon/>. (13/05/2022).
- [11] P.J. Halley, J. R. Dorgan, Guest Editors, Next-generation biopolymers: Advanced functionality and improved sustainability, Mrs Bulletin, 36, (2011), 687-69.
- [12] S. Pérez, Structure et morphologie du grain d'amidon, Public full text. (2000), 1-26.
- [13] M. Paluch, J. Ostrowska, P. Tyński, W. Sadurski, M. Konkol, Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture, J. of Polym. and Envir., 30, (2022), 728–740.
- [14] W.H. Brown, T.Poon, Introduction to organic chemistry (3rd ed.), (2005) Wiley.
- [15] « نشاء » <https://ar.wikipedia.org/wiki/نشاء>. (15/05/2022).
- [16] A.S.M. Miguel, T.S. Martins-Meyer, E.V. da Costa Figueiredo, B.W.P. Lobo, G.M. Dellamora-Ortiz, Enzymes in Bakery: Current and Future Trends. In: I. Muzzalupo, (Ed.), Future Trends, Food Industry. Chap.14, In Tech Publisher (2013).
- [17] H. F. Zobel, Argo, Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. Starch, 40, (1988), 44-50.

- [18] R. Parker, S.G. Ring, Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*, 34, (2001), 1-17.
- [19] «Bonding between amylopectin and amylose »  
<https://www.guidechem.com/question/bonding-between-amylopectin-an-id13789.html>.  
 (17/05/2022).
- [20] G.J.L. Griffin, "Particulate starch based products," in G.J.L. Griffin, ed., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, 1st Edition, Blackie Academic & Professional, London, Chap. 3, (1984), 18-47.
- [21] C. Bonechi, M. Consumi, A. Donati, G. Leone, A. Magnani, G. Tamasi, C. Rossi, *Biomass: An overview, Bioenergy Systems for the Future Prospects for Biofuels and Biohydrogen*, Chap.1, (2017)
- [22] R. Arnaud, P. Dabin, J. Lemaire, S. Al-Malaika, S. Chohan, M. Coke, G. Scott, A. Fauve A. Maaroufi, *Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes* *Polym Degrad Stab*, 46, (1994), 211.
- [23] H. Röper and H. Koch, *The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials* *Starch/Stärke*, 42, 4, (1990), 123-130.
- [24] L. Gustav, J. Rehm, R.F. Stepto, R. Thoma, J.R Sachetto, D.J. Lentz and J.Silbiger, *Polymer composition containing destructurized starch*, U.S. Patent 5095054, assigned to Warner-Lambert Company, March, (1992), 10
- [25] C. G. Biliaderis, *Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch*, In: BeMiller J, Whistler R, editors. *Starch*. 3rd ed. New York: Academic; 2009. p. 293–372.
- [26] S. Wang, C. Chao, S. Huang, J. Yu, *Phase Transitions of Starch and Molecular Mechanisms*, S. Wang (ed.), *Starch Structure, Functionality and Application in Foods*, Springer Nature Singapore, (2020), 77-120.
- [27] Jenkins PJ, Donald AM. *Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study*. *Carbohydr Res.*;308, 1, (1998), 133–147.
- [28] D. Bounazef, *Impact de la Réduction des Déchets Industriels sur le Développement Durable*, In book: *Proceedings IVème Séminaire National Matériaux, Procédés et Environnement FSI*, Boumerdès 15 -16 Mai (2012), 141.
- [29] R. Shanks, I. Kong, *Thermoplastic starch*. In: El-Sonbati A, editor. *Thermoplastic Elastomers*. In TechOpen, (2012), 95-116.
- [30] M.L. Méndez-Hernández, “Accelerated Aging Study of HDPE-Thermoplastic Starch Blends”, *Degree in Polymer Technology*, Research Center in Applied Chemistry. Saltillo, Coahuila Mexico: Doctorate Thesis (2010).

- [31] M.L. Méndez-Hernández, J. L. Rivera-Armenta, Z. Sandoval-Arellano, B. A. Salazar-Cruz, M. Y. Chavez-Cinco, Evaluation of Styrene Content over Physical and Chemical Properties of Elastomer/TPS-EVOH/Chicken Feather Composites, Chap.3, IntechOpen (2018), 23-39.
- [32] F. Xie, L. Yu, H. Liu, L. Chen, Starch Modification Using Reactive Extrusion Starch/Stärke, 58, (2006), 131-139.
- [33] S. Kalambur, S. S. H. Rizvi, Biodegradable and functionally superior starch–polyester nanocomposites from reactive extrusion, J. Appl. Polym. Sci, 96, (2005), 1072.
- [34] S. Kalambur, S. S. H. Rizvi, An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion J. Plastic. Film. Sheeting, 22, (2006), 39-58.
- [35] J.M. Raquez, R. Narayan, P. Dubois, Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, Macromol. Mater. Eng, 293, (2008), 447
- [36] A.J.F. Carvalho, M.D. Zambon, A.A.S. Curvelo, A. Gandini, Carbohydr. Polym, Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids, 62, (2005), 387.
- [37] C.L. Jun, Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch, Jun, Polym Environ, 8, (2000), 33.
- [38] M.A. Huneaul, H. Li, Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends, Polymer, 48, (2007), 270.
- [39] H. Wang, X.Z. Sun, P. Seib, Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate J. Appl. Poly. Sci, 84, (2002), 1257–1262.
- [40] W. Wiedmann, E. Strobel, Compounding of Thermoplastic Starch with Twin-screw Extruders Starch/Stärke, 43, (1991), 138.
- [41] N. Wang, J.G. Yu, F. Ma, Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion, Polym. Int, 56, (2007), 1440-1447.
- [42] L.H. Innocentini-Mei, J.R. Bartoli, R. C. Baltieri, Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives Macromolecular Symp, 197, (2003), 77.
- [43] W. Ning, Y. Jiugao, M. Xiaofei, M. Ying, The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends Carbohydr. Polym, 67, (2007), 446.
- [44] B.G. Girija, R.R.N. Sailaja, Low-density polyethylene/plasticized tapioca starch blends with the low-density polyethylene functionalized with maleate ester: Mechanical and thermal properties J. Appl. Polym. Sci, 101, (2006), 1109.

- [45] A. Taguet, M.A. Huneault, B.D. Favis, Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch *Polymer*, 50, (2009), 5733.
- [46] S. Wang, J. Yu, Yu, Polym. Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion *Int*, 54, (2005), 279.
- [47] Y. Lu, L. Tighzert, P. Dole, D. Erre, Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources *Polymer*, 46, (2005), 9863.
- [48] J.-M., Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B.-Y. Shin, R. Narayan, P. Dubois, Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion *Carbohydr.Polym*, 74, (2008), 159.
- [49] L. Yu, K. Dean, Q. Yuan, L. Cheng, X. Zhang, Effect of compatibilizer distribution on the blends of starch/biodegradable polyesters *J. Appl. Polym. Sci*, 103, (2007), 812–818.
- [50] M.L. Fishman, D.R. Coffin, R.P. Konstance, C.I. Onwulata. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol, *Carbohydrate Polymers*, 41, (2000), 317–325.
- [51] «Extrudeuse double vis» <https://www.mainex.fr/plasturgie/nos-fournisseurs-plastique/rollepaal/item/142-extrudeuses-double-vis-de-75-a-150mm>. (07/06/2022).
- [52] M. Hietala, P. Aji Mathew, K. Oksman, Bio nanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nano fibers manufactured using twin-screw extrusion, *European Polymer Journal* 49 (2013) 950–956.
- [53] O.Boutahir, R. Saadani, M. Benyassi, M. Rahmoune, A. Zoubir, K. Sbai, Modélisation de l'effet des fibres d'alfa sur le comportement thermique d'un matériau à base d'argile, 13ème Congrès de Mécanique (Meknès, MAROC) 11 - 14 Avril (2017).
- [54] S. Selmi, T.Aloui, M. Atik Helali, L'alfa industriel dans la région du centre-ouest de la Tunisie: pilier principal d'allègement de la pauvreté en milieu rural, *New Medit N.* 3/(2005), 52-56.
- [55] J-M. Glénisson, Plantes à fibres, une histoire qui se tisse au cours des siècles, Dossier *Fibres et teintures végétales - Jardins de France* 644 - Novembre-décembre (2016) ,3-5.
- [56] « Alfa *Stipa tenacissima* » <https://fr.wikipedia.org/wiki/Alfa>. (09/06/2022).
- [57] Z. Khelifi, Contribution à l'étude du comportement des sols renforcés à l'aide des fibres végétales d'alfa, Université Aboubekr Belkaïd, Tlemcen, Thèse (2017).
- [58] M. Dallel, Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Université de Haute Alsace Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT), Thèse (2012).
- [59] « Plantes d'intérêt papetier :Biologie poacées vivaces » [http://elearning.univ-biskra.dz/moodle2019/pluginfile.php/84221/mod\\_resource/content/1/Plantes%20dint%C3%A9r%C3%AAt%20papetier.pdf](http://elearning.univ-biskra.dz/moodle2019/pluginfile.php/84221/mod_resource/content/1/Plantes%20dint%C3%A9r%C3%AAt%20papetier.pdf) (10/06/2022).

- [60] M.C. Paiva, I. Ammar, A.R. Campos, R.B. Cheikh, A.M. Cunha, Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1132–1138.
- [61] « Propriétés cellulosiques, production et application »  
<https://sciencealpha.com/fr/cellulose-properties-production-and-application/> (10/06/2022)
- [62] M. Fujita and H. Harada, *Ultrastructure and Formation of Wood Cell Wall in Wood and Cellulose Chemistry* ed. D.N.S.Hon, N. Shiraishi, Marcel Dekker, New York, (2001).
- [63] « Constituants des aliments des ruminants »  
[https://fac.umc.edu.dz/vet/Cours\\_Ligne/Cours/Alimentation/chapitre1.pdf](https://fac.umc.edu.dz/vet/Cours_Ligne/Cours/Alimentation/chapitre1.pdf) (12/06/2022).
- [64] S.Lin, M.Y.Tang and J.F.Fellers « The structures of cellulose », *ACS Symposium Series*, 340, (1987), 233-254.
- [65] K. H. Meyer, L. Misch, Constitution of the crystallized part of cellulose. VI. Positions of atoms in the spatial model of cellulose, *Helv. Chim. Acta*, 20, (1937), 232–244.
- [66] M. L. Augier, *Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité*, Institut National Polytechnique de Toulouse, Thèse (2007).
- [67] F. Le Digabel-Houlier, *Incorporation de coproduits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques approche de compatibilité charge-matrice et propriétés des composites*. Université de Reims Champagne, Thèse, (2004).
- [68] <https://jardinierparesseux.com/2019/12/23/un-peu-de-botanique-xyleme-et-phloeme/>
- [69] K.V. Sarkanen, C.H. Ludvig, (Ed) *Lignins-Occurrence Formation, Structure and Reactions*, Wiley-Inter sci, New York, (1971).
- [70] « Lignine » <https://www.aquaportail.com/definition-4195-lignine.html> (22/06/2022).
- [71] R. Zeitoun, *Procédés de fractionnement de la matière végétale, Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé*, Université de Toulouse, Thèse, (2011).
- [72] D. Fengel, G. Wegener, *Wood chemistry ultrastructure and reactions*, Ed. K.V.Sarkanen, G.H Ludvig, Wiley Inter science, 106, (1984).
- [73] K. Shimizu, *Chemistry of hemicelluloses, Wood and cellulosic chemistry*, Edition D. N-S.Hon, N. Shiraishi, (1991), 177-214.
- [74] A.K. Mazumdar, A note on the hemicelluloses of some bast fibers, *J. Sci. Ind. Rech*, 14, (1955), 542-544.

- [75] S. Perez, Structure et morphologie de la cellulose, French National Centre for Scientific Research - Grenoble University Alpes, (2000) 1-24.
- [76] A. Martínez-Abad, J. Berglund, G. Toriz, P. Gatenholm, G Henriksson, M Lindström, J. Wohler, F. Vilaplana, Regular Motifs in Xylan Modulate Molecular Flexibility and Interactions with Cellulose Surfaces, *Plant Physiology*, 175, 4, (2017), 1579–1592.
- [77] N. Hamour, Étude de l'introduction des fibres d'alfa de tailles différentes dans une matrice polychlorure de vinyle en vue d'améliorer ses propriétés physico-mécanique, Université Abderrahmane Mira Bejaïa, mémoire de magistère, (2010).
- [78] F. Shafizadeh, Introduction to Pyrolysis of Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 4, (1982), 283.
- [79] J. Puls, Chemistry and biochemistry of hemicellulose: relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis, *Symp. 120*, (1997) 183-196
- [80] N. Wang, M. J. D. Low, Spectroscopic studies of carbons XV. The pyrolysis of a lignin, *Materials Chemistry and Physics*, 26, (1990), 67-80.
- [81] Z. Ziaei-Rad, M. Pazouki, J. Fooladi, M. Azin, S. N. Gummadi, A. Allahverd, Investigation of a robust pretreatment technique based on ultrasound-assisted, cost-effective ionic liquid for enhancing saccharification and bioethanol production from wheat straw, *Scientific Reports | Nature portfolio*, 13, (2023), 446.
- [82] P. Harmsen, Wouter Huijgen, Laura Bermudez, Robert Bakker, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, *Biosynergy*, 1184, (2010), 1-54.
- [83] « Polysaccharides » [https://uel.unisciel.fr/biologie/biochimie1/biochimie1\\_ch03/co/apprendre\\_ch3\\_07.html](https://uel.unisciel.fr/biologie/biochimie1/biochimie1_ch03/co/apprendre_ch3_07.html) (03/07/2022).
- [84] « Pectine » <https://fr.wikipedia.org/wiki/Pectine> (03/07/2022).
- [85] Mahmood Akhtar, Eric Dickinson, Jacques Mazoyer, Virginie Langendorff, Emulsion stabilizing properties of depolymerized pectin, *Food Hydrocolloids* 16 (2002) 249-256.
- [86] R. Belhamri, « Extraction des macromolécules pariétales des eaux de presse de betteraves sucrières : Etude de leur composition, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur effet sur le processus sucrier », Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne – Ardenne (2005).
- [87] P. Albersheim, « Instability of pectin in neutral solutions », *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1, 5, (1959) 253-256.

- [88] D.N. Sila, S. Van Buggenhout, T. Duvetter, I. Fraeye, A. De Roeck, A. Van Loey, M. Hendrickx, Pectins in Processed Fruits and Vegetables: Part II Structure–Function Relationships, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8, 2, (2009) 86-104.
- [89] « Mécanisme chimique de la bêta-élimination des pectines » [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:M%C3%A9canisme\\_chimique\\_de\\_la\\_béta-élimination\\_des\\_pectines.png?uselang=fr](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:M%C3%A9canisme_chimique_de_la_béta-élimination_des_pectines.png?uselang=fr) (11/07/2022).
- [90] Y Mao, B Kasravi, S Nobaek, L Q Wang, D Adawi, G Roos, U Stenram, G Molin, S Bengmark, B Jeppsson « Pectin-supplemented enteral diet reduces the severity of methotrexate induced enterocolitis in rats» *National Library of medicine*, 31, 6, (1996), 558-567.
- [91] C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels, *PVC Handbook*, Munich, HanserVerlag, 14, (2005), 723.
- [92] « Polypropylène » <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropylène> (17/07/2022).
- [93] « Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhd et PEbd » <https://www.chemphys.fr/mpb/teach/PEhd/index.html> (20/07/2022).
- [94] B. Meriem, Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique « effet du comptabilisant sur ce paramètre, Université Ferhat Abbas, Thèse magistère (2011).
- [95] T. J. Hutley, M. Ouederni, Polyolefins - The History and Economic Impact [Chapter 2] in *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications*, Springer (2016), 13-50.
- [96] A.J. Kinloch, R.J. Young, *Crystalline Polymers, The Fracture Behaviour of Polymers*, Chap. 9, Chapman & Hall, (1995), 324-369.
- [97] « Polyéthylène et polypropylène » <https://roymaplast.com/fr/polietileno-vs-polipropileno/> (21/07/2022).
- [98] « Polypropylène isotactique » <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropyl%C3%A8ne> (22/07/2022).
- [99] « Polypropylène » <https://www.pslc.ws/french/pp.htm>. (22/07/2022).
- [100] J. Karger-Kocsis, T. Bárány, *Polypropylene Handbook Morphology, Blends and Composites*, Springer International Publishing, (2019).

- [101] « Polymères greffés à viscosité contrôlée »  
<https://patentimages.storage.googleapis.com/d3/f5/1e/cde43b1fee1559/EP0837080A1.pdf>  
(25/07/2022).
- [102] D.P. Harper, M.P. Wolcott, Chemical Imaging of Wood–Polypropylene Composites, *Applied Spectroscopy*, 60, 8, (2006), 898-905.
- [103] H. Hazrati, N. Jahanbakhshi, M. Rostamizadeh, Hydrophilic polypropylene microporous membrane for using in a membrane bioreactor system and optimization of preparation conditions by response surface methodology, *Polyolefins Journal*, 5, 2 (2018), 97-109.
- [104] W. Yuan, M. Guo, Z. Miao, Y. Liu, Influence of maleic anhydride grafted polypropylene on the dispersion of clay in polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer Journal*, 42, (2010), 745–751.
- [105] «Matériau composite » [https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau\\_composite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau_composite)  
(27/07/2022).
- [106] P. Castaing, Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique, INP de Toulouse, Thèse (1992).
- [107] A. Mokhtari, modélisation du comportement et de l'endommagement des composites à matrice thermoplastique, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Thèse (2016).
- [108] « Matériaux Composites Organiques : les tendances et drivers des thermoplastiques »  
<http://www.bloomoon.eu/fr/actualites/lettres-de-veille-et-white-papers/materiaux-composites-tendances> (28/07/2022).
- [109] S. BenBrahim and R. BenCheikh « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite », *Composites Science and Technology*, Volume 67, 1, (2007) 140-147.
- [110] B.Vermeulen « Réalisation de prothèses orthopédiques en fibres naturelles : Des matériaux composites de fibres de verre substitués par des composites de fibres d'Alfa », *Le Journal de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles*, Fil d'Ariane N°:24 (Mai 2008).
- [111] M. Rokbi, H. Osman, L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa, 20<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique Besançon, 29 août au 2 septembre 2011.
- [112] A. de Campos, G.H.D. Tonoli, J.M Marconcini, L. H. C. Mattoso, A. Klamczynski, K. S. Gregorski, D. Wood, T. Williams, Bor-Sen Chiou, S. H. Imam, TPS/PCL Composite

Reinforced with Treated Sisal Fibers: Property, Biodegradation and Water-Absorption. *J. Polym. Environ. Deg.* 21, (2013) 1-7.

[113] « Analyse cristallographique: Diffractométrie de rayons X (DRX) »

<https://linkilab.fr/portfolio/diffractometrie-de-rayons-x-drx/> (31/07/2022)

[114] K. Labidi, Z. Cao, M. Zrida, A. Murphy, A.H. Hamzaoui, D.M. Devine, Alfa fiber/polypropylene composites: Influence of fiber extraction method and chemical treatments, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2019)

[115] M.K.Hossain, M.W.Dewan, M.Hosur, S.Jeelani, Effect of surface treatment and nanoclay on thermal and mechanical performances of jute fabric/biopol 'green' composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30, 22, (2011), 1841-1856.

'green' composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30, 22, (2011), 1841-1856.

[116] A.Jabbar, J.Militký, J. Wiener, M.U.Javid, S.Rwawiire, Tensile, surface and thermal characterization of jute fibers after novel treatments”, *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 41, (2016), 249-254.

[117] Z.Kovacevic, S.B.Vukusic, M.Zimniewska, Comparison of Spanish broom (*Spartium junceum* L.) and flax (*Linum usitatissimum*) fiber, *Textile Research Journal*, 82, 17, (2012), 1786-1798.

[118] S. Hemsas and M. Hachemi, Adsorption of methylene blue dye by stipa tenacissima l (alfa fibers) in aqueous solution: Equilibrium, thermodynamics, kinetic mechanism, *ev. Roum. Chim.* 64, 9, (2019), 775-784.

[119] S. Sudha, G. Thilagavathi, Effect of alkali treatment on mechanical properties of woven jute composites, *The Journal of the Textile Institute*, 107, 6, (2015), 1-11.

[120] M.D.L. Chikouche, A.Merrouche, A.Azizi, M. Rokbi, S.Walter, Influence of alkali treatment on the mechanical properties of new cane fibre/polyester composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34, 16, (2015), 1329-1339.

[121] M. Paluch, J. Ostrowska, P. Tyński, W. Sadurski, M. Konkol, Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture, *Journal of Polymers and the Environment* (2022) 30, 728–740 .

[122] E. Basiak, A. Lenart, F. Debeaufort, How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films, *Polymers*, 10, (2018), 412.

- [123] A. Jiménez, M.J.Fabra, P. Talens, A.Chiralt, Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behaviour. *Food Hydrocol.* 30, (2013), 408-418.
- [124] E. Aytunga Arik Kibar, Ferhunde US, Evaluation of Structural Properties of Cellulose Ether-Corn Starch Based Biodegradable Films, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 63, (2014), 342–351.
- [125] C. Pozo, S. Rodríguez-Llamazares, R. Bouza, L. Barral, J. Castaño, N. Müller, I. Restrepo, Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis, *Journal of Polymer Research* 25, (2018), 266.
- [126] A. Imberty, S. Perez, A Revisit to the Three-Dimensional Structure of B-Type Starch, *Biopolymers*, 27, (1988), 1205-1221.
- [127] R. Belhassen, S. Boufi, F. Vilaseca, J. P. Lopez, J.A. Mendès E. Franco, M. A. Pèlach, P. Mutjé, Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer, *Polym. Adv. Technol.*, 20, (2009), 1068–1075.
- [128] E. Aytunga, A. Kirabi, Ferhunde US. Evaluation of Structural Properties of Cellulose Ether-Corn Starch Based Biodegradable Films. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 63 (2014), 342–351.
- [129] «Table des fréquences de vibration caractéristiques en IR »  
<http://lmspn.uqam.ca/fichiers/tablesir.pdf> (02/08/2022)
- [130] « Spectroscopie Infrarouge »  
[https://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf\\_chimie/spectro\\_IR.pdf](https://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf_chimie/spectro_IR.pdf)  
 (07/09/2022).
- [131] J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, T. Lin, Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials*, Volume (2012), 1-9.
- [132] İ. Karacan, H. Benlii, The use of infrared spectroscopy technique for the structural characterization of isotactic polypropylene fibres, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, (2011), 116-123.
- [133] B. Stuart, *Organic Molecules “Infrared spectroscopy, fundamentals and applications”*, John Wiley & Sons, Ltd Chap. 4, (2004), 74-93.
- [134] L. Gripon, Contribution au recyclage et à la valorisation des matières plastiques issues des déchets d'équipements électriques et électroniques contenant des retardateurs de flamme bromés, thèse, Université de Lille (2020).

- [135] F. Camara, F. Bellatreccia, G. Della Ventura, A. Mottana, Farneseite, a new mineral of the cancrinite-sodalite group with a 14-layer stacking sequence: occurrence and crystal structure *Eur. J. Mineral.* 17, (2005), 839-846.
- [136] Lei Hu, Tatjana Stevanovic, Denis Rodrigue, Compatibilization of Kraft Lignin-Polyethylene Composites Using Unreactive Compatibilizers *J. Appl. Polym. Sci.* (2014), 1-9.
- [137] D. V. Parikh, D. P. Thibodeaux, B. Condon, "X-ray Crystallinity of Bleached and Crosslinked Cottons, *Textile Research Journal*, 77, 8, (2007), 612–616.
- [138] H. M. Shaikh, A. Anis, A. M. Poulouse, S. M. Al-Zahrani, N. A. Madhar, A. Alhamidi M. Asif Alam, Isolation and Characterization of Alpha and Nanocrystalline Cellulose from Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) *Trunk Mesh Polymers*, 13, 1893, (2021), 1-14.
- [139] S. Ajouguim, K. Abdelouahdi, M. Waqif, M. Stefanidou, L. Saâdi, Modifications of Alfa fibers by alkali and hydrothermal treatment, *Cellulose* 26, (2019), 1503–1516.
- [140] P. Franciszczaka, J. Wojnowskic, K. Kalniņš, E. Piesowicz, The influence of matrix crystallinity on the mechanical performance of short-fibre composites – Based on homopolypropylene and a random polypropylene copolymer reinforced with man-made cellulose and glass fibres, *Composites Part B*, 166 (2019), 516–526.
- [141] « Molecular Weight of Cornstarch » <https://www.molinstincts.com/molar-mass/Cornstarch-mowt-CT1087471098.Html> (19/09/2022)
- [142] « Polypropylene » <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/182389> (05/10/2022).
- [143] E. Raei, A. Avid, B. Kaffashi, Effect of compatibilizer concentration on dynamic rheological behavior and morphology of thermoplastic starch/polypropylene blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 22, (2020), 48742.
- [144] J. Gersten, V. Fainberg, G. Hetsroni, Y. Shindler, Kinetic study of the thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixture *Fuel*, 79, (2000) 1679–1686.
- [145] M. S. Mat-Shayuti, M. Z. Abdullah, P. S. M. Megat-Yusoff, Thermal properties and morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-Graft-Maleic anhydride blends *MATEC Web of Conferences*, 69, 03001, (2016), 1-6.

**ملخص :** يهدف العمل الحالي إلى تحضير مركب بولي بروبيلين / نشاء مذوب بالحرارة عن طريق عملية التركيب الانصهاري من أجل تطوير مواد بلاستيكية صديقة للبيئة. لهذا الغرض، تمت إضافة ألياف *Stipa tenacissima* الطبيعية المعالجة على أسطحها وكريات البولي بروبيلين المطعّمة باستخدام أنهيدريد ماليك إلى الخليط من أجل تحسين التوافق بين البوليميرين الغير المتوافقين طبيعياً البروبيلين و النشاء المذوب بالحرارة. ثم، تم خلط كل شيء بتركيزات مختلفة وذلك باستخدام طريقة الخلط الذائب. ثم تم توصيف الصيغ المختلفة باستخدام تقنيات مختلفة مثل انعكاس الأشعة السينية والمسح المجهر الإلكتروني والتحليل الحراري الوزني، التحليل الحراري التفاضلي واختبارات الشد الميكانيكي. أظهرت صور المسح الإلكتروني المجهر تلين للنشاء جيد وتشتت حراري أعلى للنشاء في مصفوفة البولي بروبيلين بفضل إضافة الألياف الطبيعية. وقد لوحظ أيضاً أن زيادة تركيز النشاء المذوب بالحرارة مقارنةً بـ بولي بروبيلين تميل إلى تقليل خواص الشد الميكانيكي. ومع ذلك، تم الحصول على أفضل الخواص الميكانيكية للمركب الذي يحتوي على نسبة 15٪ من النشاء المذوب بالحرارة أشارت نتائج التحليل الحراري الوزني إلى أن الألياف العضوية المستخدمة تعمل كعامل تقوية من خلال تحسين الثبات الحراري لمركب البولي بروبيلين / نشاء المذوب بالحرارة.

**Résumé :** Le présent travail vise à préparer un composite en polypropylène / amidon thermoplastique (PP / TPS) au moyen d'un processus de mélangeage à chaud des matières fondus et ce afin de développer des matières plastiques respectueuses de l'environnement. Pour y arrivé, des fibres naturelles de *Stipa tenacissima* (Alfa), traitées sur leurs surfaces et des pastilles en polypropylène (PP) greffées avec de l'anhydride maléique (PP-g-AM) ont été ajoutées au mélange (PP/TPS) afin d'améliorer la compatibilité entre ces deux polymères naturellement incompatibles. Ensuite le tout a été mélangé à différentes concentrations en utilisant la méthode (mélange-fusion) pour être transformé en éprouvettes. Les différentes formulations ont été caractérisées en utilisant différentes techniques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG) / analyse thermique différentielle (ATD) et les tests de traction mécanique. Les images de microscopie électronique à balayage ont montré que la méthode utilisé a permis une bonne plastification de l'amidon et une meilleur dispersion de l'amidon thermoplastique dans la matrice en polypropylène grâce à l'ajout de (PP-g-MA) et des fibres naturelles. Il a également été observé qu'une augmentation de la concentration de TPS par rapport à celle du PP tend à diminuer les propriétés en traction mécaniques. Cependant, les meilleures propriétés mécaniques ont été obtenues pour le composite avec 15% de TPS. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont indiqué que la charge organique utilisé a agi comme un agent de renforcement en améliorant la stabilité thermique du composé en polypropylène / amidon thermoplastique (PP / TPS).

**Abstract:** The present work aims to prepare a composite polypropylene/thermoplastic starch (PP/TPS) by means of a melt-compounding process in order to develop environmentally friendly plastic materials. For this purpose, natural *Stipa tenacissima* fibers, treated on their surfaces and polypropylene (PP) pellets grafted with Maleic Anhydride (PP-g-MA) were added to the mixture in order to improve the compatibility between the two naturally incompatible polymers (PP and TPS). Then, everything was mixed in different concentrations and was prepared using the melt-mixing method. The different formulations were then characterized using different techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA)/Differential thermal analysis (DTA) and mechanical tensile tests. Scanning electron microscopy images showed a good starch plasticization and higher thermoplastic starch dispersion in the polypropylene matrix thanks to the addition of (PP-g-MA) and natural fibers. It was also observed that an increase of the TPS concentration compared to that of the PP tends to decrease the mechanical tensile properties. However, the best mechanical properties were obtained for the composite with 15% of TPS. The thermogravimetric analysis (TGA) results indicated that the organic filler used acted as a reinforcing agent by improving the thermal stability of the compound polypropylene/thermoplastic starch (PP/TPS).