



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Pétrochimie

Spécialité : Pétrochimie et Procédés Polymères

Élaboration de biocomposites à base de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de Polyamide 11 (PA11), renforcés par des fibres végétales d'Alfa

Soutenu le : 30/06/2025

Réalisé par :

M^{elle}: Sayoud Amel

M^{elle}: Bouchaour Hadyl

Encadré par :

Dr. CHELIL Ouassila

Dr. LAKHDARI Delloula

Année Universitaire 2024 - 2025

Remerciements

Nous remercions Dieu pour la force qu'il nous a donnée pour accomplir ce modeste travail...nous ne remercierons jamais assez.

Notre travail a été réalisé à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda avec la collaboration de l'université Ferhat Abbas de Sétif et l'unité de recherche sur la fabrication additive (URFA) Sétif.

Nous remercions tout particulièrement notre directrice de mémoire, Madame Ouassila Chelil, docteur à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda. Nous la remercions pour avoir été présente chaque fois que nous avons besoin d'elle, nous la remercions d'avoir suivi notre travail avec patience et conscience et pour son accompagnement et ses précieux conseils qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail, pour son extrême gentillesse et pour avoir su m'épauler dans les moments les plus difficiles.

Nous tenons à remercier notre co-directrice, Madame Delloula Lakhdari, maitre de recherche classe A, Division Fabrication Additive non Métallique (DFANM) à l'unité de recherche sur la fabrication additive (URFA) Sétif, centre de recherche en technologies industrielles (CRTI), pour son suivi le long de notre travail, pour sa disponibilité et pour nous avoir communiqué sa passion pour la recherche.

Nous tenons à remercier, Madame la présidente Chahrazed Saadi, Docteur à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, pour le grand honneur qu'elle nous a fait en présidant le jury.

Nous sommes, d'autre part, sensible à l'honneur que nous a fait madame Chenchana Asma, Docteur à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, en acceptant d'examiner ce travail et en participant à ce jury.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce mémoire surtout Monsieur Karim Djilani et madame Houda Brahimi, en espérant n'avoir oublié personne...

Nous tenons également à remercier les techniciens pour leur soutien et pour leur aide depuis le début de notre mémoire.

Je dédie ce travail et tous ces efforts avec tout mon amour...

À mon soutien inébranlable à chaque étape, celui qui se réjouit le plus de
ma réussite... mon père.

À la source de tendresse et de générosité... ma mère.

Aux meilleurs frères du monde, les plus chers à mon cœur ; mon exemple

Salah ,

Mon bras droit Ala , et mon ami Amine.

À mes petites .. Siradj et Lokmane

À mon deuxième père... mon oncle Samir et toute la famille de mes
oncles.

À ma seule sœur, celle qui me soutient à chaque instant, je te souhaite
tout le bonheur du monde et j'espère te voir atteindre les plus hauts
sommets et réaliser tous tes rêves inchalalh .

À la meilleure cousine, Amani.

À celle qui est la plus proche de mon cœur, ma meilleure amie Chaima
À M'y half , celle que j'ai connu le premier jour d'école de ma vie et qui
restée a mes cotes jusqu'au dernier jour .L'exemple d'amitié véritable ,
avec qui j'ai vécu toutes les émotions qu'on peut ressentir dans la vie –
dans les bons comme dans les mauvais moments . je t'aime Feyrouz .

À mes amies : Sahar, Sara, Nâama, Kenza, Mariam.

À mes amies de l'université : Hadyl, Manal.

À la meilleure professeure de mon parcours universitaire, celle qui a
travaillé avec nous avec tant d'efforts...

À tous ceux que j'aime

Amel

Je dédie ce mémoire :

À mon cher père, qui m'a appris la valeur du succès et de la patience, et qui a été le premier artisan de ma réussite après الله!

À ma chère mère, qui m'a comblée de tendresse et qui m'a ouvert le chemin de la connaissance par ses prières.

À mes chères sœurs Ines et Amani, ainsi qu'à mon cher Wail Bahaa Eddine, qui m'ont soutenue et encouragée jusqu'ici. J'espère avoir été un bon exemple pour vous et je vous souhaite beaucoup de succès.

À ma chère collègue Amel, pour son temps, son aide, sa confiance et sa patience lors de la réalisation de ce travail.

À toute la famille BOUCHAOUR et BOULAKTOUT.

À mes chères amies Chaima, Aridj, Rahma, Imen et Hind qui m'ont toujours données de la force, qui ont été le point d'appui de toutes mes embûches et qui ont semées l'optimisme sur mon chemin.

À mes honorables enseignants du département de pétrochimie, véritables piliers de ma réussite grâce à leurs paroles motivantes, et qui n'ont jamais hésité à nous prodiguer leurs conseils tout au long de notre formation.

Sans oublier ma chère enseignante, Mme Chellil Ouassila, qui nous a guidés avec bienveillance dans notre travail.

À toute ma famille et à tous ceux que j'aime.

Hadyl.

ملخص

أجريت هذه الدراسة بهدف تعديل أو تحضير مركبات حيوية بيوكومبوزيتات تعتمد على (PMMA، PMMA المطعم بمجموعة -COOH، PA11) وألياف الحلفاء. تُعد خلطات البوليمرات ذات أهمية كبيرة نظرًا لأن خصائصها تعتمد على خصائص البوليمرات الأساسية والتي يمكن تعديلها وفقًا لنسب التركيبة ومع ذلك فإن تحضير هذه الخلطات يمكن أن يكون معقدًا لأن القليل من البوليمرات قابلة للامتزاج الكامل.

في هذا الإطار، تم تحضير ودراسة أربع تراكيب مختلفة تختلف في النسبة النسبية بين PMMA وPA11، وتمت مقارنتها مع البوليمرات النقية. وقد خضعت العينات للتوصيف باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، والمطيافية فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، بالإضافة إلى اختبارات الامتصاص في أوساط محايدة وقاعدية وحامضية.

ظهرت النتائج أن تحليل FTIR يُمكن من إبراز التفاعلات الجزيئية بين المكونات والتوزيع الكيميائي لها، كما يسمح بتتبع تأثير تغيير التركيب على التنظيم الجزيئي للمواد المركبة الحيوية. من جهة أخرى، أثبتت مطيافية UV-Vis فعاليتها في تحديد التغيرات البنيوية والمساهمة النسبية لمكونات البوليمر، مما يفتح المجال أمام تحسين الخصائص البصرية لتطبيقات محددة.

لكلمات المفتاحية: PMMA، PMMA مطعم، PA11، ألياف الألفا، الخلطات، المواد المركبة الحيوية.

Résumé :

Cette étude est réalisée dans le but de préparés des biocomposites à partir de PMMA, de PMMA greffé-COOH, de PA11 et de fibres d'alfa. Les mélanges de polymères présentent un grand intérêt, car leurs propriétés dépendent des polymères de base, et peuvent donc être modulées par la composition du mélange. Toutefois, la réalisation de ces mélanges peut s'avérer complexe, car peu de polymères sont totalement miscibles.

Dans ce cadre, quatre formulations différentes par la proportion relative de PMMA et PA11, ont été préparées et étudiées en comparaison avec les polymères purs. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie UV-visible, ainsi que par des tests d'absorption en milieu neutre, alcalin et acide.

Les résultats obtenus ont montré que l'analyse de l'IRTF permet de mettre en évidence les interactions intermoléculaires et la répartition chimique des constituants. Elle permet également de suivre les effets des variations de composition sur l'organisation moléculaire des biocomposites. Par ailleurs, la spectroscopie UV-visible s'est révélée utile pour identifier les modifications structurales et la contribution relative des composants polymériques ouvrant ainsi la voie à la l'optimisation des propriétés optiques pour des applications ciblées.

Mots clés : PMMA, PMMA greffé, PA11, fibres d'alfa, mélanges, biocomposites.

Abstract

This study was conducted to develop biocomposites based on PMMA, COOH-grafted PMMA, PA11, and alfa fibers. Polymer blends are of great interest because their properties depend on those of the base polymers, which can be tuned by adjusting the blend

composition. However, preparing such blends can be challenging, as few polymers are fully miscible.

In this context, four formulations with varying ratios of PMMA and PA11 were prepared and studied in comparison with the pure polymers. The samples were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Visible spectroscopy, and absorption tests in neutral, alkaline, and acidic media .

The results showed that FTIR analysis highlights the intermolecular interactions and chemical distribution of the different components and helps track the effects of composition variations on the molecular organization of the biocomposites. Moreover, UV-Visible spectroscopy proved useful in identifying structural changes and the relative contributions of the different polymeric components, paving the way for optimizing the optical properties of these materials for targeted applications.

Keywords: PMMA, grafted PMMA, PA11, alfa fiber, blend, biocomposite

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Sommaire	i
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	ix
Liste des abréviations	x
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
Chapitre I : Etude bibliographique	5
I.1. Introduction	5
I.2. Définition des polymères	5
I.3. Différentes structures d'un polymère	6
• I.3.1. Structure cristalline	6
• I.3.2. Structure amorphe	6
• I.3.3. Structure semi-cristalline	6
I.4. Polyamide-11	7
• I.4.1. Définition	7
• I.4.2. Structure et synthèse	7
• I.4.3. Structures cristallines et amorphes du polyamide 11	9
○ I.4.3.1. Morphologie	9
○ I.4.3.2. Polymorphismes de la structure cristalline	14
• I.4.4. Propriétés et applications	16
I.5. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	17
• I.5.1. Définition	17
• I.5.2. Structure du PMMA	18
• I.5.3. Propriétés et applications du PMMA	19
○ I.5.3.1. Propriétés électriques	19
○ I.5.3.2. Propriétés physiques	20
○ I.5.3.3. Propriétés chimiques	20
○ I.5.3.4. Propriétés thermiques	21
○ I.5.3.5. Propriétés optiques	21

○ I.5.3.6. Propriétés mécaniques	22
I.6. Mélange des polymères	22
• I.6.1. Définitions	23
○ I.6.1.1. Mélanges de polymères	23
○ I.6.1.2. Alliages de polymères	23
○ I.6.1.3. Compatibilisation	23
• I.6.2. Types des mélanges de polymères	24
○ I.6.2.1. Miscibles	24
○ I.6.2.2. Partiellement miscibles	24
○ I.6.2.3. Totalement incompatibles	24
○ I.6.2.4. Compatibles	24
• I.6.3. Morphologie des mélanges de polymères	25
I.7. Conclusion	26
Références bibliographiques	27
Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales	32
II.1. Introduction	32
II.2. Matériaux composites	32
• II.2.1. Classification des matériaux composites	33
○ II.2.1.1. Composites à fibres	33
○ II.2.1.2. Composites à particules	33
II.3. Biopolymères	32
• II.3.1. Propriétés des biopolymères	35
○ II.3.1.1. Biodégradabilité	36
○ II.3.1.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité	37
○ II.3.1.3. Perméabilité aux gaz	37
○ II.3.1.4. Compostabilité	38
○ II.3.1.5. Propriétés chimiques	38
• II.3.2. Avantages et inconvénients	39
○ II.3.2.1. Avantages	39
○ II.3.2.2. Inconvénients	39
• II.3.3. Applications des polymères biodégradables	39
○ II.3.3.1. Médecine et pharmacie	39
○ II.3.3.2. Agriculture	40

○ II.3.3.3. Emballage	40
II.4. Fibres	41
• II.4.1. Fibres naturelles	41
• II.4.2. Fibres végétales	42
• II.4.3. Classification	42
○ II.4.3.1. Fibres de feuilles	42
○ II.4.3.2. Fibres de tiges	43
○ II.4.3.3. Fibres de bois	43
○ II.4.3.4. Fibres de surface	43
• II.4.4. Composition des fibres et charges végétales	43
○ II.4.4.1. Cellulose	44
○ II.4.4.2. Hémicelluloses	45
○ II.4.4.3. Lignines	46
• II.4.5. Propriétés usuelles des fibres	47
II.5. Biocomposites	48
• II.5.1. Constituants	48
○ II.5.1.1. Matrice polymère	48
○ II.5.1.2. Renforts naturels	48
• II.5.2. Types biocomposites.....	49
○ II.5.2.1. Entièrement biosourcés	49
○ II.5.2.2. Partiellement biosourcés	49
○ II.5.2.3. Biodégradables	49
• II.5.3. Propriétés et performances	49
• II.5.4. Applications	50
II.6. Conclusion	51
Références bibliographiques	52
Chapitre III : Matériaux et Techniques Expérimentals	56
III.1. Introduction	56
III.2. Matériaux	56
III.2.1. Polymères utilisés	56
III.2.1.1. Polyamide 11	56
III.2.1.2. Polyméthacrylate de méthyle	57
III.2.1.3. Polyméthacrylate de méthyle greffé	58

III.2.2. Réactifs chimiques	59
III.2.2.1. Tétrahydrofurane	58
III.2.2.2. Acide Formique	59
III.2.2.3. Acide chlorhydrique	59
III.2.2.4. Hydroxyde de sodium (NaOH)	60
III.3. Dispositifs expérimentaux	60
III.3.1. Matériels utilisés	60
III.3.2. Synthèse et préparation des biopolymères	61
III.3.2.1. Préparation des Fibres d'alfa	61
III.3.2.2. Préparation du PMMA greffé (-COOH)	63
a) Matériel et réactifs	63
b) Procédure expérimentale	63
III.3.2.3. Préparation des films en solution	64
III.4. Caractérisation physico-chimique des échantillons	65
III.4.1. Caractérisation spectroscopiques par Infrarouge à Transformée de Fourier ...	65
III.4.2. Caractérisation spectroscopiques par UV-Visible	65
III.4.3. Caractérisation de la capacité d'absorption des films	66
Références bibliographiques	67
Chapitre IV : Résultats et discussions	68
IV.1. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier	68
IV.1.1. Spectroscopie IRTF du PMMA et PMMA-COOH	68
IV.1.1.1. Spectroscopie IRTF du PMMA	68
IV.1.1.2. Spectroscopie IRTF du PMMA-COOH	68
IV.1.2. Spectroscopie IRTF du PA11	70
IV.1.3. Spectroscopie IRTF de la fibre d'Alfa non traitée et traitée	71
IV.1.3.1. Fibre d'alfa non traitée	71
IV.1.3.2. Fibre d'alfa traitée	72
IV.1.4. Spectroscopie IRTF des biocomposites	74
IV.2. Spectroscopie UV-visible	76
IV.2.1. Polymères en solution	76
IV.2.2. Biocomposites en film	77
IV.2.3. Influence de la forme	77

IV.3. Étude de l'absorption d'eau et de la dégradation en milieu aqueux, acide et basique	
.....	78
Conclusion générale	87

Liste des figures

Les figures	Titres	Page
Chapitre I : Etude Bibliographique		
Figure I.1	Exemple d'un polymère.	05
Figure I.2	Structure moléculaire des polymères amorphes.	06
Figure I.3	Structure moléculaire des polymères semi-cristallins.	06
Figure I.4	Synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque.	08
Figure I.5	Réaction de polycondensation du polyamide 11.	08
Figure I.6	Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines.	10
Figure I.7	Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en Transmission en lumière polarisée.	11
Figure I.8	Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11. (A) Conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle.	12
Figure I.9	Maille cristalline du PA11.	13
Figure I.10	Chaînes de nylons pairs dans (a) la configuration complètement étendue de la forme cristalline α et (b) la configuration déformée de la forme cristalline γ .	15
Figure I.11	Relations entre l'orientation des chaînes en configuration étendue et la nature paire/impair des polyamides.	16
Figure I.12	Méthacrylate de méthyle.	18
Figure I.13	Interrotation dans les nomenclatures des mélanges des polymères.	23
Figure I.14	Évolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre.	25
Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales		
Figure II.1	Matériaux composite	33
Figure II.2	Grandes familles des biopolymères	35

Figure II.3	Sources et biodégradabilité de certains polymères	36
Figure II.4	Exemple de biodégradabilité d'un gobelet couché avec du PHA	36
Figure II.5	Applications des polymères biosourcés : libération contrôlée des principes actifs	37
Figure II.6	Polymère poreux perméable aux gaz	38
Figure II.7	Un bioplastique compostable	38
Figure II.8	Classification des fibres naturelles	41
Figure II.9	Quelques exemples de tissus de fibres végétales	42
Figure II.10	Composition d'une fibre végétale	44
Figure II.11	Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose)	44
Figure II.12	Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose	45
Figure II.13	Principaux glucides constituant les hémicelluloses	46
Figure II.14	Représentation schématique de la lignine	47
Figure II.15	Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique	48
Chapitre III : Matériaux et Techniques Expérimentales		
Figure III.1	Polyamide 11 (PA11) sous forme de poudre.	56
Figure III.2	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sous forme de poudre.	58
Figure III.3	Polyméthacrylate de méthyle greffé (PMMA-COOH) sous forme de poudre	58
Figure III.4	Montage de la synthèse des différents biopolymères.	61
Figure III.5	Montage de préparation de fibre traité :	62
Figure III.6	PMMA greffé -COOH après hydrolyse et séchage.	64
Figure III.7	Biopolymères sous forme de films.	64
Figure III.8	Domaine d'absorption correspond à divers types de	65

	groupements fonctionnels	
Chapitre IV : Résultats et discussions		
Figure IV.1	Spectres IRTF (a) du PMMA pur et (b) du PMMA-COOH.	69
Figure IV.2	Spectre IRTF du PA11 pur	71
Figure IV.3	Spectres IRTF de (a) fibre d'alfa non traitée et (b) fibre d'alfa traitée.	73
Figure IV.4	Spectres IRTF des différents biocomposites élaborés à base de PMMA, PMMA-COOH, PA11 et fibres d'alfa.	76
Figure IV.5	Spectres UV-visible de (a) PMMA, (b) PMMA-COOH, et (c) PA11.	77
Figure IV.6	Spectres UV-visible des différents biocomposites élaborés à base de PMMA, PMMA-COOH, PA11 et fibres d'alfa.	78
Figure IV.7	Variation de l'absorption maximale des biocomposites dans un milieu acide (HCl 1N), pendant 4 jours.	79
Figure IV.8	Variation de l'absorption maximale des biocomposites dans un milieu basique (NaOH 1N), pendant 4 jours.	80
Figure IV.9	Variation de l'absorption maximale des biocomposites dans un milieu neutre (Eau distillée), pendant 4 jours.	80
Figure IV.10	Variation de dégradation maximale des biocomposites dans un milieu acide (HCl 1N), pendant 4 jours.	81
Figure IV.11	Variation de dégradation maximale des biocomposites dans un milieu basique (NaOH 1N), pendant 4 jours.	81
Figure IV.12	Variation de dégradation maximale des biocomposites dans un milieu neutre (Eau distillée), pendant 4 jours.	82

Liste des tableaux :

Les tableaux	Titres	Page
Chapitre I : Etude Bibliographique		
Tableau I.1	Caractéristiques électriques du PMMA	19
Tableau I.2	Caractéristiques physiques du PMMA	20
Tableau I.3	Caractéristiques chimiques du PMMA	20
Tableau I.4	Caractéristiques thermiques du PMMA.	21
Tableau I.5	Caractéristiques optiques du PMMA.	21
Tableau I.6	Caractéristiques mécaniques du PMMA.	22
Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales		
Tableau II.1	Applications des biopolymères dans l’emballage	40
Chapitre III : Matériaux et Techniques Expérimentales		
Tableau III.1	Propriétés typiques du PA11 LMNO	57
Tableau III.2	Propriétés typiques du Polyméthacrylate de méthyle	57
Tableau III.3	Propriétés du Tétrahydrofurane	59
Tableau III.4	Propriétés d’acide formique	59
Tableau III.5	Propriétés d’acide chlorhydrique	60
Tableau III.6	Propriétés de l’hydroxyde de sodium.	60
Tableau III.7	Différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées en PCR	
Chapitre IV : Résultats et discussions		
Tableau IV.1	Bandes caractéristiques du PMMA pur	68
Tableau IV.2	Bandes caractéristiques du PMMA–COOH	69
Tableau IV.3	Bandes caractéristiques du PA11	70
Tableau IV.4	Bandes caractéristiques de la fibre d’alfa non traitée	72
Tableau IV.5	Bandes caractéristiques de la fibre d’alfa traitée par NaOH.	73
Tableau IV.6	Absorption maximale et pourcentage de dégradation des films biopolymères après 4 jours	79

Liste des abréviations

PMMA	Poly méthacrylate de méthyl
PA11	Polyamide 11
PMMA-COOH	Poly méthacrylate de méthyl greffé
FTIR	Fourier transformée infra rouge
UV-Vis	Ultraviolet visible
AFM	Atomique force microscopie
ATG	Analyse thermo gravimétrique
DSC	Différentielle scanning calorimétrie
SAN	Le styrène acrylonitrile
PS	Le polystyrène
PP	Polypropylène
PE	Polyéthylène
DRX	Diffraction rayons x
MAM	Méthacrylate de méthyle
PC	Polycarbonate
PS	Polystyrène
PVME	Polyvinylmethylether
PVC	Poly vinyl chlorure
PBT	Poly butylene terephthalate
CMO	Composites à Matrice Organique
PLA	Acide polylactique
PBS	Polybutylène succinate,
PHA	Polyhydroxyalcanoates
Bio-PE	Le bio-polyéthylène
ASTM	American Society for Testing and Materials
THF	Tétrahydrofurane
HCL	L'acide chlorhydrique
NaOH	Hydroxyde de sodium

Introduction

Générale

Les biocomposites, matériaux composites constitués d'une matrice polymère (souvent biodgradable ou biosourcée) renforcée par des fibres naturelles, suscitent un intérêt croissant en raison de leurs avantages environnementaux, économiques et techniques. Ces matériaux représentent une alternative prometteuse aux composites conventionnels à base de fibres synthétiques, notamment dans le contexte du développement durables et de la transition vers une économie circulaire [1,2]. En associant des polymères d'origine renouvelable à des renforts lignocellulosiques, les biocomposites permettant d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes tout en réduisant l'empreinte carbone du matériau final [3]. Leur utilisation se développe dans divers secteurs tels que l'automobile, le bâtiment, les emballages et les dispositifs biomédicaux, où les exigences en matière de performance et de respect de l'environnement sont de plus en plus strictes [4, 5].

Parmi les polymères étudiés, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) se distingue par sa transparence optique, sa rigidité et sa bonne stabilité thermique, bien qu'il soit d'origine pétrochimique [5]. Pour pallier son caractère peu réactif, il peut être modifié chimiquement, notamment par hydrolyse acide, pour introduire des groupements carboxyliques ($-\text{COOH}$), améliorant ainsi sa compatibilité avec d'autres matrices et charges [6]. Le polyamide 11 (PA11), quant à lui, est un polymère biosourcé, obtenu à partir de l'huile de ricin. Il présente une excellente résistance chimique et thermique, une bonne flexibilité et une faible absorption d'eau comparée aux autres polyamides, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications techniques et écologiques [7].

L'intégration de fibres naturelles, comme les fibres d'alfa (*Stipa tenacissima*), permet d'améliorer les propriétés mécaniques et de renforcer l'aspect écologique du matériau. Ces fibres lignocellulosiques sont abondantes dans la région méditerranéenne et se caractérisent par leur faible densité, leur rigidité spécifique et leur biodégradabilité [8]. Elles peuvent cependant présenter une faible compatibilité avec les matrices polymériques, ce qui rend nécessaire l'emploi de modifications chimiques ou de compatibilisants.

L'élaboration de composites polymères à base de PMMA, PA11, PMMA-COOH et de fibres d'alfa vise à combiner les propriétés avantageuses de chaque composant, tout en surmontant les défis liés à la compatibilité interphasique et à l'homogénéité du matériau. L'utilisation de la mise en solution pour la préparation de ces matériaux permet un meilleur contrôle des interactions entre les différentes phases, ouvrant ainsi la voie à diverses applications, notamment dans les domaines des matériaux avancés, de l'emballage ou du biomédical.

Notre étude se concentre sur la préparation et la caractérisation de biocomposites constitués de PMMA, PA11, PMMA greffé avec des groupements $-COOH$, et de fibres d'alfa. L'objectif est de développer des matériaux conjuguant de bonnes performances mécaniques, une compatibilité interphasique optimisée et une durabilité environnementale renforcée. Cela passe par des formulations de mélanges polymériques en solution, en variant les proportions de PMMA, PA11 et PMMA- $-COOH$ pour évaluer leur compatibilité, ainsi l'intégration des fibres naturelles d'alfa pour améliorer les propriétés mécaniques du composite tout en valorisant une ressource renouvelable. Nous étudierons également l'effet de la fonctionnalisation du PMMA (présence de groupes $-COOH$) sur l'interaction avec la matrice polyamide et les fibres naturelles. Les matériaux obtenus seront caractérisés par des analyses spectroscopiques (FTIR, UV-Vis) morphologique (AFM), thermiques (ATG et DSC) et Absorption, afin de mieux comprendre les interactions entre phases et la structure du matériau final.

Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation des polymères modifiés et des ressources naturelles pour la conception de biomatériaux avancés, adaptés à des applications techniques et écoresponsables. Il vise également à explorer la possibilité de développer des matériaux biocomposites à la fois performants et écologiques, en intégrant des polymères fonctionnalisés et des fibres végétales.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente les généralités sur les polymères, en particulier le PMMA et le PA11, ainsi que les notions fondamentales sur les mélanges polymériques, qu'ils soient miscibles ou immiscibles.
- Le deuxième chapitre est consacré aux biocomposites et aux fibres naturelles, notamment les fibres d'alfa, en abordant leur origine, leurs propriétés et leur intérêt dans les matériaux biocomposites.
- Le troisième chapitre expose la partie expérimentale, en précisant les matériaux utilisés, les techniques de préparation des échantillons et les méthodes de caractérisation appliquées (analyses spectroscopiques, morphologiques, thermiques, , absorption, etc.).
- Les résultats et leurs discussions sont abordés dans le quatrième chapitre, portant sur (les propriétés physicochimiques et structurales des échantillons obtenus).

Pour conclure, ce travail se termine par une conclusion générale où nous rappelons les principaux résultats obtenus et la complémentarité des divers thèmes traités, tout en ouvrant la voie à la continuité d'études dans ce domaine.

Références bibliographiques

- [1] **Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T.** (2005). Natural fibres, biopolymers and biocomposites. CRC Press.
- [2] **Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P., Sain, M.** (2012). Biocomposites reinforced with natural fibres: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci*, vol. 37, pp. 1552-159.
- [3] **Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C, Wypych, F.** (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibres-An overview. *Prog. Polym. Sci*, vol. 34, pp. 982-1021.
- [4] **La Manitia, F.P., Morreale, M.** (2011). Green composites: A brief review. *Compos.- A: Appl. Sci. Manuf*, vol 42, pp. 579-588.
- [5] **H. H. Kausch.** (1987). Polymer Fracture, Springer.
- [6] **H. G. Elias.** (2003). An Introduction to Polymer Science, Wiley-VCH.
- [7] **Garlotta, D.** (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ*, vol. 9, pp. 63–84.
- [8] **M. N. Belgacem & A. Gandini** :(2008). Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier.

Chapitre I :

Etude

Bibliographique

I.1. Introduction

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se protéger et se vêtir, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer.

I.2. Définition des polymères

Un polymère (Figure I.1) est une macromolécule organique constituée par la répétition d'unités fondamentales appelées monomères, reliées entre elles par des liaisons covalentes. Cette répétition forme ce que l'on appelle une chaîne macromoléculaire, que l'on peut schématiser ainsi [1]: $-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-$

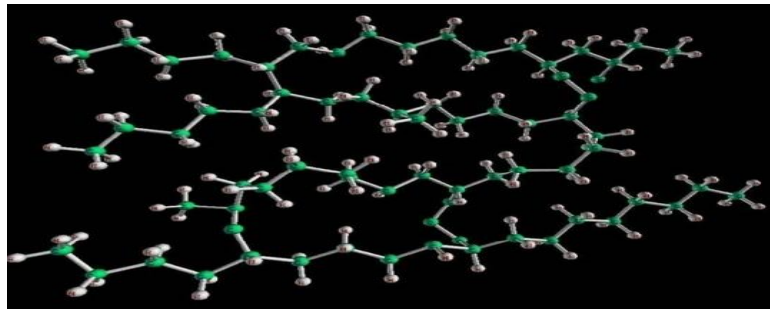


Figure I.1 : Exemple d'un polymère [2].

Les polymères peuvent être classés en plusieurs catégories selon leur origine [3, 4]:

- **Naturels** : par exemple la cellulose, les protéines ou l'ADN ;
- **Modifiés chimiquement** à partir de polymères naturels, comme le collagène modifié ;
- **Synthétiques** : obtenus par réaction chimique de polymérisation (par addition ou condensation) à partir de monomères [3].

Sur le plan **structural**, les polymères se présentent sous différentes architectures :

- **Linéaires** : chaînes simples sans ramifications ;
- **Ramifiés** : chaînes principales avec chaînes latérales ;
- **Réticulés** : chaînes reliées entre elles par des liaisons covalentes formant un réseau tridimensionnel [5].

D'un point de vue morphologique, les polymères peuvent être amorphes ou partiellement cristallisés, selon leur organisation et composition [6].

I.3. Différentes structures d'un polymère

I.3.1. Structure cristalline

La structure cristalline est caractérisée par une distribution périodique régulière des particules constituant le matériau, présentant un ordre à longue distance et formant un réseau cristallin. Cette structure est présente dans de nombreux matériaux, dont certains polymères comme le nylon, le verre, le polypropylène isotactique, les polycétones et le polystyrène syndiotactique [7].

I.3.2. Structure amorphe

La structure amorphe (Figure I.2) est dense et peu ordonnée, souvent décrite comme un enchevêtrement désorganisé où aucun ordre à grande échelle n'est détectable. Ce type de structure est rencontré dans certains polymères organiques comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et le polystyrène (PS) [7].

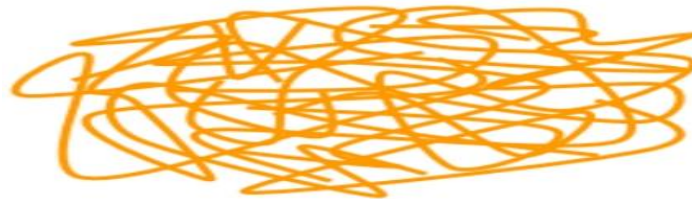


Figure I.2 : Structure moléculaire des polymères amorphes [8].

I.3.3. Structure semi-cristalline

La structure semi-cristalline (Figure I.3) combine des phases amorphes et cristallines en proportions variables, ce qui confère une certaine cristallinité au polymère. Cette structure est typique de nombreux polymères organiques tels que le polypropylène (PP) et le polyéthylène [7].

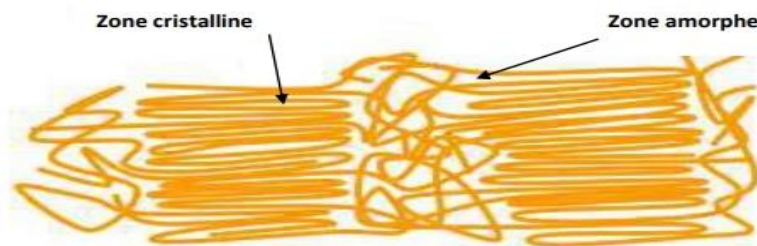


Figure I.3 : Structure moléculaire des polymères semi-cristallins [8].

I.4. Polyamide-11

I.4.1. Définition

Au début des années 1930, Wallace Carothers entreprit des recherches systématiques sur la synthèse des polyamides à partir d'acides aminés aliphatiques pour la société DuPont. Ses travaux aboutirent au dépôt de plusieurs brevets et à la mise au point du premier polyamide semi-cristallin de haute masse molaire : le polyamide 6-6, obtenu par polycondensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine [9]. Ces nouveaux polymères, commercialisés sous le nom de Nylon, connurent un essor rapide en raison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques, très innovantes pour l'époque [10]. Initialement développés pour des applications textiles sous forme de fibres, leur utilisation s'est étendue aux résines techniques. Les polyamides aliphatiques sont désormais produits via deux grandes voies :

- **Polycondensation d'un lactame** (ω -aminoacide cyclique), donnant des PA x , où x est le nombre d'atomes de carbone.
- **Polycondensation d'un diacide et d'une diamine**, donnant des PA xy , où x et y correspondent aux longueurs des chaînes acides et amines.

La classification des polyamides repose sur la parité du nombre d'atomes de carbone [9]:

- **Polyamides pairs** (ex. : PA6), avec un nombre pair de carbones dans le monomère.
- **Polyamides impairs** (ex. : PA11), issus de monomères à nombre impair de carbones.
- **Polyamides pair-pair** (ex. : PA6-6), provenant de diacide et diamine tous deux pairs.
- **Polyamides pair-impair** (ex. : PA6-10), mélange d'un composant pair et d'un impair.

Cette structure influence les propriétés des polyamides, notamment leur tendance à cristalliser.

I.4.2. Structure et synthèse

Le Polyamide 11, synthétisé pour la première fois par Carothers en 1937 [11], est développé progressivement par M. Genas et J. Zeltner dans les années 40 puis produit à l'échelle industrielle en France à partir 1951, notamment via la société Organico, intégrée

depuis dans Arkema [12]. Le PA11 est obtenu par polycondensation de l'acide 11-aminoundécanoïque, de formule $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, monomère issu de ressources renouvelables. Il se distingue par son origine végétale et son impact environnemental réduit [13].

Le monomère est préparé à partir d'huile de ricin, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Celui-ci, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH_3 permet d'obtenir l'acide ω -amino undécanoïque (Figure I.4).

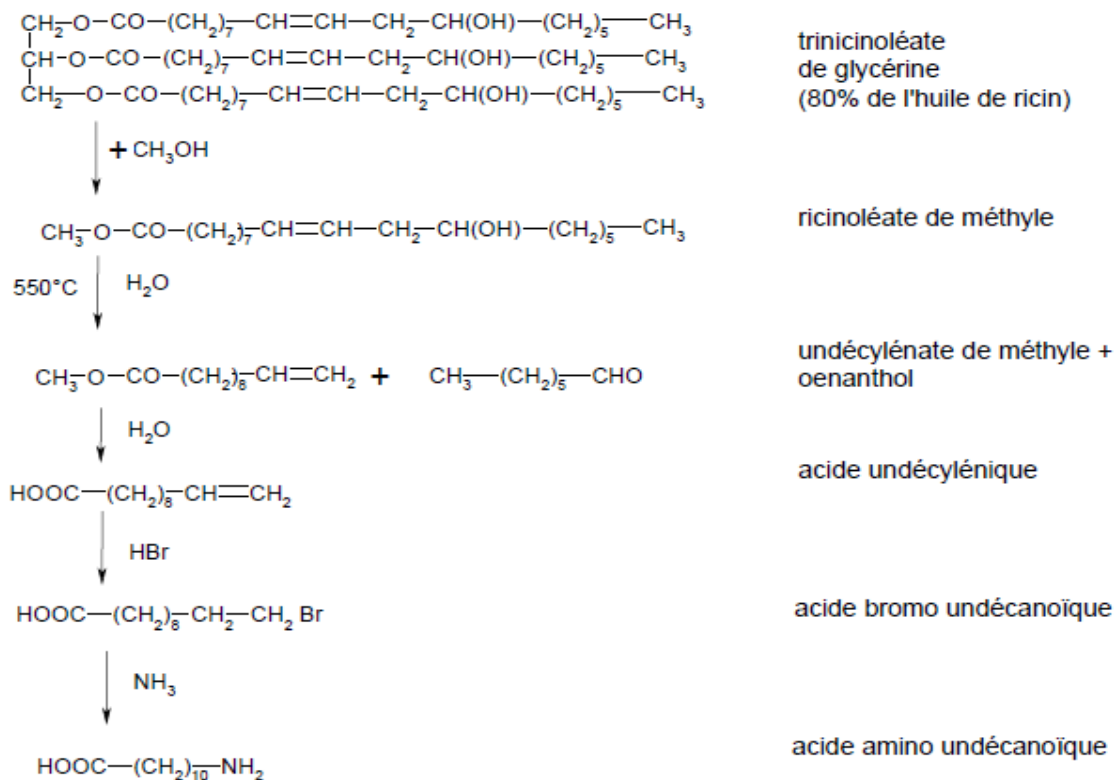


Figure I.4 : Synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque [11].

Le polyamide 11 est préparé par condensation de cet acide, sous azote, à une température de 250°C environ. Les taux de conversion atteints sont généralement élevés (Figure I.5).

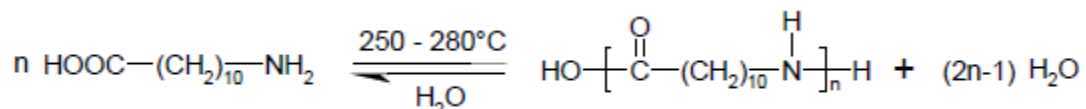


Figure I.5 : Réaction de polycondensation du polyamide 11 [14].

Voici quelques exemples d'utilisations du PA11, classés par secteurs industriels [14]:

- Automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques et pneumatiques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques ;
- électricité et électronique: connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes, gainage de fibres optiques ;
- médical: cathéters, seringues ;
- industries pétrolières et gazières: flexibles de collecte off shore, canalisations et raccords pour distributions de gaz ;
- agro-alimentaire: films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires ;
- sports et loisirs: semelles de chaussures, éléments de raquette de tennis, têtes de marteaux.

On les trouve également dans le domaine des composites, comme matrice polymère avec renforts (fibres de verre ou de carbone) pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou pour l'amélioration des propriétés autolubrifiantes (graphite).

I.4.3. Structures cristallines et amorphes du polyamide 11

I.4.3.1. Morphologie

L'étude de la structure cristalline du PA11 est cruciale car elle conditionne ses propriétés mécaniques, ferroélectriques et piézoélectriques. Lors du refroidissement depuis l'état fondu ou de la cristallisation à partir d'une solution, les chaînes polymères linéaires ont tendance à s'aligner les unes par rapport aux autres afin de minimiser l'énergie des liaisons hydrogène et de van der Waals. Au cours de ce processus de cristallisation, les macromolécules s'organisent et se replient pour former des feuillets cristallins lamellaires (lamelles) (Figure I. 6), comme illustré ci-dessous. L'épaisseur, l'orientation et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions opératoires (étirage, trempe...) mais aussi de facteurs structuraux intrinsèques comme la rigidité/flexibilité des chaînes, la présence de ramifications ou de défauts d'enchevêtrements. Ces imperfections favorisent la connexion entre les lamelles par des portions de chaînes appartenant à d'autres lamelles, formant ainsi des "chaînes liens" qui assurent la cohésion de l'ensemble semi-cristallin. La structure lamellaire finement organisée confère au polymère ses propriétés caractéristiques. L'orientation, l'épaisseur et la perfection des lamelles cristallines influencent directement les caractéristiques mécaniques, piézoélectriques etc. du matériau [15].

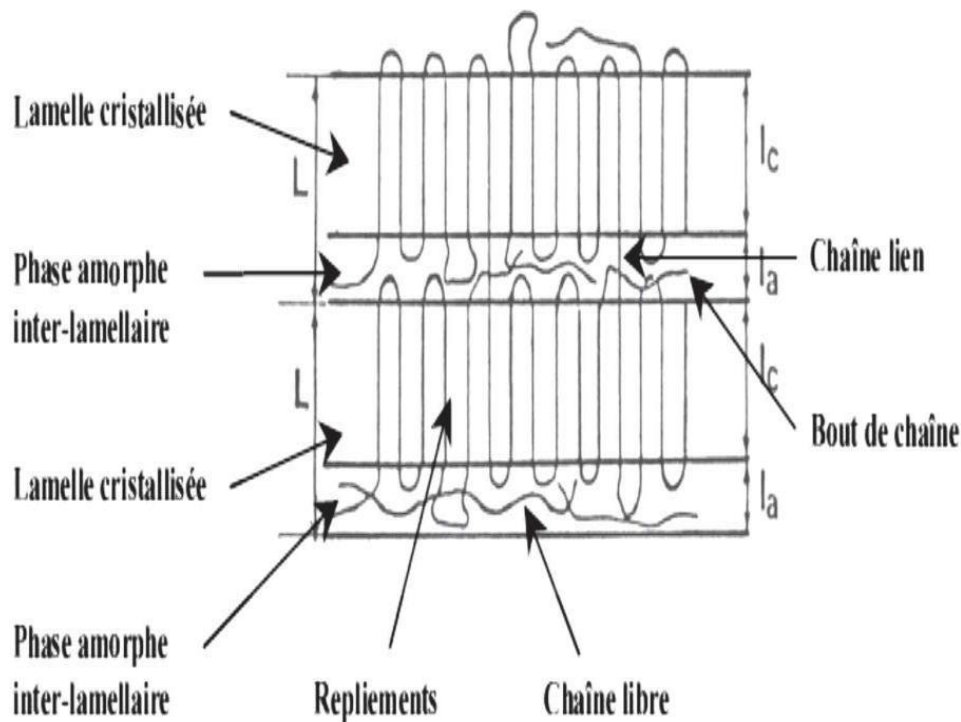


Figure I. 6: Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines [15].

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires ont tendance à s'aligner et se replier en lamelles cristallines. Cependant, certaines portions de chaînes sont mal alignées ou présentent des défauts de conformation. Ces segments de chaînes désordonnés, incapables de cristalliser parfaitement, forment alors une phase amorphe interlamellaire aux interfaces entre les lamelles cristallines.

Par ailleurs, les lamelles cristallines ont tendance à s'organiser et à croître de manière radiale pour former des structures sphérolitiques (Figure I. 7) dont la taille peut varier du micro au millimétrique. Un sphérolite est constitué de lamelles cristallines qui s'étendent radialement à partir d'un germe central en occupant tout l'espace disponible. Entre les sphérolites subsiste une phase amorphe inter-sphérolitique composée de chaînes polymères désordonnées et de cavités. Cette organisation semi-cristalline particulière en sphérolites est associée à la forte anisotropie optique et structurale des cristaux de polymères. Elle confère des propriétés spécifiques au matériau en fonction du taux de cristallinité, de la taille des sphérolites/lamelles et de l'orientation de ces dernières.

En résumé, la microstructure du PA11 semi-cristallin est constituée d'une phase cristalline lamellaire organisée en sphérolites, baignant dans une phase amorphe désordonnée répartie entre les lamelles et les sphérolites.

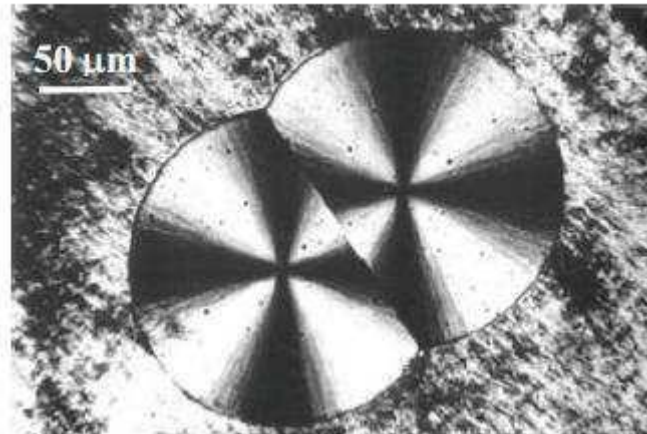


Figure I. 7: Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en Transmission en lumière polarisée [15].

Lorsqu'on observe les sphérolites du PA11 en microscopie optique à lumière polarisée, on distingue une extinction caractéristique en forme de croix de Malte. Celle-ci permet d'identifier les axes optiques majeur et mineur du sphérolite. Si la croissance radiale s'effectue parallèlement à l'axe principal des cristaux, on parle de "sphérolite positif". Dans le cas contraire, avec une croissance selon l'axe mineur, il s'agit d'un "sphérolite négatif". Pour le PA11, seuls des sphérolites négatifs sont observés [11, 16].

Pour qu'un polymère puisse atteindre un état cristallin, ses chaînes macromoléculaires doivent pouvoir se réorganiser et s'arranger selon un motif élémentaire qui se répète périodiquement dans les trois dimensions de l'espace.

Dans le cas des polyamides, deux types de conformations sont théoriquement possibles (Figure I. 8) pour l'arrangement des chaînes au sein du cristal:

- La conformation parallèle où les chaînes conservent la même orientation en se superposant à distance fixe ;
- La conformation antiparallèle où les chaînes s'empilent de façon tête-bêche, inversant l'orientation toutes les deux chaînes. Cette organisation structurale des chaînes au niveau cristallin influence directement sur les propriétés physicochimiques et mécaniques finales du polymère.

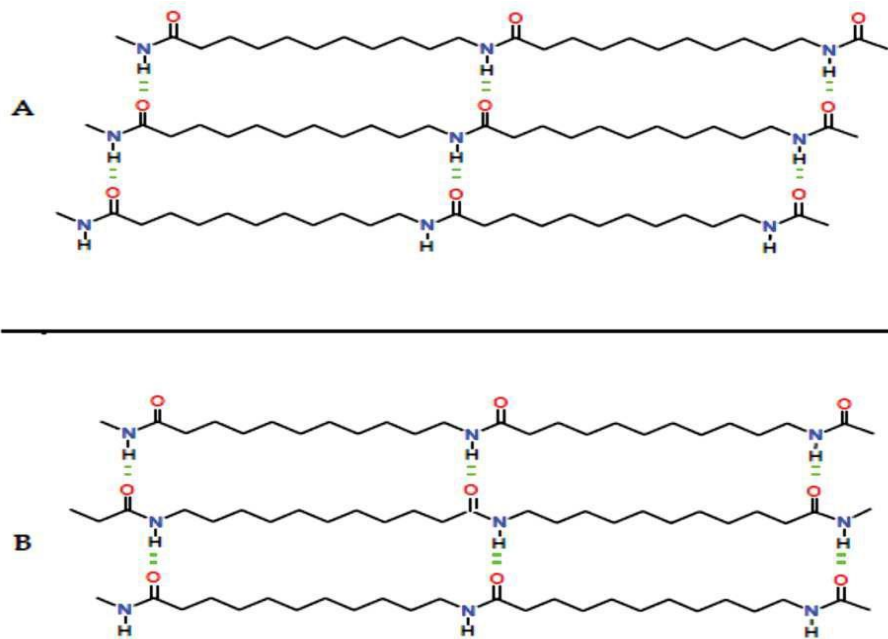


Figure I. 8: Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11. (A) Conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle [17].

La cristallisation des polyamides est régie par les interactions entre les groupements amides polaires qui peuvent former des ponts hydrogène intermoléculaires à l'état solide. Dans le cas du PA11, les groupes NH et CO créent effectivement un réseau de ponts hydrogène entre les chaînes voisines (Figure I. 8).

Les études de diffraction des rayons X menées par Slichter [18] et Kinoshita [19] ont révélé que la conformation privilégiée des chaînes de PA11 dans le cristal est la conformation parallèle. L'empilement de ces plans de chaînes parallèles peut conduire à deux organisations principales [20] :

- L'organisation α stable où les plans sont décalés progressivement
- L'organisation β où les plans sont décalés de façon alternée Jolly et al [21].

Ont déterminé par DRX que le réseau cristallin du PA11 présente une symétrie triclinique, avec les paramètres de maille représentés ci-contre (Figure I. 9).

Au sein de cette maille triclinique, les chaînes s'organisent en lamelles cristallines constituées d'un empilement de plans (010) perpendiculaires au rayon des sphérolites, comme l'a montré Magill [22].

C'est cette structuration lamellaire plane qui, par repliement et empilement radial, permet la formation des sphérolites semi-cristallins caractéristiques du PA11.

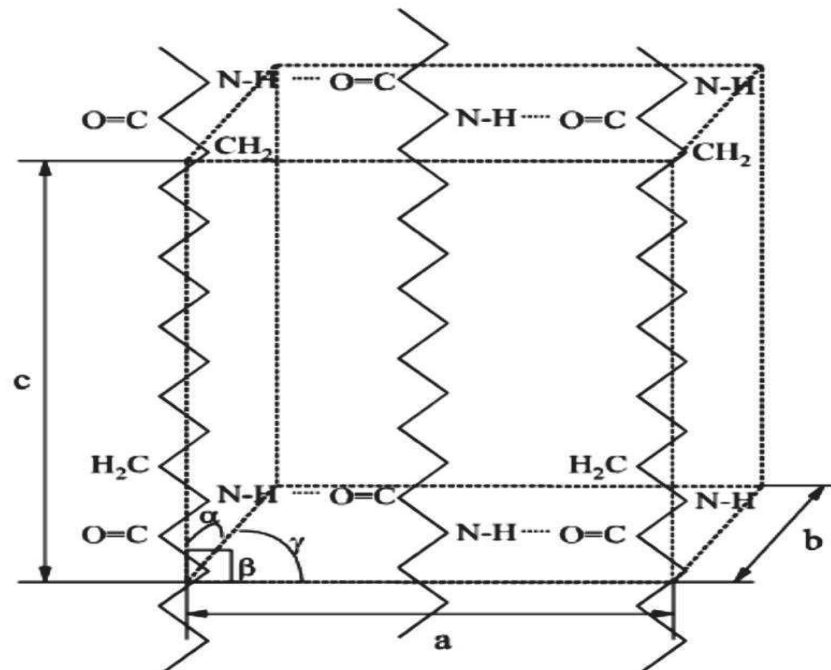


Figure I. 9: Maille cristalline du PA11 [21].

Au sein du polyamide-11, plusieurs phases cristallines peuvent coexister. Les principales sont:

- **Phase triclinique α**

C'est la phase majoritaire et la plus stable du PA11. Les chaînes macromoléculaires γ adoptent un agencement planaire en zigzag. Cette phase est obtenue après recuit d'un échantillon de PA11 préalablement fondu, ou par cristallisation à partir de solutions de mcrésol, phénol-chlorohydriné d'éthylène ou acide formique [23].

- **Phase monoclinique β**

Elle se forme par cristallisation d'une solution à 5% de PA11 dans l'acide formique à 160°C. Les chaînes γ sont agencées en structure fibrillaire antiparallèle.

- **Phase pseudohexagonale γ**

Cette phase apparaît dans des films cristallisés à partir de solutions d'acide trifluoroacétique ou d'eau avec du triéthylèneglycol. Stable thermiquement, elle se transforme en phase α sous contrainte mécanique [23]. Elle peut aussi provenir de la cristallisation du PA11 dans la masse fondue. Stable thermiquement, elle se transforme en

phase α sous contrainte mécanique ou par traitement alcalin (hydroxyde de sodium) d'échantillons α issus de l'état fondu.

Ces différentes phases confèrent des propriétés variées au polymère en fonction des conditions de mise en œuvre et d'utilisation [24].

Outre les phases α , β et γ précédemment décrites, on peut aussi trouver dans le PA11 :

- **Phase δ haute température**

C'est une mésophase caractérisée par un réseau de ponts hydrogène ordonnés de façon pseudo-hexagonale dynamique. Elle est souvent confondue avec la phase α [25]. La transition $\alpha \rightarrow \delta$ est réversible et continue, similaire à la transition de Brill dans le PA6-6 vers 97°C [26].

- **Phase smectique δ'**

Formée par trempe rapide depuis l'état fondu, cette phase est apparentée à la structure δ haute température [20]. Contrairement aux polyamides pairs qui peuvent être totalement amorphes après trempe, les chaînes des polyamides impairs comme le PA11 conservent un certain ordre structural (phase δ') [27]. Cette phase métastable tend à disparaître au profit de la phase α stable lors de recuits ou mise en forme sous pression [23].

- **Phase pseudo-hexagonale γ'**

C'est une variante métastable de la phase γ , où les ponts hydrogène présentent une orientation aléatoire. Elle peut être obtenue en traitant la phase δ' avec HCl gazeux puis vapeur de D₂O [28].

Cette grande variété de phases cristallines possibles explique la sensibilité du PA11 aux conditions de mise en œuvre qui influencent fortement sa structure semi-cristalline et donc ses propriétés finales.

I.4.3.2. Polymorphismes de la structure cristalline

La cristallinité des polyamides dépend de l'alignement des chaînes et de la régularité de formation des liaisons hydrogène. La structure cristalline des polyamides aliphatiques peut représenter deux phases principales: la phase α (ou β) (sous laquelle cristallisent les polyamides impairs les plus importants commercialement) et la phase γ . **La phase α** , stable, correspond à une structure cristallographique triclinique avec un motif constitutif par

cellule unité. Les molécules, liées par des liaisons hydrogène, sont disposées en zigzag planaire dans des feuillets empilés les uns sur les autres. La phase β résulte d'une faible perturbation de la phase α . Les deux phases correspondent certainement à différentes étapes dans un continuum de stade d'organisation. La phase γ est caractéristique de la majorité des polyamides de type pair-impair, impair-pair, impair-impair et pair (Figure I.10). L'empilement est pseudo-hexagonal, c'est-à-dire que le réseau ne possède pas toutes les symétries d'une structure hexagonale. Les liaisons hydrogène entraînent une structure plus compacte et un motif répétitif de la chaîne plus court que dans le cas d'une chaîne en extension [14].

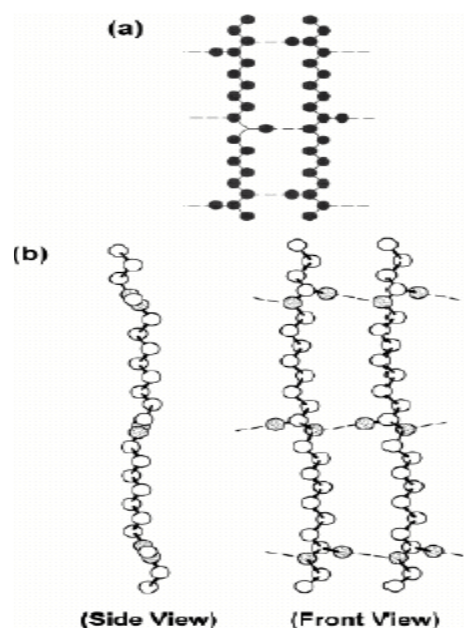


Figure I.10 : Chaînes de nylons pairs dans (a) la configuration complètement étendue de la forme cristalline α et (b) la configuration déformée de la forme cristalline γ [14].

La formation de la totalité des liaisons hydrogène possibles dans les polyamides pairs, dans une configuration étendue, est possible quand les macromolécules voisines sont orientées entre elles de manière antiparallèle. Dans le cas contraire, une orientation parallèle, seulement la moitié des liaisons peut être formée. Par conséquent, dans le cas du PA12 (et également dans le cas du PA 6), les formes α et γ sont créées lorsque les liaisons hydrogène dans le cristal sont formées respectivement entre des chaînes parallèles et antiparallèles. Dans le cas des polyamides impairs, la formation de la totalité des liaisons hydrogène peut survenir sans se préoccuper du type de conformation parallèle ou antiparallèle des chaînes polymères. Ce comportement est dû à la nature centrosymétrique des chaînes de polyamides impairs. Ainsi, dans le cas du PA 11 par exemple, la

crystallisation a lieu sous la forme α (ou β), mais en réalité, la méthode d'élaboration peut conduire à des phases intermédiaires, en particulier des structures pseudo hexagonales, plus ou moins proches des 2 phases principales [14].

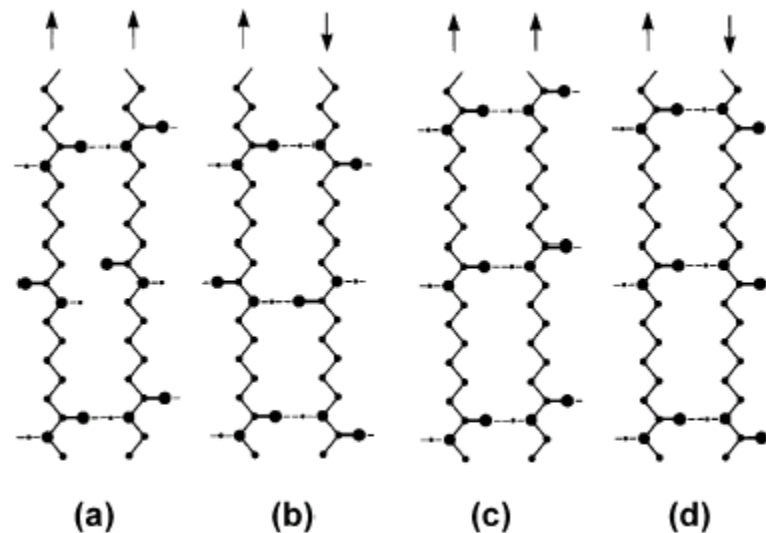


Figure I.11 : Relations entre l'orientation des chaînes en configuration étendue et la nature paire/impair des polyamides [14].

Les PA pairs (a et b) forment la totalité des liaisons hydrogène seulement dans la conformation antiparallèle (b), et non dans la conformation parallèle (a). Les nylons impairs peuvent former toutes les liaisons hydrogène en adoptant une conformation parallèle (c) ou antiparallèle (d).

I.4.4. Propriétés et applications

La nature chimique du polyamide-11 influence grandement ses propriétés. Cela s'explique par la présence de groupements amides qui permettent la formation de liaisons hydrogène au sein du polymère. Grâce à ces liaisons, l'énergie de cohésion des polyamides est nettement supérieure à celle d'autres polymères. De plus, le caractère polaire des groupes amides confère au PA11 une certaine hydrophilie, quoique moindre que celle des très polaires PA6 et PA6-6. C'est de ces caractéristiques chimiques intrinsèques que découlent les propriétés spécifiques du polyamide-11, notamment [29, 17,30] [17, 29,30]:

- Résistance aux huiles et hydrocarbures ;
- Bonne tenue en fatigue ;

Le polyamide-11 bénéficie d'une large gamme de températures d'utilisation allant de -50°C à 170°C. Il présente de bonnes propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Sa biocompatibilité est aussi un avantage notable. Comparé à la plupart des autres polyamides, le PA11 affiche une perméabilité plus faible à l'eau. Cependant, il reste très sensible à l'humidité et à l'oxydation aux hautes températures. Sa résistance aux chocs est plutôt faible et sa tenue au feu est limitée.

Malgré ces quelques points faibles, les caractéristiques du PA11 lui permettent d'être utilisé dans de nombreux domaines industriels comme [2, 26,27] :

- L'automobile (raccords essence, canalisations de freins, pièces de transmission...)
- L'électrique/électronique (connectiques, câblages, gaines fibres optiques...)
- Le médical (cathéters, seringues...)
- Le pétrole/gaz (flexibles offshore, canalisations de distribution...)
- L'agroalimentaire (films, mousses, canalisations pour fluides...)

Son vaste champ d'applications provient de la combinaison avantageuse de ses propriétés physico-chimiques inhérentes à sa structure polyamide.

I.5. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

I.5.1. Définition

La découverte de l'acide acrylique remonte à 1843, celle des esters de méthyle, éthyle et allyle à 1873, du polyacrylate de méthyle à 1880. Elles sont le fait de chercheurs allemands qui découvrent aussi que ces liquides se transforment par polymérisation en matières solides et visqueuses. Vers 1900, Röhm décrit le polyacrylate de méthyle [31]. Depuis la soutenance de sa thèse (1901), Otto Röhm a conservé un intérêt pour les acrylates. Mais, en 1927, Röhm met au point un procédé industrialisable et démarre une petite production pilote d'esters acryliques. Aux Etats Unis, le début de l'industrialisation d'acrylates a lieu en 1931, par Röhm également. À partir de 1928, on assiste à une explosion du nombre de brevets déposés par la société Röhm und Haas, en Allemagne, en Angleterre, en France et aux États-Unis. En 1936, ICI Acryliques (maintenant Lucite International) a commencé la première production commercialement viable de verre de sécurité acrylique.

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent [32,33], obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle (MAM). Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique. Il peut remplacer le polycarbonate (PC) dans des applications qui nécessitent davantage de transparence, de résistance aux UV et/ou de résistance aux rayures, et si les propriétés de haute résistance aux chocs ne sont pas indispensables pour l'application [32]. Il est obtenu par polymérisation radicalaire. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type hydrogène et Van der Waals [33]. C'est un matériau très répandu qui présente une excellente transparence et qui a fait l'objet de nombreuses études, ce qui en fait un polymère modèle.

I.5.2. Structure du PMMA

Le méthacrylate de méthyle est le monomère du polyméthacrylate de méthyle. C'est un composé organique dont la formule semi-développée est : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ [34].

Le méthacrylate de méthyle ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) est bien connu dans le domaine des plastiques du fait de sa polymérisation assez aisée [35]. Cette molécule est constituée d'une fonction ester associée à une liaison double et un groupement méthyle (figure I.12 [34, 35])

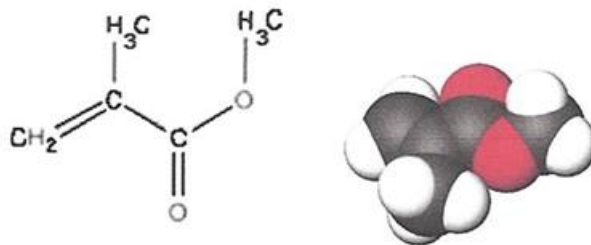


Figure I.12: Méthacrylate de méthyle [34, 35].

Les différentes qualités de poly méthacrylate de méthyle sont commercialisées sous les noms de marques suivants [31] :

- A l'origine : Plexiglas.
- A partir de la création d'Altulor (qui deviendra Atoglas à partir d'octobre 1998 (jusqu'en 2004)) :
- plaques coulées : Altuglas pour l'Europe et l'Asie, Plexiglas pour l'Amérique.
- plaques extrudées : Altulex,

- poudres à mouler (à partir de granulés suspension) : Altulite (1962-1980).
- granulés : Oroglas, pour résines à résistance au choc très élevée (compact-disc, baignoireetc.)

PMMA a été vendu sous une variété de noms de marque et des noms génériques. Il est souvent génériquement appelé verre acrylique, mais il est chimiquement sans aucun rapport à la silice à base de soude de verre [36].

I.5.3. Propriétés et applications du PMMA

I.5.3.1. Propriétés électriques

La température de transition vitreuse (Tg) du PMMA pur est de 85.5 °C, mais peut atteindre 129.2 °C avec un ajout de dopant. Les caractéristiques électriques du PMMA sont données par le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques électriques du PMMA [37].

Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
Angle de pertes tgδ	50 ou 60 Hz	$4. \cdot 10^{-2}$ à $5. \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3. \cdot 10^{-2}$ à $5. \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2. \cdot 10^{-2}$ à $3. \cdot 10^{-2}$
Rigidité diélectrique		15 à 20 kV/mm
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16} \Omega$
Résistivité transversal		10^{15} à $10^{16} \Omega.cm$

I .5.3.2. Propriétés physiques : [38]

Tableau I.2 : Caractéristiques physiques du PMMA

Propriété	Valeur/Description
Masse volumique	1,19 g.cm ⁻³ (beaucoup plus léger que le verre)
Coefficient de dilatation thermique	70–77 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Indice de réfraction	1,49
Conductivité thermique	0,17–0,19 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Température de transition vitreuse	46 °C pour un PMMA isotactique à 159 °C pour un PMMA syndiotactique
Transparence	Très grande transparence, très limpide avec un aspect
Résistance atmosphérique	Excellente résistance aux agents atmosphériques

I.5.3.3. Propriétés chimiques :

Tableau I.3 : Caractéristiques chimiques du PMMA .

Propriété	Valeur / Description
Odeur / goût	Insipide et sans odeur, reconnu pour ses qualités alimentaires
Résistance chimique (≤ 60 °C)	Bonne résistance aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées
Produits attaquants	Acétone, alcool, pétrole, phénol, carburant d'avion, etc.
Exposition extérieure	Peut être exposé à l'extérieur sans problème
Résistance aux intempéries	Très bonne

I.5.3.4. Propriétés thermiques : [39].**Tableau I.4 :** Caractéristiques thermiques du PMMA.

Propriété	Valeur / Description
Combustibilité	Combustible, brûle lentement sans fumée excessive
Température maximale d'utilisation	Inférieure à 80 °C
Température de fusion	110 à 240 °C
Température de transition vitreuse	110 à 135 °C
Température de résistance continue	85 °C
Conductivité thermique	0,19 W/m·K
Coefficient de dilatation thermique	$0,7 - 0,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

I.5.3.5. Propriétés optiques : [39].**Tableau I.5 :** Caractéristiques optiques du PMMA.

Propriété	Valeur / Description
Angle de réflexion totale	41 à 42 ° (permet la réalisation de « conducteurs » de lumière, fibres optiques)
Indice de réfraction ($\lambda = 587,7 \text{ nm}$)	1,491
Transparence	92 % de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm

I.5.3.6. Propriétés mécaniques :**Tableau I.6 :** Caractéristiques mécaniques du PMMA.

Propriété	Valeur / Description
Nature	Polymère amorphe, dur, rigide, cassant avec faible allongement à température ambiante
Thermoformabilité	Possible si le module est faible ; chute du module au-dessus de Tg
Module d'élasticité en traction	7,7 à 13 GPa [40].
Dureté	Se raye facilement mais se polit très bien
Résistance UV	Excellente tenue aux ultra-violets, bonne résistance au vieillissement
Fluage	Assez limité, fendillement possible au-delà des contraintes critiques

I.6. Mélange des polymères

L'industrie des polymères favorise de plus en plus la technologie élevée et les matériaux à valeur ajoutée élevée ; ceux-ci sont obtenus, soit au moyen de synthèse de nouveaux monomères, ou en développant de nouvelles méthodes de polymérisation ou encore en mélangeant des polymères [41,42]. Cette dernière s'est avérée la stratégie la plus convenable pour les raisons suivantes:

- **Des raisons technologiques :** recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles propriétés.
- **Des besoins industriels :** polymères modifiés pour des applications spécifiques nouvelles.
- **Des Raisons économiques :** recherche de matériaux moins coûteux, obtention de nouveaux matériaux à partir de polymères déjà préparés et disponibles.
- **Des considérations environnementales :** diminuer la pollution par le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques en général [43].

Par ailleurs, les raisons reliées aux producteurs se résument essentiellement en: une meilleure transformabilité et uniformité du produit et la réduction du nombre de grades stockés ou produits [44].

I.6.1. Définitions

I.6.1.1. Mélanges de polymères

On appelle un mélange de polymère tout mélange d’au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [45].

I.6.1.2. Alliages de polymères

On appelle un alliage de polymère tout mélange de polymères non miscibles ayant subi une comptabilisation par modification de l’interface et/ou de la morphologie [45].

I.6.1.3. Compatibilisation

C’est un processus de modification des propriétés d’interface d’un mélange de polymères non miscibles pour obtenir un alliage de polymères. La relation générale entre les mélanges et les alliages est illustrée dans la figure I.13 [45].

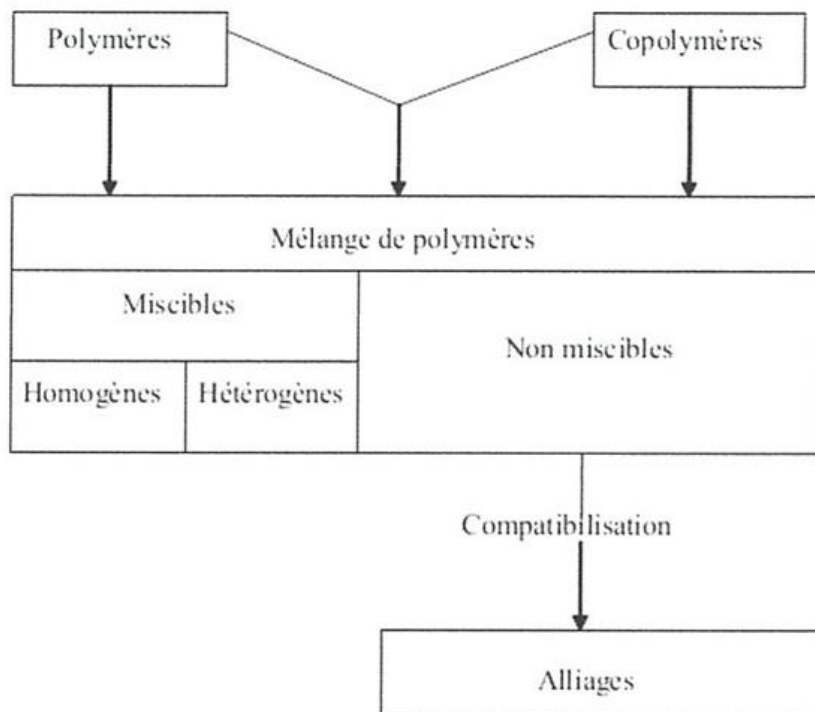


Figure I.13: Interrelation dans les nomenclatures des mélanges des polymères [45].

I.6.2. Types des mélanges de polymères

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères [46]: Les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes à partir de polymères non miscibles et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première. On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en quatre groupes :

I.6.2.1. Mélanges miscible

C'est un mélange de polymère qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles. Le PS avec le PVME (polystyrène/polyvinylmethylether) et le PVC avec le PBT [47].

I.6.2.2. Mélange de polymères partiellement miscibles

Ce sont les mélanges dont la miscibilité mutuelle correspond seulement à certains rapports. On peut citer à titre d'exemple le mélange (PC/SAN) et le polystyrène avec le Polycarbonate (PS/PC) [48].

I.6.2.3. Mélanges de polymères totalement incompatibles

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange PVC/PE, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocre [49].

I.6.2.4. Mélange de polymères compatibles

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des

polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciale [50].

I.6.3. Morphologie des mélanges de polymères

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi en fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie. En considérant deux polymères, lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera alors de morphologie nodulaire. Lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, on a accroissement de son volume jusqu'à percolation des phases. On obtient ainsi une morphologie co-continue dans laquelle les deux phases se sont rejointes en une phase unique et continue. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules ont fusionné avec la phase continue. Ce phénomène d'évolution de la morphologie en fonction de la proportion d'un polymère en fonction d'un autre est schématisé dans la figure I.14 [51, 52].

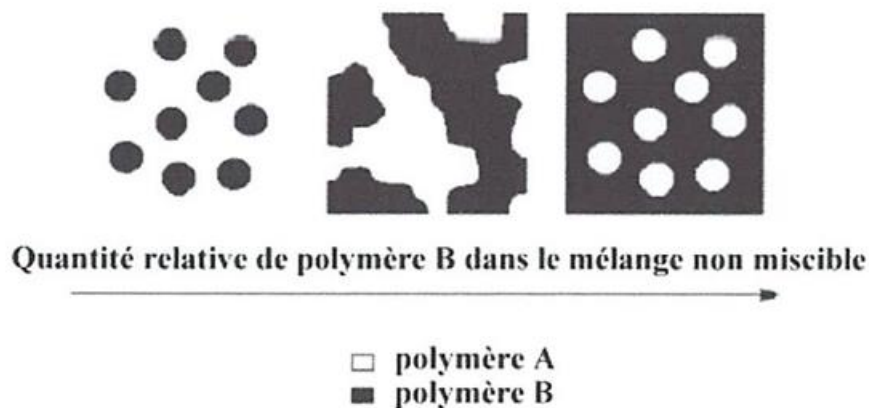


Figure I.14 : Évolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre [51, 52]

Il est donc convenu que la très grande majorité des mélanges de polymères est constituée de polymères immiscibles [51,53], Ces mélanges hétérogènes peuvent alors avoir différentes morphologies :

- **Morphologie nodulaire** : dispersion de gouttelettes sphériques dans une matrice ;
- **Morphologie fibrillaire** : la phase dispersée se trouve sous forme de fibres dans la matrice ;
- **Morphologie lamellaire** : la phase dispersée étirée en lamelles, souvent orientée et superposées.
- **Morphologie co-continue** : les deux polymères immiscibles forment chacun un réseau percolant dans le matériau.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique associée aux généralités sur les polymères, qui sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se protéger et se vêtir, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer.

Références bibliographiques

- [1] **Guilbert, S., Gontard, N., & Cuq, J.-L.** (1995). *Structures et propriétés des matériaux polymères*. In *Polymeres alimentaires*, Lavoisier.
- [2] **Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J. G., & Decroly, P.** (2001). *Traité des matériaux, vol. 14 : Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, CH-1015 Lausanne.
- [3] **Odian, G.** (2004). *Principles of Polymerization* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- [4] **Roncali, J., & Leclerc, M.** (2007). Polymères conducteurs : synthèse et propriétés. *Techniques de l'Ingénieur*, Article A3420.
- [5] **Billmeyer, F. W. Jr.** (2003). *Textbook of Polymer Science* (3rd ed.). Wiley-Interscience.
- [6] **Callister, W. D., & Rethwisch, D. G.** (2007). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (7th ed.). Wiley.
- [7] **Mustapha, M.** (2010). *Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants* (Thèse de Doctorat en Electrotechnique). Université de Tizi-Ouzou.
- [8] **Kahouli, A.** (2011). *Etude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince* (Thèse de Doctorat en microélectronique et nanoélectronique). Université de Grenoble, France.
- [9] **Guérin, B.** (1994). *Polyamide PA*. Techniques de l'Ingénieur, A3360.
- [10] **Poulard, F.** (1998). *Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hydrothermal* (Thèse de doctorat). École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [11] **KOHAN M.I.**, *Nylons*, Ed. M.I. KOHAN, 1973
- [12] **Miyabo, A.** (2013). *Recent Trend and Application Development of Castor Oil Based Polyamides*. *Nippon Gomu Kyokaishi*, 86(6), 188–193.
- [13] **Aeschelmann, F., & Carus, M.** (2015). Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications—Status Quo and Trends Towards 2020. *Industrial Biotechnology*, 11(3), 154–159.
- [14] **Goncalves, E .** (2011). Synthèses de nouveaux matériaux polyamides, Ecole doctorale matériaux de Lyon.

- [15] **Haudin, J.-M.** (1995). Structures et morphologies des polymères semi-cristallins. In Haudin, J.-M. & Et G'Sell, C. (Éds.), *Introduction à la mécanique des polymères*. Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 97–115.
- [16] **Gogolewski, S.** (1979). Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides-nylon 11. *Colloid and Polymer Science*, 257, 811–819.
- [17] **Girard, V.** (2011). *Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11* (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [18] **Slishter, W.P.** (1959). Crystal structures in polyamides made from ω -amino acids. *Journal of Polymer Science*, 36, 259–266.
- [19] **Kinoshita, M.** (1969). An investigation of the structures of polyamide series. *Makromolekulare Chemie*, 3, 1–20.
- [20] **Jolly, L.** (2000). *Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons X : application à une déformation uniaxiale* (Thèse de doctorat). Université de Metz.
- [21] **Jolly, L., Tidu, A., Heizmann, J., & Bolle, B.** (2002). Microstructure evolution in polyamide PA 11 under small uniaxial extension. *Polymer*, 4, 6839–6851.
- [22] **Magill, J.H.** (1969). Formation of spherulites. IV. Even-odd polyamides and poly(ω -amino carboxylic acids). *Journal of Polymer Science Part A-2*, 7, 123–142.
- [23] **Zhang, Q., Mo, Z., Zhang, H., Liu, S., & Chang, S.Z.D.** (2001). Crystal transition of nylon 11 under drawing and annealing. *Polymer*, 42, 5543–5547.
- [24] **Kawaguchi, A., Kawa, T., Fujiwara, Y., Tabuchi, M., & Konobe, K.** (1981). Polymorphism in lamellar single crystals of nylon 11. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 20, 1–20.
- [25] **Sasaki, T.** (1965). Notes on the polymorphism in nylon 11. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 3, 557–560.
- [26] **Yu, H. H.** (1998). Crystal phase transformations in nylon 11. *Materials Chemistry and Physics*, 56, 289–293.
- [27] **Schmidt, G. F., & Stuart, H. A.** (1958). Gitterstrukturen mit räumlichen Wasserstoffbrückensystemen und Gitterumwandlungen bei Polyamiden. *Zeitschrift für Naturforschung Part A: Journal of Physical Science*, 13, 222–225 .
- [28] **Brill, R.** (1956). Beziehungen zwischen Wasserstoffbindung und einigen Eigenschaften von Polyamiden. *Makromolekulare Chemie*, 18, 294–309.

- [29] **Lefebvre, X.** (2002). *Fissuration fragile lente du polyamide 11 : mécanismes et durées de vie en fluage* (Thèse de doctorat). École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [30] **Lord, F. W.** (1974). *Transition and relaxation processes in ω -amino acid polyamides*. *Polymer*, **15**, 42–48.
- [31] **Jean-Marie, M.** (s.d.). *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France* [En ligne]. Disponible sur : <http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b-6-200-000.vfx2-sav.pdf> (consulté le 11 mai 2025)
- [32] **Resinex.** (s.d.). *Types de polymères – PMMA* [En ligne]. Disponible sur : <http://www.resinex.fr/types-de-polymers/pmma.html> (consulté le 12 mai 2025).
- [33] **Lafaye, S.** (2002). *Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères solides* (Thèse de doctorat). Université Louis-Pasteur de Strasbourg, École doctorale de physique, chimie-physique, mathématiques, spécialité : physique des polymères .
- [34] [Auteur non précisé]. (s.d.). *Les différents matériaux* [En ligne]. Disponible sur : <http://protheseshanche-genou.e-monsite.com/pages/les-differents-materiaux.html> (consulté le 12 mai 2025).
- [35] **Susperregui, N.** (2010). *Étude théorique de la polymérisation d'esters par voie organométallique et organique* (Thèse de doctorat). Université Toulouse III.
- [36] **Wikipedia.** (s.d.). *Poly(methyl methacrylate)* [En ligne]. Disponible sur : [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl-methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl-methacrylate)) (consulté le 13 mai 2025).
- [37] **Mustapha, M.** (2010). *Étude de la conduction électrique dans les polymères isolants* (Thèse de doctorat en Électrotechnique). Université de Tizi-Ouzou.
- [38] **Wikipedia.** (s.d.). *Polyméthacrylate de méthyle – Synthèse* [En ligne]. Disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle#Synth%C3%A8se (consulté le 13 mai 2025).
- [39] **Azzi, N.** (2017). *Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle* (Mémoire de Magistère en Électrotechnique). Université de Tizi-Ouzou.

- [40] **Benabid-Zouai, F. Z.** (2015). *Étude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement* (Thèse de doctorat en sciences). Université de Sétif.
- [41] **Baker, W., & Hu, G. H.** (2001). *Introduction*. In W. Baker, G. H. Hu & C. Scott (Éds.), *Reactive Polymer Blending* (pp. 1–11). Hanser, Munich.
- [42] **Utracki, L. A.** (2002). *Introduction to Polymer Blends* (Vol. 1). Kluwer Academic, London.
- [43] **Utracki, L. A.** (1983). *Melt flow of polymer blends*. *Polymer Engineering and Science*, 123(11), 602.
- [44] **Coleman, M. M., Graf, J. F., & Painter, P.** (1991). *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*. Technomic, Paris.
- [45] **Mouffok, S.** (2006). *Compatibilisation des mélanges Polyamide 6/Polypropylène par le Polypropylène greffé par l'Anhydride Maléique (PP-g-MAH)* (Mémoire de Magistère). Université M'hammed Bouguera de Boumerdès.
- [46] **Utracki, L.** (1998). *Commercial Polymer Blends*. Chapman & Hall, London, 658 p.
- [47] **Kossentini-Kallet, T.** (2003). *Étude de mélange PE/PS : contribution au recyclage* (Thèse de doctorat). INSA de Lyon, pp. 14–28.
- [48] **Paul, D. R., & Barlow, J. W.** (1979). *Polymer blends or alloys*. International Plastics Exposition Conference, Chicago.
- [49] **Work, W. J., Horie, K., et al.** (2004). *Definition of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials*. *Pure and Applied Chemistry*, 76(11), 1985–2007.
- [50] **Datta, S., & Lohse, D. J.** (1996). *Polymeric compatibilizers: uses and benefits in polymer blends*. New York, pp. 531–586.
- [51] **Teyssandier, F.** (2011). *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon* (Thèse de doctorat). INSA de Lyon.
- [52] **Chaves Garcia, M. G.** (2013). *Étude des mélanges co-continus d'acide polylactique et d'amidon thermoplastique (PLA/TPS)* (Mémoire de maîtrise). Université de Sherbrooke (Québec), Canada.

[53] **Besson, F.** (2013). *Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique* (Thèse de doctorat). École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Chapitre II :

Biocomposites

et renforts en

fibres végétales

II.1. Introduction

Les matériaux biocomposites se développent et ont fait l'objet de nombreuses publications scientifiques [1–3]. Parmi les produits issus de la biomasse, les fibres végétales et notamment celles de lin représentent un potentiel de développement économique et environnemental important. Leur essor accompagne le développement des composites biosourcés. L'Europe est le deuxième producteur de plantes à fibres derrière le continent américain et sa particularité est que sa production se concentre sur la culture du chanvre et du lin [4] dont 85 % de la production mondiale y est effectuée [5]. La France est actuellement leader mondial dans la production de fibres longues de lin en termes de quantité et de rendement par hectare où 70 % du lin mondial y est cultivé [5] notamment en Normandie et en région des Hauts-de-France.

II.2. Matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux non miscibles. Le plus souvent, il s'agit de l'addition d'un renfort (fibres de verre, de carbone, naturelles) dans une matrice conduisant à l'assemblage des deux constituants et offrant des propriétés finales supérieures à celles des composants isolés. Ce sont des matériaux dits hétérogènes dont les propriétés varient selon la direction d'application de contraintes (anisotropes) [6]. À l'assemblage des deux phases s'en crée une 6 troisième appelée interface fibre/matrice (f/m). Les performances physico-chimiques et mécaniques de ces composites sont directement liées aux propriétés intrinsèques des constituants, leur fraction volumique, l'orientation, l'architecture, la dispersité du renfort ainsi qu'à la qualité de l'interface fibre/matrice [7]. Le renfort apporte la tenue mécanique au matériau tandis que la matrice, dont les propriétés mécaniques sont plus faibles, assure la cohésion, le transfert de charges et l'orientation des renforts ainsi qu'une protection contre les agressions venant de l'extérieur et définit la gamme de température d'utilisation du matériau [8]. Bien que différents types de matrices soient utilisées dans la fabrication de matériaux composites (céramiques, métalliques, organiques naturelles ou de synthèse). Dans le cas des composites à matrice organique (CMO), de loin les composites les plus répandus, deux types sont utilisés : les résines thermodurcissables et les polymères thermoplastiques. Les résines thermodurcissables peuvent directement imprégner le renfort. Elles durcissent lors de l'étape de réticulation par apport d'énergie (chaleur, UV) pour devenir infusibles et insolubles. Les polymères thermoplastiques, quant à eux, se

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

présentent sous forme solide et leur mise en œuvre nécessitent de les fondre afin de permettre l'imprégnation du renfort.

Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice joue le rôle de liant afin de protéger le renfort de l'environnement, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée interface. Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope (dont les propriétés mécanique dépendent de la direction) [9].

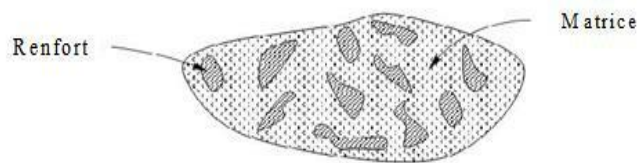


Figure II.1: Matériaux composite [10].

II.2. 1. Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou suivant leurs natures [9]:

II.2.1.1. Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent sous forme des fibres continues, soit sous forme des fibres discontinues, fibres courtes, fibres coupées, etc. l'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux anisotropes dans un plan. L'importance des matériaux composites à fibres justifier une étude exhaustive de leurs comportements mécaniques.

II.2.1.2. Composites à particules

Un matériau composite est dit à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, etc. Le choix de l'association matrice/particules dépend des propriétés souhaitées du composite.

II.3. Biopolymères

Les biopolymères sont des polymères obtenus à partir de ressources renouvelables telles que les plantes, les algues, les bactéries ou les déchets organiques. Ils peuvent être directement extraits de la biomasse (ex. : cellulose, amidon), produits par des micro-organismes (ex. : PHA) ou synthétisés à partir de monomères biosourcés (ex. : acide polylactique ou PLA). Leur développement s'inscrit dans une stratégie de transition écologique, en réponse à la dépendance aux ressources fossiles et à la pollution plastique. On distingue généralement trois grandes catégories de biopolymères (Figure II.2) [11, 12]:

- Polymères de synthèse, il s'agit de **polymères d'origine fossile**, non biodégradables, issus de la pétrochimie traditionnelle.
- Polymères fossiles biodégradables, ces polymères sont également fabriqués à partir de ressources fossiles, mais contiennent des additifs spécifiques qui favorisent leur dégradation dans certaines conditions environnementales.
- Biopolymères issus de la biomasse, ce sont des polymères biosourcés, obtenus à partir de matières organiques renouvelables. Ils se répartissent en trois sous-catégories :
 - ✓ Biopolymères naturels extraits de la biomasse : Ce groupe inclut des polymères naturellement présents dans la faune et la flore, tels que la cellulose, l'amidon, la chitine ou encore les protéines.
 - ✓ Biopolymères synthétisés chimiquement à partir de monomères biosourcés : Ces matériaux, tels que le PLA (acide polylactique) ou le PBS (polybutylène succinate), sont obtenus par polymérisation de monomères d'origine végétale, comme l'acide lactique.
 - ✓ Biopolymères produits par fermentation microbienne : Ils sont synthétisés par des micro-organismes, parfois génétiquement modifiés, capables de produire des polymères tels que les PHA (polyhydroxyalcanoates), PHV ou PHBV [13, 14].

Il est important de noter que biopolymère ne signifie pas automatiquement biodégradable. Par exemple, le bio-polyéthylène (bio-PE), issu de l'éthanol de canne à sucre, est biosourcé mais non biodégradable, tandis que certains polymères fossiles comme le polycaprolactone (PCL) sont biodégradables mais non biosourcés [15, 17].

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

Les biopolymères sont largement utilisés dans la formulation de biocomposites en tant que matrices polymères. Leurs avantages incluent une réduction de l’empreinte carbone, la compostabilité, et la compatibilité avec les fibres naturelles. Leurs applications se développent dans des secteurs tels que l’emballage, le biomédical, l’agriculture et l’automobile [17, 1].

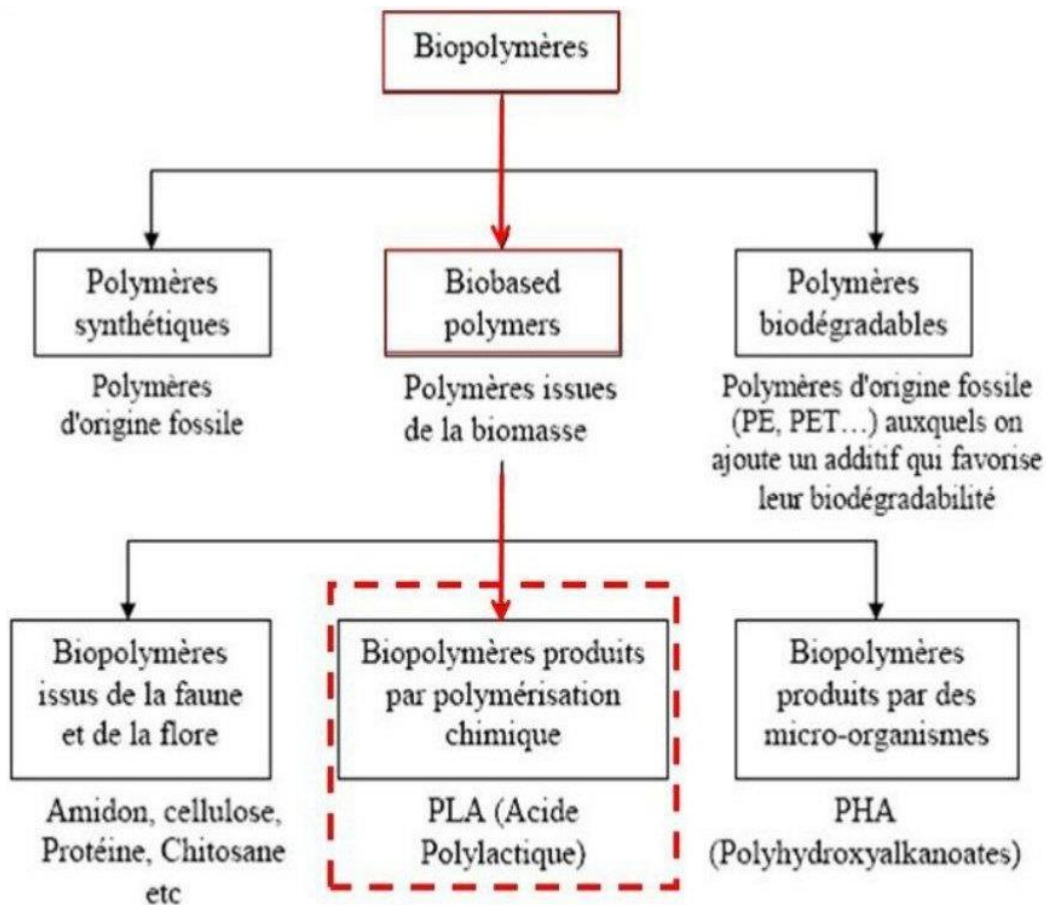


Figure II.2: Grandes familles des biopolymères [11-14].

II.3.1. Propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes qui peuvent concurrencer celles des polymères classiques issus de ressources pétrolières. Parmi par ces propriétés, on cite [19]:

II.3.1.1. Biodégradabilité

La biodégradabilité (Figure II.3 et 4) est la propriété la plus importante pour caractériser l’impact d’un produit organique sur l’environnement. C’est une propriété qui concerne l’étape

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

de fin de vie d'un matériau et se définit par la capacité d'un matériau à être dégradé biologiquement.

La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus taille. Quatre éléments y concourent : avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température [20].

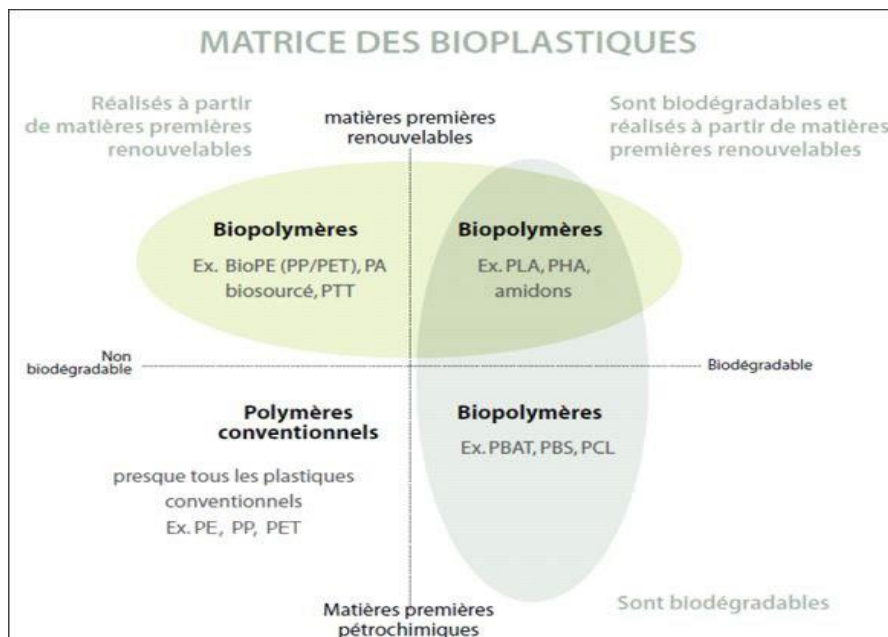


Figure II.3: Sources et biodégradabilité de certains polymères [19].



Figure II.4: Exemple de biodégradabilité d'un gobelet couché avec du PHA [19].

II.3.1.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

est appelé à fonctionner. Les polymères biosourcés, par leur biocompatibilité sont de plus en plus utilisés dans ces domaines très spécifiques [19]. La biorésorbabilité, c'est-à-dire la capacité à se dégrader naturellement dans le corps humain est une propriété recherchée dans les applications médicales ; les polymères biosourcés ont cette aptitude en se dégradant par hydrolyse enzymatique [21] (Figure II.5).

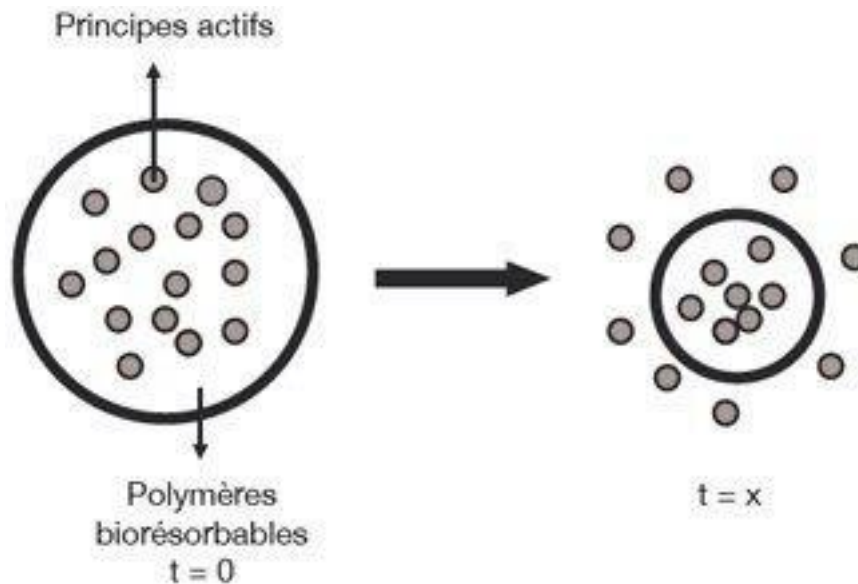


Figure II.5: Applications des polymères biosourcés : libération contrôlée des principes actifs [21].

II.3.1.3. Propriété de perméabilité aux gaz

L'utilisation des polymères biosourcés dans l'emballage alimentaire exige des matériaux avec des propriétés contrôlées en termes de barrières aux gaz, essentiellement l'eau et l'oxygène afin de remplacer les emballages en verre ou en métal aux capacités barrières très élevées. Ce type d'emballage est très demandé en plus de l'alimentaire, dans des domaines divers tels que le médical et l'optoélectronique. La plupart des polymères biosourcés (l'amidon, la cellulose et les protéines) sont hydrophiles (Figure II.6), avec des propriétés naturelles de perméabilité à la vapeur d'eau. La présence de fonctions polaires hydroxyle ou amine contribue à la formation de ponts hydrogènes [19, 22].

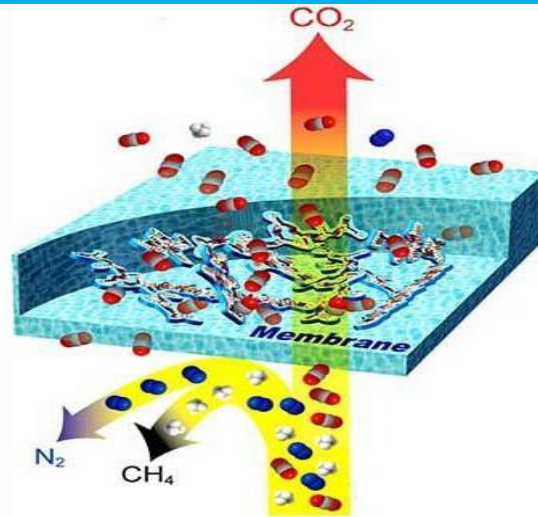


Figure II.6: Polymère poreux perméable aux gaz [19].

II.3.1.4. Compostabilité

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable (Figure II.7) doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost [19, 22].



Figure II.7: Un bioplastique compostable [19].

II.3.1.5. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxydes sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [19, 23].

II.3.2. Avantages et inconvénients des biopolymères

II.3.2.1. Principaux avantages des biopolymères

Les principaux avantages, que présentent les biopolymères sont [24]:

- Neutralité en termes de cycle CO₂ ;
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- Panel varié de biopolymères disponibles ;
- Issus de ressources abondamment renouvelables ;
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, Thermoformage) ;
- Haute valeur ajoutée.

II.3.2.2. Inconvénients des biopolymères

Ils présentent aussi des inconvénients comme [24] :

- Prix de vente élevé (coût + faible production) ;
- Propriétés physique parfois limitées ;
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement) ;
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

II.3.3. Applications des polymères biodégradables

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

II.3.3.1. Médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [25]. Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme :

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

- Systèmes à libération contrôlée de substances actives.
- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire.
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments.

II.3.3.2. Agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'augmenter la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite [25].

II.3.3.3. Emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [26, 27]. Les applications des biopolymères dans l'emballage sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau II.1: Applications des biopolymères dans l'emballage [28].

Polymères	Applications
Amidon	Emballages films alimentations et produits d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables....
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles (eau et lait), gobelets jetables,...
Polyhydroxyalcanoate (PHA)	Emballages (cosmétiques, films,)

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

II.4. Fibres

La fibre de renforcement est un matériau sous forme d'un filament fin possédant une bonne résistance à la rupture et un module d'élasticité élevé, c'est-à-dire que la longueur d'une fibre peut être étirée jusqu'à 10000 fois sa longueur initiale [29].

II.4.1. Fibres naturelle

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges [30] (Figure II.8).

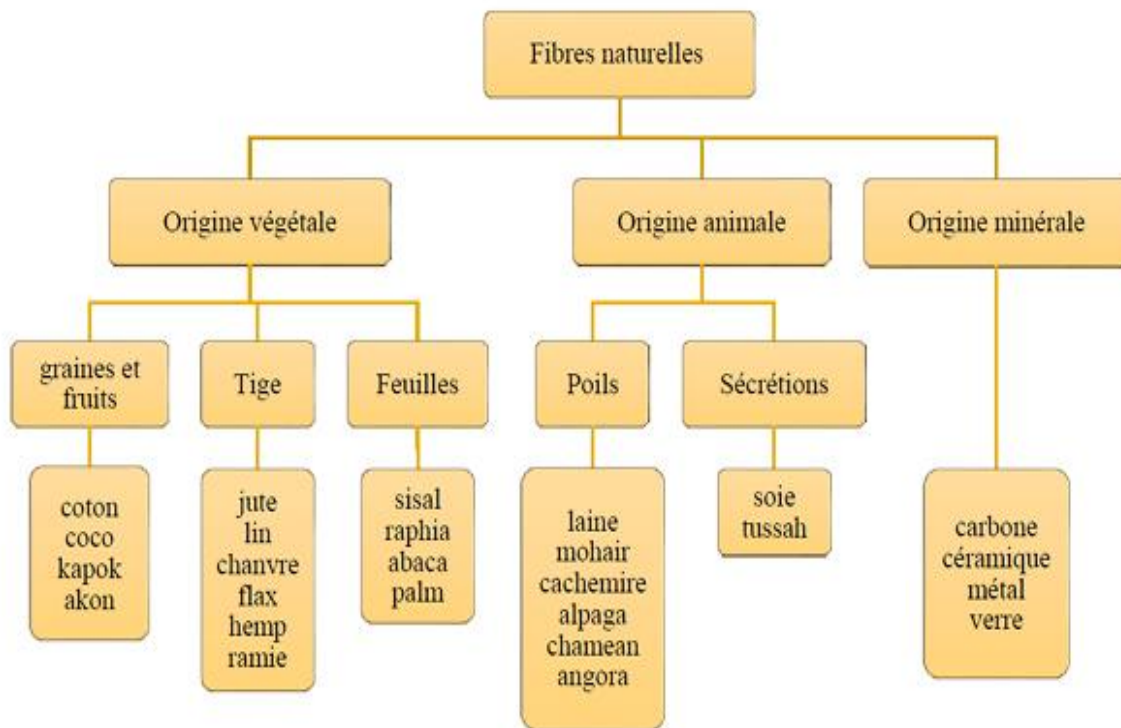


Figure II.8 : Classification des fibres naturelles [31].

II.4.2. Fibres végétale

Les fibres végétales (Figure II.9) sont des matériaux filamenteux issus de la biomasse. Elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante cultivée, des arbustes et des herbes.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

Sont susceptibles d'être filées pour fabriquer des fils et des cordes. Elles sont tissées, tricotées ou tressées pour confectionner des textiles indispensables à la société. La fibre végétale présente une variabilité très importante en fonction de leur origine. En effet, les dimensions des filaments végétaux dépendent de l'état de maturité et aussi des conditions environnementales de croissance de la plante. La variabilité du diamètre peut être très importante le long de la même fibre végétale. Les fibres végétales sont également caractérisées par la diversité de l'épaisseur de leur paroi cellulaire résultant de la porosité fibreuse. La forme morphologique de la fibre végétale peut également être un facteur important dans la compréhension du transfert de contrainte aux interfaces fibre-matrice [32].



chanvre



Jute



Sisal



Coton



Coco



Lin

Figure II.9: Quelques exemples de tissus de fibres végétales [31].

II.4.3. Classification des Fibres Végétales

II.4.3.1. Fibres de feuilles

Ces fibres sont obtenues grâce au rejet des plantes monocotylédones. Les fibres sont fabriquées par chevauchement de paquet qui entoure le long des feuilles pour les renforcer ces fibres sont dures et rigides les types de fibres de feuilles les plus cultivées sont la fibre de sisal, d'abaca [33, 34].

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

II.4.3.2. Fibres de tiges

Les fibres de tige sont obtenues dans les tiges des plantes dicotylédones. Elles ont pour rôle de donner une bonne rigidité aux tiges de plantes. Les fibres de tige sont commercialisées es sous forme de paquet de cor et en toute longueur. Les fibres detige les plus utilisées sont les fibres de jute, de lin, de ramie, de kenaf, et de chanvre [33, 34]

II.4.3.3. Fibres de bois

Les fibres de bois proviennent du broyage des arbres tels que les bambous ou les roseaux.

Elles sont généralement courtes [33, 34].

II.4.3.4. Fibres de surface

Les fibres de surface entourent en général la surface de la tige, de fruits ou de grains. Les fibres de surface des grains constituent le groupe le plus important dans cette famille de fibres. Nous citons entre autres le coton et la noix de coco [33, 34].

Les fibres végétales sont de plus en plus utilisées comme renfort dans les matériaux de constructions. Elles constituent en effet une ressource renouvelable, naturellement biodégradable, et disposant de nombreuses qualités mécaniques et hydriques.

Les plus utilisées sont les fibres libériennes, comme le Kenaf, le jute, la ramie, le palmier et surtout le chanvre et le lin [35].

II.4.4. Composition des Fibres et charges végétales

Chaque fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose, la matrice étant principalement composée d'hémicellulose et de lignine. En réalité, dans la structure de la fibre végétale, la lignine constitue la matrice et l'hémicellulose joue le rôle d'agent comptabilisant entre la cellulose et la lignine [36]. La composition chimique des fibres végétales (Figure II.10) est formée de trois principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [37].

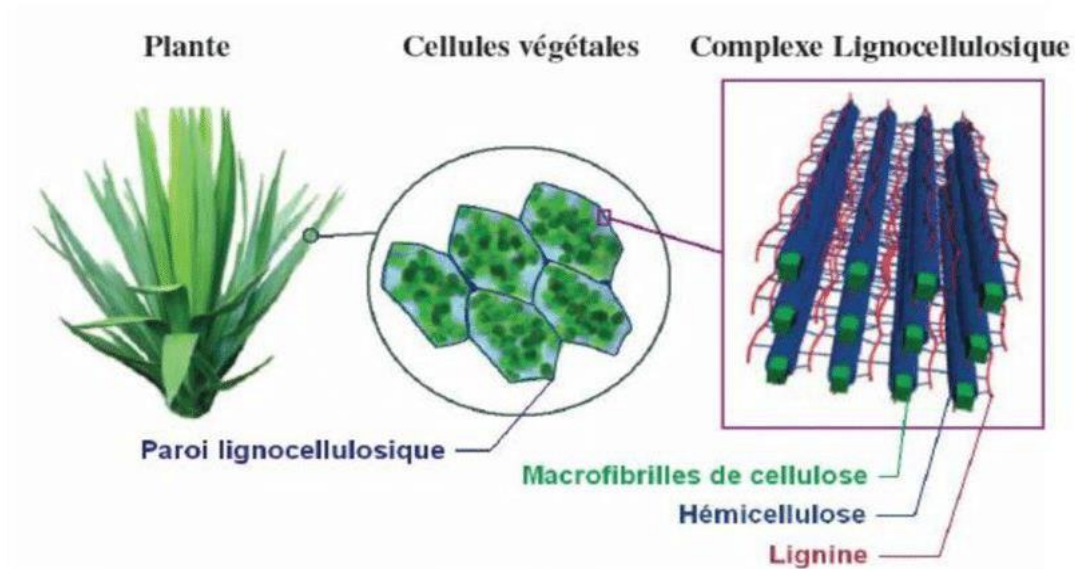


Figure II.10: Composition d'une fibre végétale [37].

II.4.4.1. Cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréo régulière composée de maillons de glucose (Figure II.11). Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisque de nombreuses fibres (coton, chanvre, jute, lin...) sont composées de cellulose [38].

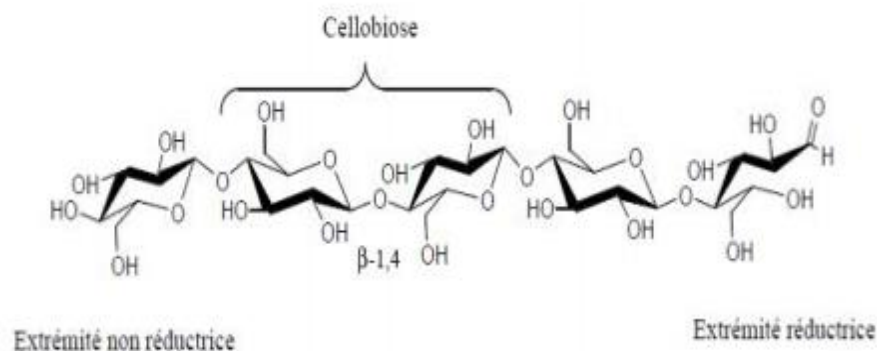


Figure II.11: Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose) [38].

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline (Figure II.12), les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées [38].

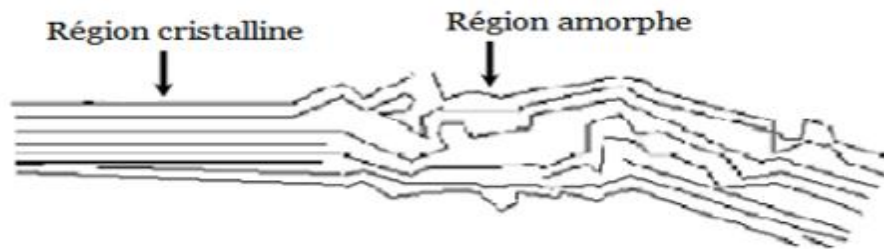


Figure II.12: Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose [38].

Dans la zone cristalline, les chaînes cellulose sont disposées parallèlement les unes aux autres, liées par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Les interactions moléculaires sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs. Grâce à sa grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants. La cellulose est de nature très hydrophile. Le remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques.

II.4.4.2. Hémicelluloses

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. En plus du glucose, les monomères des hémicelluloses peuvent être de la xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose, ou de l'arabinose (Figure II.13). Les hémicelluloses sont composées majoritairement de D pentoses, parfois de petites quantités d'oses de configuration L. L'xylose est toujours l'ose le plus représenté mais les acides mannuronique et galacturonique sont aussi souvent présents.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

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[39,40]).

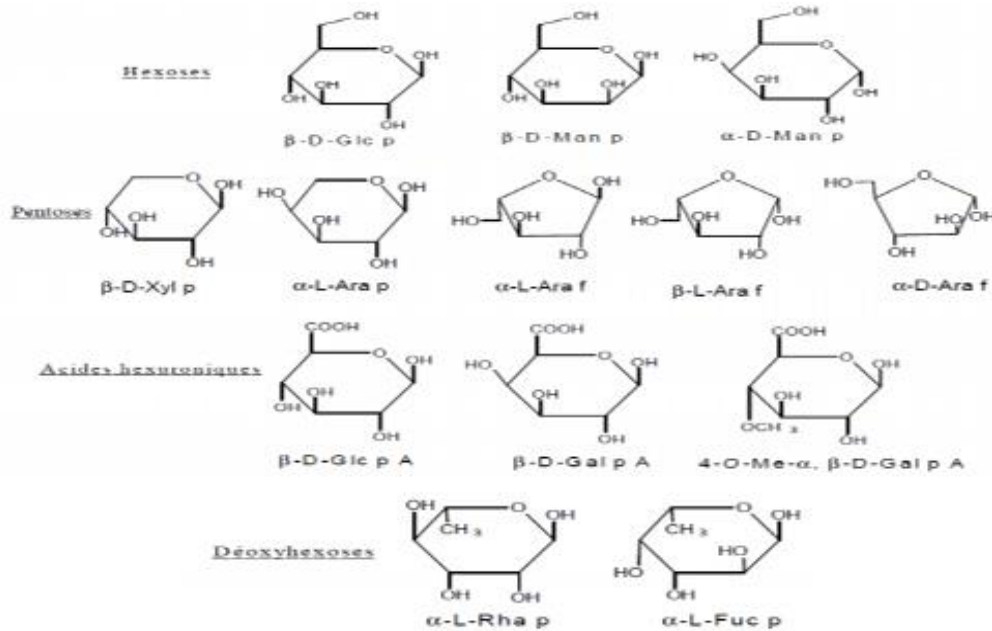


Figure II.13: Principaux glucides constituant les hémicelluloses [39].

II.4.4.3. Lignines

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale. On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie. Elles sont composées de constituants aliphatiques et aromatiques (Figure II.14).

La lignine contribue à la résistance mécanique des parois cellulaires et soutient la cohésion des fibres dans la partie boisée. En considérant la fibre comme un matériau composite, la lignine représenterait la matrice. Elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Elle est peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [41].

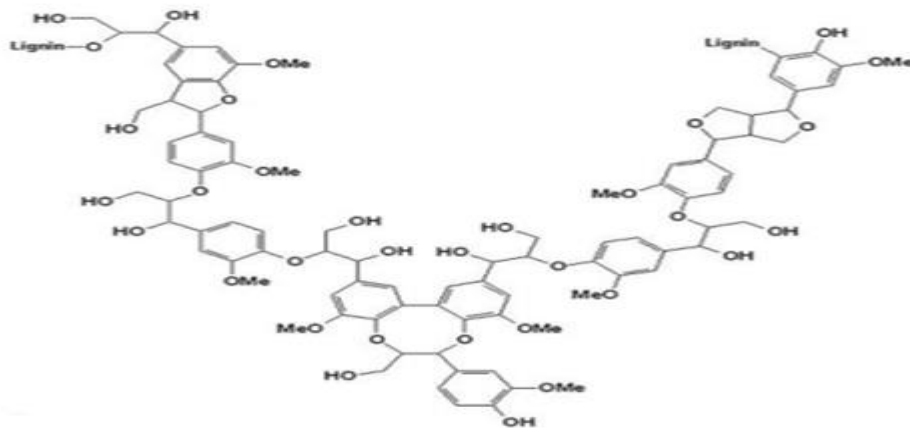


Figure II.14: Représentation schématique de la lignine [41].

II.4.5. Propriétés usuelles des fibres

A l'échelle microscopique, l'architecture des fibres est complexe. Selon Sedan, elles sont constituées par des fibrilles (Figure II.15), elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose [42]. Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle par des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales [43]. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, alliée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires, est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau.

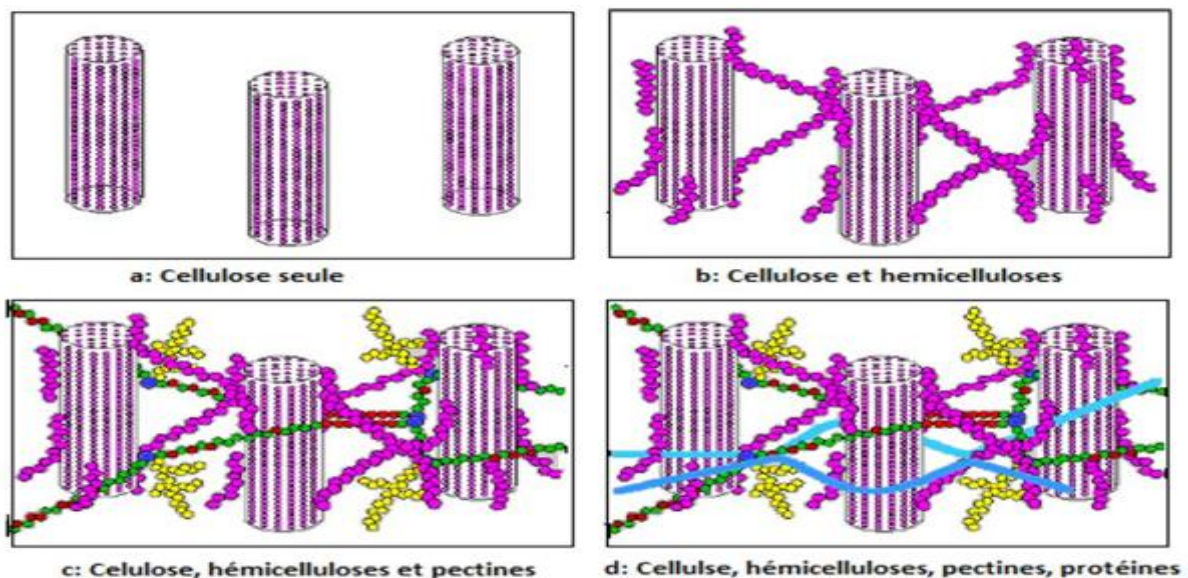


Figure II.15: Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique [43].

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

II.5. Biocomposites

Un biocomposite est un type de matériau composite dont au moins un des constituants (matrice ou renfort) est d'origine biologique définissent les biocomposites comme des matériaux durables combinant des polymères naturels ou biosourcés avec des fibres végétales, dans une optique de réduction d'impact environnementa [15].

II.5.1. Constituants des biocomposites

II.5.1.1. La matrice polymère

a) Matrices biosourcées

Les matrices biosourcées sont issues de ressources renouvelables, comme l'amidon, l'acide polylactique (PLA), ou la cellulose. Elles présentent un grand potentiel pour l'emballage ou les applications biomédicales [13].

b) Matrices biodégradables

Les polymères biodégradables, comme le PLA, le PCL ou les polyhydroxyalcanoates, sont conçus pour se décomposer sous l'action de micro-organismes souligne leur intérêt pour la réduction des déchets plastiques [12].

c) Matrices synthétiques modifiées (ex. : PMMA modifié)

Le PMMA, bien que synthétique, peut être fonctionnalisé (ex. greffage COOH) pour améliorer l'adhésion aux fibres végétales. Ce type de modification permet une compatibilité accrue dans les biocomposites hybrides [44].

II.5.1.2. Les renforts naturels

a) Fibres végétales (lin, chanvre, alfa, jute...)

Les fibres végétales offrent une bonne résistance spécifique et sont renouvelables. Le lin, le chanvre, l'alfa ou la jute sont abondants et utilisés pour leur faible densité et leurs propriétés mécaniques [17].

b) Formes et traitements des fibres (longues, courtes, traitées...)

Les fibres peuvent être utilisées sous différentes formes (tissées, courtes, alignées). Des traitements chimiques (alcalins, silanes) sont souvent appliqués pour améliorer la compatibilité avec la matrice [45].

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

c) Additifs éventuels (compatibilisants, plastifiants, agents de couplage)

Les compatibilisants (ex. anhydride maléique), plastifiants ou agents de couplage (silanes) permettent d'améliorer les interactions matrice-renfort, la flexibilité ou la transformation du matériau [11].

II.5.2. Types de biocomposites

II.5.2.1. Biocomposites entièrement biosourcés

Les biocomposites entièrement biosourcés sont composés d'une matrice polymère biosourcée (comme le PLA ou l'amidon) et de fibres végétales. Ils sont particulièrement recherchés pour leur faible empreinte carbone [15].

II.5.2.2. Biocomposites partiellement biosourcés

Ces matériaux combinent une matrice synthétique (ex. : PMMA modifié) avec des fibres naturelles. Ils offrent un compromis entre performance mécanique et contenu renouvelable [44].

II.5.2.3. Biocomposites biodégradables

Les biocomposites biodégradables utilisent des polymères et fibres susceptibles de se dégrader biologiquement montrant que ces matériaux sont adaptés aux applications temporaires comme les emballages [16].

II.5.3. Propriétés et performances

II.5.3.1. Propriétés mécaniques

Les biocomposites présentent des résistances mécaniques variables selon la nature des fibres, leur orientation et le type de matrice ont observé une amélioration de la résistance à la traction avec l'augmentation de la teneur en fibres [46].

II.5.3.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques dépendent de la stabilité des fibres et du polymère. Les biocomposites à base de PLA présentent une résistance thermique modérée [14], tandis que les composites avec matrices synthétiques modifiées peuvent offrir de meilleures performances.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

II.5.3.3. Comportement à la biodégradation

La biodégradabilité varie selon les constituants. Les fibres végétales sont rapidement dégradées, tandis que certains polymères, comme le PLA, nécessitent des conditions industrielles spécifiques [47].

II.5.3.4. Propriétés barrière et autres caractéristiques fonctionnelles

Les biocomposites peuvent offrir de bonnes propriétés barrière à l'oxygène ou à l'humidité, selon la densité de la matrice et la dispersion des fibres [18]. D'autres fonctions (antimicrobienne, esthétique) peuvent être ajoutées via des additifs.

II.5.4. Applications des biocomposites

II.5.4.1. Emballage

Les emballages biodégradables à base de PLA et de fibres de cellulose sont déjà utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Ils offrent une bonne alternative aux plastiques traditionnels [14].

II.5.4.2. Automobile

Les fibres de lin ou de chanvre sont utilisées dans les panneaux de portes, tableaux de bord ou supports de sièges, notamment par des constructeurs comme BMW ou Mercedes [48].

II.5.4.3. Bâtiment

Les biocomposites sont employés comme matériaux d'isolation ou panneaux décoratifs, combinant performances mécaniques et durabilité environnementale [49].

II.5.4.4. Médical, textile et autres domaines

Dans le domaine médical, les biocomposites biodégradables sont utilisés pour des implants temporaires ou des dispositifs d'administration contrôlée de médicaments [47]. Le textile technique explore aussi ces matériaux pour des usages spécialisés.

II.5.5. Différence entre composite, biopolymère et biocomposite

Un composite est un matériau hybride de plusieurs phases. Un biopolymère est un polymère produit à partir de ressources biologiques, tandis qu'un biocomposite est un composite intégrant un biopolymère et/ou des fibres naturelles [11]. La principale distinction réside dans la nature biosourcée ou biodégradable des constituants.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

II.5.6. Avantages environnementaux et économiques des biocomposites

Les biocomposites offrent des avantages tels que la légèreté, la recyclabilité, la biodégradabilité potentielle et une empreinte carbone réduite. D'après [48], les biocomposites à base de fibres naturelles consomment moins d'énergie lors de la fabrication que les composites classiques renforcés de fibres de verre.

II.6. Conclusion

Ce chapitre a introduit les concepts fondamentaux liés aux matériaux composites, aux biopolymères, aux biocomposites ainsi qu'aux fibres, en mettant en lumière leur origine, leurs propriétés et leurs principaux domaines d'application. Les biocomposites, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique à partir de ressources renouvelables, représentent une alternative prometteuse aux polymères traditionnels, en particulier grâce à leur biodégradabilité et à leur faible impact environnemental. Les fibres, qu'elles proviennent de sources végétales ou synthétiques, jouent un rôle essentiel dans le renforcement des matrices polymériques, contribuant ainsi à améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

Références bibliographiques

- [1] Saheb, N., & Jog, J. (2015). *Natural fiber polymer composites: A review*. *Advances in Polymer Technology*, 23(7), 351–363.
- [2] Mohammed, L., Ansari, M. N. M., Pua, G., Jawaid, M., & Islam, M. S. (2015). *A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications*. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–15.
- [3] Mochane, M. J., Mokhena, T. C., Mokhothu, T. H., Mtibe, A., Sadiku, E. R., & Ray, S. S. (2019). *Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review*. *eXPRESS Polymer Letters*, 13(2), 159–198.
- [4] Bourmaud, A., Beaugrand, J., Shah, D. U., Placet, V., & Baley, C. (2018). *Towards the design of high-performance plant fibre composites*. *Progress in Materials Science*, 97, 347–408.
- [5] Guyomard, S. (2018). *Point sur la récolte de lin fibre 2018, plutôt rassurant*. Terre-net.
- [6] Centre d’animation régional en matériaux avancés (CARMA). (2006). *Glossaire des matériaux composites*.
- [7] Chatain, M. (2009). *Matériaux composites : présentation générale*. *Techniques de l’Ingénieur*, 1–11.
- [8] Reinhart, T. J. (1998). *Overview of composite materials*. In S. T. Peters (Éd.), *Handbook of Composites* (pp. 21–33). Chapman & Hall, London.
- [9] Gouanvé, F., Marais, S., & Métayer, M. (2006). *Composites polyester insaturé renforcés par des fibres de lin*. *Advanced Composite Materials*, 16, 117–128.
- [10] Bodros, E., & Baley, C. (2006). *Étude des propriétés de biopolymères renforcés par des fibres de lin...* (Mémoire). Université de Bretagne-Sud.
- [11] Avérous, L. (2004). *Polymères biosourcés : propriétés, procédés et applications*. *Techniques de l’Ingénieur*, AM5720.
- [12] Rudnik, E. (2008). *Compostable Polymer Materials*. Elsevier.
- [13] Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier.
- [14] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). *Biodegradable polymers for food packaging: A review*. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634–643.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

- [15] Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2002). *Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world*. Journal of Polymers and the Environment, 10(1), 19–26.
- [16] Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S. E., & Singh, S. P. (2007). *Compostability of bioplastic packaging materials: An overview*. Macromolecular Bioscience, 7(3), 255–277.
- [17] John, M. J., & Thomas, S. (2008). *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 71(3), 343–364.
- [18] Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., & Volpe, M. G. (2005). *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*. Food Chemistry, 93(3), 467–474.
- [19] Ghellab, D., & Frioui, R. (2020). *Introduction aux polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable* (Mémoire de licence). Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [20] Aimesther, O. B. (2008). *Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse*. Université du Québec à Montréal.
- [21] Nina, Q. (2008). *Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation* (Fiche technique). Mars.
- [22] Club Bio-Plastique. (2007). *Les bioplastiques d'origine végétale : des produits renouvelables et biodégradables*. Octobre.
- [23] Holy, R., Michel, P., & Philippe, B. (2006). *Les polymères issus du végétal : matériaux à propriété spécifiques...* Service des matériaux polymères et composites, Université de Mons.
- [24] Boukerrou, A., & Hammiche, D. (2015). *Effet d'un renfort biodégradable sur les propriétés physico-mécaniques d'un biopolymère PHBV* (Mémoire de Master). Université A. Mira – Béjaïa.
- [25] Dahmani, Z., & Touati, H. (2013). *Étude du vieillissement naturel d'un film de polyacide lactique (PLA) commercialisé pour l'emballage alimentaire* (Mémoire de Master en Génie des Procédés, p. 59). Université Mira Béjaïa.
- [26] Mortensen, G. (1999). *Potential of biobased materials for food packaging*. Trends in Food Science & Technology, 10, 52–68.
- [27] Davis, G., & Song, J. H. (2006). *Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management*. Industrial Crops and Products, 23, 147–161.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

- [28] **Chaoui, S.** (2018). *Élaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale* (Thèse de doctorat). Université Ferhat Abbas.
- [29] **Bathias, C.** (2005). *Matériaux composites*. Dunod.
- [30] **Debabi, Z., & Bouguerra, A.** (2019). *Effet des traitements chimiques sur la morphologie structurale des fibres végétales...* (Mémoire de Master). Université Mohamed Boudiaf de M'Sila.
- [31] **Mekideche, S.** (2018). *Valorisation des déchets comme constituants des bio-composites* (Mémoire de Master). Université Mohamed Boudiaf – M'sila.
- [32] **Djebbloun, Y.** (2018). *Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales* (Thèse de doctorat). Université Mohamed Khider Biskra.
- [33] **Malha, M.** (2013). *Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de Doum*. Université Mohammed V, Agdal.
- [34] **Bouarissa, A.** (2013). *Comportement mécanique d'un matériau fibre jute/époxy : élaboration et caractérisation* (Mémoire de Master). Université de Boumerdès.
- [35] **Zapata Massot, C.** (2004). *Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche et caractérisation...* Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [36] **Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I.** (2009). *Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites – a review*. *Polymer Engineering & Science*, 49(7).
- [37] **Elder, T., Hon, D. N. S., & Shiraishi, N.** (1991). *Wood and cellulosic chemistry*. Marcel Dekker.
- [38] **Alarcón Gutiérrez, E.** (2007). *Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens...* (Thèse). Aix-Marseille Université.
- [39] **Tjeerdsma, B. F., et al.** (1998). *Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement*. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56(3).
- [40] **Summerscales, J., et al.** (2010). *A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10).
- [41] **Taj, S., Munawar Ali Munawar, M., & Shafiullah Khan.** (2007). *Natural fiber-reinforced polymer composites*. *Pakistan Academy of Sciences Proceedings*, 44(2).
- [42] **Sedan, D.** (2007). *Étude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite* (Thèse de doctorat). Université de Limoges.

Chapitre II : Biocomposites et renforts en fibres végétales

- [43] Daniel, J. R. (1987). *Cellulose: Structure and properties*. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Vol. 3, pp. 91–123). Wiley-Interscience.
- [44] Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., & Le, T. M. (2016). *A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 98–112.
- [45] Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). *Composites reinforced with cellulose-based fibres*. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221–274.
- [46] Joseph, K., Thomas, S., & Pavithran, C. (2003). *Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites*. *Polymer*, 44(19), 3627–3635.
- [47] Göpferich, A. (1996). *Mechanisms of polymer degradation and erosion*. *Biomaterials*, 17(2), 103–114.
- [48] Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Arora, S. (2004). *Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 371–376.
- [49] Le Duigou, A., Bourmaud, A., & Baley, C. (2014). *In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing*. *Industrial Crops and Products*, 59, 389–396.

Chapitre III :

Matériaux

et Techniques

Expérimentales

III.1. Introduction

Dans le cadre de ce travail expérimentale, plusieurs formulations de biopolymères ont été développées à partir de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de PMMA greffé par des groupements carboxyliques (-COOH), de Polyamide 11 (PA11) et de fibres naturelles d'alfa. L'objectif principal est d'explorer les interactions entre ces composants afin d'optimiser les propriétés spectroscopiques, thermiques et morphologiques des matériaux obtenus

III.2. Matériaux

III.2.1. Polymères utilisés

III.2.1. 1. Polyamide 11

Le polyamide-11 (fourni par **RILSAN LMNO**) est un polymère thermoplastique semicristallin (Figure III.1) appartenant à la famille des polyamides, Il est fourni par ARKEMA, une entreprise spécialisée dans les matériaux polymères : C'est un grade expérimental, ce qui signifie qu'il est probablement en phase de développement ou de tests. Il est très fluide et stable d'un point de vue rhéologique. La rhéologie étudie l'écoulement et la déformation de la matière sous l'effet de contraintes. Ce grade spécifique ne contient aucun agent stabilisant. Les agents stabilisants sont généralement ajoutés pour améliorer la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation des polymères durant leur transformation et leur utilisation. Les principales caractéristiques du PA11 LMNO telles que fournies par sa fiche technique sont portées sur le Tableau III.1.



Figure III.1: Polyamide 11 (PA11) sous forme de poudre.

Tableau III.1 : Propriétés typiques du PA11 LMNO.

Propriété	Valeur
Densité	1,02
Température de fusion	190 °C
Masse molaire en nombre	21700 g/mole
Masse molaire en poids	50900 g/mole
Module de Young	1160 MPa
Elongation à la rupture	200 %
Dureté	70 Shore D
Résistance au choc Charpy	8 KJ/m ²

III.2.1. 2. Polyméthacrylate de méthyle

Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (Figure III.2), également connu sous les noms commerciaux tels que Plexiglas, Altuglas ou Lucite, est un polymère thermoplastique amorphe appartenant à la famille des polymères acryliques. Il se distingue par sa transparence élevée, sa rigidité et sa résistance aux UV. Les principales caractéristiques du PMMA sont résumées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Propriétés typiques du Polyméthacrylate de méthyle.

Propriété	Valeur
Densité	1,18 g/cm ³
Température de transition vitreuse	105 °C
Masse molaire en nombre	21700 g/mole
Masse molaire en poids	50900 g/mole
Module de Young	3000-3300 MPa
Allongement à la rupture	2-5 %
Dureté	80-90 Shore D
Résistance aux UV	Excellente
Résistance aux chocs	Faible à moyenne
Résistance à la traction	50-75 MPa
Indice de réfraction	1,49



Figure III.2: Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sous forme de poudre.

III.2.1. 3. Polyméthacrylate de méthyle greffé

Le PMMA greffé (Figure III.3) par des groupements acides carboxyliques (-COOH), est une forme fonctionnalisée du PMMA, obtenue généralement par hydrolyse du polyméthacrylate de méthyle en milieu acide sulfurique (H_2SO_4). Ce polymère greffé a été préparé au laboratoire du département de pétrochimie, université du 2^à Aout 1955-Skikda.



Figure III.3: Polyméthacrylate de méthyle greffé (PMMA-COOH) sous forme de poudre.

III.2.2. Réactifs chimiques

III.2.2. 1. Tétrahydrofurane

C'est un solvant organique (également connu sous le nom de chlorure de méthylène). C'est un incolore, volatil, à l'odeur douce et éthérée, de formule chimique C_4H_8O . Il contient un atome d'oxygène qui lui confère un moment dipolaire. Il présente ainsi une certaine polarité, ce qui lui permet d'interagir avec des composés polaires. Il est totalement miscible avec l'eau l'acétone, l'éthanol et l'acide formique. Le tableau III.3 récapitule les principales propriétés du Tétrahydrofurane.

Tableau III.3: Propriétés du Tétrahydrofurane.

Propriété	Valeur
Masse molaire (g/mol)	72, 11 (g/mol)
Densité	0,889 g/cm ³
Point de fusion	-108,5 °C
Point d'ébullition	66 °C
Polarité	Modérément polaire (7,6)
Pureté	99,5 %

III.2.2.2. Acide Formique

L'acide formique (nommé également acide méthanoïque ou acide hydroxycarboxylique), de formule chimique HCOOH, est un acide naturel couramment utilisé en laboratoire.

C'est un liquide incolore, volatil, au forte piquante et pénétrante. Il est complètement miscible avec des solvants polaires tels que l'eau, l'éther éthylique, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'éthanol..., mais partiellement miscible avec des solvants apolaires comme le toluène et les xylènes. Les données essentielles concernant l'acide formique sont données dans le tableau III.4

Tableau III.4: Propriétés d'acide formique.

Propriété	Valeur
Masse molaire	46, 03 (g/mol)
Densité	1,22 g/cm ³ à 20 °C
Point de fusion	8,4 °C
Point d'ébullition	100,8 °C
Polarité	Modérément polaire (7,6)
Pureté	85 %
pKa	3,75

III.2.2. 3. Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique (HCl) utilisé dans cette étude a été fourni par HCL Technologies Ltd, il se présente sous forme d'une solution aqueuse incolore à l'odeur piquante, C'est un acide fort utilisé en laboratoire et dans l'industrie pour des applications telles que le nettoyage, la régulation du pH et la production de chlorures métalliques. Tableau IV.5 présente un résumé des principales caractéristiques d'acide chlorhydrique.

Tableau III.5: Propriétés d'acide chlorhydrique.

Propriété	Valeur
Masse molaire	36, 46 (g/mol)
Densité	1,18 g/cm ³ à 20 °C
Point de fusion	-27,32 °C (solution concentré)
Point d'ébullition	Varie selon concentration: 48 °C pour une solution à 37 %
Polarité	Modérément polaire (7,6)
Pureté	35-37 %
pKa	-6,3

III.2.2.4. Hydroxyde de sodium (NaOH)

C'est une base forte. Il se présente généralement sous forme de granulés ou de pastilles, blanches, mais il peut aussi se trouver sous forme de poudre ou de flocons.

fourni par des producteurs chimiques industriels et par des distributeurs de réactifs les principales propriétés caractéristiques du NaOH. Sont données dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Propriétés de l'hydroxyde de sodium.

Propriété	Valeur
Masse molaire	39, 997 (g/mol)
Densité	2,13 g/cm ³ à 20 °C
Point de fusion	318 °C (solution concentré)
Point d'ébullition	1388
Polarité	Modérément polaire (7,6)
Pureté	35-37 %
pH	Très basique (pH = 14 pour une solution concentrée)

III.3. Dispositifs expérimentaux

III.3.1. Matériels utilisés

Agitateur mécanique ; Plaque chauffante ; Bêchers ; Epprouvettes graduée ; Spatule. ; Papiers filtres ; Entonnoir ; Fioles Jaugée ; Tubes à essais ; Barreau magnétique ; Pissette ; Papier pH ; et balance.



Figure III.4: Montage de la synthèse des différents biopolymères.

III.3.2. Synthèse et préparation des biopolymères

III.3.2.1. Préparation des Fibres d'alfa

Les fibres d'alfa utilisées dans ce travail sont d'origine végétale, extraites de la plante *Stipa tenacissima*, communément appelée alfa. Elles ont été soumises à un traitement préalable pour éliminer les impuretés, les composants non cellulosiques et les rendre compatibles avec la matrice polymère.

a)Étapes de préparation

1. Nettoyage initial

Les fibres brutes ont été soigneusement lavées à l'eau distillée pour éliminer les poussières, les débris végétaux et les particules solubles.

2. Traitement alcalin (dépolymérisation partielle)

Les fibres lavées ont été immergées dans une solution de soude (NaOH) pendant un certain temps à température ambiante, sous agitation modérée. Ce traitement permet de retirer la lignine, les hémicelluloses et les cires de surface.

3. Rinçage et neutralisation

Après le traitement alcalin, les fibres ont été abondamment rincées à l'eau distillée jusqu'à neutralisation complète (vérifiée au papier pH).

4. Séchage

Les fibres nettoyées ont été séchées à l'étuve à 60 °C pendant 24 heures, puis broyées manuellement ou mécaniquement pour obtenir des fibres de taille homogène (< 1 mm).

5. Stockage

Les fibres d'alfa préparées ont été conservées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation, afin d'éviter toute reprise d'humidité.



Figure.III.5 : Montage de préparation de fibre traité :

III.3.2.2. Préparation du PMMA greffé (-COOH)

Le PMMA greffé par des groupements carboxyliques (-COOH) a été obtenu par hydrolyse acide contrôlée du PMMA pur, en milieu sulfurique concentré. Ce procédé permet l'introduction de fonctions acides à la surface des chaînes polymériques, améliorant leur polarité et leur compatibilité avec les autres composants du biocomposite.

a) Matériel et réactifs

PMMA en poudre ; Acide sulfurique concentré (H₂SO₄, 95–97 %) ; Eau distillée ;

Glace pilée ; Agitateur magnétique chauffant ; Bécher en verre borosilicaté (résistant à l'acide)

b) Procédure expérimentale

1. Préparation du milieu réactionnel

Dans un bécher propre, 100 mL d'acide sulfurique concentré ont été versés lentement sur de la glace pilée pour éviter toute surchauffe. Une masse précise de PMMA a été ajoutée progressivement à l'acide sulfurique refroidi, sous agitation magnétique. Le mélange a été maintenu à une température contrôlée à un certain temps.

2. Hydrolyse

Durant cette période, l'hydrolyse partielle des groupements esters du PMMA a permis la formation de groupements acide carboxylique (-COOH) sur la chaîne polymère.

3. Arrêt de la réaction

La solution a ensuite été versée goutte à goutte dans un grand volume d'eau glacée sous agitation, provoquant la précipitation du PMMA greffé.

4. Filtration et lavage

Le polymère précipité a été filtré sous vide, puis lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre.

5. Séchage

Le PMMA greffé a été séché dans l'étuve, puis broyé et conservé à l'abri de l'humidité.



Figure III.6 : PMMA greffé -COOH après hydrolyse et séchage.

III.3.2.3. Préparation des films en solution

La préparation du biopolymère a été réalisée en deux étapes distinctes. Dans un premier bécher, le PMMA ainsi que le PMMA greffé (-COOH) ont été dissous dans du tétrahydrofurane. Ce bécher a été placé sur une plaque chauffante et la température a été réglée à la valeur souhaitée tout en maintenant une agitation constante pour assurer une dissolution homogène parallèlement, un second bécher contenant du PA 11 et de l'acide formique a été chauffé à la température désirée jusqu'à dissolution complète du polymère. Une fois les deux solutions prêtes, elles ont été mélangées soigneusement dans un même bécher sous agitation mécanique. Les fibres d'alfa ont ensuite été incorporées progressivement dans le mélange. Enfin la solution obtenue a été versée dans des boîtes de pétri et laissée au repos pendant un certain temps afin de permettre l'évaporation du solvant et la formation des films polymériques. La composition des formulations réalisées est donnée dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées en PCR

Formulation	PMMA	PA11	PMMA-COOH	Fibre d'alfa
F1	0,5	3,0	1,0	0,5
F2	1,75	1,75	1,0	0,5
F3	2,5	1,0	1,0	0,5
F4	3,0	0,5	1,0	0,5



Figure III.7: Biopolymères sous forme de films.

III.4. Caractérisation physico-chimique des échantillons

III.4.1. Caractérisation spectroscopiques par Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau. Le principe de cette technique qualitative s'appuie sur l'illumination d'un polymère par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière. Ainsi, en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymères [1].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU FTIR-8400S en mode absorbance, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} , et un nombre de scans de 16, dans la région 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , l'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films.

III.4.2. Caractérisation spectroscopiques par UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-visible) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettant de produire des données de qualité reconnue et quantifiées.

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm).

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région $800-200\text{ cm}^{-1}$. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films [2, 3].

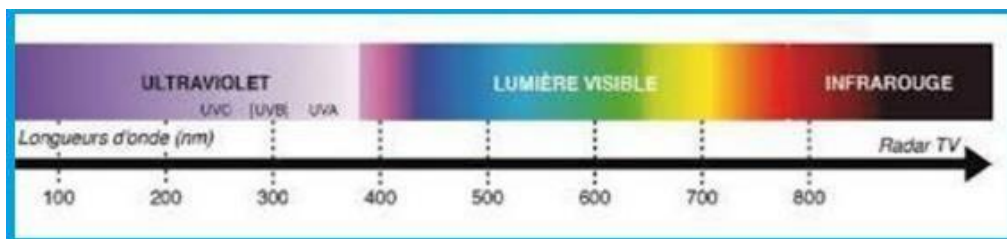


Figure III. 8 : Domaine d'absorption correspond à divers types de groupements fonctionnels [2, 3].

III.4.3. Caractérisation de la capacité d'absorption des films

Les expériences de l'absorption ont été réalisées en différents milieux et à différentes valeurs de pH : 2.5 (acide), 7 (neutre) et (basique), pour chaque condition , une quantité précisément pesée de films préalablement préparés dans des béchers contenant un volume de chaque solution (acide, neutre et basique) pendant 7 jours, le pH est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH. on calcule la capacité d'absorption des films polymériques à partir de la formule suivante:

$$\text{Absorption \%} = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Où:

$$\text{Dégradation \%} = \frac{M_0 - M_2}{M_0} * 100 \quad (\text{III.2})$$

M_0 : masse initiale du film sec (avant immersion);

M_2 : masse initiale du film après immersion à un temps donné);

Références bibliographiques

- [1] **Kennouche, S.** (2016) Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances", Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Montpellier en cotutelle avec l'Université de Bejaia (Algérie).
- [2] **Merich F.,** (2008) Structure 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Application aux couches et monocristaux de LiNbO_3 et aux couches de TiO_2 ", Thèse de doctorat.
- [3] **Dominique B., Philippe B.** (2007) Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible", Technique d'ingénieur

Chapitre IV :

Résultats et

discussion

IV. Résultats et discussion

IV.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

IV.1.1. Spectroscopie IRTF du PMMA et PMMA-COOH

IV.1.1.1. Spectroscopie IRTF du PMMA

D'après la courbe obtenue (**Figure IV.1-a**), Le spectre présente une allure typique d'un polymère ester : Les bandes sont bien définies, et leur intensité est régulière sur la zone 4000–500 cm^{-1} . Apparition de bandes caractéristiques du PMMA pur, confirmant sa structure typique sans modification chimique (comme l'ajout de groupements $-\text{COOH}$ ou d'autres fonctions), Une bande forte à 1725 cm^{-1} correspond à l'élongation du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) de la fonction ester (COOCH_3). Cette bande est une signature caractéristique du PMMA, bien documentée dans la littérature [1].

Les bandes situées entre 2995 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} sont dues aux étirements asymétriques et symétriques des liaisons $\text{C}-\text{H}$ des groupes méthyle (CH_3) et méthylène (CH_2) présents sur la chaîne polymère [2, 3]. Des bandes observées à 1480, 1445 et 1387 cm^{-1} correspondent aux déformations angulaires (bending) des groupes CH_3 [2]. Plusieurs pics intenses entre 1266 et 1145 cm^{-1} sont associés aux liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ du groupement ester. Ces bandes confirment la présence de la structure méthacrylate [3, 4]. Les bandes localisées entre 990 et 750 cm^{-1} reflètent des modes de vibration du squelette $\text{C}-\text{C}$ de la chaîne principale du polymère ainsi que des torsions $\text{C}-\text{H}$ [2].

Tableau IV.1 : Bandes caractéristiques du PMMA pur.

Bande (cm^{-1})	Attribution
2995–2950	Étirements asymétriques et symétriques des liaisons $\text{C}-\text{H}$ (groupes CH_3 et CH_2)
1725	Étirement de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester (COOCH_3)
1480, 1445, 1387	Déformations angulaires (bending) des groupes CH_3
1266-1145	Vibrations des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ du groupement ester
990-750	Vibrations du squelette $\text{C}-\text{H}$ de la chaîne principale

IV.1.1.2. Spectroscopie IRTF du PMMA-COOH

Le spectre IRTF du PMMA greffé par des groupements carboxyliques ($-\text{COOH}$) (**Figure IV.1-b**) révèle plusieurs modifications significatives par rapport au PMMA pur, en particulier dans les zones associées aux groupements carbonyle et hydroxyle. La présence de ces nouveaux groupements est bien identifiée dans la littérature et permet de distinguer le

polymère modifié de sa forme non fonctionnalisée [1]. Une bande d'absorption intense apparaît autour de $1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, attribuée à l'étirement de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de la fonction acide carboxylique. Cette bande est légèrement déplacée par rapport à celle du PMMA pur (1725 cm^{-1}), en raison des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène formées entre les groupes $-\text{COOH}$ [3]. Une large bande centrée autour de $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ est observée, correspondant à l'étirement de la liaison $\text{O}\text{--}\text{H}$ des groupes carboxyliques. Cette bande est absente dans le spectre du PMMA non modifié, confirmant l'introduction des fonctions $-\text{COOH}$ sur la chaîne polymère [1,4]. Les bandes typiques du squelette du PMMA restent visibles, notamment : Les étirements $\text{C}\text{--}\text{H}$ des groupes méthyle et méthylène entre 2950 et 2995 cm^{-1} ; Les déformations angulaires CH_3 à $1445, 1387\text{ cm}^{-1}$; Les vibrations de la liaison $\text{C}\text{--}\text{O}$ et $\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}$ entre 1266 et 1145 cm^{-1} . Ces bandes confirment la conservation de la structure principale du PMMA malgré la modification chimique [1,2].

Tableau IV.2 : Bandes caractéristiques du PMMA-COOH.

Bande (cm^{-1})	Attribution
2500–3300	$\nu(\text{O}\text{--}\text{H})$ étirement acide carboxylique
1710–1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement $-\text{COOH}$
2950–2995	$\nu(\text{C}\text{--}\text{H})$ groupes CH_3, CH_2
1445, 1387	$\delta(\text{CH}_3)$ déformations angulaires
1266–1145	$\nu(\text{C}\text{--}\text{O}), \nu(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$ esters

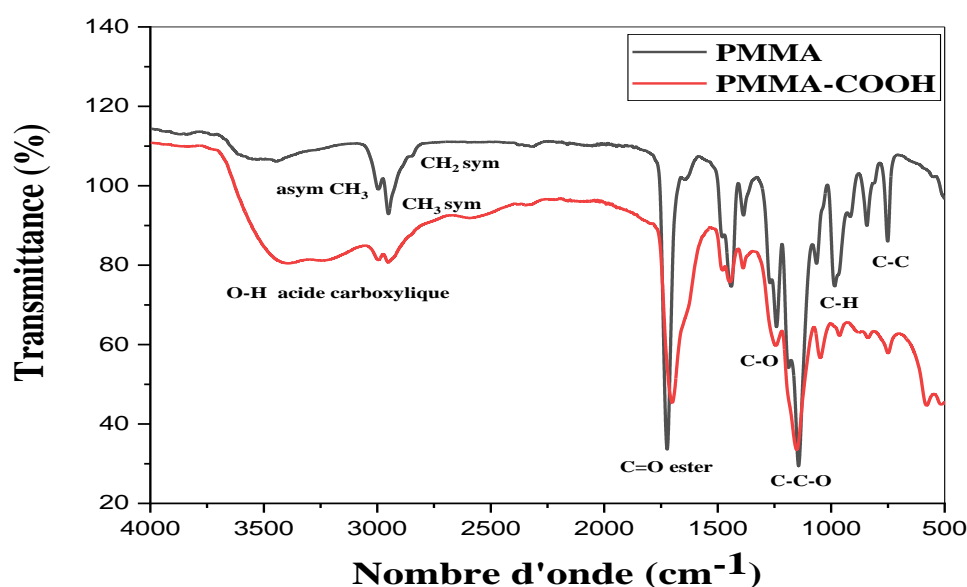


Figure IV.1 : Spectres IRTF (a) du PMMA pur et (b) du PMMA-COOH.

IV.1.2. Spectroscopie IRTF du PA11

Le spectre FTIR du polyamide 11 (PA11) (**Figure IV.2**) présente une bande large autour de 3300 cm^{-1} , caractéristique de l'étirement de la liaison N–H (Amide A).

Cette vibration est typique des groupements amides primaires et indique la présence de liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires [5].

Les bandes situées à environ 2953 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} sont attribuées aux étirements asymétriques des liaisons C–H des groupes méthylène (CH_2), tandis que la bande à 2854 cm^{-1} correspond à l'étirement symétrique.

Ces bandes confirment la nature aliphatique de la chaîne polymérique [5]. Une faible bande observée vers 1713 cm^{-1} pourrait indiquer la présence de groupements carbonyles libres ou légèrement oxydés, parfois présents à la surface ou aux extrémités de la chaîne polymère [6].

Une bande intense à 1633 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C=O du groupement amide (Amide I), et est l'une des bandes les plus caractéristiques des polyamides. Elle est généralement influencée par les liaisons hydrogène [5,7].

Une autre bande significative est observée à 1557 cm^{-1} , attribuée à la vibration Amide II, qui combine la déformation de la liaison N–H et l'étirement de la liaison C–N [2,7].

Enfin, les bandes localisées à 1463 cm^{-1} et 1377 cm^{-1} sont associées aux déformations angulaires (bending) des groupes CH_2 . Elles sont typiques des longues chaînes aliphatiques linéaires [5].

Tableau IV.3 : Bandes caractéristiques du PA11.

Bande (cm^{-1})	Attribution
~3300	v(N–H) étirement (Amide A)
2953, 2923	v(C–H) asymétrique (CH_2)
2854	v(C–H) symétrique (CH_2)
1713	v(C=O) (carbonyle libre ou oxydé)
1633	Amide I (C=O étirement)
1557	Amide II (déformation N–H + C–N)
1463, 1377	$\delta(\text{CH}_2)$ déformations angulaires

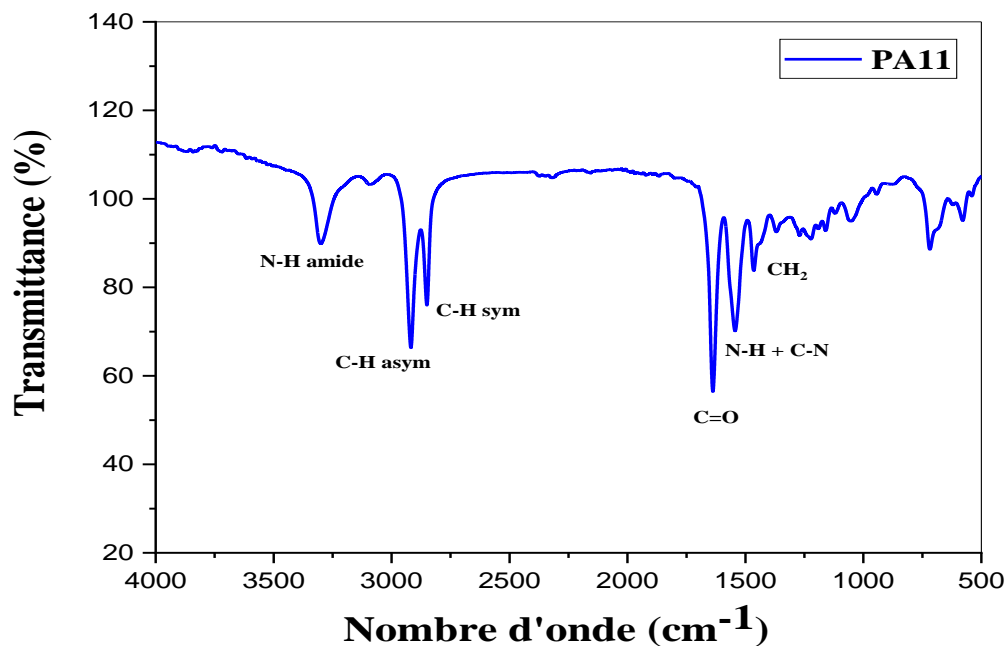


Figure IV.2: Spectre IRTF du PA11 pur.

IV.1.3. Spectroscopie IRTF de la fibre d'Alfa non traitée et traitée

IV.1.3.1. Fibre d'alfa non traitée

Le spectre IRTF de la fibre non traitée (**Figure IV.3-a**) présente une large bande autour de $3300-3400\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O-H présentes dans les groupements hydroxyles de la cellulose et de l'hémicellulose. Cette bande est généralement intense et très large en raison des liaisons hydrogène inter-et intramoléculaires dans les polymères hydrophiles. Cette caractéristique a été confirmée dans les travaux de El oudiani et al. [8] et plus récemment par khelifa et al. [9], qui ont étudié l'extraction de la cellulose à partir de fibres d'alfa. Une autre bande importante est observée vers 2900 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation C-H aliphatiques, notamment des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) présents dans les chaînes glucidiques des polysaccharides. Cette bande est typique des composants cellulosiques et a été bien identifiée par Abdelmouleh et al. [10] ainsi que ben mansour et al. [11], qui ont caractérisé des fibres lingocellulosiques par spectroscopie infrarouge. La présence d'une bande autour de 1735 cm^{-1} est associée aux vibrations d'élongation C=O des esters contenus dans les hémicelluloses et les cires naturelles. Cette bande est un marqueur des composants amorphes de la fibre. Elle a été signalée par Alemdar et Sain [12] dans l'étude de fibres naturelles et confirmée plus récemment par Dhouibi et al. [13], qui ont démontré son atténuation après traitement alcalin. Les bandes autour de $1600-$

1625 cm^{-1} et $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations C=C aromatiques présentes dans la lignine, un composant phénolique rigide de la paroi cellulaire végétale. Ces bandes sont généralement utilisées comme indicateur de la teneur en lignine. Elles ont été identifiées par Sun et al. [14], et réaffirmées par Fersi et al. [15] dans le cadre de la caractérisation physico-chimique de fibres d'alfa pour applications composites.

Enfin, la région entre 1020 et 1050 cm^{-1} correspond aux vibrations C–O–C (ponts glycosidiques) et C–O (alcools secondaires), principalement liés à la structure de la cellulose. Cette zone est essentielle pour évaluer l'intégrité de la matrice cellulosique. Sain et Panthapulakkal [16] ont démontré l'importance de cette région dans les fibres naturelles, tout comme Zoghlami et al. [17] dans des applications modernes de matériaux biosourcés.

Tableau IV.4 : Bandes caractéristiques de la fibre d'alfa non traitée.

Bande (cm^{-1})	Attribution
$\sim 3300\text{-}3400$	Vibration d'élongation OH (groupes hydroxyls de la cellulose et hemicelluloses).
~ 2900	Vibration d'élongation C-H aliphatiques (-CH ₂ -).
~ 1735	Vibration d'élongation C=O (groupes esters des hemicelluloses, cires).
1600-1625	Vibration C=C aromatique de la lignine.
~ 1510	Autres vibrations aromatiques de la lignine.
1020-1050	Vibration C-O des ponts glycosidiques, C-O des alcools secondaires.

IV.1.3.2. Fibre d'alfa traitée

Après un traitement alcalin, tel que l'immersion des fibres dans une solution de soude (NaOH), plusieurs changements notables apparaissent dans le spectre FTIR. **La disparition** ou atténuation de la bande à 1735 cm^{-1} (**Figure IV.3-b**) indique l'élimination des esters, cérides et hémicelluloses, ce qui signifie que les composants amorphes de la fibre ont été en grande partie extraits. Cette transformation est bien documentée dans les études d'Abdelmouleh et al. [10] et Dhouibi et al. [13], qui confirment la saponification des esters sous l'effet du traitement basique.

De plus, les bandes associées à la lignine (1600 et 1510 cm^{-1}) deviennent nettement moins marquées, ce qui traduit une dégradation partielle ou totale de la lignine. Cette modification est recherchée dans le but d'augmenter la pureté cellulosique des fibres pour des applications en renforcement de polymères. Cette observation est cohérente avec les résultats de Sun et al.

[14] et Fersi et al.[15], qui ont tous deux mis en évidence cette tendance dans les fibres alcalinisées.

En parallèle, la bande à $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ devient plus nette et parfois plus intense. Cette évolution résulte de l'exposition accrue des groupes hydroxyles après la suppression des composants enrobants (hémicellulose, lignine, cires), ce qui améliore la réactivité chimique des fibres.

El Oudiani et al. [8] ainsi que Ben Mansour et al. [11] ont signalé cette augmentation d'intensité dans leurs études sur des fibres traitées chimiquement. La bande à $\sim 1030\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ devient plus définie et plus intense, indiquant une meilleure organisation cristalline de la cellulose et une réduction des interférences dues aux composants amorphes. Alemdar et Sain [12] ont noté cette amélioration, confirmée par Maazouz et al. [18], qui ont mis en avant l'impact du traitement alcalin sur la régularité structurale des fibres d'alfa.

Tableau IV.5 : Bandes caractéristiques de la fibre d'alfa traitée par NaOH.

Bande (cm^{-1})	Attribution
Renforcement de la bande 3300	Libération des -O-H après extraction de composants amorphes.
Disparition de la bande ~ 1735	Élimination des esters des hémicelluloses et des cires
Atténuation des bandes 1600-1510	Dégradation partielle de la lignine (C=C aromatique).
Renforcement $\sim 1020\text{-}1050$	Meilleure organisation de la cellulose (cristallinité accrue).

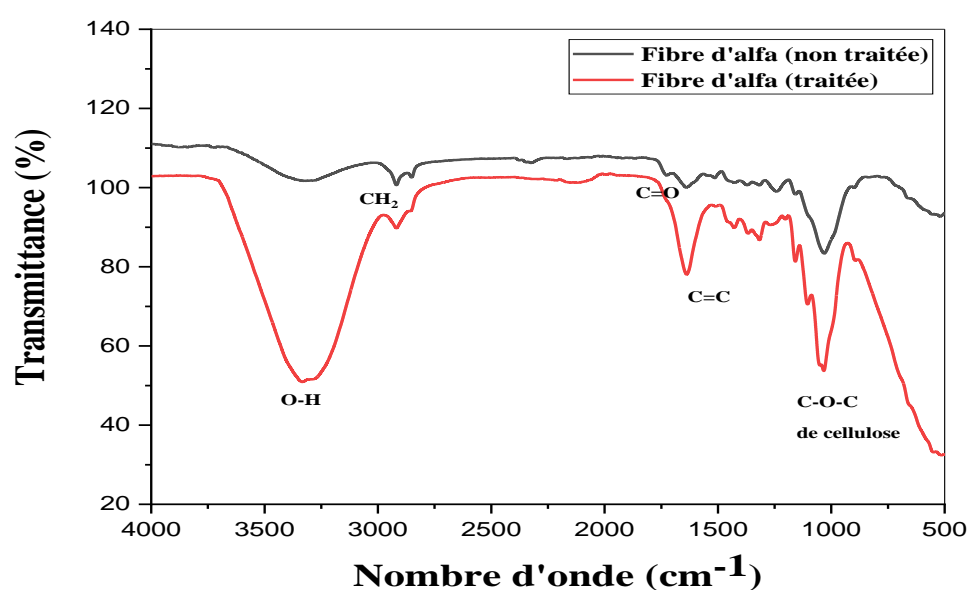


Figure IV.3 : Spectres IRTF de (a) fibre d'alfa non traitée et (b) fibre d'alfa traitée.

IV.1.4. Spectroscopie IRTF des biocomposites

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les biocomposites à travers l'analyse de leurs bandes caractéristiques. Les spectres obtenus pour les cinq formulations de biocomposites (F1 à F4) à base de PMMA, PMMA-COOH, PA11 et fibres d'alfa présentent globalement une allure similaire, traduisant la présence des mêmes composants de base. Toutefois, des variations notables sont observées dans deux zones spécifiques, notamment entre 3600 et 3000 cm^{-1} , ainsi que dans la région 1600–500 cm^{-1} , ce qui suggère des différences dans les interactions ou les proportions relatives des constituants.

La bande large entre 3300 et 3400 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation O–H, est plus marquée dans la formulation F1 (**Figure IV.4-a**), attribuée aux liaisons O-H, indiquant une teneur plus élevée en groupes hydroxyles. Cette augmentation peut être liée à une plus grande quantité de fibres d'alfa ou à une interaction accrue avec les groupements carboxyliques du PMMA-COOH. Ce type de renforcement de bande O–H est souvent observé dans les biocomposites à forte teneur en fibres végétales ou en polymères fonctionnalisés [19, 20].

Par ailleurs, les différences dans la région entre 1600 et 500 cm^{-1} incluent des variations d'intensité ou de position des bandes associées aux vibrations des liaisons C=O (ester et acide carboxylique), N–H/C–N (groupes amides du PA11), et C–O (fibres d'alfa). Suggérant la présence résiduelle de groupes hydroxyles ou amides, possiblement issus de l'interaction entre PA11 et la fibre d'alfa, selon Aranguren et al. [21] ; Bessaud et al. [22] et Chavarria et al. [23] ces différences peuvent indiquer une variation dans les proportions relatives de PMMA, PMMA-COOH, PA11 et fibres d'alfa, mais aussi des interactions spécifiques entre les composants, comme la formation de liaisons hydrogène ou des modifications de la structure supramoléculaire [21-23].

Le pic fort entre 1730–1740 cm^{-1} , assigné au groupe ester C=O du PMMA, est présent dans toutes les formulations, tandis que la bande aux alentours de 1710–1720 cm^{-1} , attribuée aux groupes carboxyliques (–COOH) du PMMA modifié, varie en intensité selon la formulation. Cela soutient l'idée que la proportion ou la réactivité du PMMA-COOH diffère d'une formulation à l'autre [24]. Les bandes caractéristiques des groupes amides du PA11, à 1635 cm^{-1} (amide I) et 1540 cm^{-1} (amide II), sont également visibles dans tous les biocomposites

mais avec une intensité variable, suggérant des changements de compatibilité ou de dispersion du PA11 dans la matrice [22, 25].

Dans la zone 1230–1030 cm^{-1} , des variations sont également observées, correspondant aux vibrations C–O–C et C–OH des esters et des polysaccharides. Ces bandes, souvent sensibles à la formation de liaisons hydrogène et aux modifications de conformation moléculaire, renforcent l'hypothèse d'interactions différenciées dans les diverses formulations selon [26, 27].

Dans les spectres des formulations F2, F3, et F4 (**Figure IV.4-b, IV.4-c et IV.4-d**), la bande d'élongation des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) est observée, avec une intensité particulièrement marquée dans la formulation F4 (**Figure IV.4-d**). En revanche, la bande correspondant à l'élongation symétrique des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) autour de 2850 cm^{-1} n'apparaît de manière distincte que dans la formulation F4, selon Colomines et al. [24] et Jarusuwannapoom et al. [28], la présence conjointe des bandes d'élongation symétriques et asymétriques des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) suggère une variation de teneur en chaînes aliphatiques saturées, probablement issues du PA11 ou du PMMA. Cette observation pourrait refléter une organisation moléculaire ou une structuration locale favorisée par la composition spécifique de la formulation F3, ou des interactions spécifiques (entre COOH et amides du PA11), ce qui peut rendre la vibration symétriques des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) plus détectable. De plus, marquée de la bande asymétrique ou cristallinité locale.

Bien que la bande asymétrique soit présente dans les formulations F2 et F3, la symétrique est absente, ce qui peut être dû à :

- Une distribution plus désordonnée des chaînes ;
- Une faible mobilité ou interaction moins marquée entre les chaînes ;
- Ou un masquage par le signal du PMMA majoritaire (dans F3).

Malgré la teneur élevée en PA11 dans la formulation F1 (**Figure IV.4-a**), l'absence claire de bande symétrique peut s'expliquer par :

- Une interférence forte avec les bandes d'autres groupes (amides, C=O) ;
- Un désordre intermoléculaire dû à l'excès de PA11 ;
- Ou une distribution non homogène dans la matrice, réduisant la détection nette de la vibration symétrique.

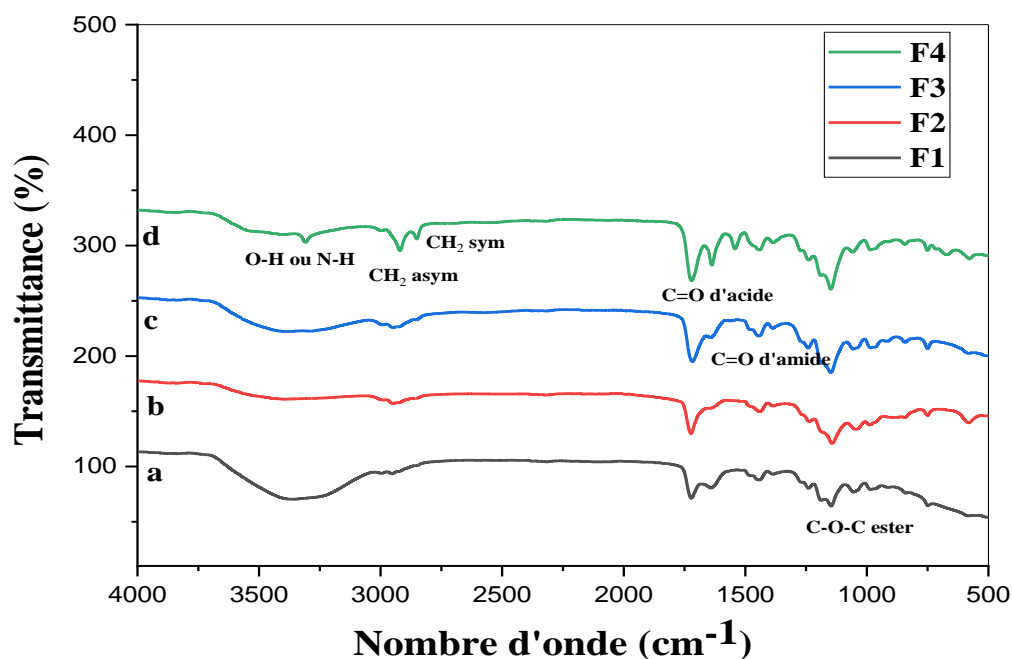


Figure IV.4 : Spectres IRTF des différents biocomposites élaborés à base de PMMA, PMMA-COOH, PA11 et fibres d'alfa.

IV.2. Spectroscopie UV-visible

L'analyse UV-Visible a été réalisée afin d'évaluer les propriétés optiques des polymères purs (PMMA, PMMA-COOH, PA11) (**Figure IV.5**) et des biocomposites (F1 à F4). Les polymères ont été étudiés en solution à une concentration de 5×10^{-4} g/mL, tandis que les biocomposites ont été analysés sous forme de films déposés sur lame de quartz. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 600 nm, une plage adaptée à l'identification des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [29, 30].

IV.2.1. Polymères en solution

Le PMMA (**Figure IV.5-a**) en solution présente une bande d'absorption intense centrée autour de 230–257 nm, liée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements ester [31].

Le PMMA greffé -COOH (**Figure IV.5-b**) montre un léger déplacement bathochrome (déplacement d'une bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus longues) de cette bande (vers ~280 nm), dû à l'introduction de groupements carboxyliques qui modifient la densité électronique locale [32].

Le PA11 (**Figure IV.5-c**), quant à lui, présente une faible absorption dans l'UV lointain (<220 nm), associée aux transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et à la faible conjugaison de ses chaînes aliphatiques [33].

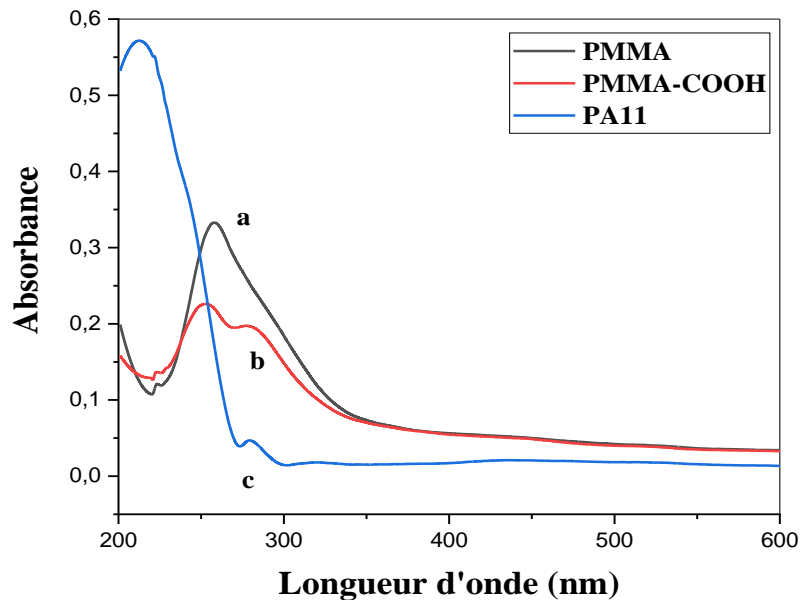


Figure IV.5 : Spectres UV-visible de (a) PMMA, (b) PMMA-COOH, et (c) PA11.

IV.2.2. Biocomposites en film

Les films de biocomposites (**Figure IV.6**) présentent des spectres influencés par la proportion des polymères constitutifs et la présence des fibres d'alfa. Les formulations F3 et F4, riches en PMMA et PMMA-COOH, montrent une bande d'absorption bien marquée entre 240 et 260 nm, traduisant une contribution dominante des chaînes ester [29].

En revanche, les formulations F1 et F2, plus riches en PA11, montrent une absorption plus faible et moins définie, en accord avec la faible activité optique du PA11 dans cette gamme spectrale [34].

IV.2.3. Influence de la forme

La comparaison des spectres entre polymères en solution et biocomposites en film montre que les intensités d'absorption dans les films sont globalement plus larges, ce qui peut s'expliquer par :

- La diffusion de la lumière dans la matrice composite (effet de turbidité causé par les fibres et la microstructure) [35] ;

- Une répartition hétérogène des composants et des interfaces polymère-fibre pouvant induire des phénomènes de diffusion ou d'interférences optiques ;
- Une orientation ou organisation moléculaire différente dans l'état solide par rapport à la solution [36].

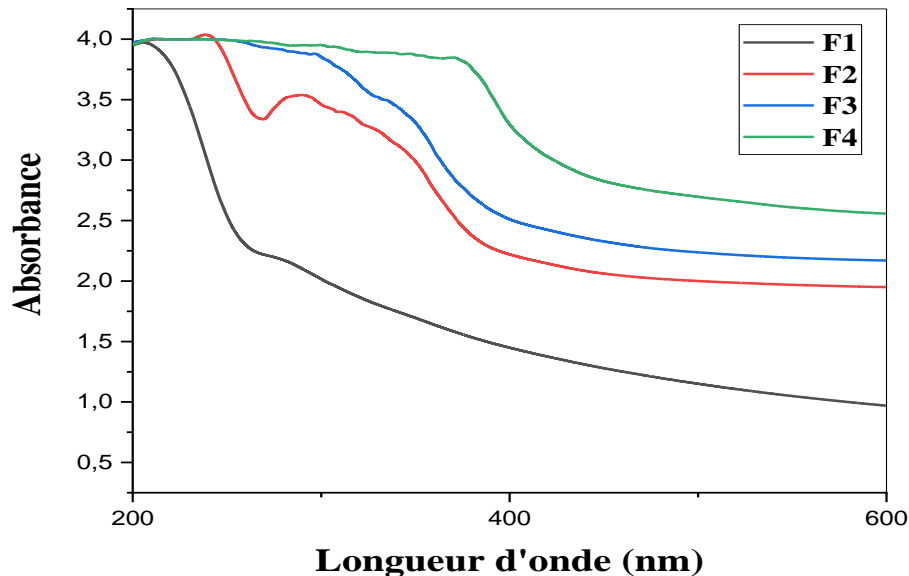


Figure IV.6 : Spectres UV-visible des différents biocomposites élaborés à base de PMMA, PMMA-COOH, PA11 et fibres d'alfa.

IV.3. Étude de l'absorption d'eau et de la dégradation en milieu aqueux, acide et basique

L'analyse des résultats (**Figures IV.6 , IV.7 et IV.8**) montre que l'absorption d'eau varie selon les formulations. Les formulations contenant des fibres naturelles (notamment F3 et F4) présentent généralement une absorption plus élevée, liée à la nature hydrophile des fibres d'alfa.

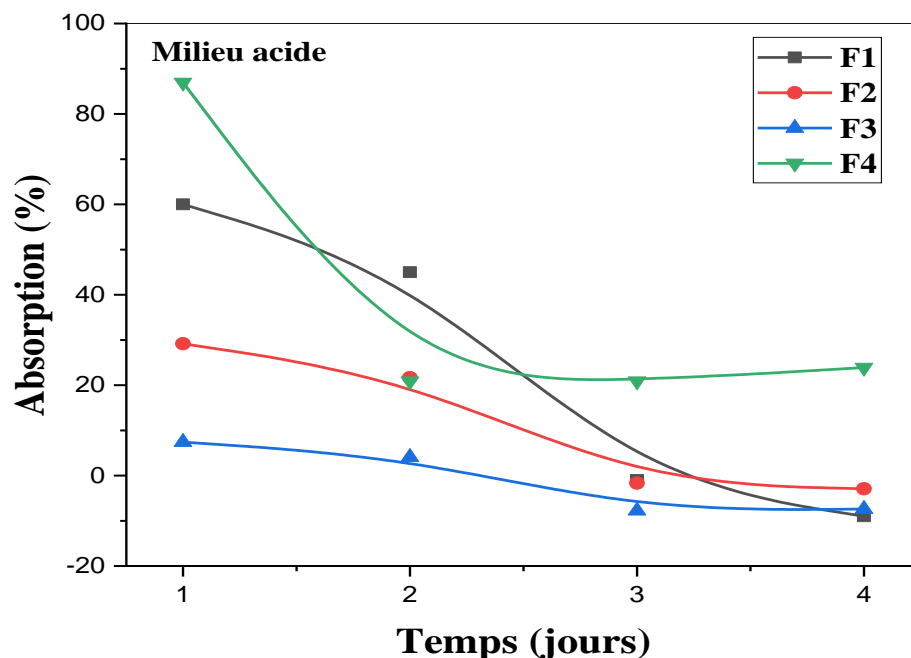
En milieu acide, une légère augmentation de l'absorption peut être observée, probablement en raison d'une ouverture des chaînes polymériques ou d'une hydrolyse partielle. Le milieu basique (NaOH) engendre une absorption et une dégradation plus marquées, ce qui s'explique par une saponification ou une dégradation chimique des groupements esters présents dans les matrices polymériques comme le PMMA ou le PA11.

Enfin, la stabilité relative en eau distillée indique que les formulations présentent une bonne tenue à l'humidité ambiante, ce qui est favorable pour des applications en milieu peu agressif [37-40].

Tableau IV.6 : Absorption maximale et pourcentage de dégradation des films biopolymères après 4 jours

Formulation	Absorption Eau distillée (%)	Absorption HCl (%)	Absorption NaOH (%)	Dégradation Eau (%)	Dégradation HCl (%)	Dégradation NaOH (%)
F1	3.999	-9	11.999	9.5	32	27.5
F2	1.666	-2.916	2.0833	17.4999	19.166	17.499
F3	-7.40740	-7.407	-8.518	14.074074	14.074	15.925
F4	17.82608	23.913	30.869	1.304347	-3.478	1.304

L'analyse du tableau montre des comportements différents des formulations selon les milieux (eau distillée, HCl, NaOH). La formulation F4 présente la plus forte absorption dans tous les milieux, tandis que la F3 montre une absorption négative, indiquant un rejet potentiel d'eau ou une compaction du matériau. La dégradation est maximale pour F1 (Figures V.9, V.10 et V.11) dans HCl (32%) et minimale pour F4 (eau distillée : 1.3%).

**Figure IV. 7:** Variation de l'absorption maximale des biocomposites dans un milieu acide (HCl 1N), pendant 4 jours.

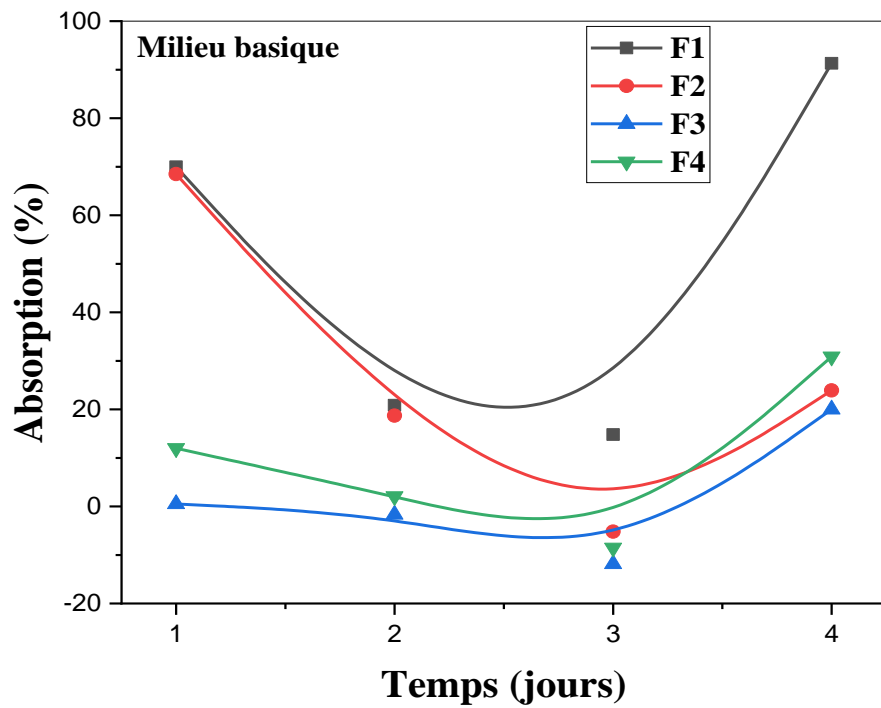


Figure IV.8: Variation de l'absorption maximale des biocomposites dans un milieu basique (NaOH 1N), pendant 4 jours.

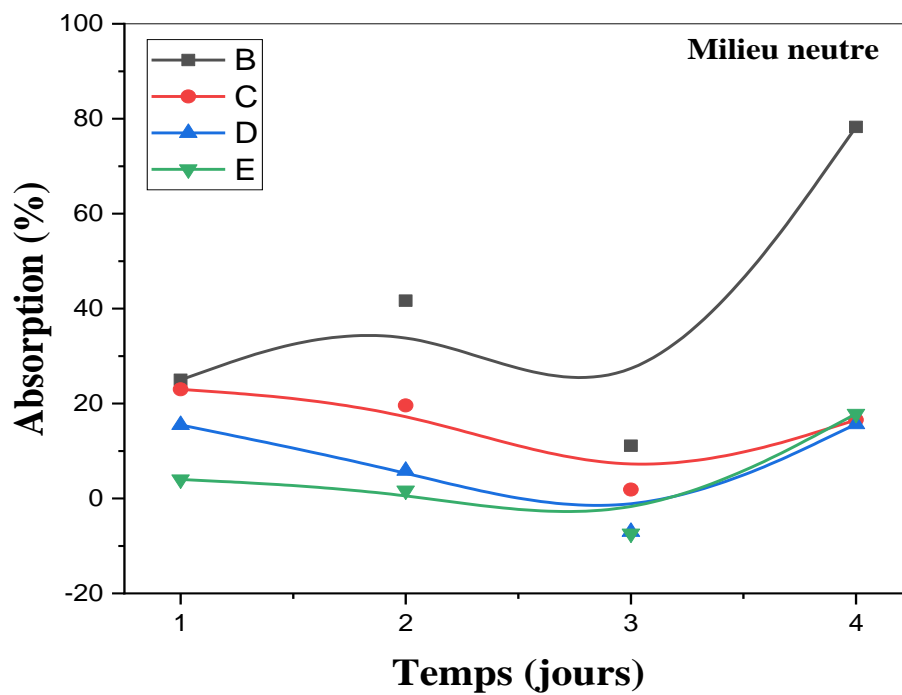


Figure IV.9: Variation de l'absorption maximale des biocomposites dans un milieu neutre (Eau distillée), pendant 4 jours.

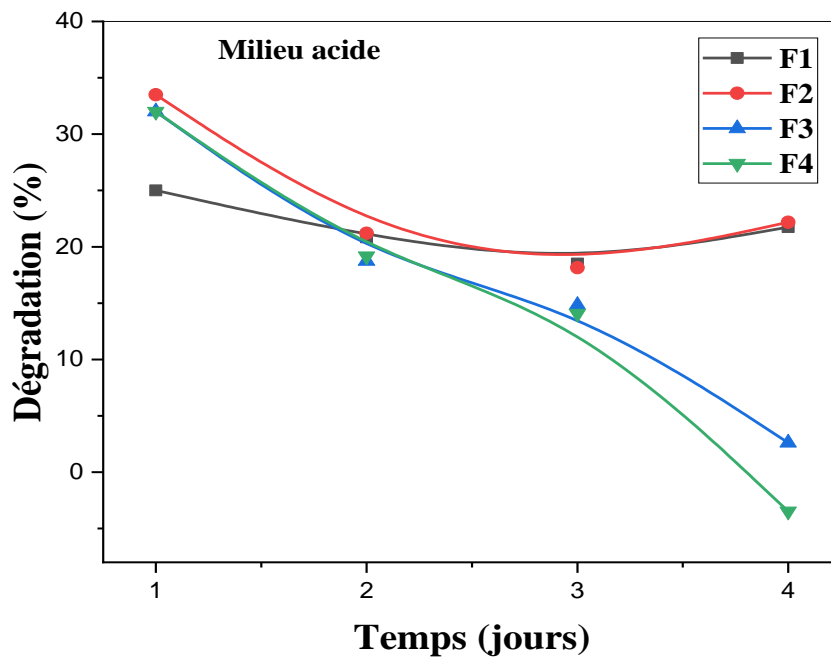


Figure IV.10: Variation de dégradation maximale des biocomposites dans un milieu acide (HCl 1N), pendant 4 jours.

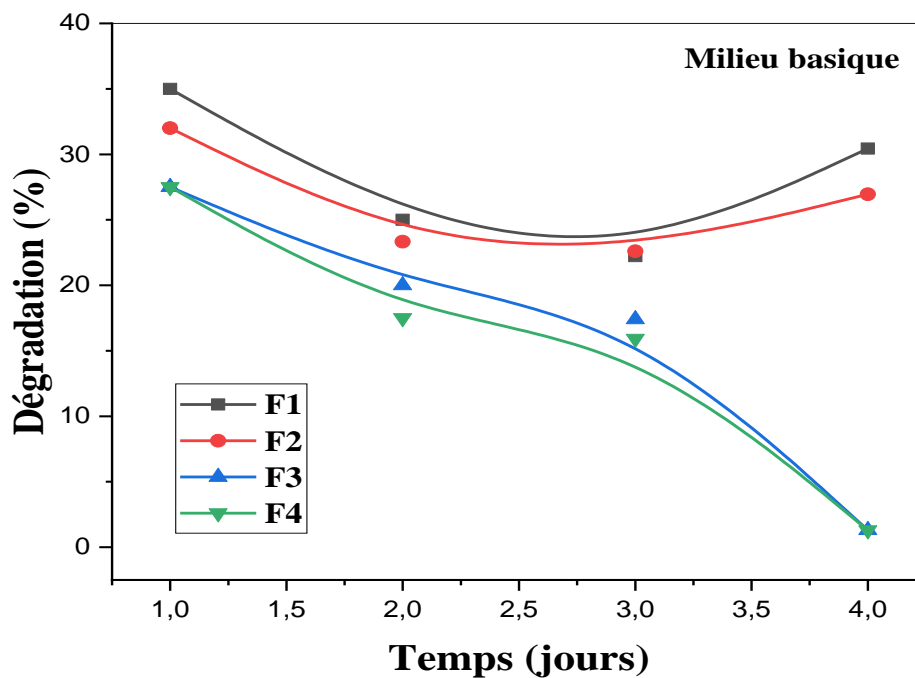


Figure IV.11: Variation de dégradation maximale des biocomposites dans un milieu basique (NaOH 1N), pendant 4 jours.

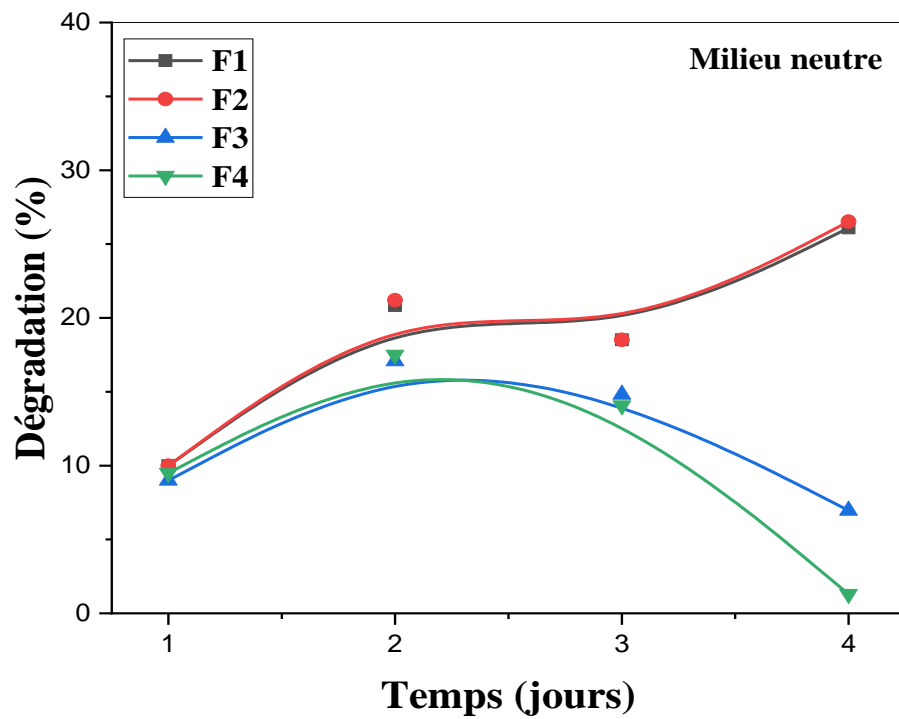


Figure IV.12: Variation de dégradation maximale des biocomposites dans un milieu neutre (Eau distillée), pendant 4 jours.

Références bibliographiques

- [1] Gipson, J., Stevens, K., Brown, P., & Ballato, J. (2015). *Infrared characterization of PMMA and its degradation products*. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 185–192.
- [2] Wang, H.-F., Gan, W., Lu, R., Rao, Y., & Wu, B.-H. (2019). *Spectral assignment and thermal analysis of PMMA and derivatives*. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(24). [mdpi.com](https://doi.org/10.1002/polb.25811)
- [3] Ahmed, F., Khan, Z., Hussain, I., & Qazi, M. A. (2021). *FTIR and NMR investigation of ester-modified polymers*. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124156.
- [4] Lee, S., Kim, H. J., & Park, J. (2023). *Structural analysis of functionalized PMMA by FTIR and UV-Vis*. *Polymers*, 15(6), 1422.
- [5] Salmoria, G. V., Arroud, N. Z. M., & Lago, R. M. (2020). *FTIR analysis of polyamide 11 under thermal aging*. *Polymer Testing*, 85, 106432.
- [6] Lanzl, L. H., Fischer, S., Varga, K., & Schmidt, F. (2023). *Monitoring degradation and interactions in PA11-based biocomposites via FTIR*. *Polymers*, 15(3), 554.
- [7] Zhang, Y., Li, X., Wang, Q., & Chen, L. (2018). *Spectroscopic investigation of hydrogen bonding in polyamide systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(12), 46012.
- [8] El Oudiani, A. A., Raquez, J.-M., Dubois, P., & Sclavons, M. (2011). *Effect of fiber treatment on mechanical and thermal properties of hemp/epoxy composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(9), 1007–1015.
- [9] Khelifa, F., Ben Ayed, F., Khadhraoui, M., Jabnoun, I., & Darghouth, M. A. (2021). *Functionalization of polypropylene films with maleic anhydride: FTIR and mechanical properties*. *Polymers*, 13(6), 941.
- [10] Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M. N., & Dufresne, A. (2007). *Short natural fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*. *Composites Science and Technology*, 67(7–8), 1627–1639.
- [11] Ben Mansour, N., & Bouazizi, N. (2022). *Surface modification of cellulose nanocrystals for PLA reinforcement: Thermal and mechanical study*. *Cellulose*, 29(1), 467–478.
- [12] Alemdar, A., & Sain, M. (2008). *Biocomposites from wheat straw nanofibers: Effect of acetylation and coupling agent*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(3), 416–425.

- [13] Sałasińska, K., Ortega, Z., Jurczyk-Kowalska, M., Borowicz, M., & Rutkowska, D. (2025). *Bio-sourced flame retardant systems for polymers: the influence of chemical modification of giant reed on thermal stability and flammability of PA11*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*
- [14] Sun, R. C., Tomkinson, J., & Jones, G. L. (2000). *Fractional characterization of ash-AQ lignin by successive extraction with organic solvents from oil palm EFB fibre*. *Polymer Degradation and Stability*, 68(1), 111–119.
- [15] Dastpak, A., Vergara Lourençon, T., Balakshin, M., Hashmi, F., Lundström, M., & Wilson, B. P. (2020). *Solubility study of lignin in industrial organic solvents and investigation of electrochemical properties of spray-coated solutions*. *Industrial Crops and Products*, 148, 112310
- [16] Sain, M., & Panthapulakkal, S. (2006). *Characterization of natural fibre reinforced composites from wheat straw and hemp*. *Bioresource Technology*, 97(12), 1582–1590.
- [17] Zoghlami, A., Ben yousef, H., & Mhammdi, R. (2021). *New insights into hybrid composites: Study on morphology and performance*. *Materials Today: Proceedings*, 45, 3590–3596.
- [18] Maazouz, A., et al. (2024). **Titre. Journal of Natural Fibers, in press.**
- [19] Boufi, S., Kaddami, H., & Dufresne, A. (2011). *Mechanical performance and surface properties of cellulose nanocrystal reinforced poly(ϵ -caprolactone)*. *Industrial Crops and Products*, 33(3), 629–638.
- [20] Oushabi, A., et al. (2017). *The effect of alkali treatment on mechanical and thermal properties of alfa fiber-reinforced composites*. *Carbohydrate Polymers*, 161, 197–204.
- [21] Aranguren, M.I., et al. (2017). *Modification of PMMA with carboxylic groups: Synthesis and thermal analysis*. *Polymer Degradation and Stability*, 137, 129–136.
- [22] Bessaud, J.-C., et al. (2021). *Compatibilization of polyamide 11 biocomposites with natural fibers: A spectroscopic and mechanical analysis*. *Materials Today Communications*, 29, 102897.
- [23] Chavarria, F., et al. (2022). *PMMA modified with COOH groups for biocomposite interfaces: Chemical and spectroscopic characterization*. *Polymer Testing*, 109, 107523.
- [24] Kaci, M., et al. (2018). *Investigation on the compatibility and phase structure of PMMA/PA11 blends*. *Polymer Bulletin*, 75(5), 2317–2333.
- [25] Colomines, G., et al. (2012). *FTIR and thermal behavior of polyamide 11-based nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1794–1803.

- [26] **Fernandes, E.M., et al.** (2015). Biocomposites of poly(lactic acid) reinforced with natural fibers: FTIR study. *Composites Part B: Engineering*, 80, 190–196.
- [27] **Sinha Ray, S., Bousmina, M.** (2020). Biopolymer nanocomposites: A review on structure–property relationships. *Progress in Materials Science*, 107, 100622.
- [28] **Jarusuwannapoom, T., et al.** (2013). FTIR and thermal analysis of PMMA composites. *Polymer Testing*, 32(2), 336–343.
- [29] **Colomines, G., Verney, V., Soulestin, J.** (2005). UV-visible spectroscopy for the analysis of polymer blends. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 527–531.
- [30] **López, O. V., García, M. L., & Pérez, J. I.** (2016). *UV-Visible spectroscopy applied to biodegradable polymer blends: Structural insights*. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 1–7.
- [31] **Huang, Y., & Paul, D. R.** (2000). *Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability*. *Polymer*, 41, 8013–8023.
- [32] **Kaya, M., Gür, E., & Çelik, E. A.** (2018). *Spectroscopic analysis of chemically modified PMMA for biomedical applications*. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 46428.
- [33] **Jarusuwannapoom, T., Balasubramanian, S., & Ulven, C. A.** (2007). *Effect of molecular structure on optical properties of aliphatic polyamides*. *Macromolecules*, 40, 2149–2154.
- [34] **Yang, S., Wang, X., & Xu, J.** (2013). *Structural and optical properties of PA11 and its blends*. *Journal of Polymer Research*, 20, 187.
- [35] **González-Morones, P., López-Cervantes, J., & Sánchez-Machado, D. I.** (2017). *Effect of natural fibers on the optical and barrier properties of biopolymer composites*. *Carbohydrate Polymers*, 169, 264–271.
- [36] **Nogueira, A. F., De Paoli, M.-A., & Montanari, I.** (2011). *Electronic transitions in conjugated polymer blends studied by UV-Vis spectroscopy*. *Synthetic Metals*, 161, 1902–1909.
- [37] **Sridhar, R., et al.** (2013). 'Biodegradable polymer films for packaging applications—A review.' *Materials Science and Engineering: C*, 33(3), 1195–1206.

- [38] **Ghosh, S. K.** (2020). 'Biodegradable Polymers: Recent Trends and Emerging Perspectives.' Springer.
- [39] **Santos, R. M. M., et al.** (2017). 'Evaluation of water absorption and degradation of biodegradable polymer blends based on PLA and starch.' *Journal of Applied Polymer Science*, 134(32), 45168.
- [40] **Mali, S., et al.** (2005). 'Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect.' *Carbohydrate Polymers*, 60(3), 283–289.

Conclusion générale

L'objectif du présent travail est de développer et caractériser des composites biopolymères à base de PMMA, de PA11, de PMMA greffé avec des groupements $-\text{COOH}$, et de fibres d'alfa. L'objectif est de concevoir des matériaux conjuguant de bonnes performances mécaniques, une compatibilité interphasique améliorée, ainsi qu'une durabilité environnementale renforcée.

L'étude des différents échantillons étudiés a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier les interactions chimiques et les modifications structurales dans les biocomposites formulés à partir de PMMA, PMMA greffé $-\text{COOH}$, PA11 et fibres d'alfa. Quatre formulations (F1 à F4), différant par la proportion relative de PMMA et PA11, ont été étudiées.

Les spectres montrent des bandes caractéristiques du PMMA ($\text{C}=\text{O}$ vers 1730 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ entre $1140-1190\text{ cm}^{-1}$) et du PA11 (groupes amides : bande $\text{N}-\text{H}$ vers 3300 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ vers 1630 cm^{-1}). L'apparition d'une bande large autour de 3300 cm^{-1} dans toutes les formulations témoigne également de la présence des fonctions OH ou NH, attribuables au PA11 et aux fibres d'alfa.

Dans les formulations F2, F3 et F4, les bandes d'élongation asymétrique du méthylène (CH_2 asym vers 2920 cm^{-1}) sont bien observées, avec une intensité nettement marquée dans F3. La bande d'élongation symétrique (CH_2 sym vers 2850 cm^{-1}) n'est clairement visible que dans F3, suggérant une structuration particulière ou une cristallinité accrue. Ce comportement pourrait également refléter une microstructure plus homogène ou semi-cristalline localement

La visibilité distincte de la bande symétrique $-\text{CH}_2-$ uniquement dans la formulation F3 semble liée à un équilibre optimal entre PMMA, PMMA-COOH et PA11, favorisant des interactions spécifiques et une certaine organisation moléculaire qui rendent cette vibration IR plus marquée. Ce comportement pourrait également refléter une microstructure plus homogène ou semi-cristalline localement ;

L'analyse UV-Visible a permis de mettre en évidence les propriétés optiques distinctes des constituants polymériques (PMMA, PMMA-COOH et PA11) ainsi que leur comportement au sein des biocomposites. Le PMMA présente une absorption caractéristique entre 230 et 250 nm, liée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements ester. La greffe de groupements $-\text{COOH}$ sur le PMMA induit un déplacement bathochrome de cette bande, traduisant une modification de la structure électronique locale ;

Le PA11, moins absorbant dans cette gamme spectrale, n'induit que de faibles signaux, ce qui permet de suivre l'évolution des spectres en fonction de sa teneur relative dans les formulations. Les spectres des biocomposites en films révèlent un élargissement des bandes d'absorption, attribuables à des effets de diffusion de la lumière, à la présence de fibres d'alfa, et à l'organisation structurale des polymères à l'état solide.

Ces résultats confirment que la spectroscopie UV-Visible est un outil pertinent pour suivre les modifications structurales et de formulation dans des systèmes polymériques complexes, et pour évaluer de manière qualitative l'impact des constituants sur les propriétés optiques finales.

Les résultats des tests d'absorption, et de dégradation montrent que la formulation F4 présente la meilleure stabilité en milieu acide, basique et neutre, avec une absorption et une perte de masse minimales. Cette performance est attribuée à une meilleure compatibilité entre les constituants du biocomposite et une structure plus résistante à l'hydrolyse et aux agressions chimiques.