



THESE DE DOCTORAT

En Génie de l'Environnement

Présentée Par

Mme BOUBEKEUR-LAKEHAL Bahia

Intitulée

Elaboration d'un nouveau matériau composite thermoplastique à base de mélange PEBD/PLA renforcé par des déchets de fibres de jute

Date de soutenance : le 16/12/2015, Devant le jury :

| | | | |
|--------------------|------------------------|-----------------------|---------|
| Président | R. Kerbachi | Professeur | ENP |
| Rapporteurs | N. Belhaneche-Bensemra | Professeur | ENP |
| | V. Massardier | Maitre de Conférences | INSA |
| Examineurs | A. Hadj Hamou | Professeur | USTHB |
| | M. Hachemi | Professeur | UMBB |
| | R. Mahmoud | Professeur | EMP |
| Invités | B. Benchaabane | Chef de Production | Injelec |
| | Y. Allouche | Chef de Production | Catel |

DEDICACES

A mes chers parents

A mes sœurs bien aimées *Hassina, Akila et Nabila*

A mon mari et mon fils *Oussama*

A mes frères et mes belles sœurs

A mes nièces, *Soumaia, Kawter, Roumaissa, Chaymaa et Khawla*

A mes neveux, *Elyess, zakaria, Faycal, Hamza et Yacine*

A ma belle famille

A mes cousines

Remerciements

Enfin nous arrivons à la fin, la naissance d'un manuscrit qui représente le fruit de tant d'année de travail. Il est temps de rendre hommage à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin. C'est avec mon enthousiasme le plus chaleureux et le plus sincère que je voudrai rendre mérite à tous ceux qui, m'ont aidée à mener à bien cette thèse.

*Je désire exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse madame le Professeur **Belhaneche- Bensemra Naima** pour avoir accepté de diriger mes travaux. Les discussions scientifiques qu'on a pu échanger tout au long de ces années de travail m'ont été très bénéfiques. Merci pour votre confiance, vos conseils judicieux, votre disponibilité et vos encouragements tout au long de cette étude.*

*Mes sincères remerciements sont également pour ma co-directrice de thèse madame **Massardier-Nageotte Valérie** qui a accepté de m'encadrer lors de mon séjour au laboratoire des matériaux polymères (INSA, Lyon) en France. Je lui suis infiniment reconnaissante pour sa bienveillance dont elle a fait preuve à mon égard, pour ses encouragements et ses orientations.*

Je leur suis très reconnaissante pour la qualité des nombreux conseils, leur attention, et bien évidemment pour les connaissances et leur expérience de la recherche qu'elles ont su me transmettre.

*J'exprime mes plus vifs remerciements et ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail : monsieur **Kerbachi Rabah** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique en tant que président, madame **Hadj Hamou Assia**, Professeur à l'université Houari Boumèdiene, Monsieur **Hachemi Messaoud**, Professeur à l'université M'Hamed Bougara et monsieur **Mahmoud Rachid**, Professeur à l'école militaire polytechnique, en tant qu'examineurs.*

J'exprime mes sincères remerciements aux personnes du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (INSA, Lyon) pour m'avoir permis de faire des manipulations et l'analyse de nos échantillons (ATG, DSC, tests mécaniques et MEB), en particulier Dr Helene Lebrun et monsieur Guilhem- Quintard.

Un grand merci également au directeur de la Société Tapis d'Or d'Oran, le Directeur Technique Mr Aouada Amine et la secrétaire Ouahiba.

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur Chami Directeur de l'entreprise Injelc, de m'avoir permis d'accéder au matériel nécessaire pour la réalisation de notre étude. Je tiens à remercier également monsieur **Benchaabane Boualem**, Directeur Technique à Injelec, pour l'encadrement agréable, sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse dans l'utilisation de la presse d'injection pour la réalisation de nos échantillons. Mes remerciements vont également à monsieur Allouche Youcef, Directeur du laboratoire à CATEL pour l'accueil chaleureux, sa disponibilité et les efforts fournis pour la réalisation des tests mécaniques de nos échantillons.*

Vient le tour d'une amie, d'une sœur, madame Laib Manel (de l'Institut Algérien du pétrole qui était toujours disponible à chaque fois que j'avais besoin d'elle. Manel, je tiens chaleureusement à te remercier pour tout ce que tu as fait afin que cette étude aboutisse. Je ne peux oublier tes conseils dans les moments difficiles et ton aide précieuse. Tu es un ange, tu es d'une gentillesse jamais vue, merci encore.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille surtout mes parents qui n'ont cessé de compter les jours pour voir le fruit de ce travail et qui m'ont été d'un grand support dans tous les moments difficiles. Maman, papa sans votre prières et votre amour, je ne serai jamais arrivée la ou je suis, merci infiniment.

J'exprime toute ma gratitude à mon époux et mon ange, mon fils Oussama pour leur amour, leur patience, leur réconfort et leur compréhension lors de l'accomplissement de ce travail.

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser sans l'aide de plusieurs personnes. Je remercie monsieur Fenouh Djamel, madame Amokrane Dalila (IAP), monsieur Benssaih (ENPC Rouiba), madame Menasria (ENPC Mohamadia), madame Ilham de (CATEL), Monsieur Akkouche (INH), monsieur Rabouh, madame Belaoucif , monsieur Maklouf (ENICAB), madame Hazbalaoui hayat (ITH) et madame Hamida secrétaire du département de Génie de l'environnement (ENP).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 01

Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

| | |
|---|-----------|
| I. 1. INTRODUCTION..... | 05 |
| I. 2. LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE..... | 05 |
| I. 3. LES POLYMERES BIODEGRADABLES..... | 06 |
| I. 4. L'ACIDE POLYLACTIQUE..... | 07 |
| I. 4. 1. Propriétés de l'acide polylactique..... | 09 |
| I. 4. 2. Structure de l'acide polylactique..... | 10 |
| I. 4. 3. Application de l'acide polylactique..... | 10 |
| I. 5. BIODEGRADATION DE L'ACIDE POLYLACTIQUE | 11 |
| I. 5. 1. Définition de la biodégradation..... | 11 |
| I. 5. 2. Mécanisme de la biodégradation des polymères..... | 11 |
| I. 6. HYDROLYSE DE L'ACIDE POLYLACTIQUE..... | 14 |
| I. 6.1. Définition..... | 14 |
| I. 7. LES POLYMERES..... | 15 |
| I. 7. 1. Etude de la compatibilité des mélanges polymériques..... | 16 |
| I. 7. 2. Etude des mélanges PEBD/PLA..... | 16 |
| I. 8. MATERIAUX COMPOSITES..... | 17 |
| I. 8.1. Procédés d'élaboration des composites thermoplastiques renforcés par des fibres végétales..... | 18 |
| I. 8. 2. Différents paramètres affectant les propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres végétales..... | 19 |
| I.8. 2.1. Dispersion de la fibre..... | 19 |
| I. 8.2.2. L'adhésion fibre-matrice..... | 20 |
| I. 8.2.3. Influence de facteur de renfort (longueur/diamètre)..... | 20 |
| I. 8.2.4. Influence de l'orientation des fibres..... | 21 |
| I.8. 2. 5. Influence de l'humidité..... | 21 |
| I. 9. LES RENFORTS FIBREUX NATURELS..... | 22 |
| I. 9. 1. Structure de la fibre..... | 22 |
| I. 9. 2. Application des fibres végétales..... | 22 |

| | |
|---|-----------|
| I. 9. 3. Avantages et inconvénients des fibres végétales..... | 23 |
| I. 9. 4. La fibre de jute..... | 23 |
| I. 9.4.1. Origine botanique de la fibre de jute..... | 23 |
| I. 9.4.2. Composition chimique de la fibre de jute..... | 24 |
| I. 9.4.3. Usage de la fibre de jute..... | 24 |
| I. 10. LE SOL..... | 25 |
| I. 10. 1. définition..... | 25 |
| I. 10. 2. Activité biologique du sol..... | 27 |
| I. 10. 3. Analyse du sol | 27 |
| I. 10 .3. 1. Analyse physique..... | 27 |
| I. 10. 3. 2. Analyse chimique..... | 27 |

Chapitre II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

| | |
|---|-----------|
| II.1. INTRODUCTION..... | 28 |
| II.2. PRODUITS UTILISES..... | 28 |
| II.2.1. Le polyéthylène..... | 28 |
| II.2.2. L'acide poly-lactique..... | 28 |
| II.2.3. Les différents types de compatibilisants..... | 28 |
| II.2.3.1. Polymère (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) C1..... | 29 |
| II.2.3.2. Polypropylène-greffé- anhydride maléique C2 | 29 |
| II. 2.3.3. Polymère (éthylène-co-ester acrylique-co-méthacrylate de glycidyle) C3 | 29 |
| II.2.3.4. Polypropylène-greffé- anhydride maléique C4..... | 30 |
| II.2.3.5. Poly (éthylène-co-acrylate de butyle-co-anhydride maléique) C5..... | 30 |
| II.2.4. La fibre de jute..... | 30 |
| II.3. PREPARATION DES MELANGES..... | 31 |
| II. 3. 1. Cas des mélanges binaires..... | 31 |
| II. 3. 2. Cas des mélanges ternaires..... | 32 |
| II. 3. 3. Préparation des composites | 32 |
| II. 4. CARACTERISATIONS DES MELANGES..... | 33 |
| II. 4. 1. Propriétés physiques..... | 33 |

| | |
|--|-----------|
| II. 4. 1. 1. Mesure de la densité..... | 33 |
| II. 4. 1. 2. Mesure de l'indice de fluidité..... | 33 |
| II. 4. 2. Propriétés mécaniques..... | 34 |
| II. 4. 2. 1. Essais de traction | 34 |
| II. 4. 2. 2. Essai à résistance au choc..... | 35 |
| II. 4. 2. 3. Essai de la dureté..... | 35 |
| II. 4. 3. Propriétés thermiques..... | 36 |
| II. 4. 3. 1. Analyse calorimétrique différentielle..... | 36 |
| II. 4. 3. 2. Analyse thermogravimétrique | 37 |
| II. 4. 4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..... | 38 |
| II. 4. 5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage..... | 39 |
| II. 5. DEGRADATION DU MATERIAU..... | 39 |
| II. 5.1. Biodégradation du matériau dans le sol..... | 40 |
| II. 5. 1. 1. Evolution du pH | 40 |
| II. 5. 1. 2. Evolution de l'humidité du sol | 41 |
| II. 5. 1. 3. Evolution de la matière organique dans le sol | 41 |
| II. 5. 1.4. Analyse du sol | 41 |
| II. 5. 1. 5. Analyse microbiologique | 41 |
| II. 5. 2. Dégradation chimique dans l'eau de pluie..... | 42 |
| II.6. CARACTERISATION DE LA DEGRADATION DU MATERIAU..... | 42 |
| II. 6.1. Evolution de la perte de masse..... | 42 |
| II. 6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 43 |
| II. 6.3. Observation microscopique | 43 |
| II. 7. ABSORPTION DE L'EAU..... | 43 |

Chapitre III : ETUDE DES MELANGES PEBD/PLA

| | |
|--|-----------|
| III. 1. INTRODUCTION..... | 44 |
| III. 2. EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES..... | 44 |
| III. 3. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES..... | 45 |
| III. 4. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER | 48 |
| III. 5. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.... | 49 |

| | |
|--|-----------|
| III. 6. PROPRIETES THERMIQUES..... | 50 |
| III. 6. 1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage..... | 50 |
| III .6. 2. Analyse thermogravimétrique..... | 51 |
| III. 7. ESSAIS DE LA DEGRADATION DANS LE SOL DU MELANGE PEBD/PLA..... | 54 |
| III. 7.1. Analyse du sol..... | 54 |
| III .7.2. Variation de la perte de masse..... | 54 |
| III. 7. 3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier..... | 55 |
| III. 7. 4. Observation au microscopique optique..... | 57 |
| III. 8. ESSAI DE LA DEGRADATION DU MELANGE PEBD/PLA DANS L'EAU DE PLUIE A 80°C..... | 60 |
| III. 8. 1. Variation de la perte de masse..... | 60 |
| III. 8. 2. Analyse spectroscopique infrarouge transformée de Fourier..... | 61 |
| III. 9. CONCLUSION..... | 63 |

Chapitre VI : ETUDE DES MELANGES PEBD/PLA/COMPATIBILISANTS

| | |
|--|-----------|
| VI. 1. INTRODUCTION..... | 65 |
| VI. 2. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES..... | 65 |
| VI. 3. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE..... | 67 |
| VI. 4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE | 69 |
| VI. 5. CONCLUSION..... | 70 |

Chapitre V : ETUDE DES COMPOSITES PEBD/PLA/PE-GMA/DECHETS DE FIBRES DE JUTE

| | |
|--|-----------|
| V. 1. INTRODUCTION..... | 71 |
| V. 2. INFLUENCE DES FIBRES DE JUTE SUR LA DENSITE DES COMPOSITES..... | 71 |

| | |
|---|-----------|
| V. 3. INFLUENCE DES FIBRES DE JUTE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES..... | 71 |
| V. 4. INFLUENCE DES FIBRES DE JUTE SUR LA RESISTANCE AU CHOC ET SUR LA DURETE <i>SHORE D</i> DES COMPOSITES..... | 73 |
| V. 5. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE..... | 75 |
| V. 6. ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES..... | 77 |
| V. 6. 1. Analyse thermogravimétrique..... | 77 |
| V. 6. 2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage | 80 |
| V.7. ESSAI DE DEGRADATION DES COMPOSITES DANS L'EAU DE PLUIE | 81 |
| V.7.1. Variation de la perte de masse..... | 81 |
| V.7.2. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier..... | 82 |
| V.8. ESSAIS DE DEGRADATION DES COMPOSITES DANS LE SOL..... | 85 |
| V.8.1. Variation de la perte de masse..... | 85 |
| V.8.2. Analyse microbiologique..... | 86 |
| V.8.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier..... | 87 |
| V.8.4. Observation au microscope optique..... | 89 |
| V.9. INFLUENCE DES FIBRES DE JUTE SUR L'ABSORPTION D'EAU..... | 91 |
| V.10. CONCLUSION..... | 96 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 98 |

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

RESUME

| LISTE DES FIGURES | Page |
|---|-------------|
| Figure I.1. Schémas de la polymérisation de l'éthylène | 5 |
| Figure I.2. Les polymères biodégradables..... | 6 |
| Figure I.3. Les deux énantiomères de l'acide lactique..... | 8 |
| Figure I.4. Schéma de production de l'acide poly lactique..... | 8 |
| Figure I.5. Mécanisme de la dégradation du matériau polymère..... | 12 |
| Figure I.6. Mécanisme de la réaction d'hydrolyse..... | 15 |
| Figure I.7. Diagramme, en triangle, pour la détermination de la texture des sols. | 26 |
| Figure II.1. Formule chimique du poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle.... | 29 |
| Figure II.2. Photos des fibres de jute (a) avant découpage, (b) après découpage..... | 31 |
| Figure III.1. Evolution de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA..... | 46 |
| Figure III.2. Evolution du module d'Young des mélanges PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA | 46 |
| Figure III.3. Evolution de l'allongement des mélanges PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA..... | 47 |
| Figure III.4. Les spectres FTIR du PEBD/PLA et de leurs mélanges à différentes composition..... | 48 |
| Figure III.5. Micrographies (MEB) des mélanges PEBD/PLA : a. PEBD, b. (80/20), c. (20/80), d. PLA. | 49 |
| Figure III.6a. Courbes thermogravimétriques du PEBD, du PLA et de leurs mélanges | 52 |
| Figure III.6b. Courbes dérivée-thermogravimétrique (DTG) du PEBD, du PLA et de leurs mélanges..... | 53 |
| Figure III.7. Evolution de la perte de masse du PEBD, du PLA et de leurs mélanges dans le sol..... | 55 |
| Figure III.8. Spectres FTIR du PLA avant (a) et après dégradation (b) dans le sol pendant 18 semaines..... | 56 |
| Figure III.9. Spectres FTIR du mélange PEBD/PLA avant (a) et après dégradation (b) dans le sol pendant 18 semaines..... | 57 |

| | |
|---|-----------|
| Figure III.10. Photos du mélange PLA à de différents temps d'enfouissement dans le sol..... | 58 |
| Figure III.11. Photos du mélange PEBD/PLA (20/80) à de différents temps d'enfouissement dans le sol..... | 58 |
| Figure III.12. Photos du mélange PEBD/PLA (50/50) à de différents temps d'enfouissement dans le sol..... | 59 |
| Figure III.13. Photos du mélange PEBD/PLA (80/20) à de différents temps d'enfouissement dans le sol..... | 59 |
| Figure III.14. Photos du mélange PEBD au bout de différents temps d'enfouissement dans le sol..... | 60 |
| Figure III.15. Evolution de la perte de masse du PEBD, du PLA et de leurs mélanges dans l'eau de pluie à 80°C..... | 60 |
| Figure III.16. Spectres FTIR du PLA avant (a) et après dégradation (b) dans l'eau de pluie pendant 40 jours..... | 61 |
| Figure III.17. Spectres FTIR du PEBD/PLA (50/50) avant (a) et après dégradation (b) dans l'eau de pluie pendant 45 jours..... | 62 |
| Figure III.18. Spectres FTIR du PEBD/PLA (20/80) avant (a) et après dégradation (b) dans l'eau de pluie pendant 45 jours..... | 62 |
| Figure IV.1. Evolution de la contrainte à la rupture des mélanges (80/20, 20/80) en présence de différents agents compatibilisants | 65 |
| Figure IV.2. Evolution du module d'Young des mélanges (80/20, 20/80) en présence de différents agents compatibilisants | 66 |
| Figure IV.3. Evolution de l'allongement des mélanges 80/20, 20/80) en présence de différents agents compatibilisants | 66 |
| Figure IV.4. Réactions possible entre le GMA et l'acide polylactique | 67 |
| Figure IV.5. Images des mélanges PEBD/PLA/compatibilisants : a (20/80), b (20/80/C1), c (20/80/C2), d (20/80/C3), e (20/80/C4), f (20/80/C5) | 68 |
| Figure IV.6. Thermogrammes ATG et DTG du mélange de basse PEBD/PLA (20/80)..... | 69 |
| Figure IV.7. Thermogrammes ATG et DTG du mélange de base PEBD/PLA/compatibilisants (20/80/C1)..... | 70 |
| Figure V.1. Evolution de la contrainte à la rupture des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute, en fonction du taux de fibres de jute | 72 |
| Figure V.2. Evolution du module d'Young des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du taux de fibres de jute..... | 73 |

| | |
|--|-----------|
| Figure V.3. Evolution de l'allongement des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du taux de fibres de jute..... | 73 |
| Figure V.4. Variation de la résistance aux chocs des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction de la teneur en fibres de jute..... | 74 |
| Figure V.5. Images MEB des composites PEBD/PLA/PEG-MA/ jute, a (0% fibres de jute); (b), (c) (20% fibres de jute)..... | 76 |
| Figure V.6. Thermogrammes TG et DTG de la fibre de jute..... | 78 |
| Figure V.7. Thermogrammes TGA des composites PEBD/PLA/ PE-GMA/fibres de jute..... | 79 |
| Figure V. 8. Thermogrammes DTG des composites PEBD/PLA/PE-GMA/fibres de jute..... | 79 |
| Figure V.9. Evolution de la perte de masse des composites immergés dans l'eau de pluie en fonction du temps..... | 82 |
| Figure V.10. Spectres FTIR des composites PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant (a) et après vieillissement (b), pendant 5 semaines dans l'eau de pluie..... | 83 |
| Figure V.11. Spectres FTIR des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/10) avant (a) et après vieillissement (b), pendant 5 semaines dans l'eau de pluie.. | 83 |
| Figure V.12. Spectres FTIR des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/30) avant (a) et après vieillissement (b) pendant 5 semaines dans l'eau de pluie. | 84 |
| FigureV.13. Evolution de la perte de masse des composites enfouis dans le sol en fonction du temps..... | 85 |
| Figure V.14. Spectres FTIR des composites PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant (a) et après vieillissement dans le sol pendant 3 mois (b), 6 mois (c) | 87 |
| Figure V.15. Spectres FTIR des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/20) avant (a) et après vieillissement dans le sol, pendant 3 mois (b), 6 mois (c) | 88 |
| Figure V.16. Spectres FTIR des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/40) avant (a) et après vieillissement dans le sol, pendant 3 mois (b), 6 mois (c) | 89 |
| Figure V.17. Dégradation du composite PEBD/PLA/PE-GMA dans le sol avant (a) et après 6 mois d'enfouissement..... | 90 |
| Figure V.1 8. Photos du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute dans le sol avant (a) et après 6 (b) mois d'enfouissement..... | 91 |
| Figure V.19. Variation du taux d'absorption d'eau des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du temps..... | 92 |
| Figure V.20. Courbes de diffusion de la loi de Fick dans le cas des composites : 0% (a), 5% (b), 10% (c), 20% (d), 30% (e), 40% (f)..... | 95 |

| LISTE DES TABLEAUX | Page |
|---|-------------|
| Tableau I.1. Caractéristiques physiques et mécaniques du PEBD..... | 6 |
| Tableau I.2. Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA NatureWorks..... | 9 |
| Tableau I.3. Effet de la température et de l'humidité sur le temps de la biodégradation du PLA..... | 15 |
| Tableau I.4. Composition chimique de la fibre de jute..... | 24 |
| Tableau I.5. Propriétés de la fibre de jute en comparaison avec d'autres fibres..... | 24 |
| Tableau II.1. Caractéristiques du PEBD NA980 (Petrothene®)..... | 28 |
| Tableau II.2. Propriétés du PLA 200D (NatureWorks®)..... | 29 |
| Tableau II.3. Caractérisations des différents compatibilisants étudiés..... | 31 |
| Tableau II.4. Propriétés physico-chimiques de la fibre de jute..... | 32 |
| Tableau II.5. Composition des Formulations..... | 32 |
| Tableau II.6. Composition et conditions expérimentales | 33 |
| Tableau III.1. Propriétés physiques du PEBD, PLA et leurs mélanges..... | 44 |
| Tableau III.2. Propriétés thermiques du PLA dans les mélanges PEBD/PLA..... | 51 |
| Tableau III.3. Propriétés thermiques du PEBD dans les mélanges PEBD/PLA..... | 51 |
| Tableau III.4. Résultats thermogravimétriques du PEBD, du PLA et de leurs Mélanges..... | 53 |
| Tableau III.5. Composition du sol..... | 54 |
| Tableau III.6. Evolution du nombre de colonies dans le sol..... | 55 |
| Tableau V.1. Variation de la densité des composites en fonction du taux de fibres de jute | 71 |
| Tableau V.2. Variation de la dureté <i>shord D</i> des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction de la teneur en fibres de jute..... | 75 |
| Tableau V.3. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des composites..... | 80 |
| Tableau V.4. Effet du taux de fibres de jute sur la cristallinité des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute..... | 80 |

Liste des figures & tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau V.5. Composition du sol utilisé..... | 85 |
| Tableau V.6. Evolution du nombre de colonies dans le sol..... | 86 |
| Tableau V.7. Valeurs des constantes k et n, dans la loi de Fick, des composites PEBD/PLA/PE-GMA..... | 94 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|-----------------|--|
| PEBD | Polyéthylène basse densité |
| PLA | Acide polylactique |
| C1 | (PE-g-MA) poly(éthylène-co- méthacrylate de glycidyle |
| C2 | (PP-g-MA) polypropylène-greffé-anhydride maléique (1,4%) |
| C3 | Poly(éthylène-co-ester acrylique-co-méthacrylate de glycidyle) |
| C4 | Polypropylène-greffé-anhydride maléique |
| C5 | Poly(éthylène-co-acrylate de butyle-co-anhydride maléique |
| GMA | Méthacrylate de glycidyle |
| PVB | Polyvinyle de butyral |
| PHA | Polyhydroxyalcanoate |
| PCL | Polycaprolactone |
| PP | polypropylène |
| PET | Polytéréphtalate d'éthylène |
| PS | Polystyrène |
| PBAT | Polybutylène adipate téréphtalate |
| PBSU | Polybutylène succinate |
| PHB | Polyhydroxybutyrate |
| CS | Corn strach (amidon de maïs) |
| THF | Tétrahydrofuranne |
| DSC | Analyse calorimétrique différentielle |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| DTG | Dérivée thermogravimétrique |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| FTIR | Infrarouge transformée de Fourier |
| X _c | Taux de cristallinité (%) |
| T _v | Température de transition vitreuse (°C) |
| T _f | Température de fusion (°C) |
| ΔH _m | Enthalpie de fusion expérimentale (J/g) |

| | |
|--------------|--|
| ΔH_m | Enthalpies de fusion d'un échantillon (100% cristallin) (J/g) |
| W | Pourcentage en poids du PEBD dans le mélange (%) |
| ξ | Taux d'absorption d'eau (%) |
| Mt | Masse de l'échantillon au temps t, après immersion (g) |
| M0 | Masse de l'échantillon à temps t ₀ , avant l'immersion (g) |
| Δm | Perte de masse (g) |
| m0 | Masse initiale avant enfouissement dans le sol ou immersion dans l'eau (g) |
| mt | Masse prélevée au temps t (g) |
| H | Taux d'humidité (%) |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie plastique figure parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en termes de quantité et diversité des secteurs d'application. La consommation européenne en plastiques dont une part importante est destinée aux secteurs de l'emballage et de l'automobile; entraînant des problèmes de gestion des déchets. C'est pourquoi ces dernières années, les chercheurs ont porté beaucoup d'intérêt aux thermoplastiques biodégradables tels l'acide polylactique (PLA), le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyvinyle de butyral (PVB) ou la polycaprolactone (PCL). Ces derniers font partie des solutions aux problèmes environnementaux engendrés par les milliers de tonnes de déchets plastiques [1, 2]. Ils constituent une alternative aux polymères issus de la pétrochimie tels le polypropylène (PP) et le polyéthylène basse densité (PEBD), polymères non biodégradables.

Une autre voie est explorée pour réduire, voire supprimer cet impact négatif sur l'environnement consiste; à l'incorporation des fibres végétales dans des matrices polymères. Les fibres naturelles telles que le jute, le lin ou le chanvre, comptent de nombreux avantages : biodégradables, recyclables, moins coûteuses, faible densité et non toxiques par rapport aux fibres synthétiques. Elles sont renouvelables et affichent une force et une rigidité relativement élevées [3-5].

Le choix de la fibre de jute n'est pas au hasard ; en effet l'Inde et le Bangladesh disposent de ressources végétales abondantes mais peu exploitées. Le jute est la fibre naturelle la plus écologique; encore inconnue pour beaucoup mais déjà fortement appréciée par d'autres.

L'objectif de notre travail était orienté sur la valorisation de déchets de fibres de jute provenant de l'industrie du tapis, dans l'élaboration d'un composite écologique à base de poly (éthylène) basse densité (PEBD) et l'acide polylactique (PLA).

Le PEBD est le polymère le plus utilisé pour sa disponibilité, moins dispendieux et possédant une bonne stabilité thermique. Le PLA est l'un des plus importants polyesters, biodégradable, hydrolysable et biocompatible. Il possède en plus de bonnes propriétés

mécaniques, une excellente clarté [6, 7], mais son principal inconvénient est sa rigidité [8, 9]. Toutes ces qualités font de lui un polymère prometteur pour une grande variété d'applications [10]. Les études sur les mélanges PEBD/PLA sont peu citées dans la littérature; d'où une étude approfondie sur ces mélanges serait intéressante.

De nombreuses publications ont traité des mélanges à base de PLA, tels la poly(ϵ -caprolactone) [11, 12], le poly (éthylène terephtalate) [13], le poly (butylène succinate) [14], la gomme arabique [15] et le polyéthylène basse densité [16, 17] et dont l'objectif est de compenser les propriétés du PLA selon l'application souhaitée du matériau.

La plupart des mélanges polymériques ne remplissent pas les exigences pour une miscibilité théorique complète et par conséquent; ils tendent à se séparer en deux phases. Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, l'ajout d'un agent compatibilisant est nécessaire [17]. Plusieurs auteurs se sont investis dans l'étude de la compatibilisation des mélanges PEBD/PLA [16], PLA/POE [18], PP/PLA [19], PP/PBS [20] et PVC/PLA [21].

Les fibres naturelles sont incorporées aux polymères dans le but d'obtenir des matériaux composites écologiques et économiques. Ainsi, plusieurs auteurs se sont investis dans les composites Ramie/PLA [22], Kenaf/PLA [23], polyester/Sisal-Jute-verre [24], les résines époxy/fibres de Coco [25], PP/fibres de Coco [26], PLA/Jute et PLA/Ramie [27], polyester/Alfa [28], les composites PLA/Coton [29], ceux à base de PLA/Cordenka et PLA/Lin [30].

Le présent travail a été réalisé en trois étapes. En premier lieu, des mélanges PEBD/PLA de composition variable ont été préparés et leurs propriétés mécaniques, thermiques, structurales et morphologiques ont été caractérisées. Les matériaux ainsi obtenus ont fait l'objet d'essais de biodégradation dans le sol et d'hydrolyse dans l'eau de pluie.

Tenant compte de l'incompatibilité du PLA et du PEBD, la seconde étape a été consacrée à l'utilisation d'agents compatibilisants.

Deux formulations du mélange PEBD/PLA ont été sélectionnées (20/80 et 80/20) en vue de les compatibiliser. A cet effet, cinq compatibilisants polyoléfinés fonctionnalisés ont été testés à une concentration de 5% :

- le poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (8% GMA) (PE-GMA) ;
- le polypropylène-greffé-anhydride maléique) (1,4% d'anhydride maléique) (PP-MA) ;
- le poly(éthylène-co-ester acrylique-co-méthacrylate de glycidyle) (8% méthacrylate de glycidyle, 24% acrylique de méthyle) ;
- le polypropylène-greffé-anhydride maléique avec un pourcentage élevé en anhydride maléique) ;
- le poly (éthylène-co-acrylate de butyle-co-anhydride maléique) (6% acrylate de butyle, 3% anhydride maléique) (E-BA-MAH).

La troisième et dernière étape a consisté à élaborer et à caractériser les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques, des composites PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) renforcés avec différents pourcentages de déchets de fibres de jute (0 à 40%). Les composites obtenus ont été soumis aux essais de biodégradation, d'hydrolyse dans l'eau de pluie et l'absorption d'eau.

Ce manuscrit comprendra cinq Chapitres.

- Le premier chapitre sera consacré à la recherche bibliographique concernant les polymères utilisés, les composites et les fibres végétales.
- Dans le deuxième chapitre, les matériaux utilisés (polyéthylène, acide polylactique, compatibilisants et fibre de jute), les méthodes d'élaboration des mélanges binaires, des mélanges ternaires et des composites à base de déchets de fibres de jute et enfin, les différentes techniques expérimentales seront présentés.
- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus, pour les mélanges binaires PEBD/PLA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100).

- Le quatrième chapitre portera sur les résultats de la caractérisation des mélanges PEBD/PLA (80/20, 20/80), compatibilisés, ainsi que leur interprétation.
- Le cinquième chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus pour les composites PEBD/PLA/PE-GMA/déchets de fibres de jute.
- Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus et des recommandations seront proposées en guide éventuellement d'extension de ce travail.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les polymères.

Les composites.

Les renforts fibreux naturels.

Le sol.

I.1. Introduction

Dans ce qui suit, on présentera les deux polymères ayant fait l'objet de travaux réalisés dans le cadre de notre thèse, Il s'agit *de l'acide poly lactique (PLA)*, polymère issu de ressources renouvelables et *le polyéthylène basse densité (PEBD)*, polymère issu de la pétrochimie.

I. 2. Le polyéthylène basse densité

Le PEBD (Figure I.1) est un polymère transparent, semi-cristallin et il possède une bonne résistance chimique. C'est un polymère olfactif, gustatif et chimiquement neutre pour les denrées alimentaires. Le PEBD est facilement transformable.

Sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité, mais il se dégrade sous l'effet des rayons ultraviolets. Les principales applications du PEBD sont des produits souples : sacs poubelle, films, sachets, récipients souples (bouteilles de ketchup, de shampoing, tubes de crème cosmétique) et il est largement employé en câblerie en tant qu'isolant. Le PEBD est un polymère apprécié, car il se recycle bien [31, 32]. Les propriétés physiques et mécaniques sont données dans le tableau I.1

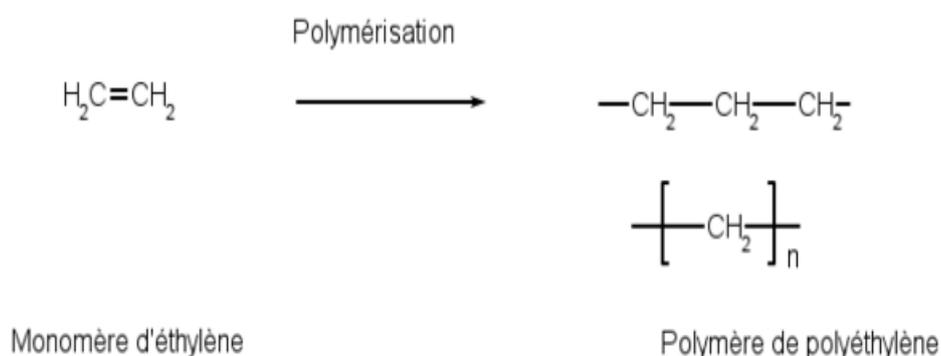


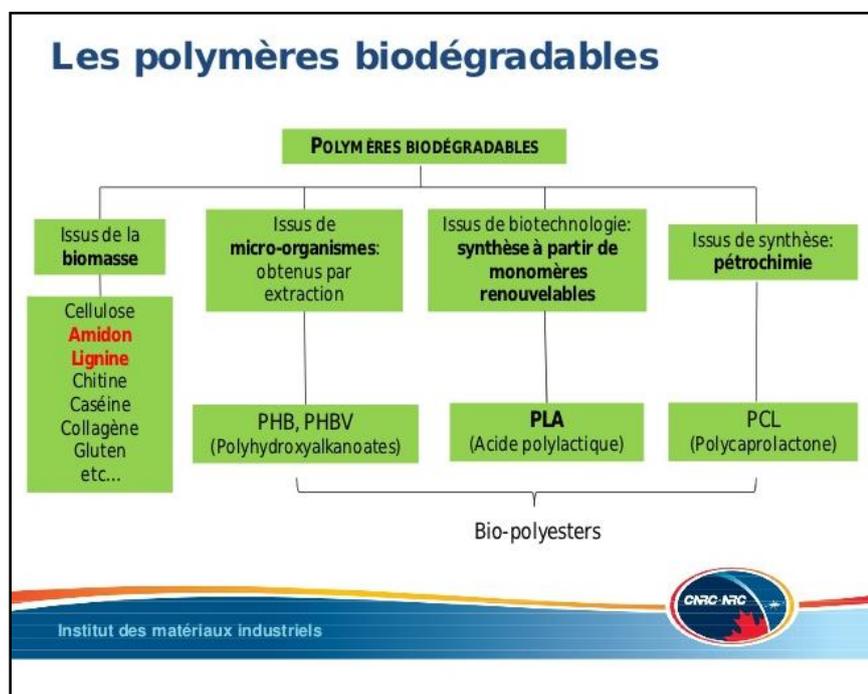
Figure I.1. Schéma de polymérisation de l'éthylène

Tableau I.1. Caractéristiques physiques et mécaniques du PEBD

| Caractéristiques | |
|---|---------|
| Masse volumique (g/cm ³) | 0,92 |
| Température de fusion (°C) | 115 |
| Température de transition vitreuse (°C) | -110 |
| Module d' Young en traction (MPa) | 200 |
| Contrainte à la rupture en traction (MPa) | 10 |
| Allongement (%) | 500 |
| Taux de cristallinité (%) | 65 à 70 |

I.3. Les polymères biodégradables

De nos jours, l'épuisement des ressources fossiles donne naissance à un nouvel axe : l'industrie et l'utilisation des polymères biodégradables dans différents domaines (biomédical, emballage, vaisselles, etc). A cette effet, divers plastiques biodégradables ont été développés tels que l'acide polylactique (PLA), le polyhydroxybutyrate (PHB) [33-37]. Les polymères biodégradables sont classés en quatre groupes (Figure I.2).

**Figure I.2.** Les polymères biodégradables [38]

Ces polymères possèdent l'avantage d'être biodégradables, compostables et recyclables. Leur valorisation après usage est authentique, d'où :

- La dégradation sous l'action des micro-organismes (bactéries, champignons et/ou algues) de l'humidité, de l'oxygène et dont le résultat est la formation d'eau et de dioxyde de carbone, non toxiques pour l'environnement.
- La dégradation dans des conditions contrôlées, en produit stabilisé, riche en composés humiques : le compost.
- L'obtention d'un déchet qui peut être réintroduit directement dans le cycle de production, en remplacement partiel ou total d'une matière première neuve [34, 37, 39].

I.4. L'acide polylactique

L'acide polylactique est un polyester aliphatique dérivé de ressources renouvelables [40-43] comme le maïs et la betterave sucrière. En effet, l'acide polylactique est un produit résultant de la fermentation des sucres ou de l'amidon [40].

La cinétique de la réaction de polymérisation est favorisée par la formation d'un intermédiaire, le lactide, sous l'effet de bactéries. Ce procédé conduit à des polymères avec des masses molaires relativement basses.

Afin de produire un acide polylactique avec des masses molaires plus élevées, l'acide polylactique produit par condensation de l'acide lactique ($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) dont la structure présente deux énantiomères (Figure I.3), est dépolymérisé, produisant du lactide, qui est à son tour polymérisé par ouverture de cycle [42, 44, 45]. La production de l'acide polylactique est donnée sur la Figure I.4.

Le PLA est biodégradable, compostable, hydro dégradable, biorésorbable et non toxique. Pour ces raisons, le PLA est l'un des biopolymères les plus prometteurs [36].

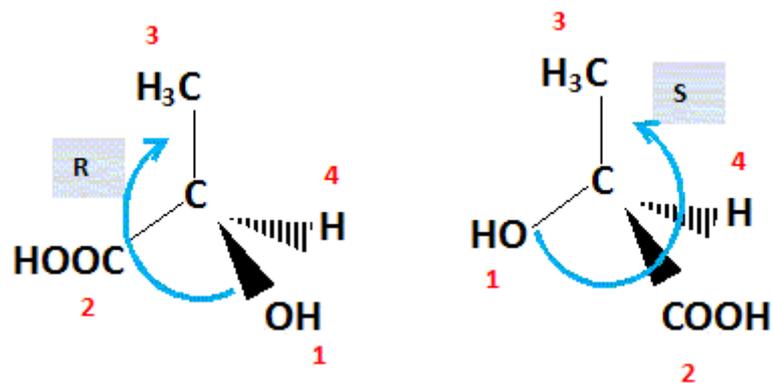


Figure I.3. Les deux énantiomères de l'acide lactique

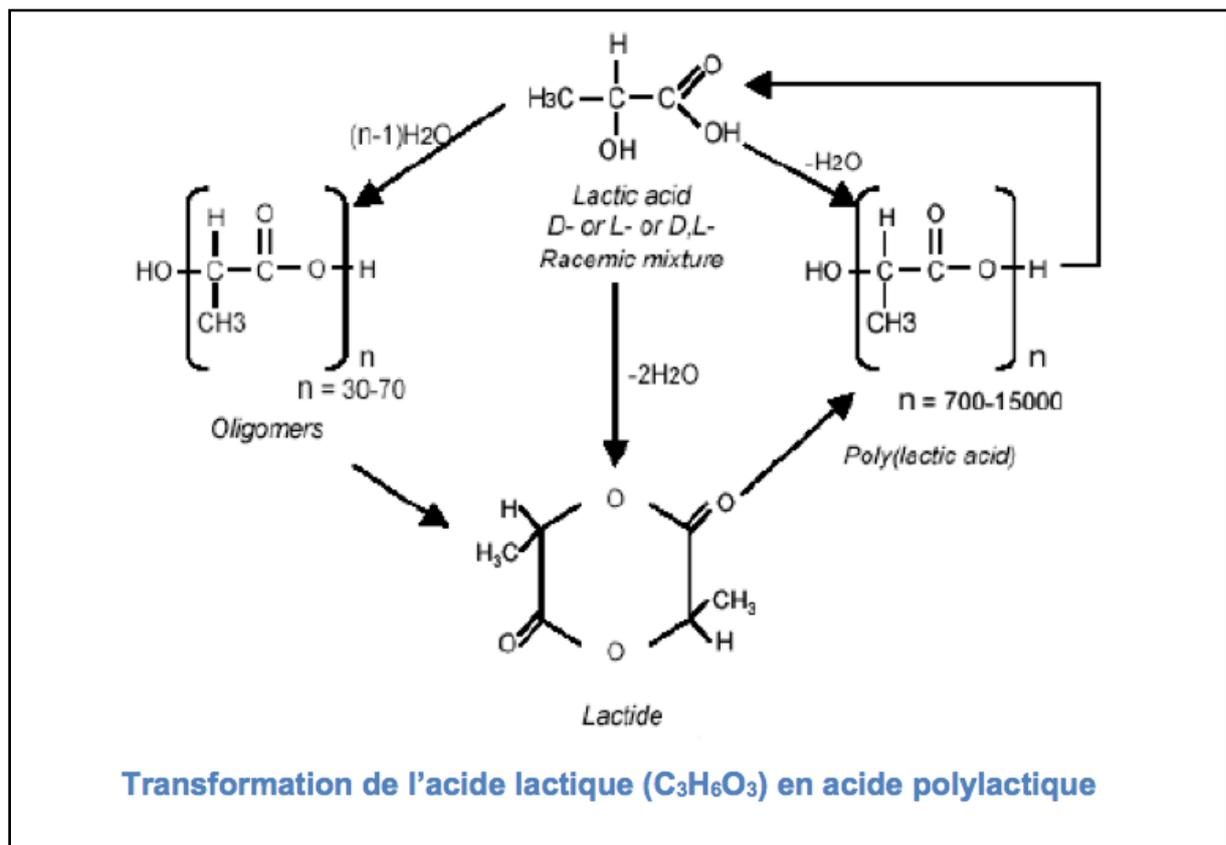


Figure I.4. Schéma de production de l'acide polylactique

I.4.1. Propriétés de l'acide polylactique

Le PLA pur est un polymère transparent à température ambiante, d'une masse volumique de 1,25 g/cm³, il est doté d'une grande rigidité [16, 40, 46]. Le PLA est semi-cristallin dont la température de transition vitreuse T_g , et la température de fusion T_f sont aux alentours de 55 et 180°C, respectivement. Sa solubilité dans les solvants est très dépendante de sa masse moléculaire et de sa cristallinité [47].

Le PLA possède de bonnes propriétés physiques, mécaniques, optiques et a un bon effet barrière aux arômes. Il possède une forte contrainte à la traction et un bon module d'Young [8, 22, 40]. La contrainte et le module de flexion du PLA sont supérieurs à ceux du polyéthylène haute densité (PEHD) mais sa résistance au choc est plus faible [48]. Les caractéristiques physiques et mécaniques du PLA sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA [Fiche technique. Doc. NatureWork]

| Caractéristiques | PLA (pour tout usage) | Méthode ASTM |
|--|-----------------------|--------------|
| <u>Caractéristiques physiques</u> | | |
| Masse volumique..... (g/cm ³) | 1,24 | D792 |
| Indice de fluidité (MFI) (190°C; 2,16 kg)..... (g/10min) | 10 à 30 | D1238 |
| Clarté | Transparent | |
| <u>Caractéristiques mécaniques</u> | | |
| Résistance à la limite élastique(MPa) | 48 | D256 |
| Allongement (%) | 2,5 | D790 |
| Choc Izod avec entaille... (J/m) | 0,16 | D790 |
| Résistance en flexion... (MPa) | 83 | |
| Module en flexion (MPa) | 3828 | |

Le PLA peut être mis en œuvre par de nombreux procédés : extrusion, thermoformage, injection, soufflage [40, 44], comparativement aux autres polyesters biodégradables.

Le PLA est celui qui a, à présent, le potentiel le plus élevé en raison de ses propriétés proches des polymères conventionnels (PE, PP, PET, PS) et grâce à sa disponibilité sur le marché et son prix relativement faible (3 euro/kg en 2004) [49].

I.4.2. Structure de l'acide polylactique

L'acide poly-lactique peut se trouver sous plusieurs formes selon le rapport énantiomère du groupe de l'acide lactique, à savoir PLLA, PDLA [35]. Le lactide est une molécule chirale qui existe sous deux formes, L-lactide et D-lactide [33]. Les différences de cristallinité du P(D, L-LA) et du P(L-LA) ont des conséquences pratiques importantes.

Le P(D, L-LA) est un polymère amorphe qui n'a pas de température de fusion et sa température de transition vitreuse est de 50 à 55°C. Le P(L-LA) est, par contre, semi-cristallin ; sa température de transition vitreuse varie de 50 à 59°C, quant à sa température de fusion, elle varie de 159 à 178°C [46]. Le PLA commercialisé est un copolymère de P(L-LA) et P(D, L-LA) qui sont produits à partir du L-Lactide et du D-Lactide, respectivement [33, 40].

I.4.3. Application de l'acide polylactique

Au départ, l'utilisation du PLA était limitée au domaine biomédical et chirurgical comme les fils de suture et implants orthopédiques, en raison de son coût élevé [40, 42, 45, 50].

De nos jours, le prix du PLA est relativement faible et sa capacité élevée de production offre de nouvelles alternatives, non seulement dans le domaine de l'emballage [51] (sacs d'emballage, pots de yaourt à cause de sa haute transparence) [35, 37], les pièces d'automobiles, du textile, mais également dans le domaine de l'électronique (housses et téléphones portables réalisés par Nokia, Samsung et NEC, boîte de CD et de DVD), du transport (Toyota), ainsi que dans le domaine du bâtiment [52]

Enfin très récemment, Nature Works® a annoncé la production d'un PLA (Ingeo 3801X®) possédant une stabilité thermique dimensionnelle jusqu'à 120 °C.

Cette découverte permettra d'élargir encore le champ d'application (par exemple l'électronique, les applications nécessitant une température d'utilisation élevée) de ce bio-polyester aliphatique linéaire.

I.5. Biodégradation de l'acide polylactique

I.5.1. Définition de la biodégradation

Les matériaux polymères peuvent être dégradés par voies chimique, physique et/ou biologique et, il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation.

Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est généralement accompagnée d'une fragmentation, on parlera d'une dégradation chimique (oxydation, hydrolyse), physique (photodégradation, thermodégradation) ou biologique sous l'action des micro-organismes vivants (bactérie, champignon, etc) [33].

Selon la norme NF EN 13432, un matériau biodégradable se définit comme un matériau susceptible de subir une dégradation, par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques et biomasse. La biodégradabilité peut être mesurée par des tests standards sur une période spécifique ; si elle est mesurée dans les conditions de compost (humidité, température et oxygénation contrôlées), on parlera alors de compostabilité [49].

I.5.2. Mécanisme de la biodégradation des polymères

La dégradation des polymères biodégradables se réalise en deux étapes :

1. Dégradation primaire
2. Dégradation secondaire

1. Dégradation primaire

Elle consiste à une détérioration physico-chimique du matériau, provoquée par l'irradiation UV, thermique ou mécanique ou une bio-fragmentation favorisée par des êtres vivants (bactéries, champignons, insectes, etc)[17].

2. Dégradation secondaire

Il s'agit d'une digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (bioassimilation) qui le transforme en métabolites, assimilés ensuite dans les cellules puis minéralisés (Figure I.5). Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie (I.1) et d'anaérobie (I.2) est résumé par les réactions I.1 et I.2 [17] :

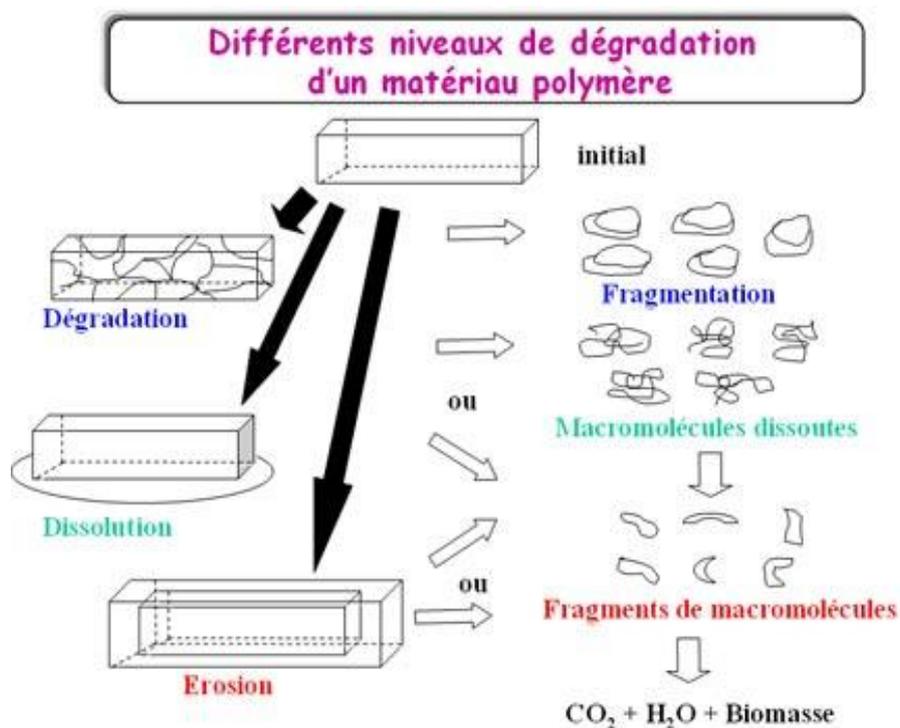
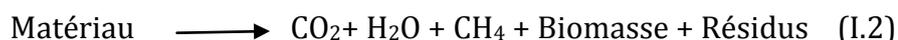
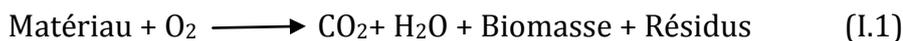


Figure I.5. Mécanisme de la dégradation du matériau polymère

PLA est entièrement biodégradable dans des conditions de compost, à des températures supérieures à 60°C. En dessous de cette température, voisine de sa température de transition vitreuse, la dégradation du PLA est difficile [44].

La dégradation du PLA s'effectue en deux étapes faisant intervenir différents mécanismes concurrentiels :

- on distingue l'étape de fragmentation majoritairement assurée par l'hydrolyse; dans cette étape, les scissions de chaînes ester conduisent à une réduction de la masse molaire et une fragmentation du PLA. Cette étape peut être accélérée par des acides ou des bases et est affectée selon la température et le taux d'humidité [50, 53].
- La deuxième étape consiste à la diffusion des oligomères à l'extérieur de la matrice de PLA. Ses oligomères sont ensuite attaqués par les micro-organismes. La dégradation ultime conduit à la formation du dioxyde de carbone et de l'eau qui pourront réintégrer la biomasse [53]. PLA peut facilement se dégrader en présence d'enzymes ou une hydrolyse alcaline dans le composte mais la vitesse de dégradation dans le sol est mauvaise [54].

Ce processus dépend de plusieurs paramètres tels que la structure (cristalline ou amorphe) du PLA [14], sa masse et sa distribution moléculaire, la forme de l'échantillon et son histoire thermique et mécanique ; ainsi, il peut être influencé par certains facteurs à savoir, des acides ou bases, l'humidité et la température.

Un certain nombre de propriétés du polymère se détériorent pendant la dégradation, par exemple: le poids moléculaire et sa distribution, la morphologie externe, les propriétés mécaniques, etc [44, 46]. Les produits issus de sa dégradation sont recyclables par les organismes vivants [43, 55 ; 56].

La biodégradation de l'acide polylactique dépend du milieu auquel il est exposé, il peut présenter une dégradation microbienne, une dégradation enzymatique ou une dégradation chimique (hydrolyse). Le rôle des microorganismes dans la dégradation du PLA dans l'environnement n'est pas encore clair [50].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la dégradation de l'acide polylactique tels que la biodégradation du PLA par une souche microbienne issue du sol, une dégradation dans un sol ordinaire, dans le composte et par oxydation thermique [17, 35, 50].

Afin d'accélérer la biodégradation, le PLA est mélangé à d'autres polymères biodégradables tels que les mélanges PLA/amidon [8, 57] PLA/CS [54], PLA/PBSU [14], P(3HB, 4HB)/PLA [34], PBAT/PLA [58], PLA/PCL [12, 62].

I.6. Hydrolyse de l'acide polylactique

I.6.1. Définition

L'hydrolyse est une dégradation chimique qui implique une réaction entre l'eau et un autre composé menant au clivage de celui-ci. La plupart du temps, ce sont les polyesters qui subissent l'hydrolyse, car ils ont comme particularité de posséder des liaisons esters qui sont facilement clivables, entre chaque monomère. La réaction d'hydrolyse pour l'ester est donnée par la réaction I.3



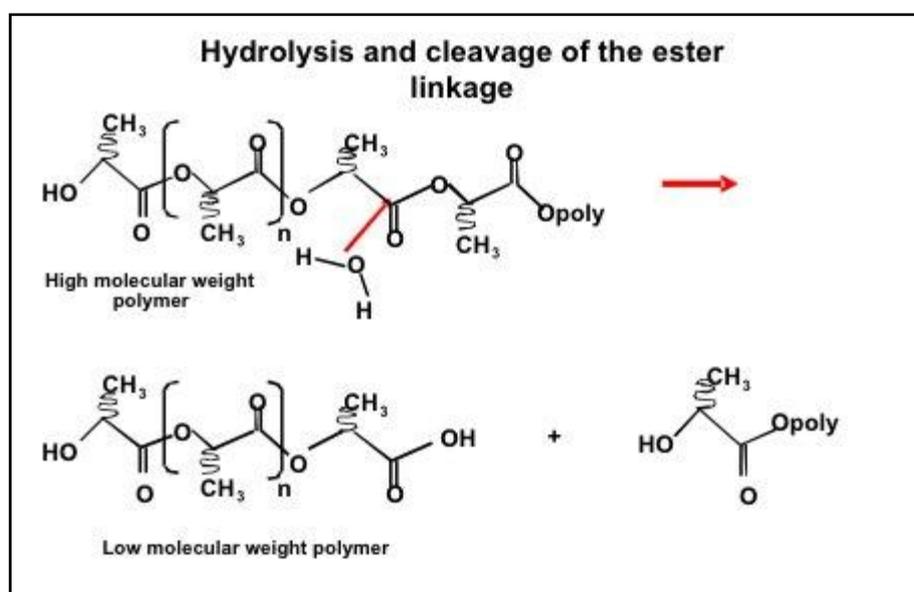
La réaction d'hydrolyse est réalisée soit en milieu basique ce qui engendre une rupture statique de la chaîne, soit en milieu acide caractérisée par une dégradation en bout de la chaîne [59]. Lors de l'hydrolyse, les liaisons esters se brisent, ce qui entraîne l'apparition d'oligomères de faible taille qui vont catalyser l'hydrolyse. Ceux-ci vont se déplacer vers le milieu extérieur pour être dégradés par des microorganismes.

L'acide polylactique est un polyester aliphatique, sa sensibilité à l'humidité fait de lui un polymère facilement hydrolysable [19]. La réaction d'hydrolyse du PLA est simple et n'exige pas la présence d'enzymes, car elle est auto-catalytique par les acides libérés [37]. La vitesse de cette réaction dépend de la température et de l'humidité (tableau I.3) [17].

L'hydrolyse du PLA est assurée par la présence de liaisons ester dans le squelette polymère. Elle permet la dégradation hydrolytique progressive du polymère. Les produits de dégradation sont des composés endogènes et non toxiques. Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse du PLA est donné par la figure I.6. Le mécanisme de biodégradation et d'hydrolyse du PLA sont similaires [14].

Tableau I.3. Effet de la température et de l'humidité sur le temps de la biodégradation du PLA [17]

| Température (°C) | Humidité relative (%) | Temps de dégradation (mois) |
|------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 4 | 100 | 122 |
| 25 | 20 | 58 |
| 25 | 80 | 37 |
| 40 | 80 | 10 |
| 60 | 20 | 2,5 |
| 60 | 80 | 2,0 |

**Figure I.6.** Mécanisme de la réaction d'hydrolyse du PLA

I. 7. Les mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont considérés comme un moyen utile et économique pour produire de nouveaux matériaux, avec une large gamme de propriétés. Le choix des mélanges de polymères est déterminé selon l'objectif et les domaines d'utilisation; avec beaucoup d'attention au respect de l'environnement et de l'économie [19, 60].

Ces dernières années, beaucoup d'intérêt a été porté aux mélanges du PLA qui possède un grand potentiel commercial en raison de sa bonne esthétique, sa résistance mécanique, sa plasticité thermique, sa biocompatibilité et son aptitude au traitement dans la plupart des équipements [10, 37] avec d'autres polymères tels que l'amidon [8], le poly(butylène succinate) [14, 61], le poly (ϵ -caprolactone) (PCL) [11; 12, 62], le poly (éthylène basse densité) [16,17].

I.7.1. Etude de la compatibilité des mélanges polymériques

La plupart de ces mélanges sont partiellement immiscibles et se caractérisent par une structure multiphasée mettant en évidence l'incompatibilité due à la mauvaise interaction entre les chaînes de polymères constitutifs. Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre les phases impliquent l'ajout d'un tiers-corps qui assure le contrôle et la stabilisation de la morphologie, par réactions ou interactions entre fonctions ou sites actifs sur chacune des phases en présence [17, 63].

La compatibilisation permet de faciliter la dispersion tout en diminuant la tension superficielle. Elle modifie les propriétés inter-faciales qui permettent d'obtenir une bonne stabilité des phases présentes tout au long de la transformation et du processus de fabrication. L'augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide permet de favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc, d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange [64].

I.7.2. Etude des mélanges PEBD/PLA

Les mélanges de l'acide polylactique avec les polyoléfinés sont d'un apport important pour l'industrie à cause de plusieurs avantages, tels que la mise en œuvre facile, leur faible coût. Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un polymère d'une importance extrême; il possède des propriétés intéressantes (résistance au choc et allongement à la rupture) intéressantes dans l'étude des polymères fragiles comme le PLA.

Les travaux concernant les mélanges PEBD/PLA sont peu nombreux et le rôle du PEBD étant limité aux améliorations des propriétés mécaniques [17]. *Kim et coll. en 2004 [16]* ont étudié le mélange PLA/PEBD dans le but d'améliorer le caractère rigide du PLA. Les auteurs ont testé trois compatibilisants EAA, PE-GMA25 et PE-GMA8, avec une concentration de (5%) sur deux mélanges PLA/PEBD (20/80, 80/20). *Wang et coll. en 2001 [65]* ont étudié l'effet d'un agent compatibilisant sur le mélange polyéthylène très basse densité et l'acide polylactique, en présence d'un copolymère dibloc polyéthylène-poly(L-lactide)(PE-b-PLLA) comme agent compatibilisant; l'incorporation du PE-b-PLLA a amélioré l'adhésion. *Su et coll. en 2009 [18]* se sont investis dans l'étude des mélanges de l'acide polylactique et de polyéthylène basse densité linéaire PLA/PEBDL (90/10) en présence d'un agent compatibilisant, le copolymère (éthylène-octène-g-méthacrylate de glycidyle) (POE-g-GMA) à différentes concentrations massiques allant de 5 à 15%.

I. 8. Matériaux composites

Un **matériau composite** est formé de deux (ou plusieurs) matériaux différents afin d'obtenir un nouveau matériau possédant des propriétés améliorées par rapport à celles des matériaux de départ. Dans un matériau composite, un des matériaux de départ servira de **matrice**, alors que l'autre servira de **renfort**.

- La matrice qui assure la liaison entre les fibres renforts répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique. Par définition, elle consiste en un polymère ou une résine organique.

- Le renfort consiste l'armature de la structure. Il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et la rigidité). Il est souvent de nature filamentaire, minérale comme la fibre de verre, synthétique organique (carbone, aramide) ou encore les fibres naturelles cellulosiques (jute, lin, bois, alfa, sisal, kenaf, etc) [66].

L'élaboration des matériaux composites préservant l'environnement est actuellement en forte croissance. Les biocomposites possèdent de nombreux avantages comparés aux composites dits traditionnels. Ce sont des matériaux légers moins coûteux, biodégradables et peuvent intégrer de la technologie et offrir une grande liberté de forme. Ils offrent de nombreuses perspectives pour l'avenir, et ce, dans des secteurs d'activités comme l'aéronautique, le médical, l'automobile, la construction, le sport et les loisirs pour les composites de hautes performances.

Cependant, il existe également des matériaux composites plus abordables avec des propriétés mécaniques plus faibles. On retrouve ces matériaux en électricité et en électronique (isolants, disjoncteurs, circuits imprimés, etc.) dans le domaine agricole (pulvérisateurs, silos) ou encore dans divers équipements industriels (cuves, réservoirs pour la chimie) [67].

I.8.1. Procédés d'élaboration des composites thermoplastiques renforcés par des fibres végétales

Il existe deux grandes techniques de fabrication des matériaux composites: les techniques plasturgistes et les techniques industrielles. Les techniques plasturgistes ont pour point commun la réalisation du mélange des matières premières à une température correspondant à une phase liquéfiée des plastiques. Ce dispositif permet de réaliser un mélange homogénéisé de fibres cellulosiques et d'un thermoplastique à haute température. Une fois le mélange réalisé, il est possible de fabriquer le produit par extrusion, compression ou injection.

L'extrusion est un procédé de fabrication et de transformation de matières à l'état granulaire ou poudre en un profilé. Lors de l'extrusion, les fibres sont incorporées au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. À la sortie de l'extrudeuse, le mélange est extrudé sous forme d'un profilé. La vitesse de rotation des vis et le profil de température sont des paramètres très importants pour les matériaux extrudés.

En effet, en utilisant des vitesses et/ou des températures très élevées, les fibres sont dégradées. L'extrusion produit souvent une dégradation importante des fibres et engendre souvent des cassures.

L'injection est un procédé semi-continu dans lequel un polymère fondu est injecté d'abord, dans un moule tempéré et retenu sous pression. Puis, on le retire lorsqu'il est solidifié. En fait, une presse à injection peut être représentée comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression. Avec ce procédé, on peut fabriquer une large variété de produits pour différentes applications [66].

I.8.2. Paramètres affectant les propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres végétales

Les propriétés du matériau composite thermoplastique sont influencées par: le taux, l'orientation, la dispersion, la température de dégradation, le facteur de forme et l'humidité des fibres végétales, l'adhésion fibre-matrice et le processus de fabrication.

I.8.2.1. Dispersion de la fibre

La bonne dispersion des fibres végétales dans la matrice thermoplastique est l'un des critères d'un composite approprié. Une bonne dispersion des fibres s'explique par la bonne distribution de ces fibres dans la phase continue (matrice thermoplastique) et ne se sont pas embrouillées sous forme d'enchevêtrements [66].

Un taux de fibres important et des fibres très longues peuvent donner un mélange non homogène à réseau complexe; ainsi, les fibres se collent les unes sur les autres et forment un bouquet dans la matrice [68]. *Rashed et coll. [68]* ont étudié les composites PP/jute avec différentes longueurs (1, 2 et 4 mm). Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas des composites renforcés par des fibres de 2mm de longueur.

Les fibres courtes sont responsables d'une bonne dispersion ; elles ont fait preuve d'une large gamme de procédés de fabrication de matériaux composites [69].

I.8.2.2. Adhésion fibre-matrice

La résistance mécanique d'un composite fibreux dépend de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Les forces d'adhésion fibre-matrice sont de nature très diverse.

Un composite ayant de meilleures propriétés mécaniques exige une bonne interaction et adhésion, donc un excellent transfert de contraintes entre la phase résistante et dispersée (la fibre), ainsi la phase continue est moins résistante mais assure la cohésion de l'échantillon [66].

Lors de la fabrication du composite, l'adhésion de la phase polymère résulte d'un phénomène de mouillage de la fibre par la résine. Une bonne mouillabilité de la fibre permet d'éliminer une couche de résine, qui apparaît à l'interface fibre-matrice et qui fait diminuer la résistance du composite.

Cette situation nécessite des agents de couplage; ceux-ci sont liés à la matrice par des liaisons covalentes et liés à l'agent de renfort par des liaisons covalentes polaires ou par des liaisons secondaires très intenses. Le phénomène d'adhésion a fait l'objet de nombreuses études [70-74].

I. 8.2.3. Influence du facteur de forme du renfort (longueur/diamètre)

L'aspect le plus important de la morphologie du renfort est probablement le facteur de forme. En effet, à partir d'une certaine limite, les fibres discontinues peuvent être considérées et analysées, d'un point de vue mécanique. Le facteur de forme donne donc une information sur le comportement mécanique du renfort.

Il joue un rôle important dans le développement de la résistance des matériaux composites [69, 75]. Si le rapport (L/D) est inférieur à sa valeur critique, le renfort se comporte comme des charges qui affaiblissent le transfert de la contrainte dans la matrice et s'il est très élevée, le renfort se présente sous une longueur importante; d'où la mauvaise dispersion des fibres qui s'empilent sous forme de bouquet, ce qui posera des problèmes d'adhésion [76].

I.8.2.4. Influence de l'orientation des fibres

En général, dans les composites, on ne peut disposer les fibres de façon optimale. En effet, pendant la mise en forme, les fibres sont transportées par le fluide et subissent des contraintes qui les orientent dans certaines directions. Les changements de direction sont liés de façon complexe à la taille et à la concentration des fibres, le comportement de l'écoulement de la matrice de polymère fondu, la cavité de moule et des conditions de transformation.

Une distribution de l'orientation exige généralement une description tridimensionnelle [76, 77]. Les fibres tissées sous forme de mat présentent des directions différentes selon l'angle ainsi formé ce qui met en évidence la différence dans les propriétés en traction et en flexion [78]. Un taux de fibres élevé dans la matrice peut former des agrégats qui affectent les propriétés du composite [3, 27].

I.8.2.5. Influence de l'humidité

L'humidité est un point crucial qui évolue et intervient tout au long de la vie des composites par l'intermédiaire du renfort : les fibres naturelles. Ces fibres à caractère hydrophile sont très sensibles aux conditions hygroscopiques [79-81].

Le composé principal responsable de l'absorption de l'humidité dans les renforts végétaux est la cellulose qui contient des groupements hydroxyles (-OH)[88 ; 89]. Cette sensibilité joue un rôle très important sur l'adhésion, mais aussi sur les caractéristiques mécaniques et physiques du produit final [84 ; 85]. L'absorption de l'humidité dans les composites affaiblit et détruit les liaisons interfaciales matrice/renfort, d'où la dégradation des propriétés mécaniques [79-81].

Zaman et coll [79] ont montré que les composites PP/jute élaborés à partir des fibres traitées absorbent moins d'eau que les fibres non traitées, alors que **Gupta et coll. [80]** ont trouvé que les composites jute/époxy absorbent moins d'humidité par rapport au composite sisal/époxy.

I.9. Les renforts fibreux naturels

Les fibres végétales produites dans le monde proviennent de quatre grandes origines de la plante : les tiges, les feuilles, les grains et les fruits. Elles sont donc issues de sources renouvelables. Les fibres végétales possèdent une structure biologique avec un pourcentage important en cellulose [86].

De nos jours, l'une des lignes de recherche élevées attrayantes est le développement de la fibre naturelle végétale (jute, lin, chanvre, etc) comme renfort des matériaux composites. Elles fournissent des propriétés intéressantes au produit final, en particulier celles liées à la protection de l'environnement [87-90]

I.9.1. Structure de la fibre

Une fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine [91]. Il existe aussi en faibles proportions, des constituants extractibles comme les protéines, ou encore des composées inorganiques.

La proportion de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine varie selon la nature, l'âge des fibres et les conditions climatiques. Ces composants jouent également un rôle très important dans la détermination des propriétés caractéristiques de la fibre [92 ; 93].

I.9.2. Applications des fibres végétales

L'utilisation des fibres végétales dans les matériaux composites prend de plus en plus d'ampleur dans divers secteurs : bâtiment, mobiliers urbains et automobile [94]. La firme Mercedes-Benz utilise des composites à base de lin et de sisal pour la garniture intérieure des portières, dossiers de siège, support de moquette, habillage de coffre de la Mercedes classe A [91].

I.9.3. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Selon plusieurs auteurs, les fibres présentent des avantages et des inconvénients [95-97]. Les principaux avantages des fibres végétales sont :

- Faible densité,
- Faible coût,
- Fibres renouvelables sans apport d'énergie,
- Fibres biodégradables et recyclables,
- Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance/rigidité),
- Non toxique,
- Bonne isolation thermique.

Pour ces raisons, les fibres végétales sont de plus en plus exploitées dans l'élaboration des matériaux composites, faisant oublier les matériaux traditionnels à base des fibres minérales. Néanmoins, les fibres présentent quelques inconvénients :

- Fibres hydrophiles,
- Stabilité thermique limitée,
- Variation de la qualité en fonction du lieu de croissance,
- Mauvaise adhésion avec les polymères hydrophobes.

Le caractère hydrophile des fibres végétales rend ces dernières incompatibles avec les polymères hydrophobes. Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques, pour améliorer la qualité de l'interface fibre-matrice [98-100].

I.9. 4. La fibre de jute

I.9.4.1. Origine botanique de la fibre de jute

Le jute est une plante des régions tropicales (genre *Corchorus*) qui appartient à la famille des liliacées. Le jute provient d'Asie du sud et plus particulièrement d'Inde et du Bangladesh, où se concentrent 95% des cultures mondiales.

Cette fibre végétale d'aspect soyeux est surnommée « fibre d'or » en raison de ses reflets. La fibre de jute exploitable correspond aux vaisseaux de phloème situés sous l'écorce de la tige principale.

I.9.4.2. Composition chimique de la fibre de jute

Les propriétés de la fibre dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille, la maturité, l'origine géographique et climatique. Les propriétés telles que la densité, la résistivité électrique, la résistance à la traction et le module initial, sont liés à la structure interne et à la composition chimique de la fibre [101]. La composition chimique et les propriétés de la fibre sont regroupées dans les tableaux I.4 et I.5.

Tableau I.4. Composition chimique de la fibre de jute [102]

| Constituants | Pourcentage (%) |
|---------------|-----------------|
| Cellulose | 60- 62 |
| Hémicellulose | 22- 24 |
| Lignine | 12 -14 |
| Autres | 1-2 |

Tableau I.5. Propriétés de la fibre de jute en comparaison avec d'autres fibres [102]

| Fibre | Densité (g/cm ³) | Module d'Young (GPa) | Résistance à la traction (MPa) | Allongement à la rupture (%) |
|-------|------------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Jute | 1,3 | 26,5 | 393-773 | 1,5 – 1,8 |
| Ramie | - | 61,4- 128 | 400- 983 | 3,6 -3,8 |
| Sisal | 1,5 | 9,4- 22 | 511- 635 | 2- 2,5 |

I.9.4.3. Usage de la fibre de jute

Le jute est une fibre polyvalente ; avec la révolution industrielle, il a largement devancé le lin et le chanvre dans la fabrication des sacs et est utilisé dans les géotextiles, pour lutter contre l'érosion.

Le jute peut ainsi être utilisé pour produire des pièces de tissu, des couvertures et des vêtements. En Inde en 1978, des maisons et un silo ont été réalisés à Madras, en polyester renforcé par des fibres de jute.

Le composite jute-coco trouve une demande importante dans la fabrication des planches en contreplaqué, un potentiel dans les trains de chemin de fer (support de

couchette), dans le bâtiment, portes et fenêtres et dans les secteurs de transport en tant que support et dossier des sièges [84].

Une application de mats non tissés de jute imprégnés de résine utilisé dans la fabrication des panneaux de portes de voitures, produit un matériau léger, mais solide [103]. Les composites de jute extrudés trouvent des applications dans les tôles de toiture, supports de câbles, portes et cadres de fenêtres [104].

Le jute présente d'autres avantages : bon isolant, il est doté de propriétés antistatiques intéressantes et affiche une faible conductivité thermique; sa capacité de rétention de l'humidité est moyenne.

I.10. Le sol

I.10.1. Définition

Le sol est la couche superficielle, meuble de la croûte terrestre d'épaisseur variable, qui résulte de l'altération des roches sous adjacentes (roche mère) et de la dégradation des matières organiques, sous l'influence d'agents biologiques (végétation, faune du sol, etc), chimiques et physiques (précipitations, variations de température). Le sol contient quatre éléments principaux : l'air, l'eau, les constituants minéraux et la matière organique [105].

✓ La matière organique

La fraction de solide de terre fine comprend généralement 1 à 5 % de matière organique. Cette matière comprend tous les constituants du sol formés d'hydrates de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et le plus souvent d'azote. Elle donne naissance à une matière de couleur foncée, l'humus.

✓ Les constituants minéraux

Ils définissent la texture du sol ; une terre fine est constituée de sable, de limon et d'argile dont on peut connaître les proportions respectives par analyse granulométrique. Les résultats de cette analyse permettront de connaître la texture du sol, grâce au triangle sur la figure I.7.

Selon les résultats de l'analyse granulométrique, on définit différents types de sols :

- sol sableux,
- sol argileux,
- sol limoneux.

Les particules argileuses jouent un rôle important dans la mise en réserve des éléments nutritifs présents dans le sol et sur la capacité de rétention de l'eau [106].

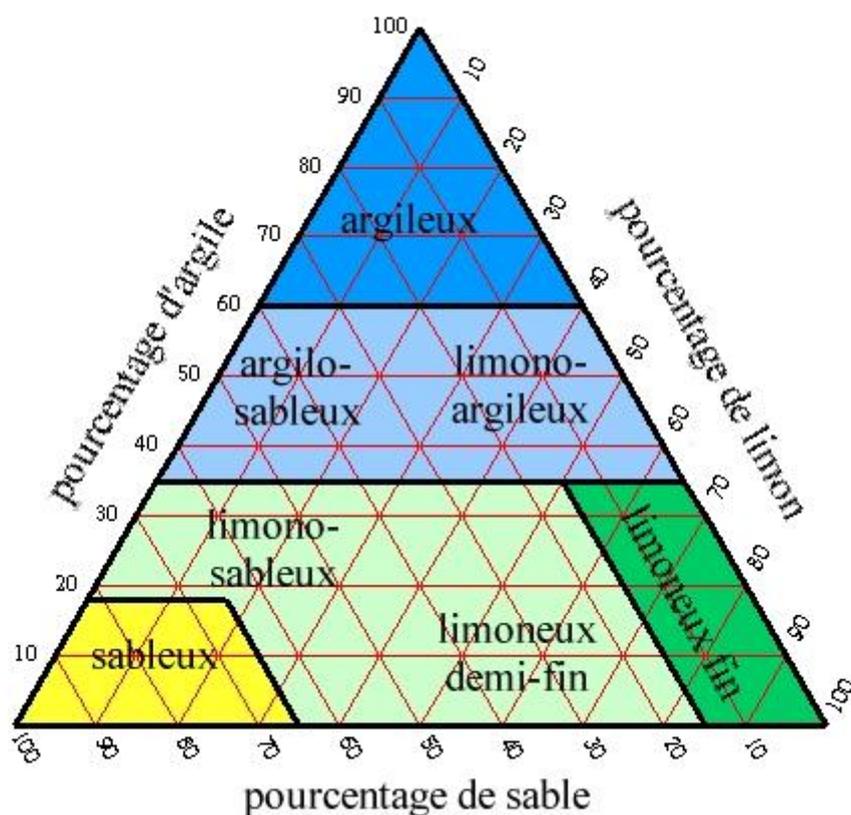


Figure I.7. Diagramme, en triangle, pour la détermination de la texture des sols

I.10.2. Activité biologique du sol

Le sol est un milieu vivant dans lequel se développe une multitude d'organismes variés appartenant au règne animal et végétale [105].

- ✓ La faune du sol

La macrofaune est constituée par des animaux mesurant plus de 2mm (vers de terre, mammifères, rongeurs)

La microfaune est constituée par des animaux mesurant moins de 2mm (protozoaires, nématode).

✓ La flore du sol

Elle comprend les algues, les champignons, les actinomycètes et les bactéries. Ces micro-organismes ont besoin d'un milieu aérobie, d'une humidité moyenne (18 à 20%), un pH (6 à 7,5).

I.10.3. Analyse de sol

L'analyse du sol à pour but de connaître les propriétés physico-chimiques et parfois biologiques du sol. Le prélèvement des échantillons est une opération très importante.

I.10.3.1. Analyse physique

Elle comprend l'analyse granulométrique, la détermination de taux de la matière organique et le dosage de l'azote total pour le calcul du rapport C/N qui traduit l'intensité de l'activité du sol. Un rapport C/N voisin de 10 est l'indice sain où la vie microbienne est active.

I.10.3.2. Analyse chimique

Elle comporte la détermination du pH, le dosage du phosphore et d'autres éléments nutritifs.

CHAPITRE II

*MATERIEL ET METHODES
EXPERIMENTALES*

II.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des produits, des méthodes d'élaboration et les techniques expérimentales utilisées pour l'étude et la caractérisation des mélanges binaires PEBD/PLA, des mélanges ternaires PEBD/PLA/compatibilisants et les composites PEBD/PLA/PE-GMA/déchets de fibres de jute.

- ✓ Les polymères de base sont : **PEBD**, polymère traditionnel et le **PLA**, polymère biodégradable nécessaire pour l'élaboration des mélanges PEBD/PLA.
- ✓ Les mélanges PEBD/PLA sont incompatibles : ainsi différents compatibilisants ont été testés ; PE-GMA, PP-g-MA (1,4% d'anhydride maléique), E-EA-GMA, PP-g-MA (% élevé d'anhydride maléique) et E-BA-MAH.
- ✓ L'utilisation de **déchets de fibres de jute** comme renfort pour l'élaboration des composites.

II.2. Produits utilisés

II.2.1. Le polyéthylène

Le polyéthylène basse densité (PEBD) utilisé au cours de cette étude est commercialisé sous le nom de NA980 par la compagnie «**Petrothene Lyondell Chemical**» sous forme de granulés blancs. Les principales caractéristiques du PEBD sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques du PEBD NA980 [Fiche technique « Petrothene® »]

| Caractéristiques | Valeurs | Méthode ASTM Test |
|--------------------------|--------------|-------------------|
| Densité | 0,92 | D 1505 |
| Indice de fluidité | 0,25 g/10min | D 1238 |
| Dureté Shore D | 45 | D 2240 |
| Allongement à la rupture | 700 % | |
| Contrainte à la rupture | 0.016 MPa | |

II.2.2. L'acide polylactique

L'acide polylactique utilisé est le PLA **2002 D**, fabriqué par la compagnie **Nature Works LLC** (France). IL se présente sous forme de granulés de couleur jaunâtre pâle. Les principales propriétés sont données dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Propriétés du PLA 2002D [Fiche technique « NatureWorks® »]

| Propriétés | valeur | Méthode ASTM test |
|--------------------------|-------------|-------------------|
| Densité | 1.24 | D792 |
| Indice de fluidité | 5-7 g/10min | D1238 |
| Contrainte à la rupture | 53 MPa | D882 |
| Module de Young | 3,5 GPa | D882 |
| Allongement à la rupture | 6 % | D882 |

II.2.3. Types de compatibilisants

Le PEBD et le PLA sont incompatibles; afin d'améliorer la compatibilité, nous avons testé cinq compatibilisants:

II.2.3.1. Le poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)

Le poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (8% GMA) (PE-GMA), compatibilisant C1 utilisé est de type Lotader AX8840 fabriqué par ARKEMA (France). Le compatibilisant Lotader AX 8840 est compatible avec le PEBD en toutes proportions. Le groupement GMA est réactif avec (-OH, -COOH, -NH₂) entraînant une dispersion optimale durant la transformation avec les thermoplastiques d'ingénierie et fait de ce copolymère un bon compatibilisant pour les mélanges polyesters/polyoléfines. Sa formule chimique est:

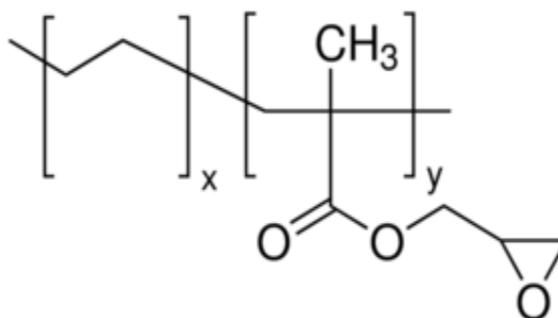


Figure II.1. Formule chimique du poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) [17]

II.2.3.2. Le polypropylène-greffé- anhydride maléique

Le polypropylène-greffé-anhydride maléique (1,4% d'anhydride maléique) (PP-g-MA), compatibilisant C2, il est de type Fusabond 353, fabriqué par DUPONT (USA).

II. 2.3.3. Le poly (éthylène-co-ester acrylique-co-méthacrylate de glycidyle)

Le poly(éthylène-co-ester acrylique-co-méthacrylate de glycidyle)(8% méthacrylate de glycidyle, 24% acrylique de méthyle) compatibilisant C3 est de type Lotader AX8900, fabriqué par ARKEMA (France). Il est utilisé comme compatibilisant pour les mélanges polyester/polyoléfine. Le compatibilisant AX8900 est compatible avec le PEBD en toutes proportions. Il présente une bonne adhésion avec le PET, le papier et le verre.

II.2.3.4. Le polypropylène-greffé- anhydride maléique

Le polypropylène-greffé-anhydride maléique avec pourcentage élevé d'anhydride maléique, compatibilisant C4 est de type OREVAC CA100 fabriqué par ARKEMA (France). Le compatibilisant OREVAC CA 100 est utilisé comme agent de couplage entre le polypropylène et les fibres minérales et végétales.

II.2.3.5. Le poly (éthylène-co-acrylate de butyle-co-anhydride maléique)

Le poly (éthylène-co-acrylate de butyle-co-anhydride maléique) (6% acrylate de butyle, 3% anhydride maléique), (E-BA-MAH), compatibilisant C5 est de type Lotader 3210 fabriqué par ARKEMA (France). Le compatibilisant Lotader 3210 est utilisé avec les polyoléfines comme le PEBD.

Les principales caractéristiques des différents compatibilisants utilisés sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Caractéristiques des compatibilisants considérés

| Compatibilisant | T _f (°C) | Densité | IF (g/10min) (190°C /2.16 Kg) | Référence |
|-----------------|---------------------|---------|-------------------------------|-----------|
| PE-GMA (C1) | 106 | 0.94 | 5 | ARKEMA |
| PP-g-MA (C2) | 135 | 0.90 | 470 | DUPONT |
| E-AE-GMA (C3) | 65 | 0.94 | 6 | ARKEMA |
| PP-g-MA (C4) | 167 | 0.90 | 10 (190°C/320g) | ARKEMA |
| E-BA-MAH (C5) | 107 | 0.94 | 5 | ARKEMA |

II.2.4. La fibre de jute

Les fibres de jute utilisées proviennent de déchets récupérés de l'usine de fabrication « Tapis d'or » d'Oran. Les déchets sont sous forme de ficelles de longueurs variables allant de 10 à 17 cm et de diamètre égal à 1,25 mm. Pour l'utilisation, ces ficelles sont découpées avec des ciseaux pour obtenir une longueur moyenne de 5mm (Figure II.2).

Afin de réduire l'humidité, les fibres sont étuvées à 105°C, pendant toute la nuit avant utilisation. Les propriétés physico-chimiques de la fibre de jute sont données dans le Tableau II.4.



Figure II.2. Photos des fibres de jute utilisées: (a) avant découpage, (b) après découpage

Tableau II.4. Propriétés physico-chimiques de la fibre de jute [24]

| Propriétés | Valeur |
|-------------------------------|---------|
| Densité (g/cm ²) | 1,4 |
| Diamètre (µm) | 160-185 |
| Teneur en cellulose (%) | 50-57 |
| Teneur en lignine (%) | 8-10 |
| Contrainte à la rupture (MPa) | 400-800 |
| Module de Young (GPa) | 30,0 |
| Allongement (%) | 1,8 |

II.3. Préparation des mélanges

II.3.1. Cas des mélanges binaires

Des mélanges binaires PEBD/PLA ont été préparés à différentes compositions en PLA, allant de 0 à 100 % en poids (Tableau II.5). Les granulés de PLA sont étuvés à 90°C pendant deux heures avant d'être utilisés.

Les mélanges sont préparés dans une presse à injection de type hydraulique (*Battenfeld Austria Unilog 4000*). La température du mélange est maintenue à 190°C. Les températures des trois zones sont 195; 185 et 180°C. Le produit obtenu est sous forme d'éprouvettes haltères de dimensions (150 x 10 x4) mm³.

Tableau II.5. Composition des formulations

| Formulation | PEBD | F1 | F2 | F3 | PLA |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PEBD/PLA | 100/0 | 80/20 | 50/50 | 20/80 | 0/100 |

II. 3.2. Cas des mélanges ternaires

Nous avons testé cinq compatibilisants (C1, C2, C3, C4 et C5) à une concentration constante de 5% sur deux formulations PEBD/PLA (20/80, 80/20). Les mélanges ternaires (PEBD/PLA/compatibilisant) et les mélanges binaires (PEBD/PLA) ont été préparés dans un mélangeur (*interne Haak Poly lab system*).

L'ensemble des mélanges ont été traités de la même façon afin d'avoir la même histoire thermomécanique et la température est maintenue égale à 200°C. Le mélange est récupéré sous forme d'une boule de pâte déposée entre deux plaques métalliques et l'ensemble est soumis à la presse à une température de 180°C, afin d'obtenir une plaque thermoplastique dans laquelle des éprouvettes haltères de dimensions (75 x4x 2) mm³ sont découpées à l'aide d'un emporte pièce.

II.3.3 Cas des composites

Le choix s'est porté sur le mélange ternaire PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) (pourcentage massique), comme matrice renforcée par les fibres de jute (10, 20, 30 et 40%). Les composites sont préparés dans une extrudeuse à double vis (*DSM Xplore Netherland micro 15cc*). Le mélange obtenu est injecté dans un moule d'éprouvettes haltère de dimensions (75 x 4x 2) mm³. Les conditions expérimentales d'élaboration des composites sont résumées dans le Tableau II.6. Le temps de transformation des mélanges est d'environ 5 minutes.

Tableau II.6. Composition et conditions expérimentales

| Mélange | PEBD/PLA/PE-GMA/jute | | | | |
|---------------------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| composition | 20/80/5/0 | 20/80/5/10 | 20/80/5/20 | 20/80/5/30 | 20/80/5/40 |
| Conditions expérimentales | | | | | |
| Vitesse (rpm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Température (°C) | 200 | 190 | 190 | 190 | 195 |

II. 4. Caractérisations des mélanges

II.4.1. Propriétés physiques

II.4.1.1. Mesure de la densité

La densité est déterminée selon la méthode de la pesée par la balance (METTLER Toledo). Les résultats affichés représentent une moyenne d'au moins 3 échantillons pour chaque composition. La densité est déterminée selon la formule II.1:

$$d = (A/P) d_0 \quad (\text{II. 1})$$

A: masse de l'échantillon dans l'air (g)

P: masse de l'échantillon dans l'eau distillée (g)

d_0 : densité de l'eau à la température expérimentale.

II.4.1.2. Mesure de l'indice de fluidité

L'indice de fluidité est une mesure de la fluidité des plastiques fondus et constitue une valeur importante pour le contrôle de la qualité des thermoplastiques. Cette mesure des propriétés d'écoulement est indiquée dans la carte d'identité des polymères.

L'appareil se compose principalement d'un plastomère d'extrusion opérant à une température fixe (rhéomètre capillaire). La matière thermoplastique, contenue dans un cylindre vertical en métal, est extrudée à travers une filière au moyen d'un piston.

Le résultat de l'indice de fluidité est exprimé comme la masse du polymère extrudé pendant un temps de 10 minutes (g/10 min) en utilisant la relation II.2.

$$\text{IF}(T.M) = 600 m/t \quad (\text{g}/10\text{min}) \quad (\text{II. 2})$$

IF : indice de fluidité (g/10min)

T : température d'essai (°C)

M : masse nominale (Kg)

m ; masse de l'extrudât (g)

t : intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât (s)

Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D-1238.

II. 4.2. Propriétés mécaniques

II.4.2.1. Essais de traction

Le test de traction permet de mesurer la contrainte à la rupture (σ_R), le module d'Young (E) et l'allongement à la rupture (ϵ_r). Le test est réalisé sur les éprouvettes

haltères selon la norme ISO 527-2, à l'aide d'un appareil *Zwick/Roell N° 2ML*, à la vitesse d'étirement de 150mm/min [107 ; 108] à la température ambiante.

Pour les mélanges ternaires PEBD/PLA/compatibilisant et les composites PEBD/PLA/C/fibres de jute, le test est réalisé selon la norme ISO 527-2 à l'aide d'un appareil *Instron Calibration Lab, Instron 33R4469*, à des vitesses d'étirement de 20mm/min et de 10 mm/min.

Tous les résultats rapportés représentent une moyenne d'au moins cinq éprouvettes pour chaque composition de mélange.

II.4.2.2. Essais de résistance au choc

Il s'agit d'appliquer avec le pendule, une force qui brisera l'éprouvette et continuera sa course après la rupture. La position de départ (hauteur h_0) du pendule et sa position d'arrivée (hauteur h_1) ainsi que le poids du pendule (P en Newton), permettront de déterminer l'énergie absorbée (W) par l'éprouvette lors du choc.

$$W = P (h_0 - h_1) \quad (\text{II. 3})$$

- W est l'énergie absorbée en joules
- P est le poids du pendule en Newton
- h_0 est la hauteur de départ en mètre, du pendule
- h_1 est la hauteur finale, en mètre, du pendule après le choc

La résilience est donnée par la formule II.4.

$$a_{cU} = W/S \text{ (kJ/m}^2\text{)} \quad (\text{II. 4})$$

a_{cU} : énergie de choc absorbée par la rupture d'une éprouvette non entaillée, rapportée à la section droite initiale de l'éprouvette (exprimée en kJ/m^2).

$S = \text{surface de rupture (m}^2\text{)} = (a \times h)$, a et h représentent la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, respectivement.

Le test de la résistance au choc Charpy des mélanges binaires et des composites, est réalisé selon la norme Standard ISO-179. L'appareil utilisé est de type (*Instron CEAT 9050*) avec un pendule d'énergie égale à 15 joules. Les dimensions des éprouvettes sont (750x4x2) mm³ pour les composites. Dix échantillons sont testés pour chaque formulation.

II.4.2.3. Essais de la dureté Shore D

La dureté d'un matériau est la résistance qu'oppose une surface à la pénétration d'un poinçon. La dureté des mélanges binaires et composites a été déterminée à l'aide d'un duromètre de marque Bareiss79380, *DIN 53505, ISOR 868* (Allemagne).

Trois éprouvettes sont testées pour chaque formulation et trois mesures sont prises sur chaque éprouvette. Les résultats obtenus représentent une moyenne.

II.4.3. Propriétés thermiques

II.4.3.1. Analyse calorimétrique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage « *Differential Scanning Calorimetry* » (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour le maintenir à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition.

Pour les mélanges PEBD/PLA et PEBD/PLA/compatibilisant, l'appareil utilisé est de type *DSC TA Instruments Q20 V24.4 build 116*. Les échantillons purs et les mélanges ont été scellés dans des cuvettes en aluminium et ont subi un cycle thermique, un refroidissement de 25 à -80°C à une vitesse de 10°C/min maintenu à cette température pendant 3 min et une fusion de -80 ° C à 350 °C sous atmosphère d'azote à 10 °C/min.

En ce qui concerne les composites PEBD/PLA/C1/jute, un appareil *DSC TA Instrument Q20 V24.4 build 116* a été utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

un équilibre à 20°C pendant une minute suivi d'un chauffage jusqu'à 250°C avec une rampe de 20°C/min, isotherme de cinq minutes puis un refroidissement suivi d'une isotherme à 20°C, on termine avec une isotherme d'une minute. La température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) ont été déterminées à partir des thermogrammes (Voir annexe II)

Les pourcentages de cristallinité, X_c , du PLA et du PEBD dans les mélanges ont été estimés moyennant selon les équations II.4 et II.5.

$$X_{c1} (\%) \text{ PLA} = (\Delta H_{m1} / \Delta H^{\circ}m_1) \times (100 / w_1) \quad (\text{II. 4})$$

ΔH_{m1} : Enthalpie de fusion expérimentale du PLA (J/g),

$\Delta H^{\circ}m_1$: Enthalpie de fusion d'un échantillon (PLA 100% cristallin égale à (93, J/g) [70],

w_1 : Pourcentage en poids de PLA, dans le mélange (%).

$$X_{c2} (\%) \text{ PLA} = (\Delta H_{m2} / \Delta H^{\circ}m_2) \times (100 / w_2) \quad (\text{II. 5})$$

ΔH_{m2} : Enthalpie de fusion expérimentale du PEBD (J/g),

$\Delta H^{\circ}m_2$: Enthalpie de fusion d'un échantillon (PEBD 100% cristallin égale à 290 J/g) [32],

w_2 : Pourcentage en poids de PEBD dans le mélange (%).

II.4.3.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de la masse en fonction de la température ou du temps, dans une atmosphère contrôlée.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et

inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

Les échantillons ont été analysés par l'analyseur thermogravimétrique (TGA) instrument de type Q500 sous atmosphère de gaz inerte azote, avec un balayage de température allant de l'ambiante à 590°C et une vitesse de chauffage (rampe) de 10°C/min.

II. 4.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour l'analyse des échantillons, des films et des pastilles de KBr ont été préparés dans le cas des mélanges binaires PEBD/PLA, dans le cas de la biodégradation et de l'hydrolyse. On procède comme suit :

- **Préparation des films**

- Pour le PEBD vierge : on fait fondre un échantillon dans un solvant « le p-xylène » à 40°C sous agitation pendant 2h, puis on fait couler le mélange obtenu sur des verres de montre, en essayant de réaliser des surfaces plus ou moins homogènes. Les films sont séchés pendant 2 heures.

- Pour le PLA vierge : on utilise le même, procédé que pour le PEBD, mais à température ambiante, le solvant utilisé étant le tétrahydrofuranne (THF).

- Pour le mélange PEBD/PLA (20/80), on fait dissoudre, d'abord, l'échantillon dans du THF pendant près de 1h, puis on ajoute le p-xylène jusqu'à l'obtention d'un mélange liquide qu'on étalera sur des verres de montre sous forme de films; ces derniers sont séchés pendant 2 heures.

- Pour le mélange PEBD/PLA (50/50), on fait fondre d'abord l'échantillon dans du p-xylène sous agitation pendant 1h, puis on ajoute le THF. On étale le mélange obtenu sur des verres de montre qu'on laissera sécher durant 2 heures à l'étuve.

- Pour le mélange PEBD/PLA (80/20), on fait fondre d'abord l'échantillon dans du p-xylène sous agitation pendant 1h, puis on ajoute le THF pour compléter l'opération. On obtient des films qui sont prêt pour l'analyse.

- **Préparation des pastilles de KBr**

On mélange puis on broie de petites particules de l'échantillon avec 200 mg de KBr dans un mortier propre et sec. Des pastilles sont ensuite préparées à l'aide d'une pompe à vide en appliquant une force préréglée vide pour extraire l'air, attendre une à deux minutes puis appliquer la force préréglée de (10000 kg → 7391 bars) pendant 3 minutes.

Les appareils utilisés sont de type *Perkin Elmer et JASCO Model FTIR 4100 type A OMNIC* avec une résolution de 4 cm⁻¹.

II. 4.5. Caractérisation par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « *Scanning Electron Microscopy* » (*SEM*) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces.

Les observations sur les surfaces métallisées ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque *Philips Serie XL20*, avec une accélération de 20 kV pour les mélanges binaires. Les mélanges ternaires PEBD/PLA/compatibilisant et bio-composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute ont été fracturés dans de l'azote liquide, recouverts d'une couche fine d'un mélange (Au/Pd) et observés à l'aide d'un microscope de marque *HITACHI 800*, avec une accélération de 10 et 12 kV, respectivement.

II. 5. Dégradation du matériau

II.5.1. Biodégradation du matériau dans le sol

La dégradation du matériau dans le sol a été étudiée. Les échantillons pris de cinq formulations PEBD/PLA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100) et de PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/0, 10, 20, 30, 40% de jute) ont été coupés en petits carrés de l'ordre de 1 cm² et sont enfouis pour une durée de 4,5 mois et 6 mois respectivement pour les mélanges binaires PEBD/PLA et les composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute.

Le sol choisi est un mélange de :

Cas des mélanges PEBD/PLA

- 60% d'un sol agricole, pris de la ferme de l'Institut National d'Agronomie (INA),
- 30% d'un sol agricole de Ain Taya (Est d'Alger),
- 10% de compost.

Cas des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute

- 65 % d'un sol agricole de Ain Taya (Est d'Alger),
- 25% de compost,
- 10% de fumier.

Dans les deux cas, le mélange de sol a été séché à l'air libre pendant 48 heures, puis tamisé au tamis d'ouverture 2mm. 15 échantillons sont enfouis dans des récipients contenant une quantité de 2kg de sol.

Le vieillissement s'est effectué sur une durée de 18 et 24 semaines à la température ambiante, respectivement pour les mélanges binaires et les composites. Les prélèvements se font chaque mois. On retire 3 échantillons pour chaque prélèvement.

I.5.1.1. Evolution du pH

Le pH du sol est déterminé à l'aide d'un pH-mètre selon la norme (NF X 31 103). 50ml d'eau distillée sont mélangés à 5g d'échantillon de sol avec une agitation de 30mn. La lecture du pH est ensuite effectuée. Le pH de l'eau de pluie est directement lu à partir d'un pH mètre.

I. 5.1.2. Evolution de l'humidité du sol

L'humidité a été déterminée selon la norme (NF ISO 11465), le principe repose sur un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse connue d'un échantillon de sol jusqu'à une masse constante. L'humidité exprimée en pourcentage est égale à :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{II. 6})$$

m_0 : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

m_1 : masse de la prise d'essai après séchage (g) ;

H : taux d'humidité (%).

I. 5.1.3. Evolution de la matière organique dans le sol

Selon la norme (NF X 31 071), une masse donnée de sol est introduite dans une étuve pendant une heure à la température de 105°C puis dans un four à 550°C pendant vingt minutes. La matière organique est déterminée comme suit :

$$MO(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (\text{II. 7})$$

m_0 : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

m_1 : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g) ;

m_2 : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

MO : taux de la matière organique (%)

II. 5.1.4. Analyse du sol

L'analyse du taux de carbone, d'azote et l'analyse granulométrique du sol a été déterminée.

II. 5.1.5. Analyse microbiologique

La charge microbienne totale est évaluée par le dénombrement des germes totaux à l'aide de la méthode de dilution dont le principe est donné en annexe I.

II. 5.2. Dégradation chimique du matériau dans l'eau de pluie

La dégradation du matériau dans l'eau de pluie a été étudiée. Les échantillons pris de cinq formulations PEBD/PLA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100) et de PEBD/PLA/PE-GMA/Jute (20/80/5/0, 10, 20, 30, 40% de jute) ont été coupés en petits carrés de l'ordre de 1 cm².

Les échantillons des mélanges binaires et des composites sont immergés dans le bain-Marie contenant de l'eau de pluie à un pH de 6,5 et une température de 80°C [109], pendant une durée respectivement de 45 et de 32 jours. L'eau de pluie a été collectée à Ain Taya. Trois échantillons sont retirés pour chaque prélèvement [109].

II.6. Caractérisation de la dégradation du matériau

La dégradation du matériau dans le sol et dans l'eau de pluie des mélanges binaires PEBD/PLA et les composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute est caractérisée par l'évolution de la perte de masse par analyse structurale et par observation microscopique.

II.6.1. Evolution de la perte de masse

Les échantillons sont pesés avant enfouissement dans le sol, ou immersion dans l'eau de pluie, afin de noter la masse moyenne initiale (m_0). Après le prélèvement, les échantillons sont essuyés, puis séchés à l'étuve à 45°C pendant 2h, ensuite ils sont pesés pour avoir la masse moyenne (m_t).

La perte de masse est calculée par l'équation II.8 :

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{II.8})$$

Δm : perte de masse en grammes.

m_0 : masse initiale avant enfouissement dans le sol, ou immersion dans l'eau.

m_t : masse prélevée au temps t.

II.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons avant et après dégradation dans le sol et dans l'eau de pluie ont été analysés par spectroscopie infrarouge transformé de Fourier.

II. 6.3 Observation microscopique

Les échantillons binaires enfouis dans le sol ont été observés par un microscope numérique *Optika DM-15&20* relié à un ordinateur, avec un agrandissement ($\times 10$) afin

de détecter les différentes modifications structurales de la surface du matériau. Des photos ont été prises avant et après vieillissement.

Les échantillons des composites ont été observés à l'aide d'un microscope métallographique optique de marque *ZEISS ICM 405*. Ce microscope est équipé d'une camera *SONY DIGITAL HYPER* qui permet une numérisation des photos.

II. 7 Absorption de l'eau

Les échantillons coupés en petits carrés de 1 cm² de surface sont étuvés à 105°C jusqu'à poids constant ensuite, ils sont immergés dans un bain d'eau distillée à une température constante de 30°C. Le taux d'absorption d'eau est exprimé par le gain de la masse en fonction du temps. Il est déterminé à partir de l'équation (II. 9) [110].

$$\xi(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (\text{II. 9})$$

ξ (%) : taux d'absorption d'eau,

M_t : masse de l'échantillon au temps t , après immersion (g),

M_0 : masse initiale de l'échantillon au temps t_0 , avant l'immersion (g).

CHAPITRE III

ETUDE DES MELANGES PEBD/PLA

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux mélanges binaires PEBD/PLA. A cet effet, différentes formulations (0/100, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100) ont été préparées à l'aide d'une presse à injection. Leurs propriétés mécaniques, thermiques, structurales et morphologiques ont été caractérisées. Les matériaux ainsi obtenus ont fait l'objet d'essais de biodégradation et d'hydrolyse.

III.2. Evolution des propriétés physiques

Les propriétés physiques des polymères purs PEBD, PLA et de leurs mélanges sont regroupées dans le tableau III.1. Les valeurs de la densité et de l'indice de fluidité (IF) du PEBD et du PLA sont comparables avec celles de la littérature [1, 30, 108]. La densité et l'indice de fluidité augmentent avec le pourcentage en PLA. Cela est évident, puisque la densité et la valeur (IF) du PLA sont plus élevées par rapport à celles de PEBD.

Il est connu que le débit à l'état fondu augmente directement avec l'indice de fluidité et il est inversement proportionnel à la viscosité. Une valeur accrue des indices de fluidité signifie une faible masse moléculaire (M_w). Selon les résultats obtenus, le PLA présente une masse moléculaire inférieure à celle du PEBD. La dureté Shore D augmente avec l'augmentation du pourcentage en PLA, cela est dû au caractère dur et rigide du PLA [8, 42].

Tableau III.1. Propriétés physiques du PEBD, du PLA et de leurs mélanges

| PEBD/PLA | Densité (g/cm ³) | Indice de fluidité (g/10min) | Dureté Shore D |
|----------|------------------------------|------------------------------|----------------|
| 100/0 | 0,90 | 0,22 | 44 ± 1 |
| 80/20 | 0,96 | 0,41 | 52 ± 1 |
| 50/50 | 1,07 | 3,70 | 64 ± 1 |
| 20/80 | 1,13 | 5,22 | 75 ± 1 |
| 0/100 | 1,23 | 6,18 | 82 ± 2 |

III. 3. Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture des mélanges binaires PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA, est donnée sur les Figures III.1, 2 et 3, respectivement.

L'incorporation du PLA a amélioré la contrainte à la rupture et le module d'Young, alors que l'allongement à la rupture a montré une diminution sévère après l'addition de 20% de PLA. Dans ce dernier cas, on note une perte de l'ordre de 90% par rapport à la valeur de l'allongement du PEBD pur qui est de l'ordre de 77 MPa. Au-delà de cette concentration, l'allongement à la rupture est resté plus ou moins constant, ceci est dû au caractère rigide et cassant du PLA [1, 2, 7, 9] et indique que le PEBD et le PLA sont incompatibles [14, 16, 17].

La contrainte à la rupture du mélange 50/50 est égale à 15MPa ; elle est équivalente à 25% de la somme des contraintes du PEBD et du PLA purs. De plus, les mélanges PEBD/PLA présentent une contrainte à la rupture plus faible que le PLA pur. Dans le cas d'un comportement idéal, une bonne compatibilité des mélanges polymère devrait se manifester par une meilleure contrainte à la rupture [19].

Le module d'Young augmente avec le pourcentage de PLA pour atteindre une valeur maximale de 347 MPa (environ 80% de PLA). Au-delà, une légère diminution est observée.

Ces performances mécaniques médiocres sont liées à l'immiscibilité des deux polymères, comme cela a été rapporté dans la littérature [2, 16, 17].

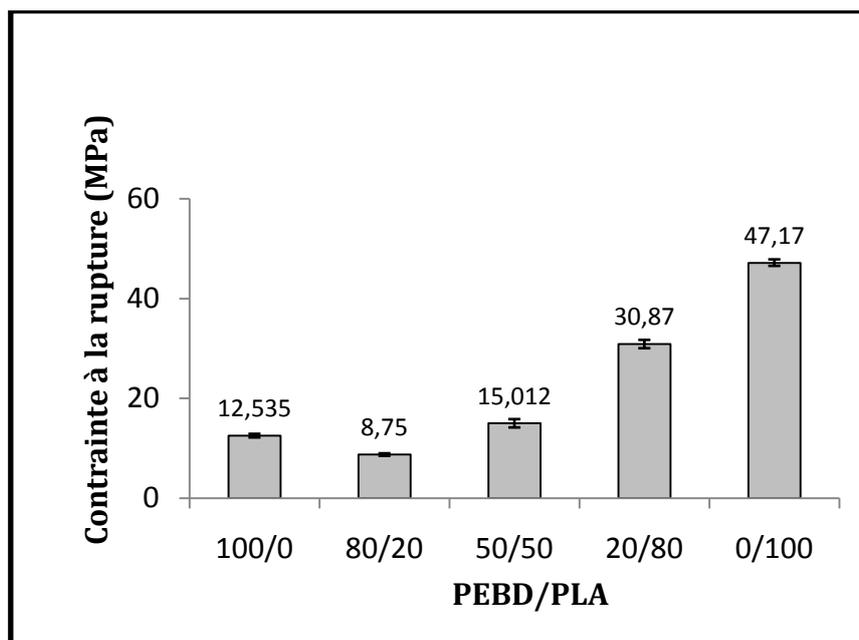


Figure III.1. Evolution de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA

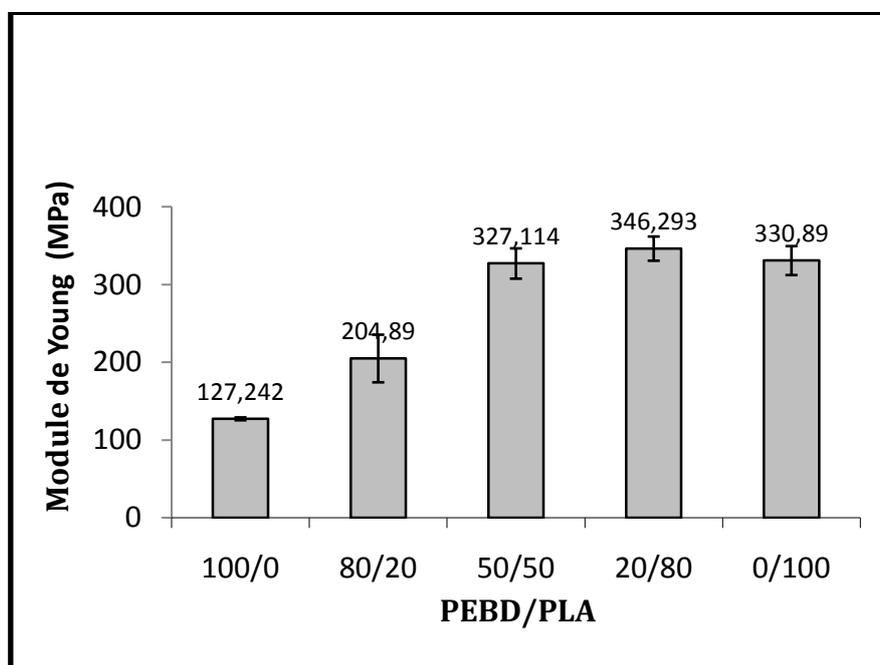


Figure III.2. Evolution du module d'Young des mélanges PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA

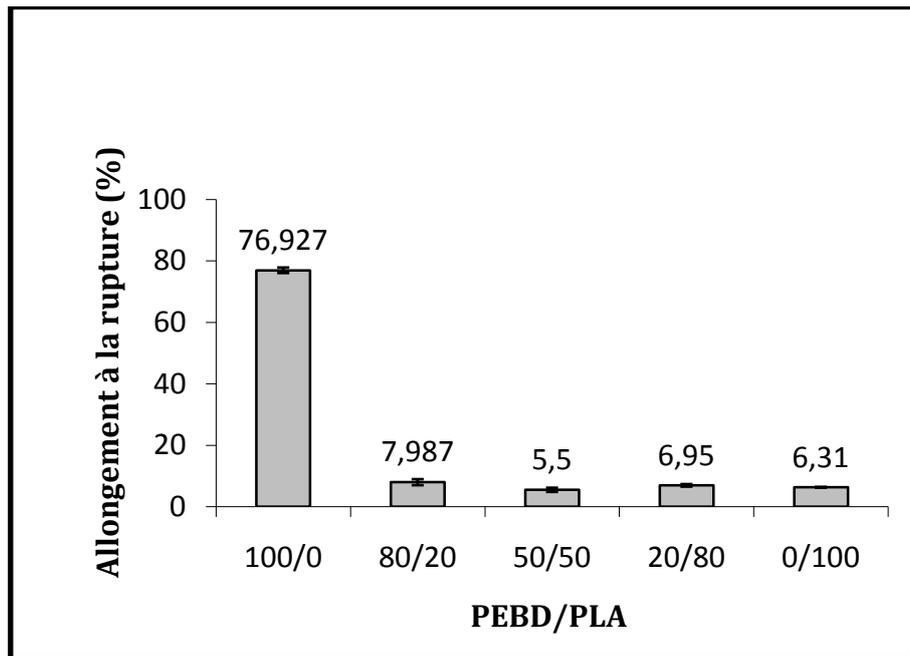


Figure III.3. Evolution de l'allongement des mélanges PEBD/PLA en fonction de la teneur en PLA

III.4. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

Afin d'étudier les interactions entre le PLA et le PEBD, on a réalisé l'analyse par spectroscopie FTIR (Figure III.4). Dans de nombreux systèmes de mélanges de polymères miscibles contenant le groupe carbonyle, une interaction de type liaison hydrogène et un déplacement de la bande carbonyle sont observés. Le spectre du PLA (Figure III.4) montre que la bande centrée à 1760cm^{-1} et correspond au groupe carbonyle. Ainsi aucun changement n'a eu lieu en comparant les spectres des mélanges PEBD/PLA à ceux des polymères purs. Les deux polymères sont donc non compatibles, ce qui confirme les résultats des propriétés mécaniques [2].

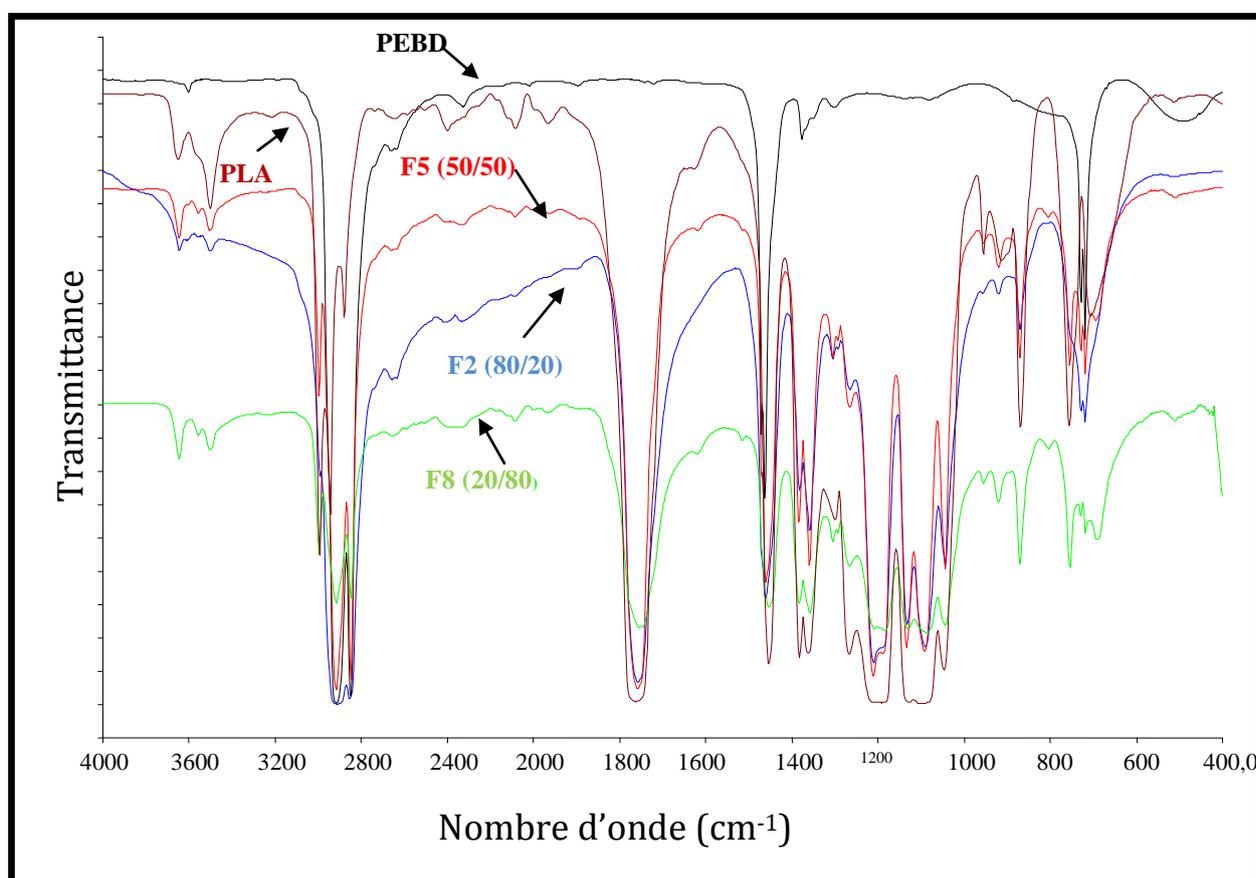


Figure III.4. Spectre FTIR du PEBD et du PLA et de leurs mélanges à différentes compositions

III.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La microstructure du PEBD, du PLA et de leurs mélanges analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage est illustrée sur la figure III.5. Les images montrent nettement que les mélanges présentent des interfaces hétérogènes. Les formes sphériques et ellipsoïdales sont clairement observées dans la phase dispersée. Cette nature et la présence des vides expliquent l'incompatibilité entre le PLA et le PEBD.

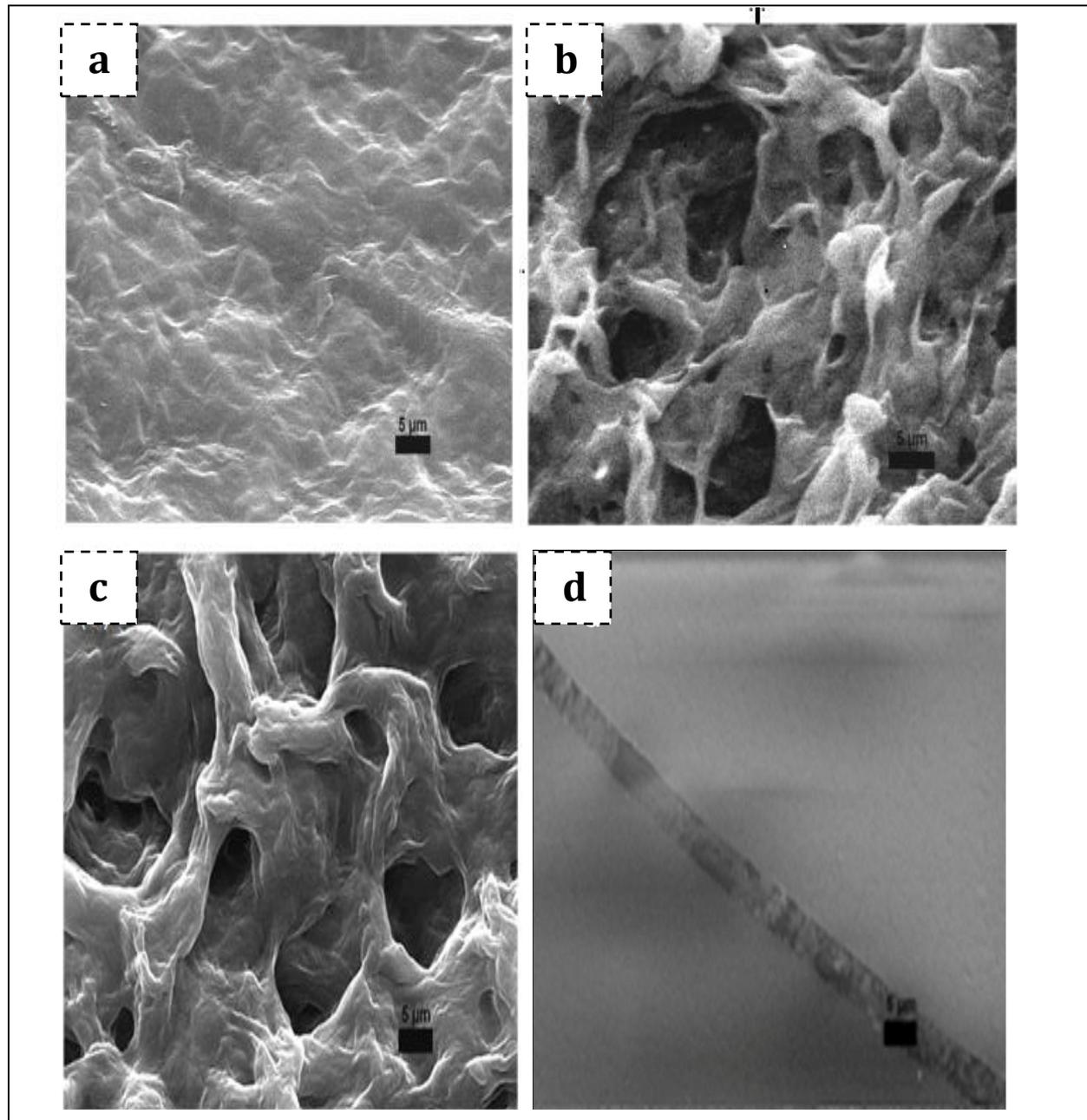


Figure III.5. Micrographies (MEB) des mélanges PEBD/PLA : PEBD (a), PEBD/PLA (80/20)(b), PEBD/PLA (20/80) (c), PLA (d)

Les photos des mélanges PEBD/ PLA (80/20) et (20/80) présentent une morphologie co-continue par rapport aux polymères purs. L'interface entre les inclusions et la matrice semble propre, suggérant une adhérence faible entre les deux phases. Ces résultats confirment le fait que les mélanges PEBD/PLA ne sont pas miscibles et expliquent les mauvaises propriétés mécaniques [2, 9, 11, 17]. Par conséquent, l'incorporation d'un troisième composant est nécessaire afin d'améliorer la compatibilité de cette paire de polymères.

III.6. Propriétés thermiques

Le comportement thermique des mélanges PEBD/PLA a été étudié par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

III.6.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les thermogrammes DSC (Figure III.1, annexe II) des mélanges présentent deux pics endothermiques distincts autour de 114 et 154°C correspondant aux températures de fusion du PEBD et du PLA, respectivement. Les propriétés thermiques du PLA sont données dans le tableau III.2. La température de transition vitreuse (T_v) du PLA est d'environ 63°C. L'incorporation du PEBD dans le PLA produit une légère augmentation de la température de transition du PLA qui passe de 63°C pour le PLA pur à 67,2°C pour le mélange PEBD/PLA (50/50) et une diminution non significative du pourcentage de cristallinité du PLA allant de 20,5 à 18,7% pour (50/50).

Le PLA est semi cristallin avec un pourcentage de cristallinité de 20,5%, en accord avec les résultats dans la littérature [1]. Ces faibles variations de la température de transition vitreuse et du pourcentage de cristallinité (X_c) du PLA dans le mélange (50/50), indiquent une interface hétérogène, d'où la non miscibilité des mélanges. Ce résultat est en accord avec des résultats obtenus par d'autres auteurs [2, 12].

Tableau III.2. Propriétés thermiques du PLA dans les mélanges PEBD/PLA

| PEBD/PLA | 80/20 | 50/50 | 20/80 | 0/100 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| T _g (°C) | 67 | 67,2 | 65,7 | 62,8 |
| T _f (°C) | 153,9 | 153,7 | 154,2 | 153,7 |
| ΔH _f (J/g) | 4,3 | 8,7 | 16,4 | 19,1 |
| X _c (%) | 23,3 | 18,7 | 22,1 | 20,5 |

Les propriétés thermiques du PEBD dans le mélange PEBD/PLA sont illustrées dans le tableau III.3. La température de fusion du PEBD ne varie que très peu en fonction de la composition du mélange. On remarque que la cristallinité du PEBD dans les mélanges de (80/20 et 50/50) reste constante, d'où confirmation de la non compatibilité.

Tableau III.3. Propriétés thermiques du PEBD dans les mélanges PEBD/PLA

| PEBD/PLA | 100/0 | 80/20 | 50/50 | 20/80 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| T' _f (°C) | 114.7 | 113.6 | 113.4 | 112.1 |
| ΔH' _f (J/g) | 107.2 | 55.1 | 35.3 | 7.4 |
| X' _c (%) | 36.2 | 23.3 | 23.9 | 12.6 |

III.6.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est très importante dans l'évaluation de la perte de masse en fonction de la température. Le comportement thermique du PEBD, du PLA et de leurs mélanges est donné sur la figure III.6a. Nous avons déterminé la température de début de dégradation et la vitesse de dégradation à partir des courbes TG qui présentent la perte de masse en fonction de la température et en fonction du temps (Figure III.6a), la température maximale de dégradation est calculée à partir des courbes DTG (Figure III.6b).

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.4. La température de début de décomposition est définie comme la température à 1% de perte de masse et la

température maximale correspond à la dégradation totale. Les températures de début de décomposition thermique du PEBD et du PLA purs sont autour de 395 et 300°C, respectivement. La décomposition du PEBD est plus lente que celle du PLA; on note un intervalle de température de décomposition du PEBD de l'ordre de 65,9°C supérieur à celui du PLA qui est de l'ordre de 44,7°C. La stabilité du PEBD est supérieure à celle du PLA [17].

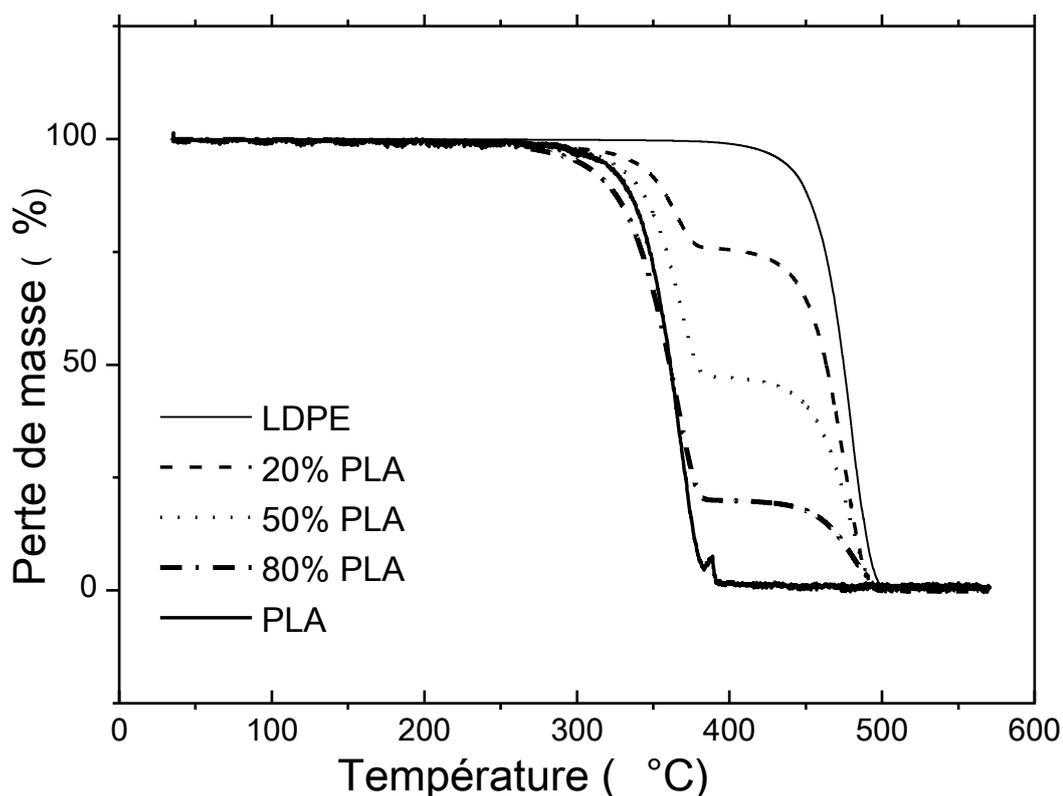


Figure III.6a. Courbes thermogravimétriques du PEBD, du PLA et de leurs mélanges

Un changement significatif de la température de début de décomposition du mélange (80/20) avec addition de 20% de PLA au PEBD est observé. Au-delà de ce pourcentage, les mélanges présentent une même température de début de dégradation qui est de l'ordre de 300°C.

Les courbes DTG des mélanges (figure III.6b) montrent une dégradation en deux étapes. Notons que les températures maximales de dégradation du PLA et du PEBD sont de 366,9 et 475,2°C, respectivement. La perte de masse maximale des mélanges se produit aux environs de 490°C.

Les mélanges PEBD/PLA présentent des vitesses maximales de perte de masse plus faibles que celles des polymères purs. Ce résultat est en accord avec la littérature [17,111].

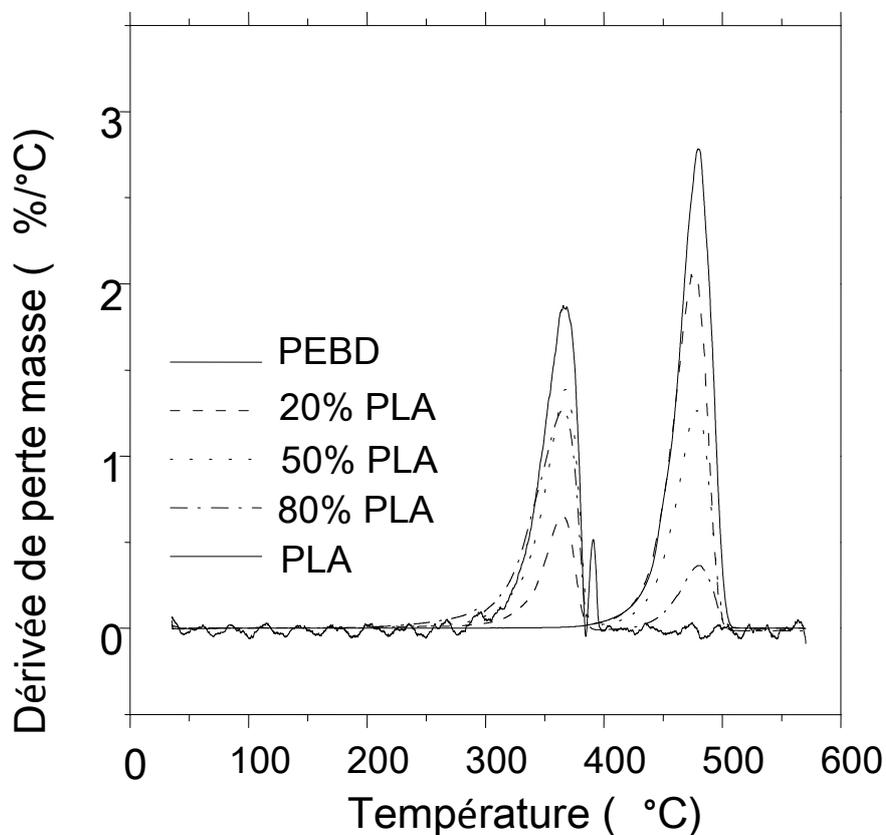


Figure III.6b. Courbes dérivées-thermogravimétriques (DTG) du PEBD, du PLA et de leurs mélanges

Tableau III.4. Résultats thermogravimétriques du PEBD, du PLA et de leurs mélanges

| PEBD/PLA | Stade 1 | | | Stade 2 | | | W _{totale} |
|----------|----------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|---------------------|
| | W ₁ | T _{max} | S _{max} | W ₂ | T _{max} | S _{max} | |
| 100/0 | - | - | - | 99.9 | 475.2 | 27.8 | |
| 80/20 | 23.8 | 368.1 | 6.5 | 76.1 | 479.5 | 20.4 | 99.9 |
| 50/50 | 52.7 | 365.1 | 13.9 | 47.3 | 474.6 | 12.7 | 100 |
| 20/80 | 80.1 | 359.6 | 17.3 | 19.3 | 473.3 | 5.2 | 99.4 |
| 0/100 | 98.7 | 366.9 | 25.2 | | | | |

W_1, W_2 : perte de masse (%), T_{max} : température maximale de dégradation de l'échantillon ($T^{\circ}C$), S_{max} : vitesse maximale de dégradation de l'échantillon (%/min), W_{totale} : perte de masse totale dans les stades 1 et 2 (%).

III.7. Essais de dégradation du mélange PEBD/PLA dans le sol

III.7.1. Analyse du sol

La composition du sol est donnée dans le tableau III.5

Tableau III.5. Composition du sol

| Constituants | Argile | Limon fin | Limon grossier | Sable grossier | Sable fin |
|-----------------|--------|-----------|----------------|----------------|-----------|
| Pourcentage (%) | 19 | 17 | 06 | 43 | 12 |

Selon les résultats obtenus, le sol présente une texture équilibrée (Annexe III). Le sable permet l'infiltration de l'eau et de l'air, alors que l'argile favorise la rétention de l'eau. Avec un rapport de C/N=12,43 supérieur à 10 ou la vie microbienne est active [106], la matière organique dans le sol est évaluée entre 3,34 et 6,3% de la masse totale. L'humidité du sol est contrôlée chaque semaine par un arrosage à l'eau de forage, elle varie de 20 à 30%. Le pH du sol est stable et légèrement basique et de l'ordre de 8,32.

III. 7.2. Variation de la perte de masse

Le taux de variation de masse (ζ) en fonction du temps fournit des informations sur le phénomène qui s'est produit. Une diminution exprime une perte de masse due à la biodégradation. La dégradation du PLA dans le sol donne une faible perte de masse de l'ordre de 3% au bout de 18 semaines. Ce résultat est en accord avec la littérature [34, 50]. La réaction de dégradation dans le sol est lente et le processus sous ces conditions est complexe [58].

Les taux de variation de masse les plus élevés ont été observés dans le cas du mélange contenant 50% en poids de PLA. On note une perte d'environ 10% en poids après 18 semaines d'enfouissement dans le sol (figure III.7). Cette augmentation de la perte de masse est due à la mauvaise adhésion entre le PLA et le PEBD, ce qui a entraîné

la présence de pores et de vides et a rendu le matériau plus sensible à la dégradation à cause de l'infiltration d'eau, d'où la facilité de l'attaque de la liaison ester [37].

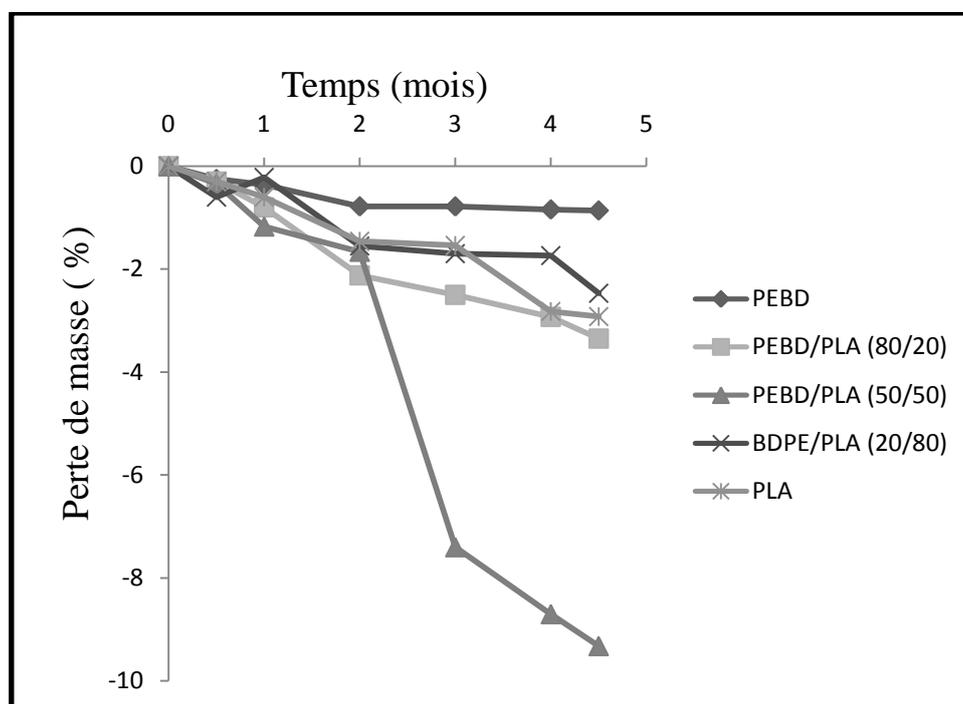


Figure III.7. Evolution de la perte de masse du PEBD, du PLA et de leurs mélanges dans le sol

On constate l'augmentation de la population bactérienne (tableau III.6), ce qui confirme qu'un processus de dégradation a lieu durant le processus de biodégradation, Le PLA s'hydrolyse d'abord, ensuite il est décomposé par les microorganismes [53, 58].

Tableau III.6. Evolution du nombre de colonies dans le sol

| Temps (mois) | (CFU/g) 10^6 dans le sol |
|--------------|----------------------------|
| 2 | 1,15 |
| 3 | 1,55 |
| 4 | 1,95 |

III. 7.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

Avant dégradation, le spectre FTIR du PLA (Figure III.8) présente une bande à 3502 cm^{-1} qui correspond à la liaison hydroxyde (O-H), deux bandes consécutives à

2995 et à 2945 cm^{-1} , attribuées respectivement à la liaison $-\text{CH}_3$ asymétrique et symétrique. La bande à 1750 cm^{-1} est due à la liaison carbonyle $-\text{C}=\text{O}$, les bandes à 1457 et à 1360 cm^{-1} sont dues aux liaisons $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}$, tandis que celles à 1186, 1083 et à 1045 cm^{-1} , elles sont liées à la liaison C-O-C.

Après dégradation, on constate des modifications non significatives; ainsi les bandes à 1750 et 1457 cm^{-1} se déplacent respectivement vers 1747 et 1460 cm^{-1} , tandis les bandes à 2995, 2945 et 1386 cm^{-1} ont augmenté d'intensité, confirmant ainsi la faible dégradation du PLA [58].

En ce qui concerne les mélanges, 50/50 (Figure III.9), on observe une augmentation des bandes à 2854 et à 2920 cm^{-1} , liées respectivement à l'élongation de la liaison $-\text{CH}$ symétrique et asymétrique du groupe méthyle, ainsi que celle de la bande à 1759 cm^{-1} de la liaison carbonyle [34, 112].

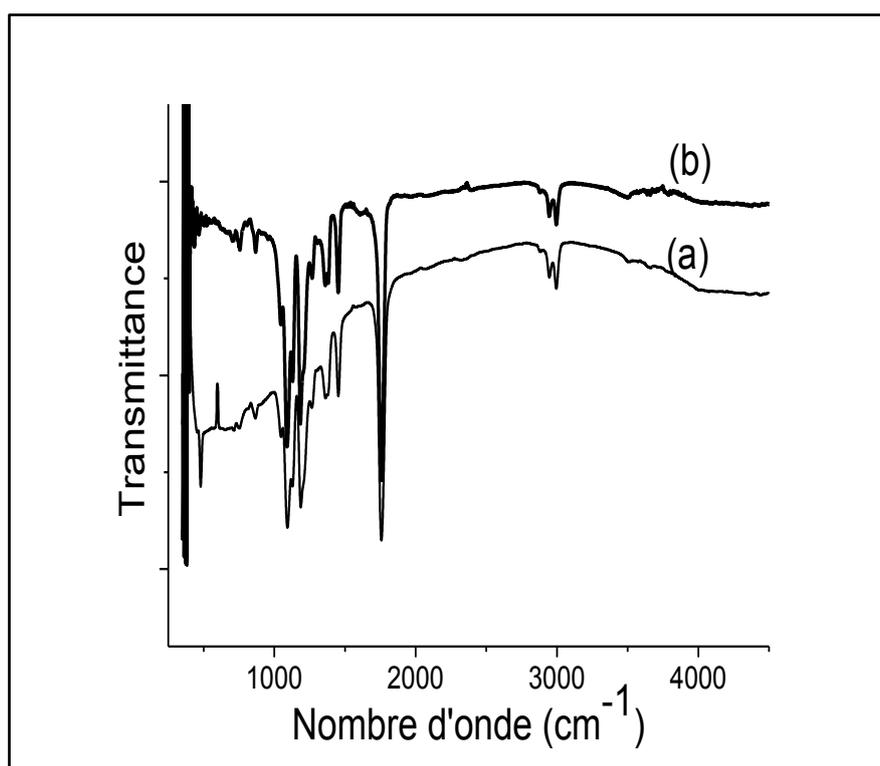


Figure III. 8. Spectres FTIR du PLA avant (a) et après dégradation (b) dans le sol pendant 18 semaines

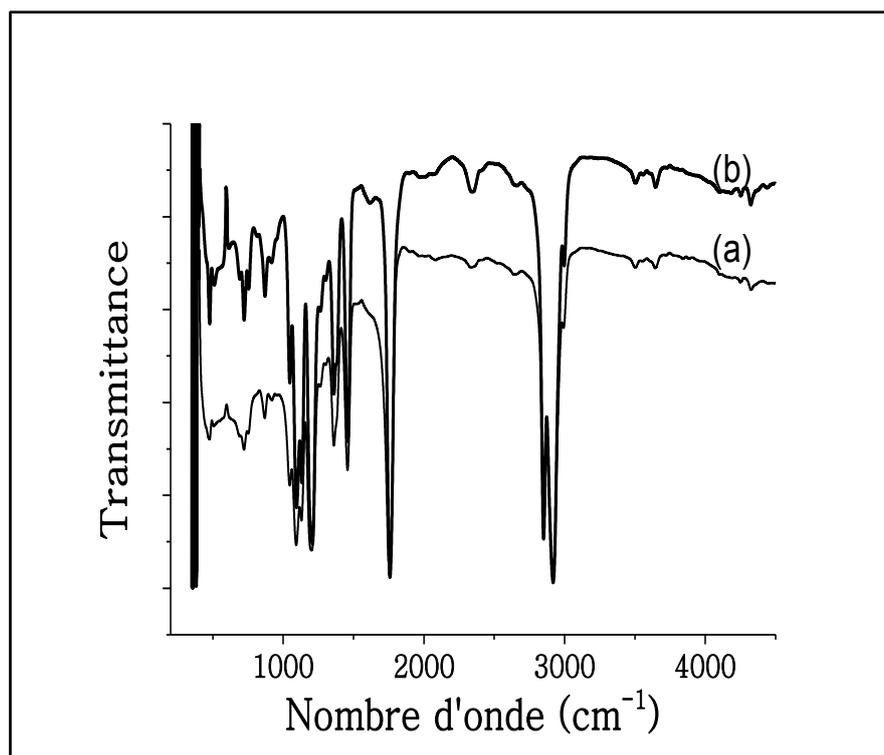


Figure III.9. Spectre IRTF du mélange PEBD/PLA (50/50) avant (a) et après dégradation (b) dans le sol pendant 18 semaines

III.7.4. Observation au microscope optique

Une observation par microscopie optique des échantillons enfouis dans le sol (Figures III.10 à 14) montre un changement dans l'aspect de la surface et les bords du matériau. Cette détérioration peut être liée à la faible dégradation du PLA (Figure III.10) et de ses mélanges (Figures III.11 à 14). De plus, les photos montrent que le PLA est attaqué sur les bords et non sur sa surface, ceci est dû au caractère rigide du PLA qui requiert une attaque mécanique, chimique et thermique, avant qu'elle ne soit biologique.

Dans le cas du mélange PEBD/PLA (80/20) (Figure III.11), on peut observer une surface dégradée et de petits pores que le sol a occupé d'où la couleur marron sur les photos. Dans le cas du mélange PEBD/PLA (50/50) (Figure III.12), des pores sont observés au bout deux mois avec une détérioration de la couche extérieure au 4ème mois. Le mélange PEBD/PLA (20/80) (Figure III.13) présente une structure griffée, poreuse, des trous et des vides de couleur marron, éparpillés sur la surface. Dans le cas du PEBD (Figure III.14), les photos ne présentent aucun changement visible sur la surface du matériau.

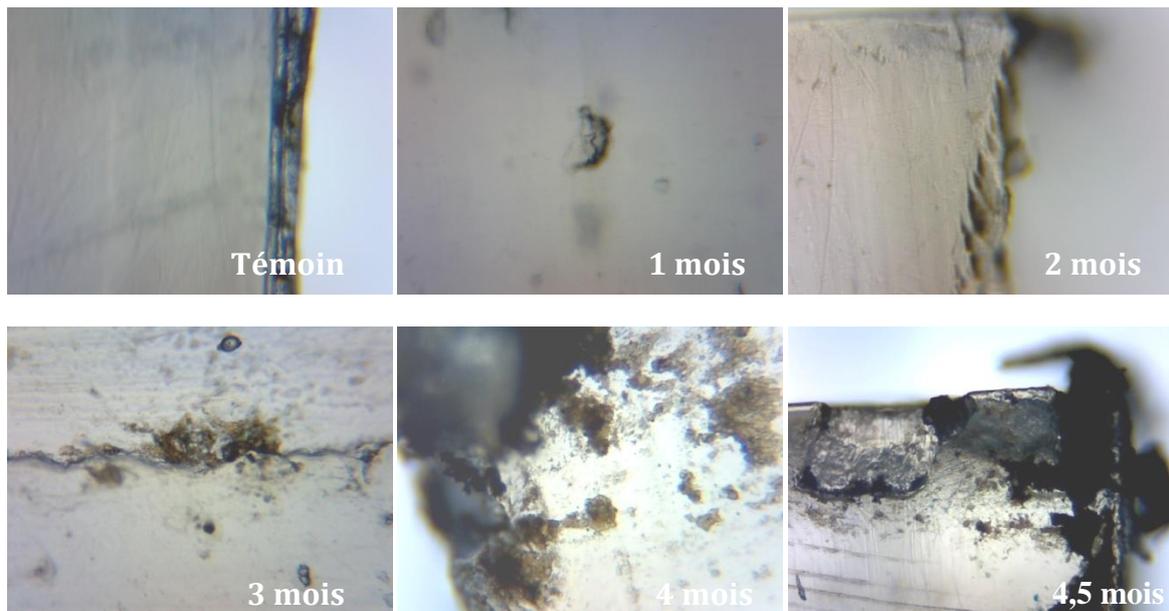


Figure III.10. Photos du PLA à différents temps d'enfouissement dans le sol

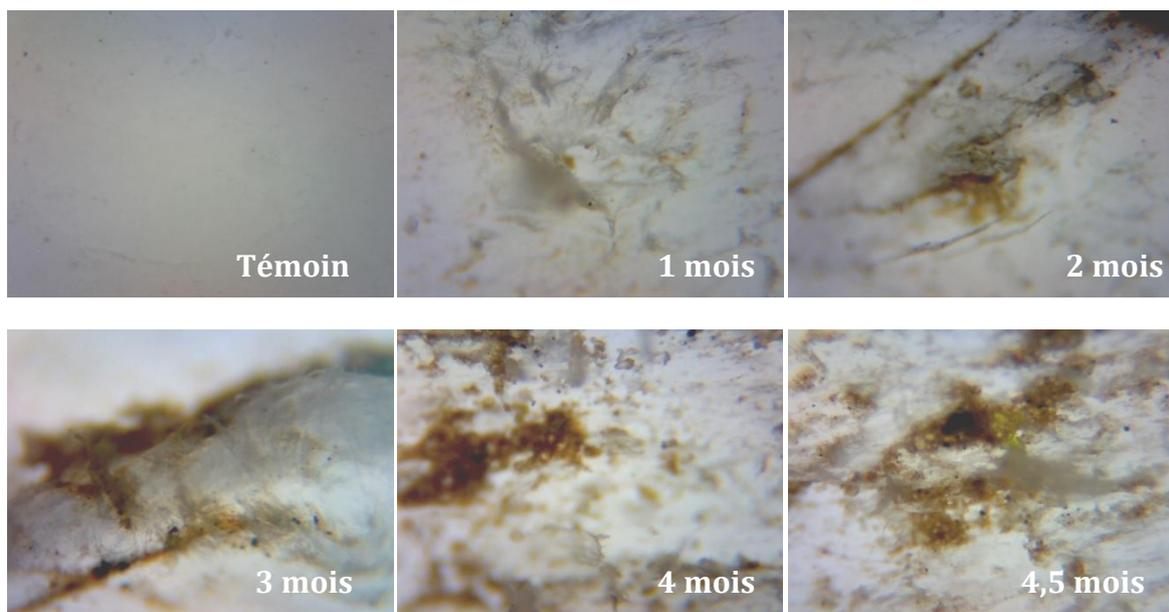


Figure III.11. Photos du mélange PEBD/PLA (80/20) à différents temps d'enfouissement dans le sol

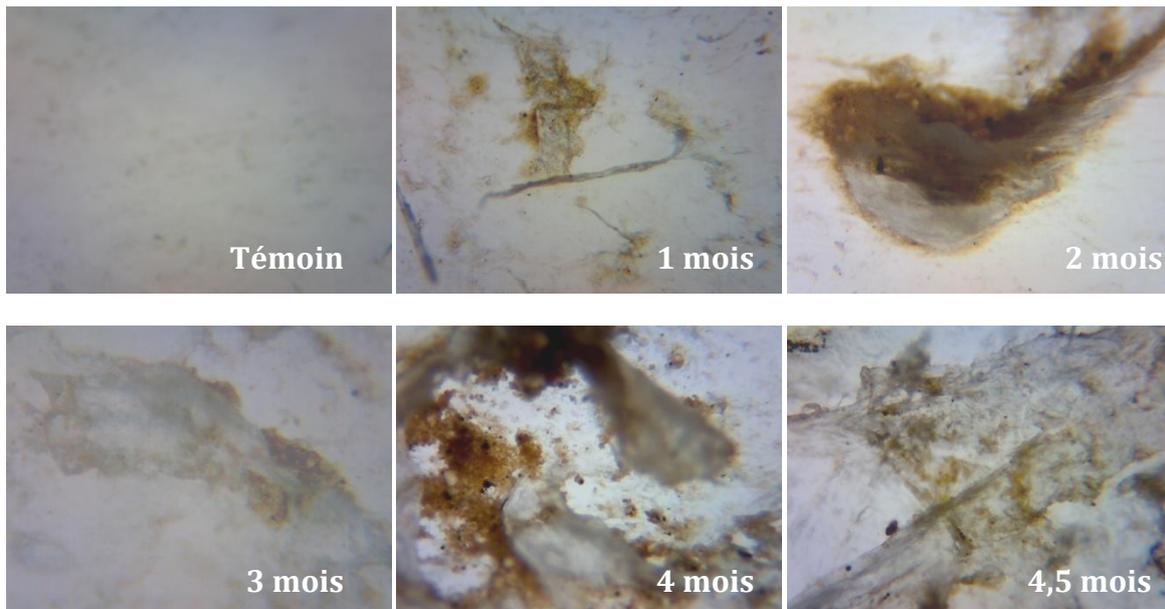


Figure III.12. Photos du mélange PEBD/PLA (50/50) à différents temps d'enfouissement dans le sol

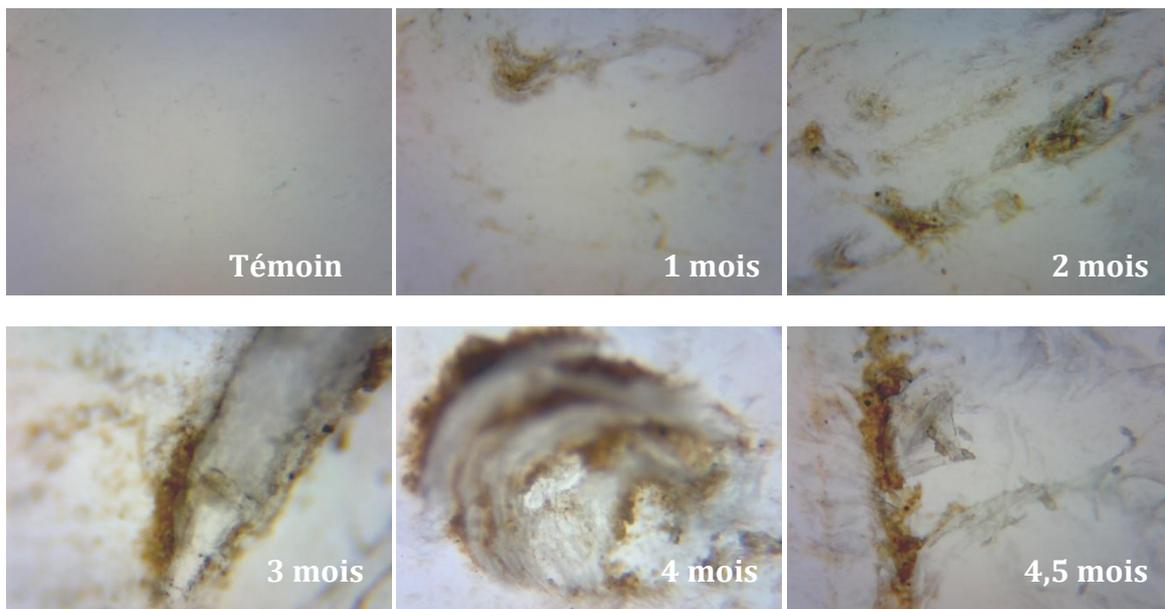


Figure III.13. Photos du mélange PEBD/PLA (20/80) à différents temps d'enfouissement dans le sol

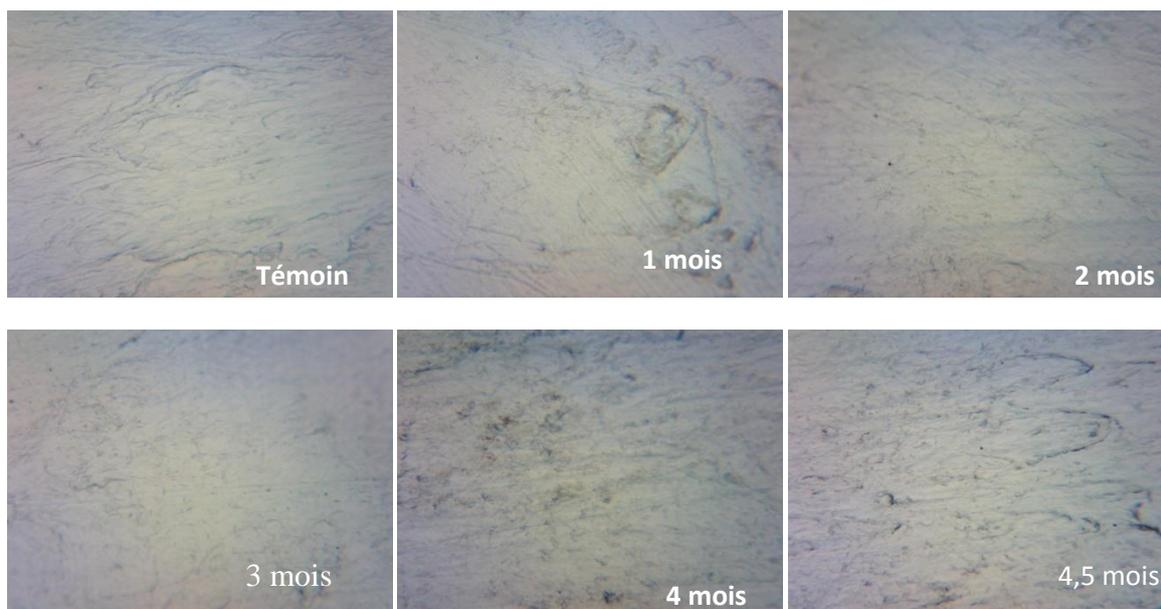


Figure III.14. Photos du PEBD à différents temps d'enfouissement dans le sol

III.8. Essai de dégradation du mélange PEBD/PLA dans l'eau de pluie à 80°C

III.8.1. Variation de la perte de masse

Une diminution de la perte de masse due à l'hydrolyse de PLA (Figure III.15) est observée. Les résultats obtenus montrent que la formulation contenant 100% en PLA est complètement hydrolysée.

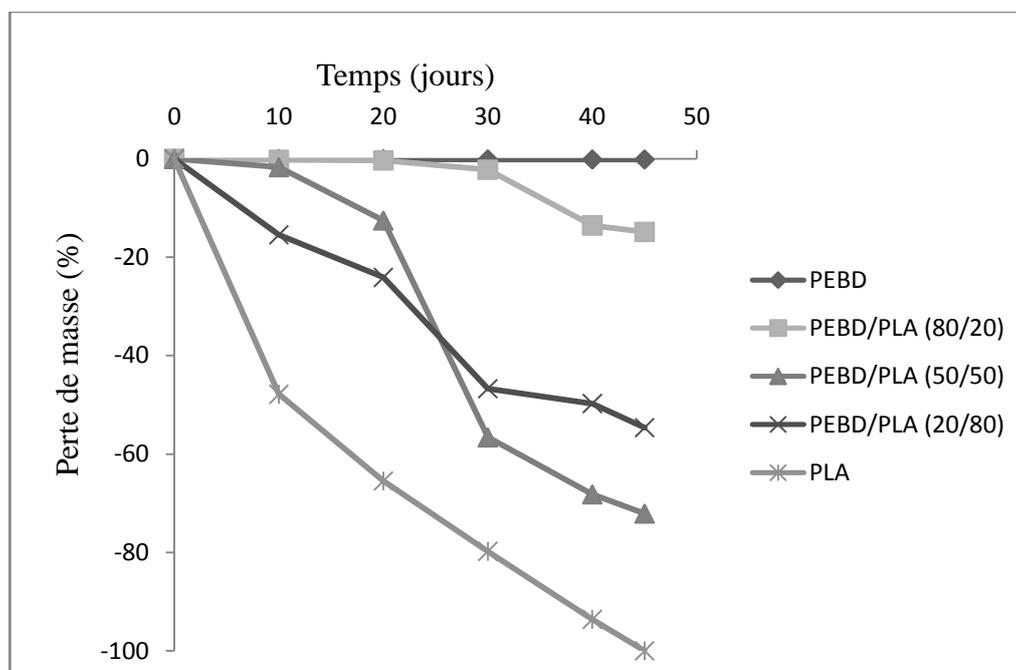


Figure III.15. Evolution de la perte de masse du PEBD, du PLA et de leurs mélanges dans l'eau de pluie à 80°C

Le PLA peut absorber de l'eau, ce qui entraîne l'hydrolyse des liaisons principales ester [113] brisant les longues chaînes macromoléculaires et provoquant ainsi l'apparition de défauts tels que les pores et les microfissures, qui entraînent l'accélération du processus de vieillissement [114, 115]. Le taux de variation de masse le plus élevé a été observé dans le cas du mélange contenant 50% en poids de PLA. On note environ 72% de perte en poids après 45 jours d'immersion. Ce résultat est dû à la non compatibilité des mélanges qui a accéléré la vitesse de dégradation.

III.7.2 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres FTIR des films après hydrolyse du PLA et des mélanges PEBD/PLA (50/50, 20/80) (Figures III. 16, 17, 18) montrent que diverses modifications structurales ont eu lieu. Les changements les plus importants ont été observés après 40 jours et 45 jours d'hydrolyse, respectivement pour le PLA et les mélanges (50/50, 20/80).

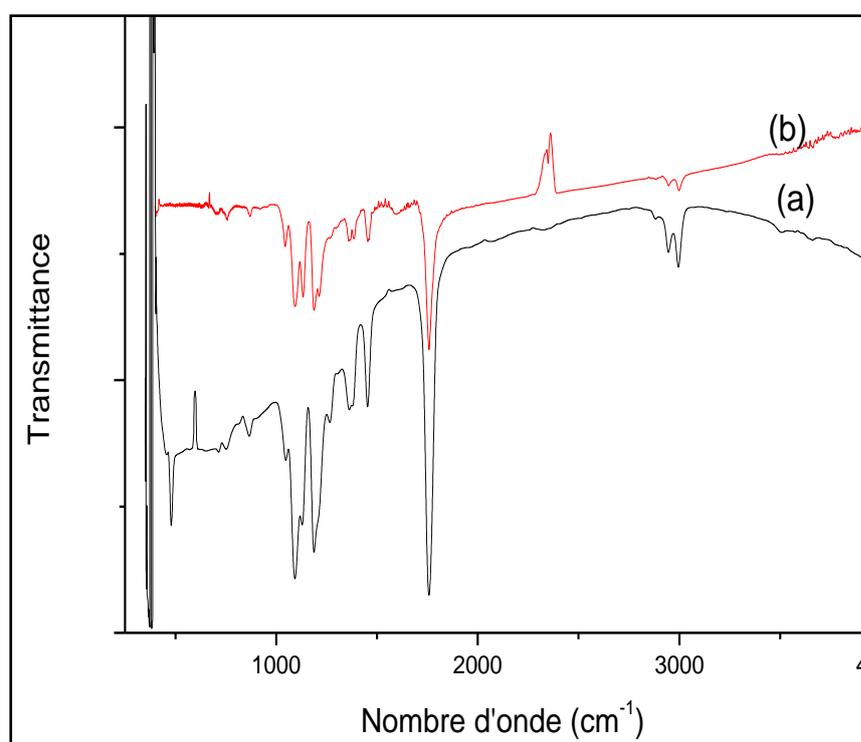


Figure III.16. Spectres FTIR du PLA avant (a) et après dégradation (b) dans l'eau de pluie pendant 40 jours.

La bande essentielle à 1750 cm^{-1} attribuée à la liaison carbonyle, siège de l'hydrolyse, a disparu dans le cas PEBD/PLA (50/50) (Figure III.17) et présente une diminution significative dans le cas du PLA et du mélange (20/80)[37, 113].

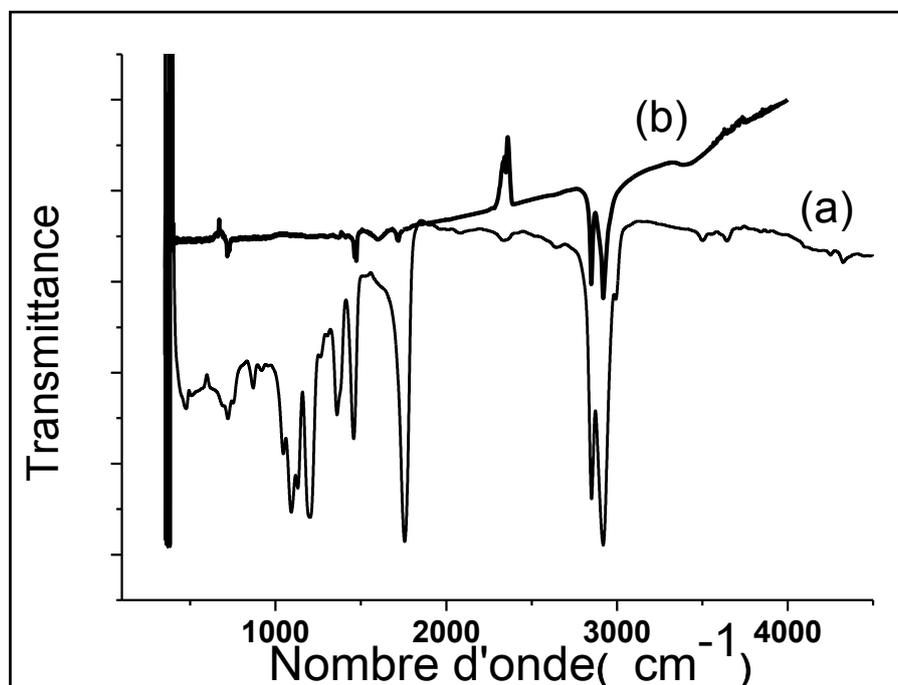


Figure III. 17. Spectres FTIR du PEBD/PLA (50/50) avant (a) et après dégradation (b) dans l'eau de pluie pendant 45 jours.

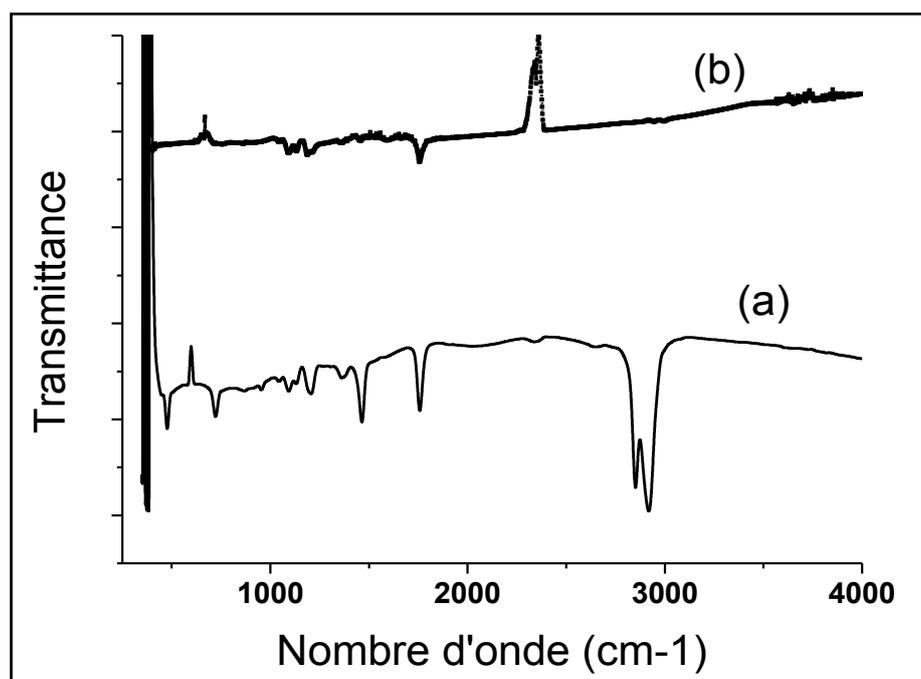


Figure III.18. Spectre FTIR du mélange PEBD/PLA (20/80) avant (a) et après dégradation (b) dans l'eau de pluie pendant 45 jours

Notons aussi la disparition des bandes caractéristiques des deux polymères. Le PLA est hydrolysable et l'eau absorbée affecte le comportement du matériau organique en produisant un changement physique et chimique [115].

III. 9 Conclusion

Les résultats obtenus dans cette première partie de l'étude permettent de dégager les conclusions suivantes :

- L'incorporation du PLA dans le PEBD a produit un matériau rigide et cassant.
- Les mélanges PEBD/PLA ont présenté de faibles contraintes par rapport au PLA pur et une interface hétérogène avec des vides de forme sphériques. L'analyse spectroscopique FTIR n'a présenté aucun changement dans la structure des mélanges, confirmant que le PEBD et le PLA sont incompatibles.
- Les mélanges PEBD/PLA résistent à une température de 300°C et la température maximale totale de la dégradation est d'environ 490°C. La température de début de dégradation du PLA est inférieure à celle du PEBD. Les mélanges PEBD/PLA présentent des vitesses maximales de perte de masse plus faibles que celles des polymères.
- Le PLA et ses mélanges se sont dégradés facilement dans l'eau de pluie à la température de 80°C. Le mélange PEBD/PLA (50/50) a présenté une dégradation importante de l'ordre de 72%, tandis que le PLA s'est totalement dégradé dans les mêmes conditions.
- La dégradation du PLA et de ses mélanges dans le sol est très faible et très lente. Le meilleur résultat a été obtenu dans le cas de la formulation PEBD/PLA (50/50) mais le taux obtenu est faible pour une durée de 18 semaines (de l'ordre de 10%).
- Pour l'utilisation des mélanges PEBD/PLA comme matériau intéressant dans divers domaines, il faudra améliorer l'interface PEBD-PLA.

La modification de l'interface PEBD-PLA sera réalisée par l'addition d'un agent compatibilisant, c'est ce qui fera l'objet de la deuxième partie de cette étude

CHAPITRE IV

*ETUDE DES MELANGES
PEBD/PLA/COMPATIBILISANTS*

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à l'effet des compatibilisants sur les mélanges binaires immiscibles PEBD/PLA. Le choix est porté sur deux formulations PEBD/PLA (80/20 et 20/80) et cinq compatibilisants ont été testés à une concentration de 5%. Les mélanges ternaires obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation.

IV. 2. Caractérisation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mélanges polymériques immiscibles dépendent de la taille de la phase dispersée et l'adhésion interfaciale entre la matrice et la phase dispersée [20]. L'addition de 5% des quatre compatibilisants C2, C3, C4 et C5 aux mélanges immiscibles PEBD/PLA (20/80 et 80/20) n'a montré aucune amélioration dans la contrainte à la rupture. Le mélange de base (20/80) a affiché une valeur de contrainte à la rupture égale à 24,4 MPa qui a diminué à 21,9 MPa (C2), 24,0 MPa (C3), 19,0 MPa (C4) et 20,4 MPa (C5). Par contre, dans le cas du mélange (80/20), on note une augmentation non significative en présence des cinq compatibilisants (Figure IV.1). Le compatibilisant C1 (PE-GMA) a donné de bons résultats, la valeur de la contrainte à la rupture augmente de 24,4MPa pour le mélange binaire (PEBD/PLA)(20/80) à 33,05MPa pour le mélange (PEBD/PLA/C1) (20/80/5)

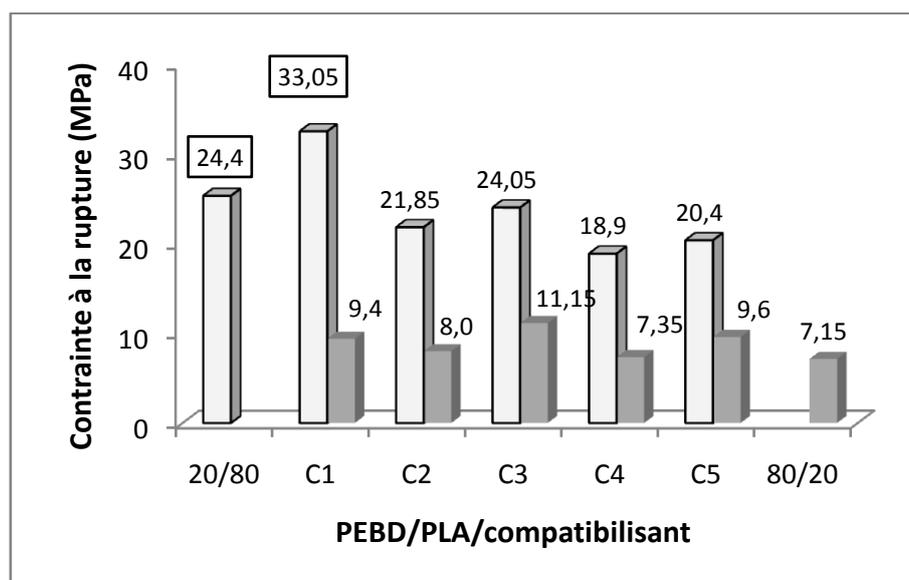


Figure IV.1. Evolution de la contrainte à la rupture des mélanges (20/80 et 80/20) en présence de différents agents compatibilisants

L'allongement à la rupture des mélanges (20/80 et 80/20) a diminué avec l'addition des cinq compatibilisants par rapport à l'allongement des mélanges de base qui sont 10,05 et 342,3 MPa, respectivement. L'allongement des mélanges (80/20/C) est meilleur par rapport aux mélanges (20/80) en raison de la valeur de l'allongement du PEBD qui est très supérieur à celle du PLA (Figure IV.2).

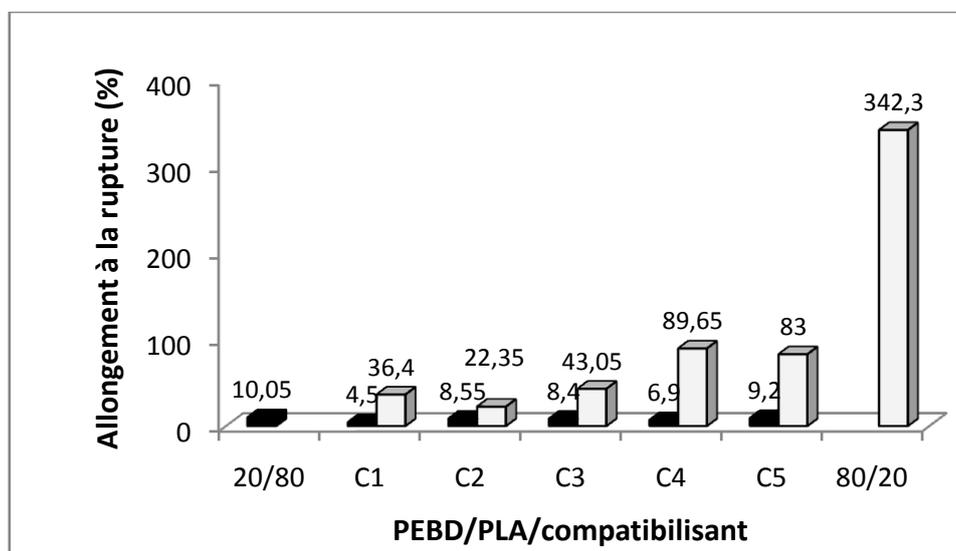


Figure IV.2. Evolution de l'allongement à la rupture des mélanges (20/80 et 80/20) en présence de différents agents compatibilisants

Les mélanges (20/80/C1) ont présenté de meilleurs modules d'Young par rapport aux mélanges (80/20/C1), ce qui est dû au caractère rigide du PLA.

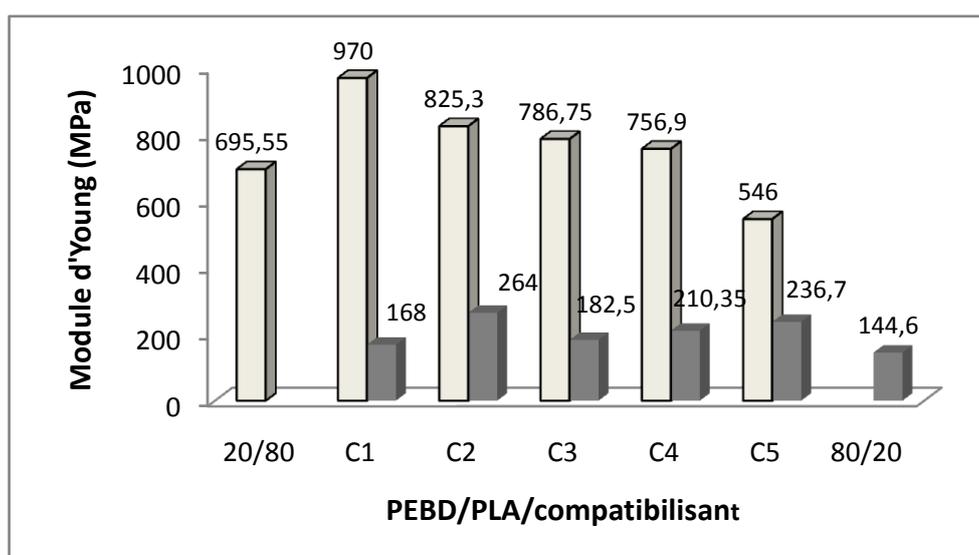


Figure IV.3. Evolution du module de Young des mélanges (20/80 et 80/20) en présence de différents agents compatibilisants

IV.3. Caractérisation de la morphologie

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée dans l'étude de la microstructure du mélange (80/20), avec et sans compatibilisants (5%). Les images des échantillons (Figure IV.5) montrent que le mélange ternaire PEBD/PLA/C1 (PE-GMA) (20/80/5) affiche la meilleure affinité entre les composants, par rapport aux autres compatibilisants (C2, C3, C4 et C5).

On observe une réduction significative de la taille des vides dans le mélange PEBD/PLA/C1 par rapport aux mélanges PEBD/PLA et PEBD/PLA/C2, PEBD/PLA/C3, PEBD/PLA/C4 et PEBD/PLA/C5. L'absence de nœuds et la présence de nodules avec des branches prouvent l'existence de liaisons entre le PEBD et le PLA [11, 16, 17]. Ce résultat est en accord avec les propriétés mécaniques qui ont montré que le compatibilisant (PE-GMA) améliore l'adhésion entre les deux phases PEBD/PLA, en agissant à l'interface.

Ceci est dû au fait que chaque copolymère possédant le groupement époxy, peut facilement réagir lors d'une transformation par fusion. Spécialement, les polymères avec des groupements hydroxyles (-OH), acides carboxyliques (-COOH) ou amine (-NH₂) qui peuvent se compatibiliser avec le copolymère fonctionnel-GMA [16]. Etant donné que l'acide polylactique utilisé dans cette étude possède les groupements -OH et COOH à la fin de la chaîne, ils peuvent former une liaison entre les chaînes avec l'unité GMA du copolymère PE-GMA, suivant les réactions (1) et (2) (Figure IV.4)[16].

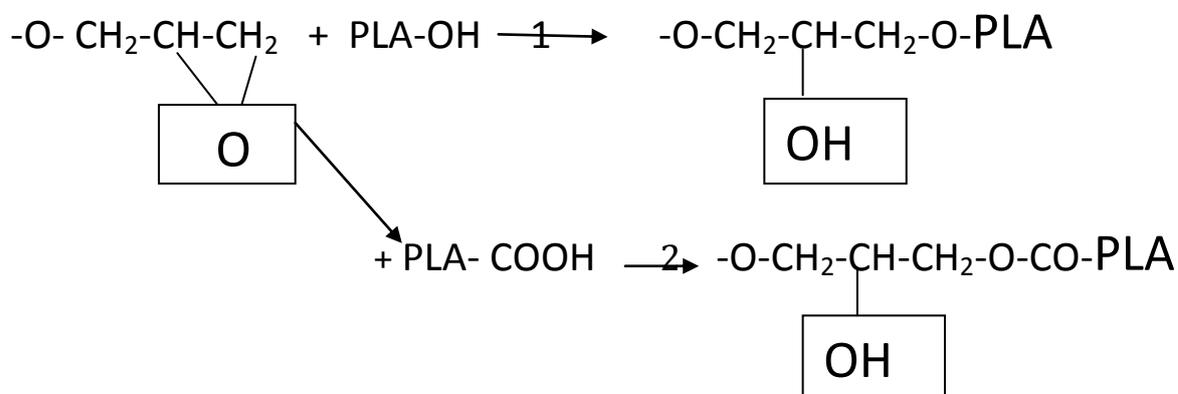


Figure IV. 4. Réactions possibles entre le GMA et l'acide polylactique

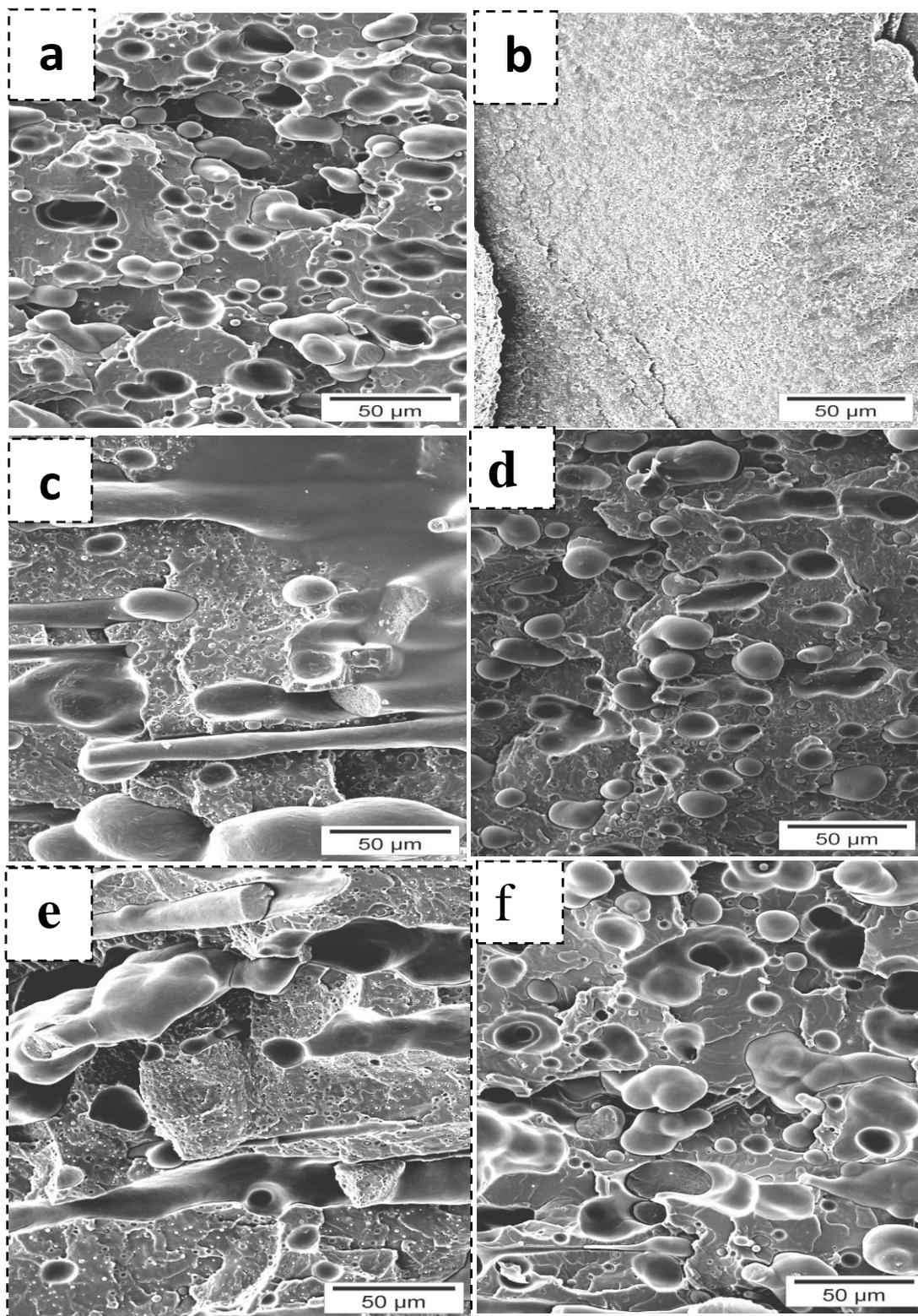


Figure IV. 5. Images des mélanges PEBD/PLA/compatibilisants : a (20/80), b(20/80/C1), c (20/80/C2), d (20/80/C3), e (20/80/C4), f (20/80/C5).

IV.4. Analyse thermogravimétrique

Nous avons étudié l'influence de l'agent compatibilisant PE-GMA (C1) sur la dégradation thermique du mélange PEBD/PLA (20/80). Les thermogrammes ATG et DTG des mélanges PEBD/PLA et PEBD/PLA/PE-GMA sont données sur les figures IV.6 et IV.7. Les résultats montrent que la dégradation thermique se réalise en deux étapes.

Les températures du début de dégradation des mélanges 20/80 et 20/80/C1 (5%) sont respectivement de 298,5 et de 287°C, alors que les pertes de masse des mélanges sont de 81,6 et 75,1%, respectivement. La température maximale de dégradation totale est de l'ordre de 478°C pour les deux mélanges.

L'introduction de l'agent compatibilisant (PE-GMA) diminue légèrement la vitesse de dégradation du mélange PEBD/PLA/PE-GMA.

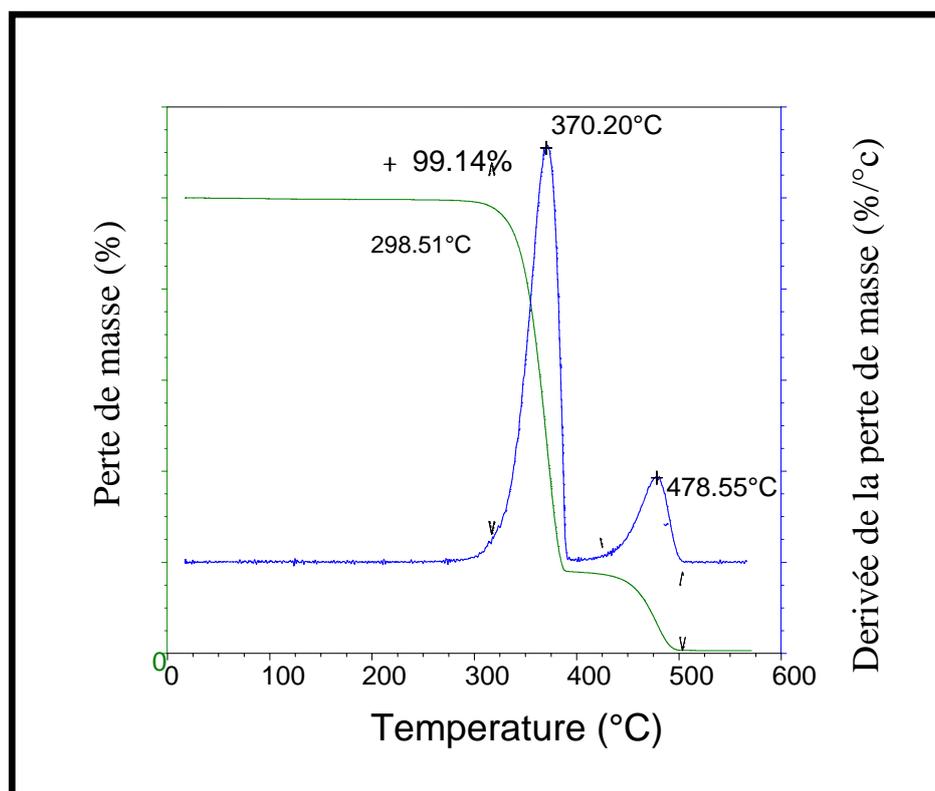


Figure IV.6. Thermogrammes ATG et DTG du mélange PEBD/PLA (20/80),

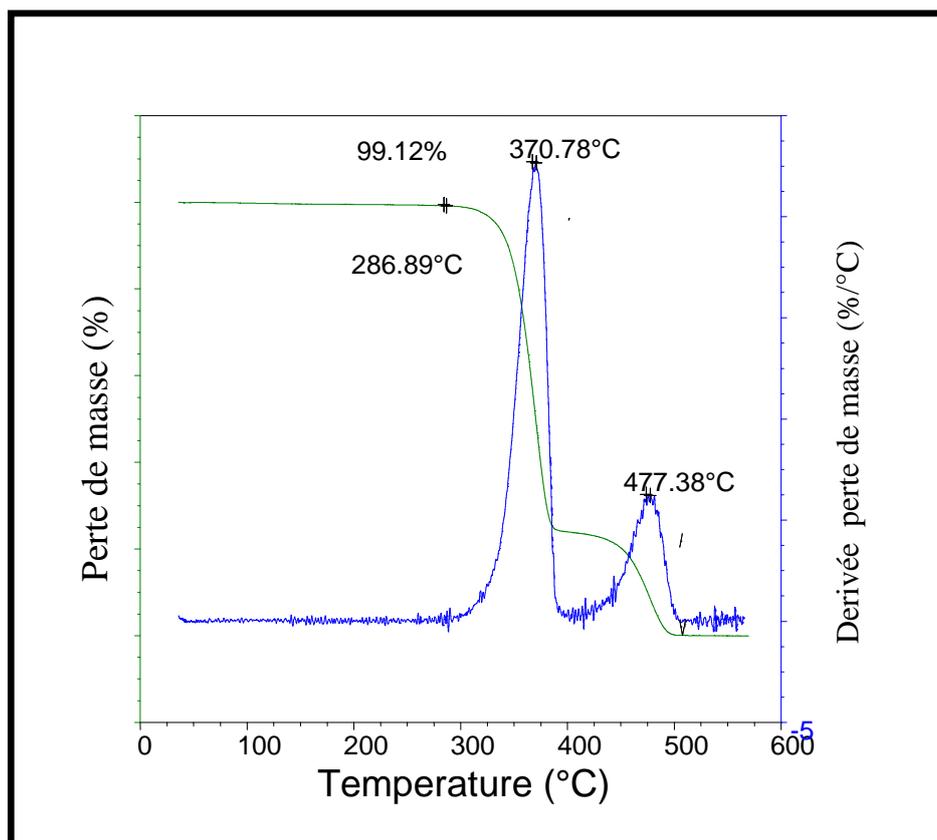


Figure IV.7. Thermogrammes ATG et DTG du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5)

IV.5. Conclusion

Parmi les cinq polyoléfines fonctionnelles testées comme compatibilisants sur deux formulations (20/80 et 20/80), les meilleurs résultats ont été obtenus pour le mélange PEBD/PLA (20/80), en présence du compatibilisant PE-GMA (avec 8% de méthacrylate de glycidyle) : une bonne contrainte à la rupture, un meilleur module d'Young et une interaction satisfaisante entre le PEBD et le PLA.

L'amélioration des propriétés du mélange PEBD/PLA en présence de l'agent compatibilisant PE-GMA est due au groupement fonctionnel GMA, qui forme des liaisons avec les groupements -OH, -COOH de la matrice dominante PLA.

C'est le mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) qui a été choisi pour l'étude des composites.

CHAPITRE V

*ETUDE DES COMPOSITES
PEBD/PLA/PE-GMA/DECHETS DE
FIBRES DE JUTE*

V.1. Introduction

Les résultats du chapitre IV nous ont permis de sélectionner la formulation PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), en vue d'étudier l'effet des déchets de fibres de jute sur les propriétés du mélange polymérique.

A cet effet, des composites à différents taux de déchets de fibres de jute (10 à 40%) ont été préparés et caractérisés.

V.2. Influence des fibres de jute sur la densité des composites

La variation de la densité des composites en fonction de la charge de fibres de jute est donnée dans le tableau V.1. On remarque une légère diminution de la densité pour le composite à 10% de fibres de jute. Au-delà la densité est pratiquement constante.

Tableau V.1. Variation de la densité des composites en fonction du taux de fibres de jute

| Fibres de jute (%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|--------------------|-------------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| Densité | 1,151±0.006 | 1,147± 0.007 | 1,173±0.003 | 1,190 ±.0.001 | 1,213±0.006 |

V.3. Influence des fibres de jute sur les propriétés en traction des composites

L'évolution de la contrainte, de l'allongement et du module d'Young sont présentés sur les figures V.1, V.2, V.3. Les propriétés mécaniques des composites se sont améliorées avec l'incorporation et l'augmentation du taux de fibres de jute. Le module de Young a doublé dans le cas du composite renforcé à 40% de fibres de jute. Les résultats obtenus sont en accord avec des résultats obtenus par d'autres auteurs [23, 72, 81, 116]. Ces résultats confirment que le jute possède de bonnes propriétés mécaniques et présente une bonne interaction, d'où l'existence de liaisons interfaciales entre le jute et la matrice [24, 82, 84].

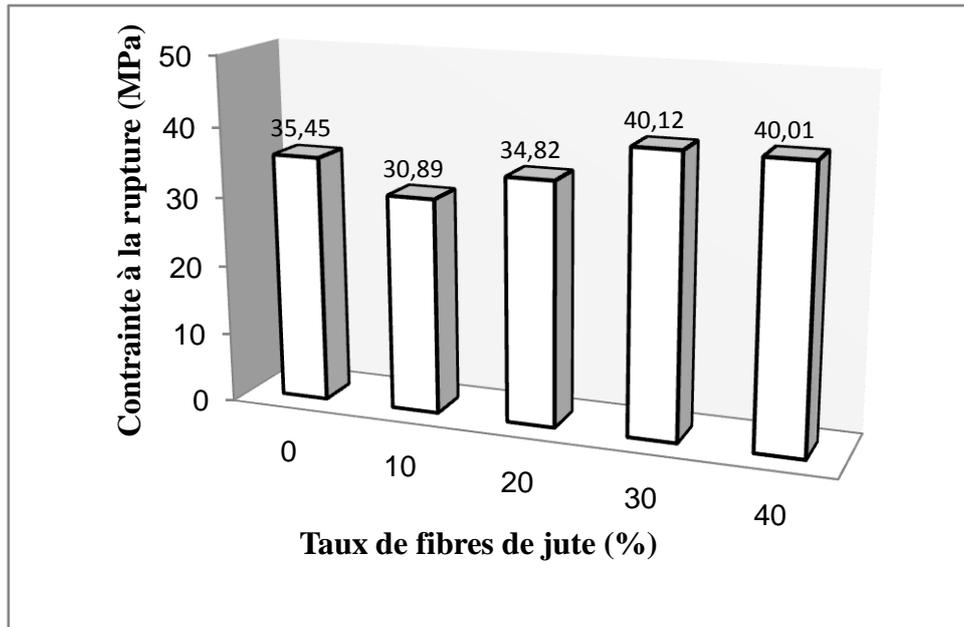


Figure V.1. Evolution de la contrainte à la rupture des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du taux de fibres de jute

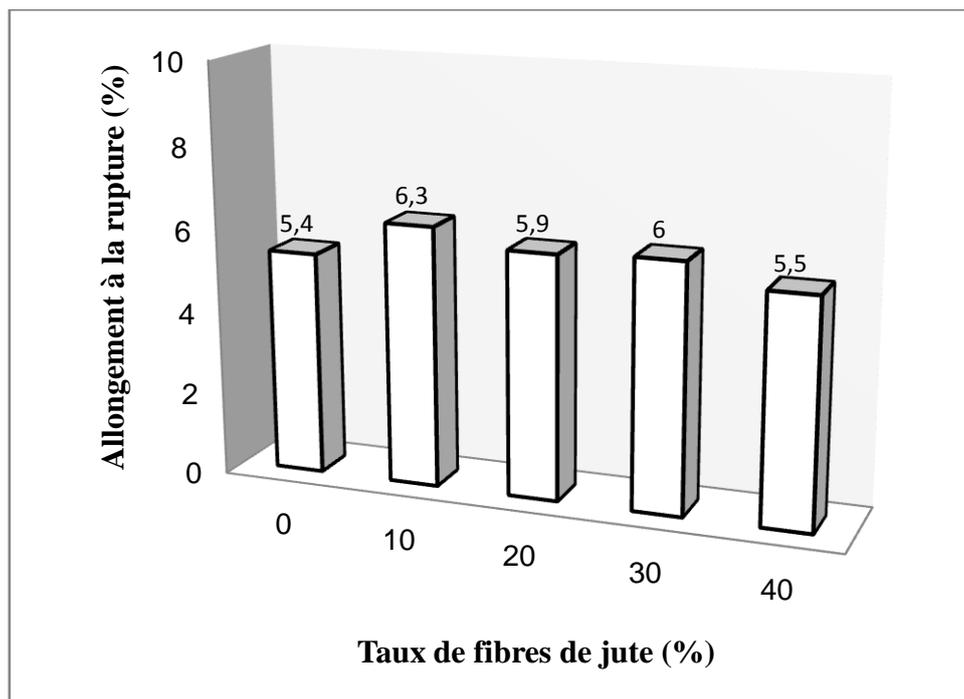


Figure V.2. Evolution de l'allongement à la rupture des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du taux de fibres de jute

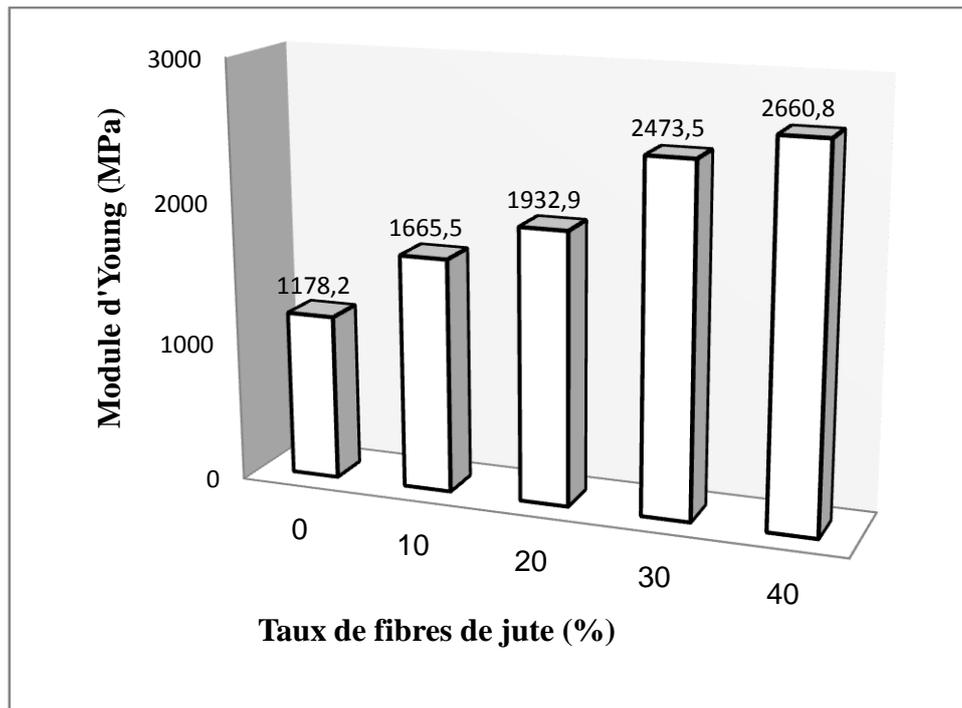


Figure V.3. Evolution du module d'Young des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du taux de fibres de jute

V.4. Influence des fibres de jute sur la résistance au choc et sur la dureté des composites

La résistance au choc Charpy des composites a été évaluée. Les résultats sont présentés sur la figure V.4. La résistance au choc diminue avec l'augmentation de la charge en fibres de jute pour atteindre une valeur de 13,2 kJ/m² dans le composite renforcé avec un taux de 40% de fibres de jute. Ce résultat est en accord avec la littérature [9, 116]. Ce fait est lié à la nature des fibres de jute qui présentent une faible résistance au choc (15,3 kJ/m²) [91] par rapport à celle de la matrice [30, 27, 29, 72].

En outre, la résistance au choc est réduite par le caractère cassant du composite [29]. La résistance au choc des composites renforcés par des fibres végétales dépend de plusieurs facteurs. **Biswas et coll en 2011** [25] ont montré que la résistance au choc des composites résine époxy/fibres de coco augmente avec l'augmentation de la longueur des fibres. Les auteurs ont trouvé les valeurs de 16, 16,5 et 17,5 kJ/m² pour des longueurs de 5, 20 et 30mm, respectivement.

Shubhra et coll en 2010 [82] ont trouvé que les résistances au choc des composites PP/sisale (20%) et PP/jute (20%) égales à 17 kJ/m² et à 13 kJ/m², respectivement, ceci est dû au faible pourcentage de cristallinité dans le jute. **Graupner et coll en 2008** [29] ont montré que la résistance au choc diminue avec l'augmentation de la fragilité du composite, y compris la nature des constituants à l'interface fibre-matrice, la construction et la géométrie du composite.

Yu et coll en 2015 [22] ont étudié les composites PLA/jute et PLA/ramie avec une longueur des fibres égale à 10 mm. Les résultats montrent une légère augmentation de la résistance au choc dans la matrice PLA jusqu'à 30% de fibres. Les valeurs les plus marquées de la résistance au choc sont 9 et 10 kJ/m² respectivement pour les composites PLA/jute et PLA/ramie (70/30).

Le résultat obtenu dans notre étude est satisfaisant. La meilleure valeur mesurée est (20,6 kJ/m²) obtenu avec le composite PEBD/PLA/C1 renforcé avec un taux de 10% en fibres de jute et la plus faible (13,8 kJ/m²) obtenue par un taux de renfort de 40%. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées dans la littérature [3, 29, 30, 117] pour les composites PLA/lin (10%) (9,97 kJ/m²), PLA/lin (40%) (12 kJ/m²), PLA/kenaf (40%) (8,97 kJ/m²) et PP/jute (30%) (3 kJ/m²). Le même résultat de la résistance au choc 20 kJ/m² est obtenu par le composite PP/PLA (1/1) renforcé avec 10% de fibres de sisal [117].

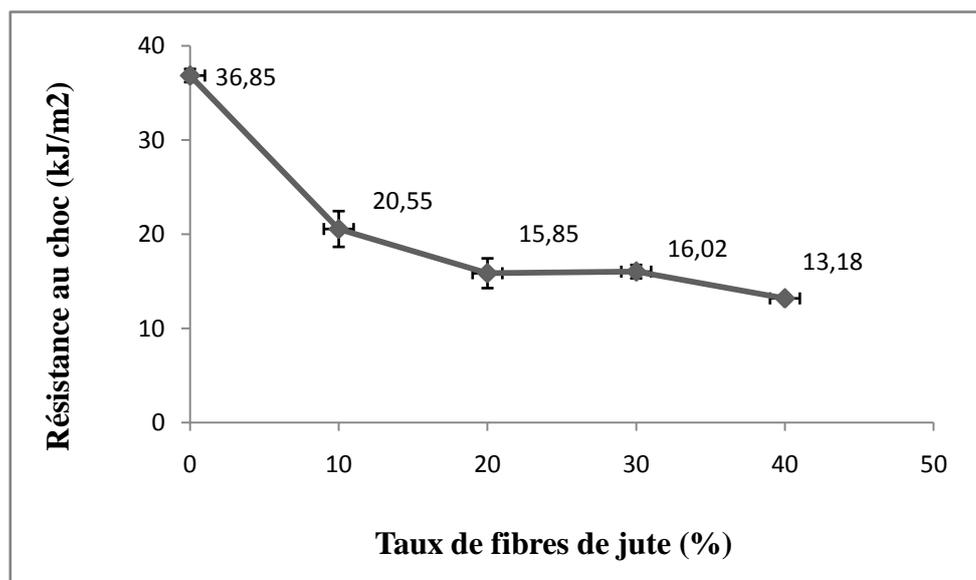


Figure V. 4. Variation de la résistance au choc des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction de la teneur en fibres de jute (%).

Ainsi, le résultat obtenu concernant la résistance au choc des composites est satisfaisant. On conclut que la résistance au choc est un paramètre physique complexe. Il est caractéristique de la nature des fibres (cristallinité, % cellulose, rigidité, géométrie et longueur) [29, 72, 84], mais il n'est pas lié directement au phénomène d'adhésion entre les fibres et la matrice [29, 30].

Les résultats de la dureté des composites sont illustrés dans le tableau V.2. On note une amélioration de la dureté avec l'incorporation des fibres de jute jusqu'à un taux de 30%, ce qui met en évidence la bonne dispersion de la charge au sein de la matrice, une meilleure répartition des contraintes et la nature de la fibre. Au-delà de ce pourcentage, la dureté chute à cause de la mauvaise adhérence de la fibre, phénomène observé dans les composites à taux élevé en fibres [118].

Tableau V.2. Variation de la dureté Shore D des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction de la teneur en fibres de jute

| Fibres de jute | 0% | 10% | 20% | 30% | 40% |
|----------------|--------|-----------|--------|---------|--------|
| Dureté Shore D | 61±1,5 | 62,33±1,2 | 63±1,5 | 64,2 ±1 | 63±1,7 |

V. 5. Caractérisation de la morphologie

Les images des composites PEBD/PLA/PE-GMA (C1) renforcés par les fibres de jute (Figure V.5a, V.5b) présentent une adhésion interfaciale satisfaisante, malgré l'observation de quelques vides et de petits agrégats. L'image de la surface fracturée du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20%) (Figure V.5b) montre que la majorité des fibres sont dispersées dans la matrice polymérique par rapport au composite du mélange ternaire sans fibres de jute (Figure V.5a) [85]. Néanmoins, quelques arrachements de fibres sont observés dans le composite (Figure V.5b) mais la majorité de la surface ne présente ni vides, ni étirements, cela signifie que les fibres se sont bien incorporées dans la matrice. Il est clair que les fibres de jute se sont mouillées par la matrice [70, 72]. Ainsi l'interaction entre le jute et le PLA semble prometteuse [83].

La bonne interaction interfaciale est responsable des meilleures propriétés mécaniques [3, 25, 82], ce qui confirme le résultat obtenu pour les propriétés mécaniques.

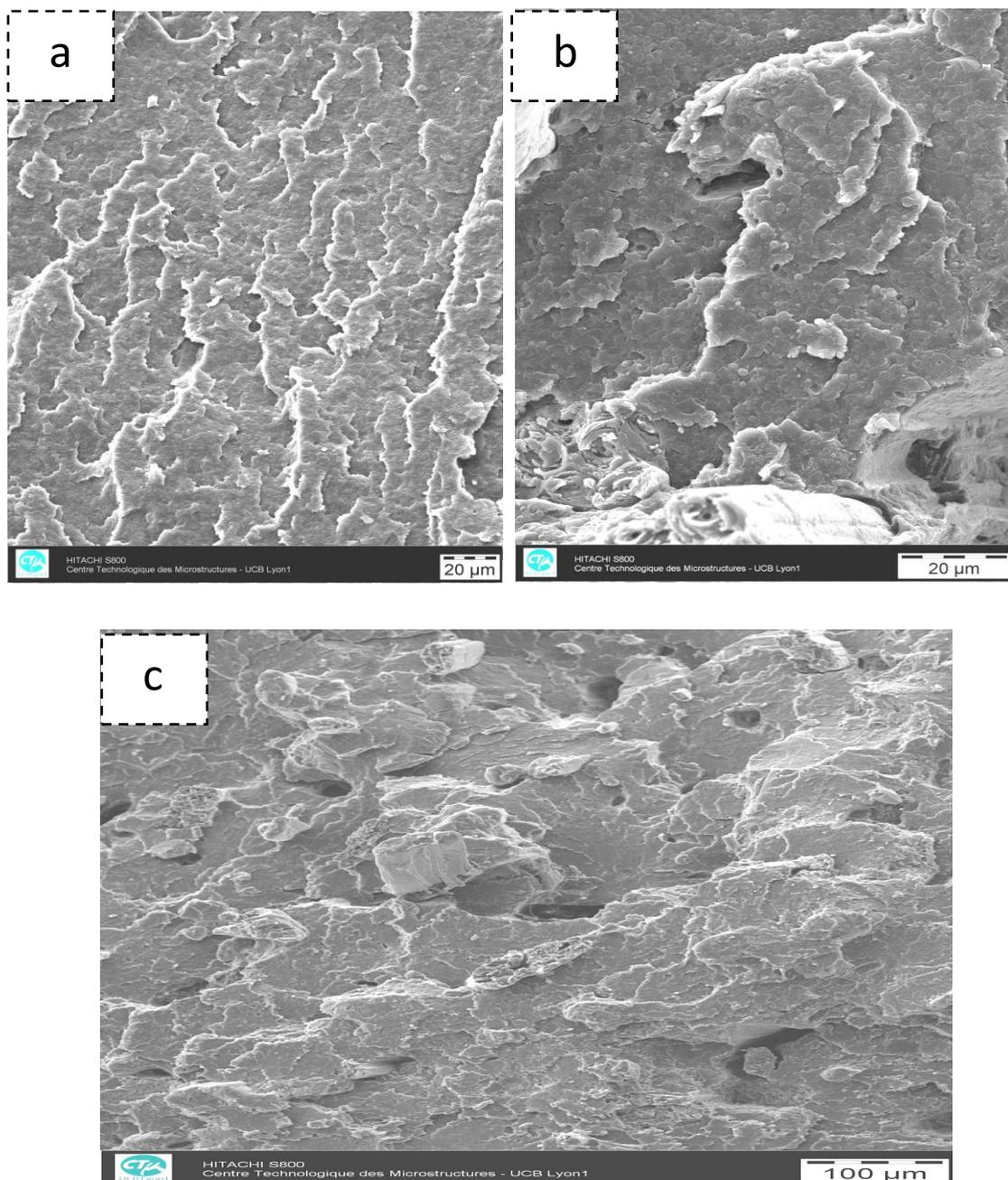


Figure V.5. Images MEB des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute, a (0% fibres de jute) ; b, c (20% fibres de jute)

Bax et coll en 2008 [30] ont montré que les images MEB des composites PLA/Cordenka et PLA/lin présentent des étirements. Les fibres sont arrachées sous forme de bouquet, des trous et des vides sont observés, ce qui explique que les fibres ne se sont pas dispersées dans la matrice, d'où une pauvre adhésion entre le PLA et les fibres. **Graupner et coll en 2008** [29] ont montré que l'adhésion entre le PLA et le coton est amélioré par un rajout de lignine.

Le coton n'est pas approprié car il ne contient pas de lignine, alors que le jute contient un pourcentage de 12 à 14 % en lignine [84]. *Singh et coll en 2007* [96] ont trouvé que le composite PHBV/bambou (60/40) présente des espaces vides et les fibres sont dominantes sur la surface, donc une mauvaise interaction interfaciale est observée. En conclusion, l'adhésion entre la matrice PEBD/PLA/C1 et le jute est meilleure que l'adhésion des composites cités dans la littérature [84, 96]. Le jute améliore les propriétés mécaniques de la matrice PEBD/PLA et assure une meilleure adhésion avec la matrice.

V.6. Etude des propriétés thermiques

V.6.1. Analyse thermogravimétrique des composites

Les figures V.6 à V.8 illustrent la perte de masse et la dérivée de la perte de masse de la fibre de jute et des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute, respectivement. Les données thermogravimétriques correspondantes sont regroupées dans le tableau V.3.

La courbe TG de la fibre de jute (Figure V.6) montre que la température de début de dégradation est supérieure à 200°C et la température maximale de dégradation est de l'ordre de 370°C. La dégradation de la fibre de jute a lieu en deux étapes. Le premier intervalle est compris entre 200 et 300°C, il correspond à la dégradation de l'hémicellulose et de la pectine. La deuxième étape de la dégradation est comprise entre 300 et 490°C et représente la dégradation de la cellulose et de la lignine [119]. A la fin de la dégradation, un résidu d'une masse de l'ordre de 24% est observé. Ces résultats montrent que les fibres sont stables dans le domaine de la température où sont préparés les composites étudiés.

La figure V.7 montre que la température de début de dégradation du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute est aux environs de 200°C et la courbe DTG (Figure V.8) présente deux étapes de dégradation, vers 368 °C pour le PLA et 474°C pour le PEBD.

L'incorporation d'un taux de charge de 10% en fibres de jute dans la matrice diminue la température de début de dégradation et la température maximale du PLA respectivement de 300 à 250°C et de 368 à 355°C. Ces résultats montrent que la stabilité thermique du composite est affectée par l'incorporation des fibres de jute.

Cependant, l'augmentation du taux des fibres de jute au delà de 10%, montre que la température de début de dégradation et la température maximale de PEBD/PLA/PE-GMA/jute ne sont pas affectées, d'où la stabilité des composites.

Cet avantage de fibres de jute est important par rapport aux résultats obtenus pour les composites PLA/bois et PLA/amidon, pour lesquels la température de début de dégradation diminue avec l'augmentation du pourcentage de bois ou d'amidon [120, 121].

Les résultats de la dégradation thermique des composites montrent que le pourcentage du résidu augmente avec le taux de fibres de jute ajouté et la vitesse maximale de dégradation diminue (tableau V.3).

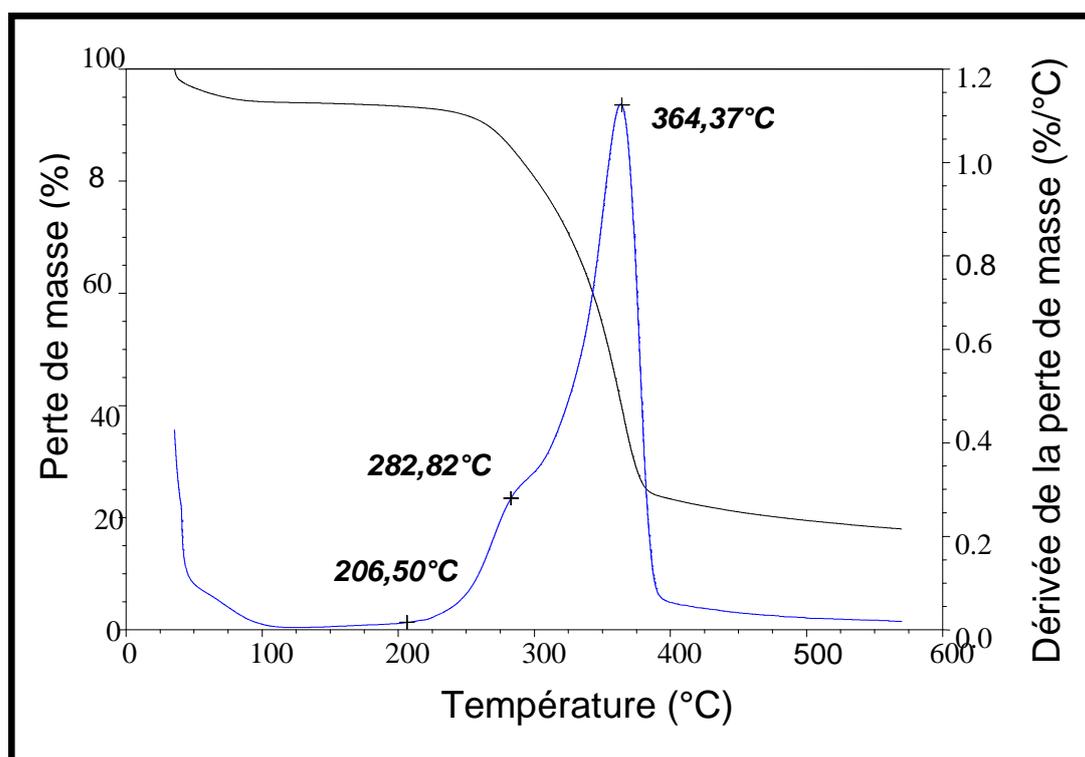


Figure V.6. Thermogrammes TG et DTG de la fibre de jute

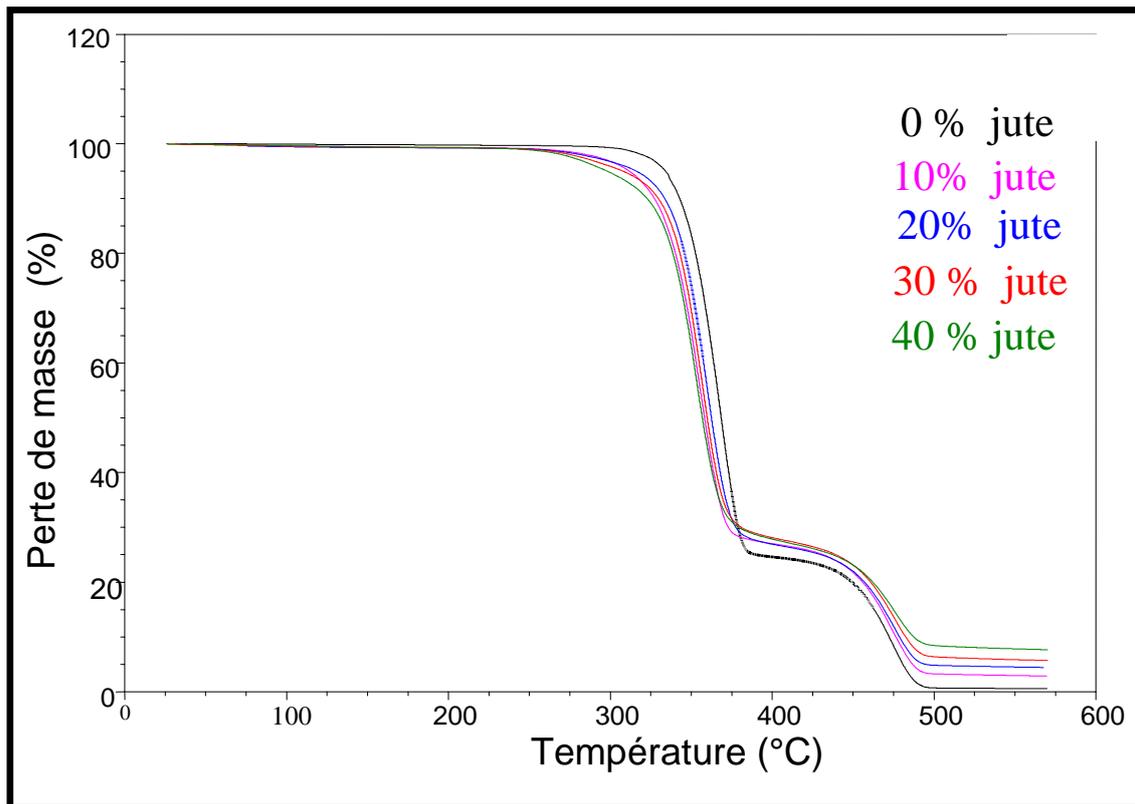


Figure V.7. Thermogramme TGA des composites PEBD/PLA/PE-GMA/fibres de jute

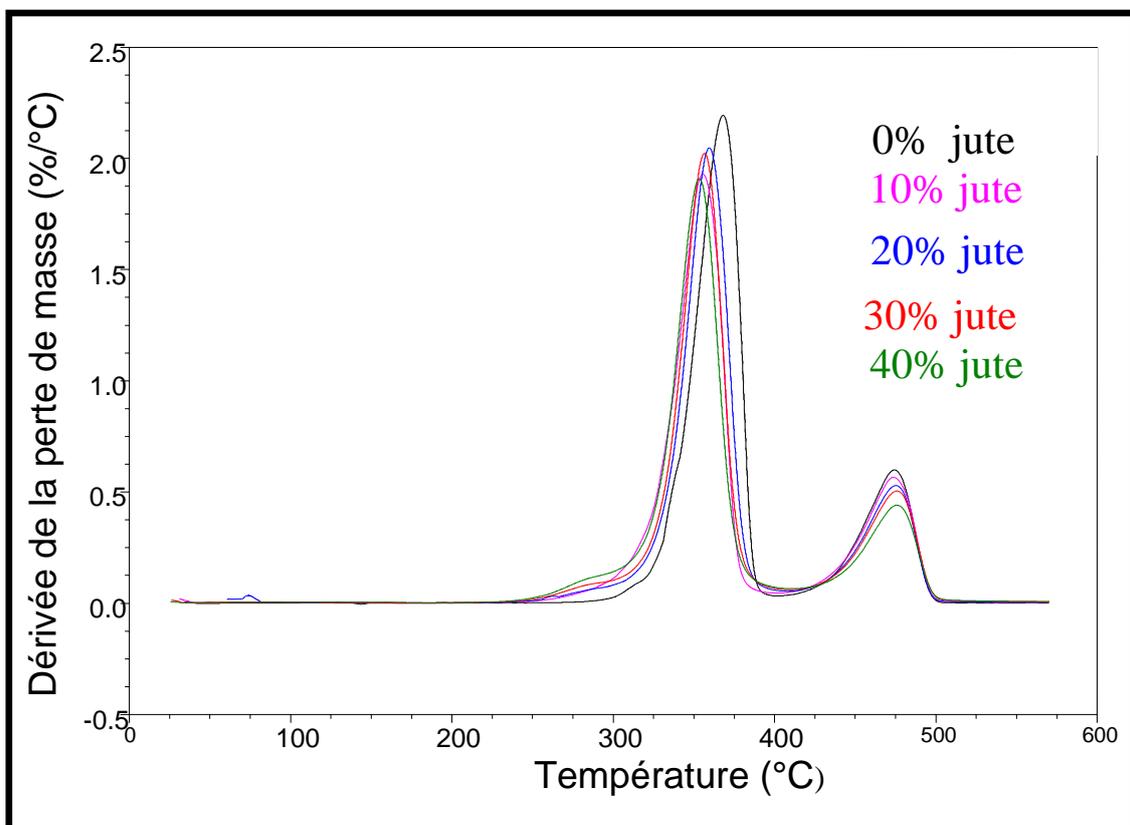


Figure V.8. Thermogramme DTG des composites PEBD/PLA/PE-GM/fibres de jute

Tableau V.3. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des composites

| PEBD/PLA/PE-GMA/fibres de jute | Stade 1 | | | Stade 2 | | | Stade 3 | | | W totale |
|--------------------------------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|-------|------|----------|
| | W1 | Tmax | Smax | W2 | Tmax | Smax | W3 | Tmax | Smax | |
| 20/80/5/0 | - | - | - | 75,6 | 368,2 | 22,3 | 23,7 | 473,7 | 6,1 | 99,3 |
| 20/80/5/10 | - | - | - | 72,6 | 355,1 | 19,6 | 24,2 | 473,1 | 5,8 | 96,8 |
| 20/80/5/20 | - | - | - | 73,0 | 359,9 | 20,3 | 22,1 | 474,3 | 5,4 | 95,1 |
| 20/80/5/30 | 4,1 | 282,2 | 0,9 | 65,3 | 356,8 | 20,7 | 22,6 | 476,8 | 5,1 | 92,0 |
| 20/80/5/40 | 7,8 | 285,7 | 1,1 | 63,8 | 353,3 | 19,6 | 20,2 | 476,8 | 4,5 | 91,8 |
| Jute | 28,5 | 282,2 | 2,6 | 47,7 | 364,2 | 11,4 | - | - | - | 76,2 |

W1 : perte de masse (%), Tmax : température maximale de la perte de masse (°C),

Smax : vitesse maximale de la perte de masse (%/min), W totale : perte de masse totale (%).

V. 6.2. Analyse différentielle calorimétrique à balayage

L'incorporation de fibres de jute au mélange PEBD/PLA/PE-GMA ne présente pas d'effet remarquable sur les températures de fusion (tableau V.4), les thermogrammes sont donnés en annexe II. Nous avons calculé le taux de cristallinité du PLA dans les mélanges ternaires à partir de l'aire des pics thermogrammes illustrant la variation d'enthalpie en fonction de la température. Les résultats sont donnés dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Effet de taux de fibres de jute sur la cristallinité des composites PEBD/PLA/PE-GMA/ jute

| Taux de fibres de jute (%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| X _c (%) | 20,9 | 20,3 | 26,4 | 29,44 | 21,08 |
| T _f (°C) | 157,08 | 156,22 | 153,03 | 153,03 | 153,79 |

Le taux de cristallinité des composites augmente pour un taux de renfort allant de 20 à 30% et diminue pour un taux de 40%. Ceci confirme la bonne interaction avec les fibres de jute, pour des taux de fibres de jute inférieurs à 40%.

V.7. Essais de dégradation des composites dans l'eau de pluie

Le vieillissement accéléré du mélange ternaire PEBD/PLA/C1 (20/80/5) est caractérisé par la réaction d'hydrolyse du PLA, qui est un processus chimique à des températures élevées [50, 114]. Le PLA peut absorber de l'eau, ce qui entraîne l'hydrolyse des liaisons ester et provoque la rupture des chaînes macromoléculaires [113, 115].

La présence de faibles liens hydrolysables rend aussi le matériau plus sensible à la chaleur et à l'humidité lors du traitement thermique, ce qui peut conduire à la dégradation et à la réduction du poids moléculaire [37]. En ce qui concerne les composites (PEBD/PLA/C1/jute), le vieillissement hygrothermique commence par l'absorption physique des molécules d'eau par la matrice-fibre. L'eau est transportée le long des fibres naturelles par effet capillaire grâce aux groupements hydroxyles -OH de la cellulose. Sous l'effet de l'humidité et de la température, un décollement entre la fibre et la matrice a lieu provoquant ainsi des microfissures et des pores [114].

V. 7.1. Variation de la perte de masse

Les résultats de l'hydrolyse des composites évalués par la perte de masse en fonction du temps sont illustrés par la figure V.9. On remarque que les composites présentent une même allure décroissante pendant les deux premières semaines.

On note un pourcentage d'hydrolyse important exprimé en perte de masse égale à 60%, est obtenu par le mélange PEBD/PLA/PE-GMA, pour une durée de 5 semaines, alors que la perte de masse est de l'ordre de 25 et de 30% pour les composites renforcés à 30 et 40% en fibres de jute, respectivement. On remarque que la dégradation hygrométrique diminue avec l'augmentation du taux de fibres de jute. Ces résultats sont en accord avec la littérature [37, 121- 123].

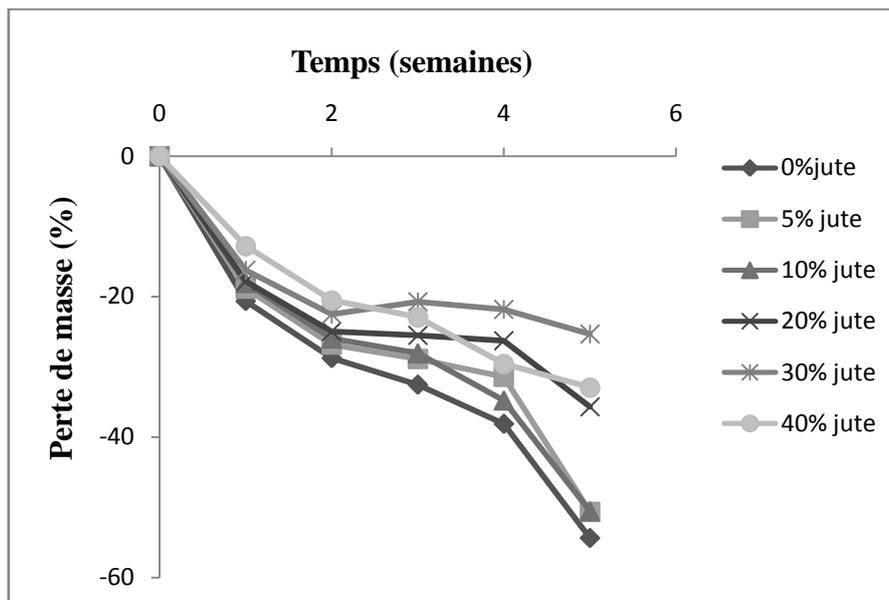


Figure V. 9. Evolution de la perte de masse des composites immergés dans l'eau de pluie en fonction du temps.

V.7. 2 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

Afin de confirmer la dégradation chimique nous avons analysé les échantillons avant et après hydrolyse par spectroscopie infrarouge (Figures V.10, 11, 12).

La Figure V.10 présente les spectres du mélange ternaire PEBD/PLA/C1 (20/80/5) avant et après vieillissement. Les résultats montrent une augmentation de l'intensité des bandes aliphatiques C-H symétriques et asymétriques ($2850-3000\text{ cm}^{-1}$), une augmentation d'intensité de large bande entre $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la formation de liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles et les groupements carboxyles, ce qui est confirmé par le déplacement de la bande carbonyle de 1759 à 1740 cm^{-1} .

L'apparition de plusieurs bandes autour de 1400 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison C-H et l'apparition d'une faible bande entre $1200-1320\text{ cm}^{-1}$ rapportée à la vibration de la liaison C-O des acides carboxyliques. Toutes ces modifications sont liées la dégradation du mélange ternaire dans l'eau de pluie. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de *Ndlovu et coll en 2013* [74], *wang et collen 2006* [112] et *Rahman et coll en 2008* [122].

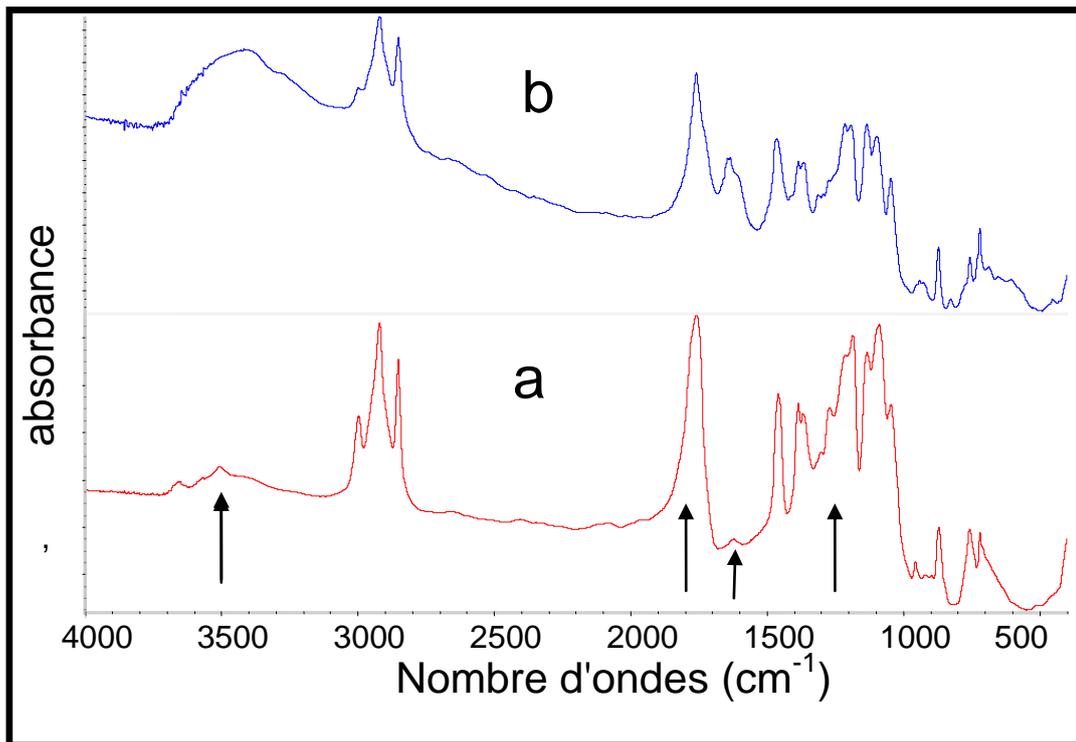


Figure V.10. Spectres FTIR du composite PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant (a) et après vieillissement (b) pendant 5 semaines dans l'eau de pluie

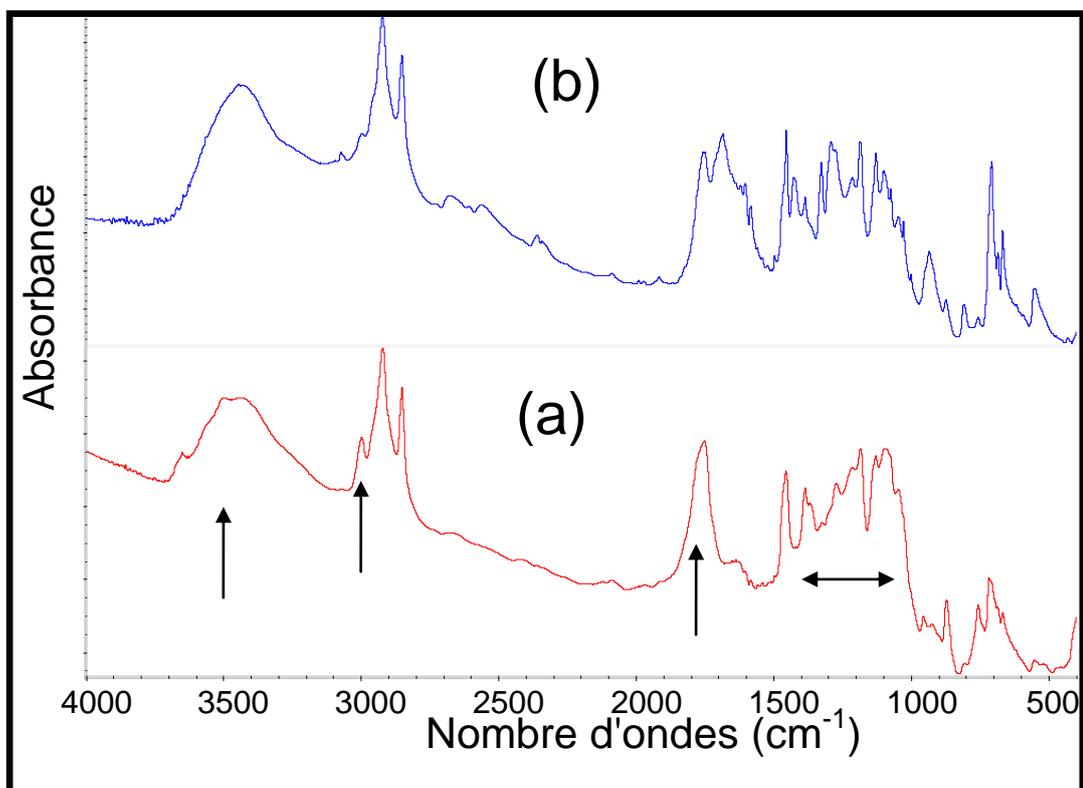


Figure V.11. Spectres FTIR du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/10) Avant (a) et après vieillissement (b) pendant 5 semaines dans l'eau de pluie

Les spectres du composite PEBD/PLA/C1/jute (20/80/5/10) après vieillissement (Figure V.11) montrent l'apparition de nouvelles bandes et la disparition de certaines bandes. On note l'apparition d'une bande à 1291 cm^{-1} , d'une autre bande à 1424 cm^{-1} (vibration de la liaison C-O des acides carboxyliques), d'une bande supplémentaire à 934 cm^{-1} (élongation de la liaison O-H des acides carboxyliques), ainsi que les bandes à 1683 et à 1750 cm^{-1} (vibration de C=O) qui reflètent la dégradation du PLA.

Les spectres du composite 20/80/5/30% jute, avant et après vieillissement, sont données par la Figure V.12. On remarque une diminution de l'intensité des bandes 3419 cm^{-1} associée à la liaison O-H du groupe hydroxyle de la cellulose, en plus de la diminution des bandes à $2850 - 2919\text{ cm}^{-1}$ attribuées à la liaison C-H aliphatique [87].

La réduction de l'intensité de la bande d'absorption du groupe carbonyle à 1759 cm^{-1} est due à la destruction de l'hémicellulose durant le vieillissement [124]. La diminution d'intensité de la bande associée à l'absorption d'eau par la fibre à 1637 cm^{-1} confirme la destruction de la cellulose [125]. Les résultats ainsi obtenus confirment la perte de masse due au vieillissement chimique accéléré. Toutefois, la réaction d'hydrolyse diminue avec l'augmentation du taux de renfort.

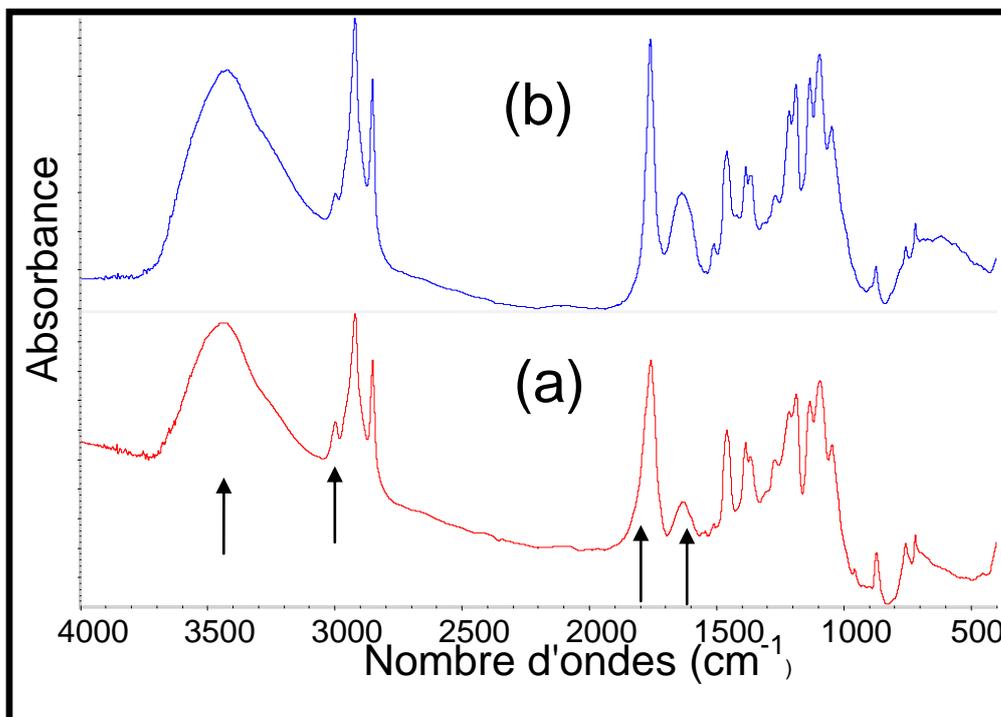


Figure V.12 Spectres FTIR du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/30) Avant (a) et après vieillissement (b) pendant 5 semaines dans l'eau de pluie

V.8. Essai de dégradation des composites dans le sol

La composition du sol utilisé est donnée par le Tableau V.5.

Tableau V.5. Composition du sol utilisé

| Composant | Argile | Limon fin | Limon grossier | Sable fin | Sable grossier |
|-----------------|--------|-----------|----------------|-----------|----------------|
| Composition (%) | 20 | 21 | 10 | 25 | 19 |

Selon les résultats obtenus le sol présente une texture équilibrée (Annexe III) avec un rapport de C/N=40,43 supérieur à 10 où la vie microbienne est active [106]. La matière organique dans le sol est évaluée à 14,23% de la masse totale. L'humidité du sol est contrôlée chaque semaine par un arrosage à l'eau de robinet, elle varie de 20 à 30%. Le pH du sol est de l'ordre de 7,75.

V.8.1. Variation de la perte de masse

L'évolution de la perte de masse en fonction du taux de fibres de jute est donnée par la Figure V.13. On observe une perte de masse nulle pour le mélange PEBD/PLA/PE-GMA.

Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée par *Karamanlioglu et coll en 2013* [50] qui ont montré l'absence de la dégradation du PLA dans le sol ou dans le composte, après 12 mois aux températures de 25 et 37°C.

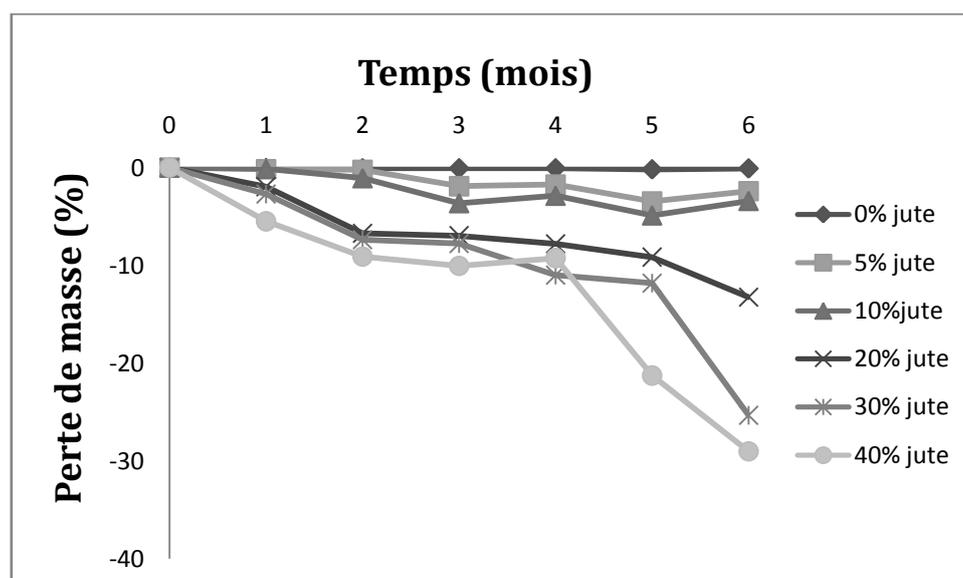


Figure V.13. Evolution de la perte de masse des composites enfouis dans le sol en fonction du temps

L'incorporation des fibres de jute dans le mélange polymérique accélère la dégradation dans le sol. La dégradation est lente, elle présente une allure linéaire au bout des deux premiers mois. Il s'agit d'une attaque de la surface. Au-delà de cette période, une dégradation plus marquée est observée dans le cas des composites contenant un pourcentage de fibres de jute supérieur à 10%.

Ohkita et coll en 2006 [54] ont montré que l'augmentation du pourcentage de l'amidon dans le PLA accélère la dégradation des mélanges enfouis dans du sol, à une température de 30°C et à 80% d'humidité.

La présence de la cellulose-OH siège d'absorption d'eau accélère la diffusion de celle-ci dans la matrice. Le composite PEBD/PLA/C1/jute (20/80/5/40) donne un taux de dégradation de l'ordre de 30%, après 6 mois d'enfouissement.

La biodégradabilité du PLA et le caractère hydrophile des fibres de jute sont responsables de ce phénomène [37].

V. 8.2. Analyse microbiologique

La charge microbienne totale est évaluée par le dénombrement des germes totaux. Les résultats sont donnés dans le Tableau V.6.

Tableau V.6 : Evolution du nombre de colonies (CFU) dans le sol.

| Temps (mois) | CFU/g 10^6 /g of soil |
|--------------|-------------------------|
| 0 | 9 |
| 3 | 18,3 |
| 6 | 67,6 |

Les résultats montrent clairement une augmentation du nombre de colonies dans le sol, ce qui confirme qu'un phénomène de biodégradation a bien eu lieu.

V.8.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons des composites ayant subi une dégradation dans le sol ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin d'étudier les éventuels changements structuraux, Les résultats obtenus sont regroupés sur les Figures V.14 à V.16.

Aucun changement spécifique n'a été observé dans les spectres du mélange PLA/PEBD/C1 (Figure V.14) après enfouissement dans le sol, confirmant ainsi les résultats de la perte de masse. Néanmoins, des modifications dans l'intensité de l'absorption des bandes sont observées dans les composites PEBD/PLA/C1/20% jute et PEBD/PLA/C1/40% jute (Figures V.15 et V.16).

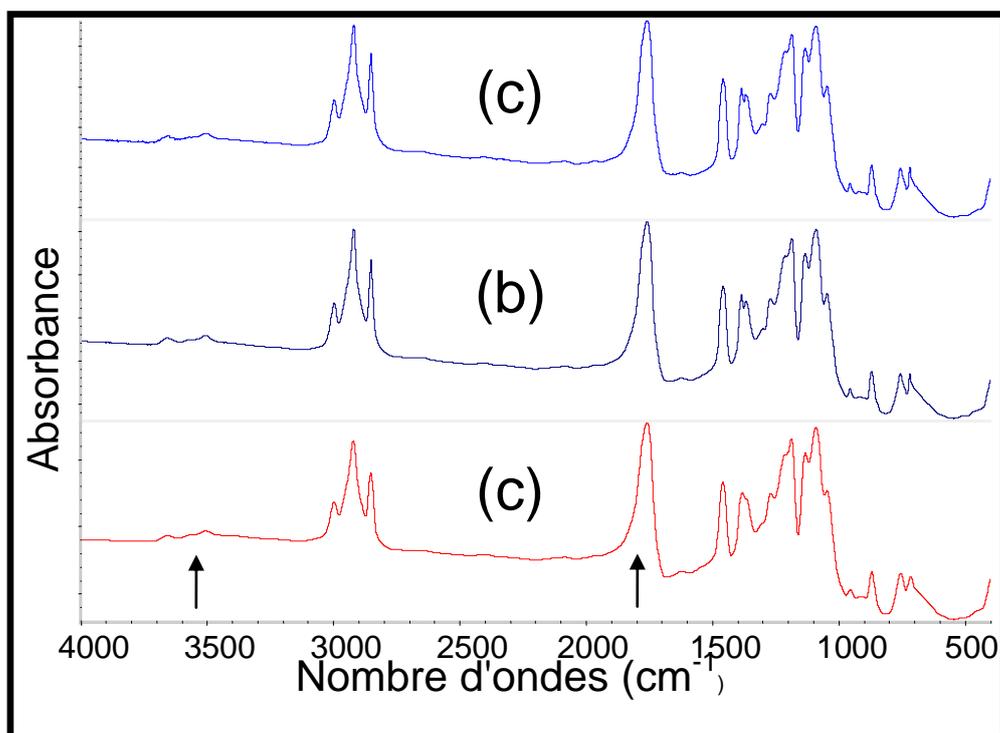


Figure V.14. Spectres FTIR du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) : avant (a) et après vieillissement dans le sol pendant 3 mois (b) et 6 mois (c)

Les figures V. 15 et V.16 présentent les spectres FTIR du composite à 20 et 40% de jute, avant et après dégradation. On observe l'augmentation de l'intensité des bandes à 2918-2850, 1758 et 1624 cm^{-1} .

L'augmentation de l'intensité des bandes à 2918-2850 cm^{-1} est due à la fragmentation des chaînes du polyéthylène et/ ou à l'élongation des liaisons CH et CH_2 dans la cellulose et l'hémicellulose [74, 112, 126-128]. En ce qui concerne la bande à 1624 cm^{-1} , elle met en évidence la présence d'eau dans la fibre [126, 128].

On observe que la bande à 3000-3500 cm^{-1} qui est attribuée à la formation de la liaison hydroxyle, s'est élargie après enfouissement, montrant ainsi la modification de la cellulose [124, 126].

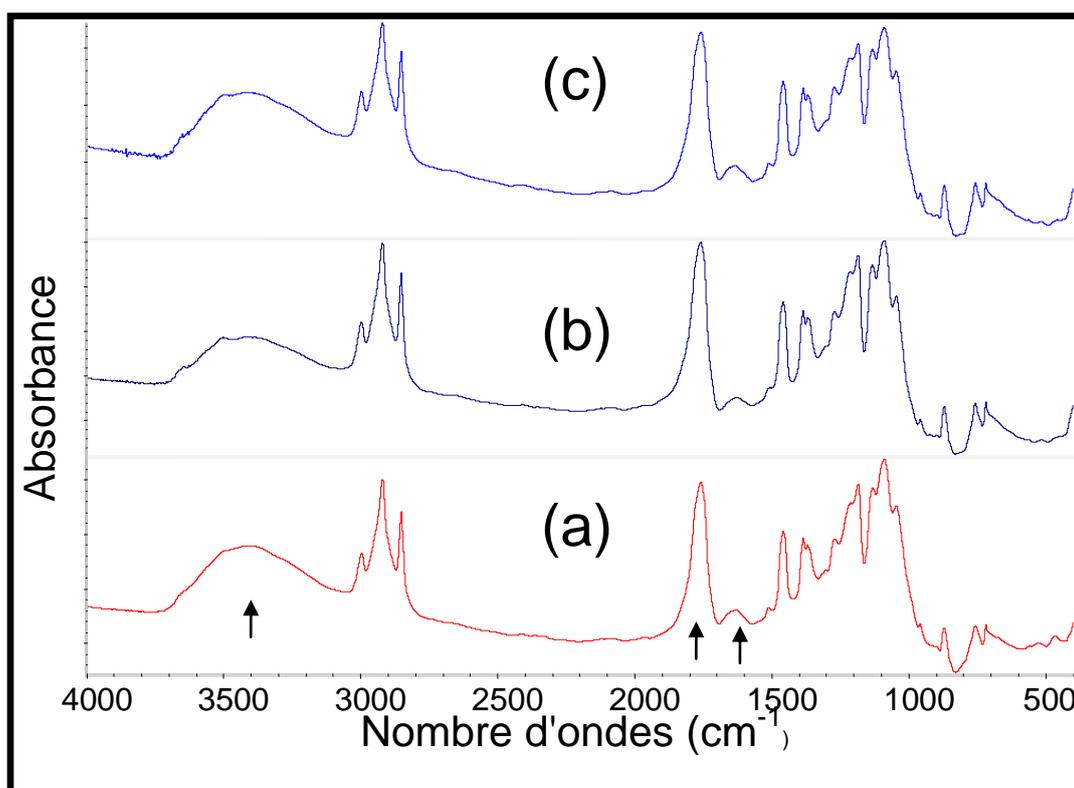


Figure V.15. Spectres FTIR du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/20) avant (a) et après vieillissement dans le sol, pendant 3 mois (b) et 6 mois (c)

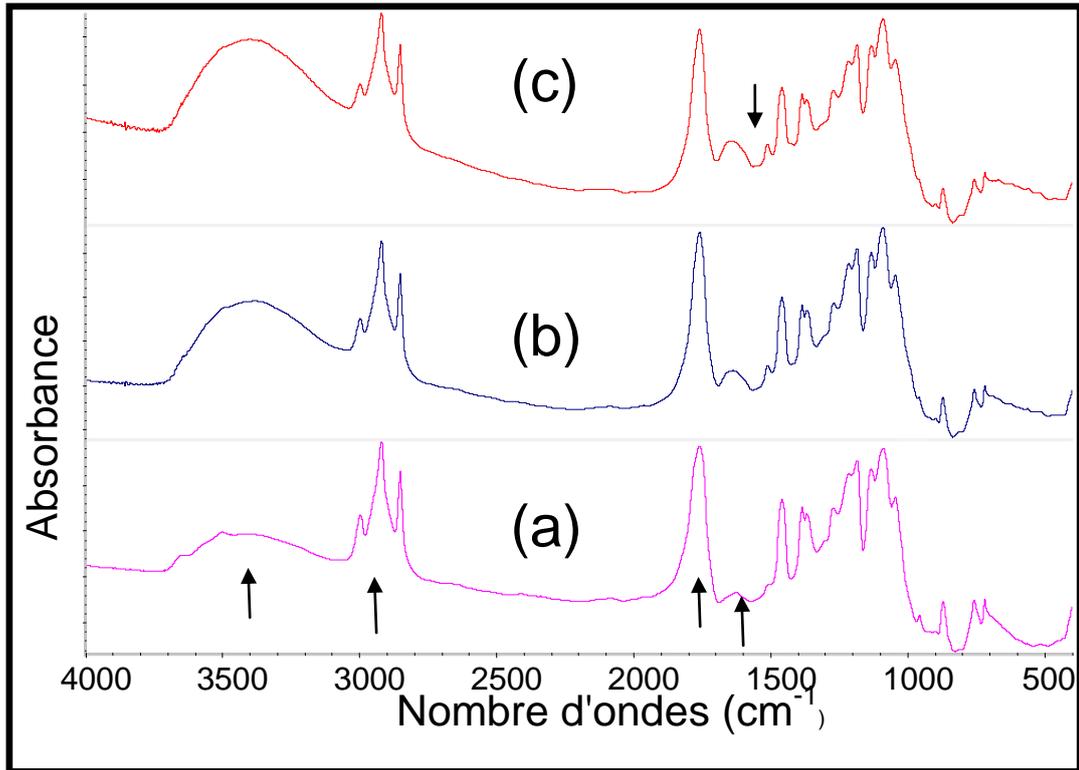


Figure V.16. Spectres FTIR du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute (20/80/5/40) avant (a) et après vieillissement dans le sol, pendant 3 mois (b) et 6 mois (c)

V.8.4. Observation au microscope optique

Les photos sur les Figures V.17 et V.18 montrent la dégradation des mélanges ternaires et des composites, respectivement. On observe des trous sur la surface du mélange ternaire PEBD/PLA/PE-GMA avec un changement de couleur. La photo du composite PEBD/PLA/PE-GMA/jute (40%) illustre des fibres nues et détachées de la matrice polymérique. Ces observations confirment la perte de masse et les changements structuraux. Les fibres naturelles favorisent la dégradation des composites dans le sol, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [23].

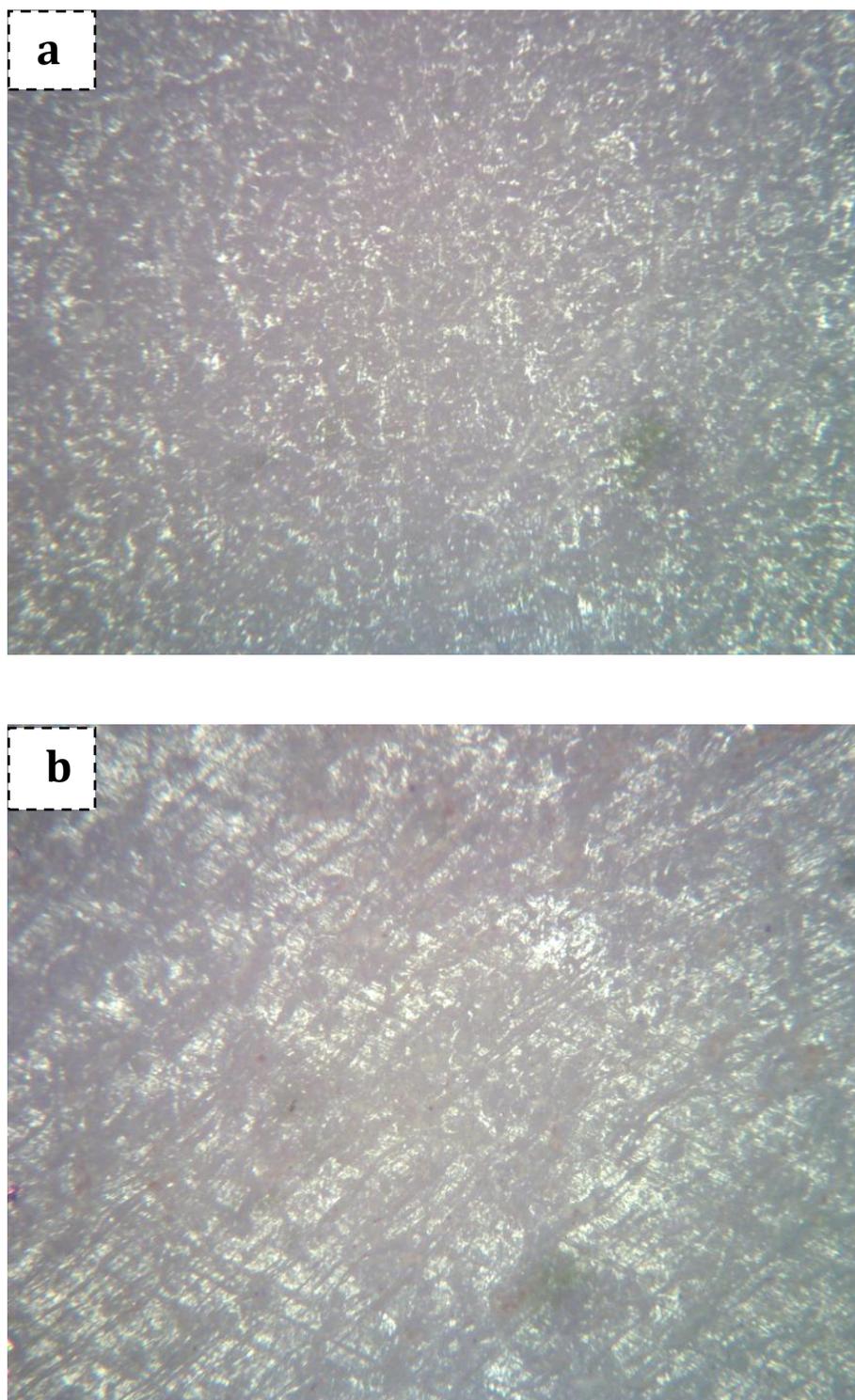


Figure V.17. Dégradation du composite PEBD/PLA/PE-GMA dans le sol avant (a) et après 6 mois (b) d'enfouissement

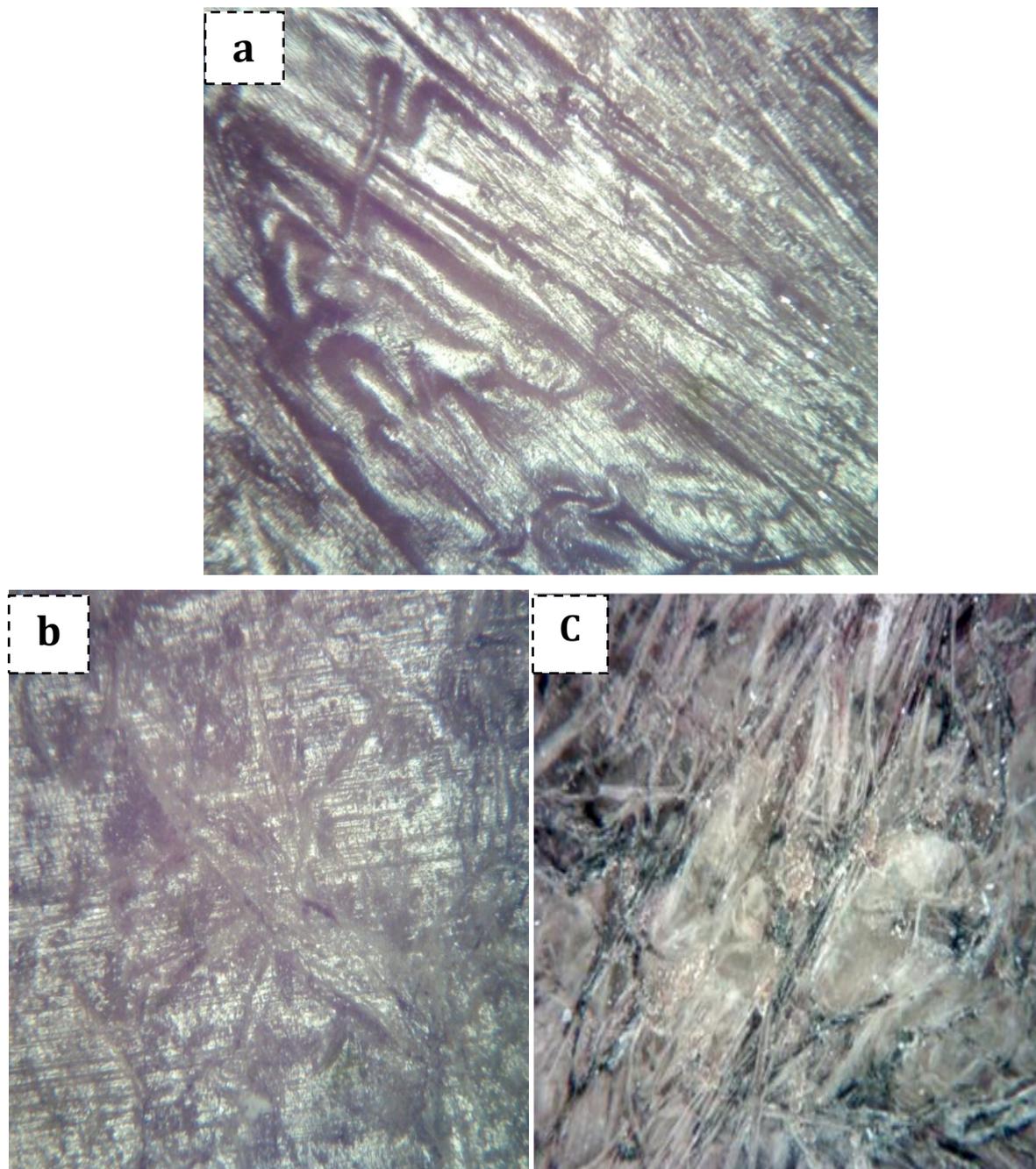


Figure V.18. Photos du composite PEBD/PLA/C1/40% jute avant (a), après 3 mois (b) et après 6 mois (c) d'enfouissement

V.9. Influence des fibres de jute sur l'absorption d'eau

L'inconvénient des fibres végétales est leur pouvoir hydrophile. Pour cela nous avons suivi l'évolution de l'absorption d'eau distillée dans les composites PEBD/PLA/PE-GMA/fibres de jute. Les résultats sont illustrés sur la Figure V.19.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du taux de fibres de jute.

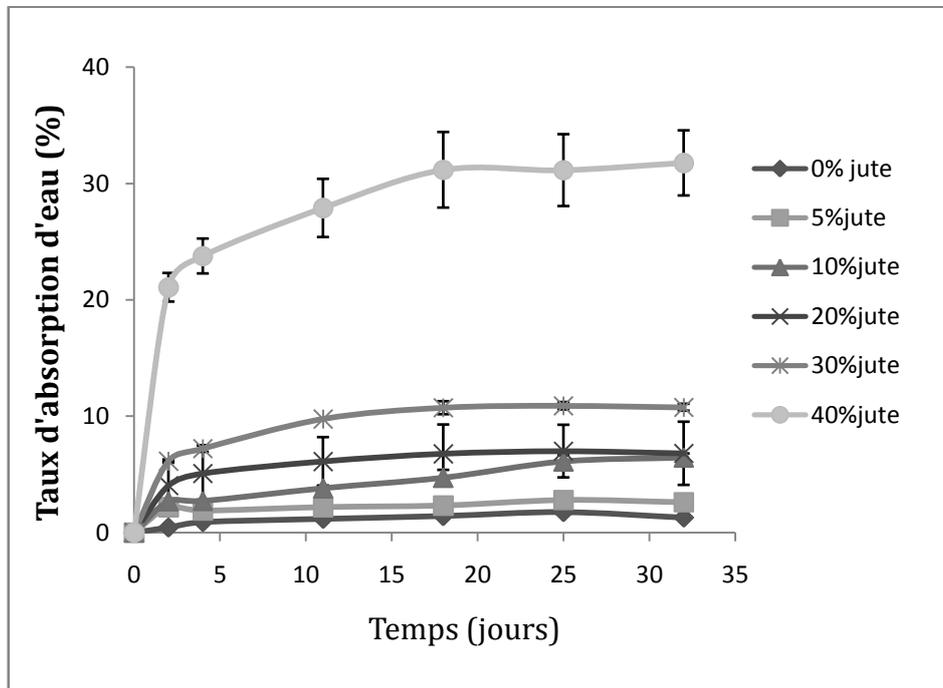


Figure V. 19. Variation du taux d'absorption d'eau des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute en fonction du temps

Ce phénomène d'absorption d'eau est dû principalement aux groupements hydroxyles de la cellulose qui composent les fibres naturelles [81, 90, 122, 129].

L'absorption d'eau par les composites s'est faite en trois étapes : la première étape montre une absorption rapide pour un temps faible, due à la grande activité de la molécule d'eau par rapport à l'état d'équilibre. Elle est suivie d'une absorption plus faible et enfin les matériaux composites passent à l'état de saturation et ce, en accord avec la littérature [114,121].

La présence de fibres au sein de la matrice polymérique est à l'origine de mécanismes additionnels : transport capillaire au niveau des défauts d'adhésion à l'interface fibre/matrice et au niveau des microfissures.

L'absorption d'eau augmente avec le pourcentage de la charge fibres de jute. Le taux d'absorption d'eau par le composite renforcé d'un taux de 30% en jute est de l'ordre de 10%, en accord avec les résultats trouvés par **Placet** [109] dans le cas des composites PLA/chanvre (30%), après l'immersion dans l'eau à la température de 25°C contre 4,8% pour le composite PP/chanvre (30%).

Badia et coll en 2014 [130] ont trouvé que les composites PBHV/sisal (30%) présentent un taux d'absorption d'eau d'environ 4% en 5 jours. Ces résultats montrent que la matrice et la nature des fibres ainsi que l'adhésion, ont un rôle dans le phénomène d'absorption d'eau.

Nos résultats montrent une faible absorption d'eau par les composites contenant 0, 10 et 20% en fibres, avec une teneur en eau de l'ordre de 2, 4,5 et 5% en 32 jours. Ce résultat confirme la bonne interaction entre la fibre et la matrice. La fibre est enrobée dans la matrice polymérique en l'absence des pores [80, 122].

Ainsi, l'absorption d'eau des composites semble suivre le comportement dit Fickien : sorption rapide à l'état initial, suivie d'une sorption lente et par la suite une saturation asymptotique. Les courbes de sorption peuvent être représentées par l'équation V.1[109].

$$M_t/M_\infty = k.t^n \quad (V.1)$$

M_t : teneur en eau absorbée à l'instant t ,

M : teneur en eau absorbée à l'équilibre,

K et n , deux constantes de l'équation de Fick.

Nous avons calculé les constantes k et n des composites à partir de l'équation V.1. et les résultats sont regroupés dans le tableau V.7.

Tableau V.7. Valeurs des constantes k et n de la loi de Fick des composites PEBD/ PLA/ PE- GMA/jute

| | Taux de fibres de jute (%) | | | | | |
|----------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| K | 0,343 | 0,537 | 0,259 | 0,687 | 0,461 | 0,585 |
| n | 0,2945 | 0,128 | 0,364 | 0,131 | 0,261 | 0,1780 |

Les tracés des courbes $\ln(M_t/M_\infty) = f[\ln(t)]$ des composites PEBD/PLA/PE-GMA/jute sont illustrés sur la Figure V.20. Les tracés correspondant aux composites (0 à 40% de jute) sont des droites de pente n et d'ordonnée à l'origine, la constante k. Néanmoins, on observe une anomalie dans le tracé correspondant au composite contenant 40% de jute. Les taux élevés de jute induisent une importante absorption d'eau, à cause d'une mauvaise interaction entre la fibre et la matrice.

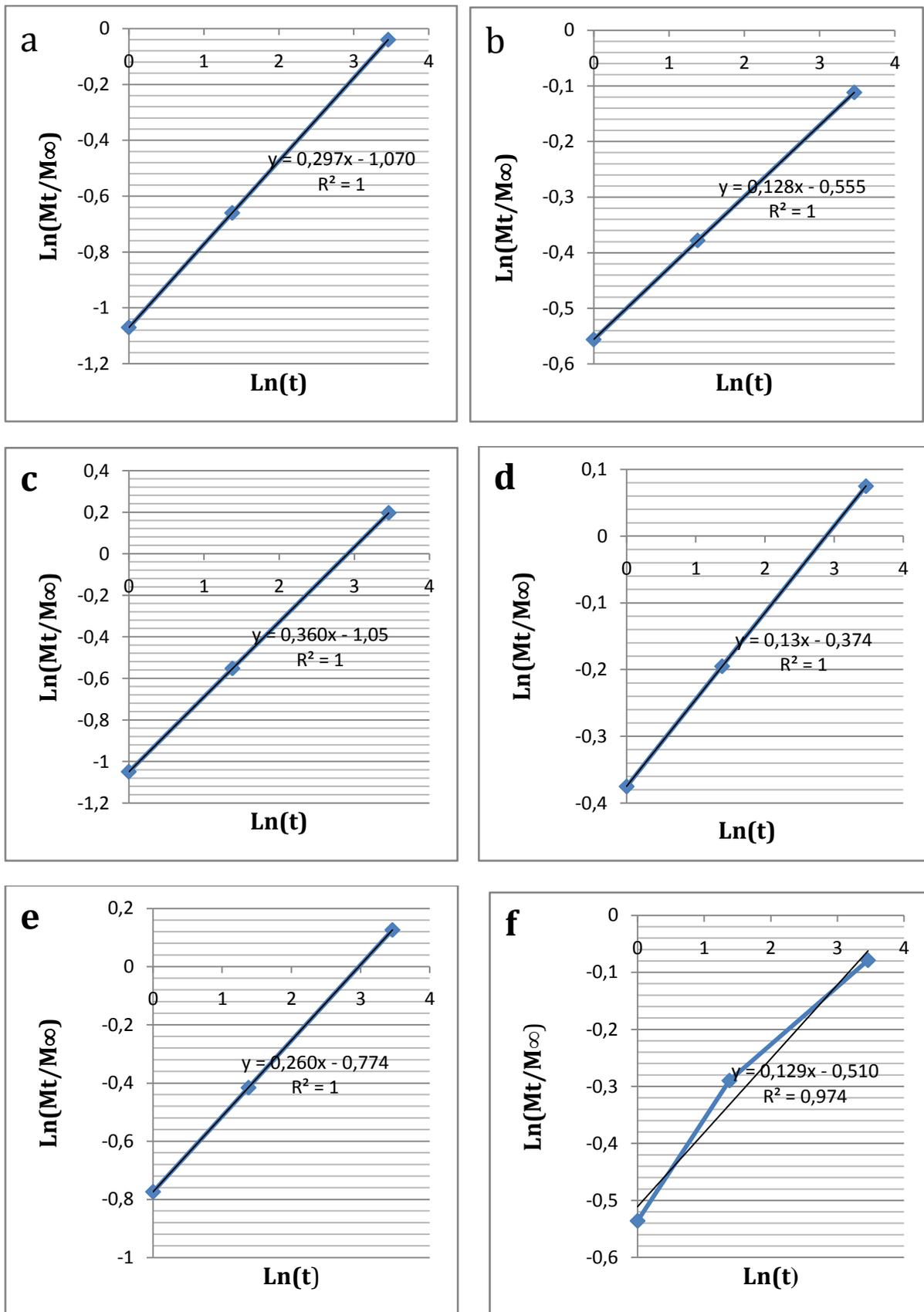


Figure V. 20. Courbes de diffusion de la loi de Fick pour le composites : 0% (a), 5% (b), 10% (c), 20% (d), 30% (e), 40% (f)

V.10. Conclusion

L'incorporation du déchet de fibre de jute dans le mélange ternaire PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) a amélioré les propriétés mécaniques des composites et la fibre de jute n'a pas influé sur la densité des composites.

La résistance au choc a diminué avec l'augmentation du taux de renfort. Ce paramètre physique dépend de la matrice et du renfort (rigidité, cristallinité, limite d'élongation) ; le jute possède une faible résistance au choc (15,3kJ/m²). La dureté shore D a montré une valeur maximale à une teneur en fibres de jute au delà de laquelle elle a chuté.

L'analyse morphologique des composites a montré que la fibre s'est bien incorporée dans la matrice. Les composites obtenus PEBD/PLA/PE-GMA/fibres de jute ont présenté une adhésion interfaciale satisfaisante. Ainsi, la polyoléfine fonctionnelle PE-GMA a permis d'améliorer l'adhésion entre les deux phases polymériques (PEBD et PLA) et entre le PLA et les fibres de jute.

L'analyse thermogravimétrique a permis de montrer que la fibre de jute présente deux stades de dégradation. L'incorporation de cette fibre à un taux de 10% a influé sur la stabilité des composites. Au-delà de ce taux, les composites ont présenté une certaine stabilité thermique, ce qui constitue un avantage pour les composites à base de fibres de jute.

Le plus grand pourcentage d'hydrolyse (60%) a été obtenu au bout de 5 semaines par le composite PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5). L'hydrolyse a diminué avec l'augmentation de taux de renfort naturel.

Le taux de dégradation des composites dans le sol a augmenté avec l'augmentation de taux de fibres de jute. Le composite à 40% de fibres de jute a présenté un taux de dégradation de 30%, après 6 mois d'enfouissement.

Le taux d'absorption d'eau a augmenté en fonction du temps d'immersion et du taux de fibres de jute. L'évolution du taux d'absorption d'eau dans les composites en fonction du temps suit un comportement Fickien.

Le composite à 40% de fibres de jute a présenté une absorption d'humidité importante (30% en 32 jours), par rapport à celle du composite à 30% (10% en 32 jours).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a porté sur l'élaboration d'un nouveau biocomposite à base d'un mélange de deux polymères, le polyéthylène basse densité (PEBD) et l'acide polylactique (PLA) renforcé par un déchet de fibres de jute. Ses propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques ont été caractérisées ainsi que des essais de biodégradation dans le sol, d'hydrolyse dans l'eau, de pluie et sa capacité d'absorption d'eau ont été étudiés en fonction du temps.

Le couple de polymère PEBD-PLA est immiscible. Le copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle (PE-GMA) à une concentration de 5% a amélioré la compatibilisation du mélange PEBD/PLA (20/80).

La formulation PEBD/PLA (50/50) exhibe une meilleure biodégradation que le PLA. Ce dernier s'hydrolyse à une température supérieure à sa température de transition vitreuse.

L'incorporation de fibres de jute dans la matrice montre une interface satisfaisante et améliore les propriétés mécaniques, physiques du biocomposite. Sa stabilité thermique n'est pas affectée par l'incorporation d'un taux en jute supérieur à 10%.

L'incorporation de fibres de jute accélère le phénomène de la biodégradation et retarde l'hydrolyse du biocomposites.

Enfin, d'un point de vue pratique, l'utilisation de déchets de fibres de jute provenant de l'industrie du tapis dans le développement du biocomposite à base des mélanges PEBD/PLA est une voie de la valorisation et le recyclage des déchets de fibres de jute.

Le matériau biocomposite ainsi élaboré constituera une alternative aux composites à base de bois et aux composites à base de fibres minérales. Il est biodégradable,

hydrolysable et fabriqué à base de ressources renouvelables, le PLA et les fibres de jute, ces qualités font de lui un matériau économique et respectueux de l'environnement.

L'exploitation commerciale du biocomposite thermoplastique à base de fibres de jute développé en remplacement des thermoplastiques actuellement utilisés, est un atout d'un grand potentiel avec des propriétés physiques, mécaniques, morphologiques élevées et d'excellentes performances, faible poids, haute rigidité, haute résistance et esthétique.

L'objectif de cette étude est atteint. Le matériau biocomposite ainsi élaboré présente des propriétés intéressantes. Ce matériau peut être utilisé dans différents secteurs industriels, tels que le secteur de l'emballage, le bâtiment et l'automobile.

L'étude menée sur l'élaboration du biocomposite dont la matrice est un mélange de deux polymères renforcés par un déchet solide, la fibre de jute, vient s'ajouter aux travaux de recherche sur les matériaux composites et renforcera les connaissances dans le domaine de génie des matériaux, pilier indispensable du progrès de toute technologie dynamique.

En perspective, quelques aspects de cette étude méritent d'être développés par la suite selon la projection d'utilisation de ce matériau sur le marché, tel que l'amélioration de la résistance au choc et l'allongement à la rupture. Pour cela, la modification chimique de la fibre de jute pourrait être envisagée.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Swach. E, Six. J-L. Biodegradable Blends Based on Strach and Poly(Lactic Acid) : Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. *J. Polym. Env.* 2008; 16 :286-297.
- [2] Khurma. J-R, Rohindra D-R, Devi R. Miscibility study of solution cast blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl butyral). *J. Nat. Sci.* 2005; 23: 22-25.
- [3] Oksman. K, Skrifvars. M, Selin. J-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *J. Compos Sci. Tech.* 2003; 63: 1317-1324.
- [4] Ochi S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *J. Mech. Mat.* 2007; 40: 446-452.
- [5] Rahman. G-M, Itoh. S. A Study on Processing of Natural Fibers by Underwater Shock Wave Treatment and Its Characteristics. *J. Fibers. Polym.* 2011; 12 : 121-126.
- [6] Yang. Y, Tang. Z, Xiong. Z et Zhu. J. Preparation and characerization of thermoplastic and their blends with poly(lactic acid). *Int. J. Biol. Macromolec.* 2015 ; 77 : 273-276.
- [7] Gui. Z-Y, Wang. H-R, Gao. R, Gao. Y, Lu. C, Cheng. S-J. Morphology and melt rheology of bidegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate adipate) blends ; effect of blend compositions. *Iranian. Polym. J.* 2012 ; 21 : 81-89.
- [8] Chang . L-J. Reactive Blending of biodegradable Polymers : PLA and Starch. *J. Polym En.* 2000 ; 8 : 33-37.
- [9] Sis. A-L, Ibrahim. N-A. Effet of (3-aminoprpyl) trimethoxysilane on mechanical properties of PLA/PBAT blend reinforced Kenaf fiber. *Iranian. Polym. J.* 2013 ; 22: 101-108
- [10] Awal. A, Rana. M, Sain. M. Thermorheological and mechanical propertie of cellulose reinforced PLA bio-composites. *J. Mech. Mat.* 2015 ; 80 : 87-95.
- [11] Broz. M-E, VandeHart. D-L, Washburn. N-R. Stucture and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ε-caprolactone) blends. *J. Biomed.* 2003 ; 24 : 4181- 4190.
- [12] Matta. A-K, Rao. R-U, Suman K-N-S. Preparation and Characterization of biodegradable PLA/PCL Polymeric Blend. *J. Procedia. Mat. Sci.* 2014 ; 6 : 1266-1270.
- [13] Chen. H, Pyda. M, Cebe. P. Non-isothermal crystallization of PET/ PLA blends. *J. Thermochimca. Acta.* 2009; 492: 61-66.
- [14] Kobayashi. S, Sugimoto. S. Biodegradation and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/ Poly(butylene succinate) Blends. *J. solid. Mech. Mat. Eng.* 2008 ; 2 : 15-24.
- [15] Onyari. J M, Mulaa. F, Muia. J, Shiundu. P. Biodegradability of poly(lactic acid), preparation and characterization of PLA/Gum Arabic blends. *J. Polym. Env.* 2008; 16 : 205-212.

- [16] Kim. Y-F, Choi. C-N, Kim. Y-D, Lee. K-Y, Lee. M-S. Compatibilization of Immiscible Poly(L-lactide) and low Density Polyethylene Blends. *J. Fibers and Polym* 2004 ; 5: 270-274.
- [17] Djellali S. « Elaboration, Caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA. Thèse de doctorat, 2014. Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [18] SU. Z, Li. Q, Liu. Y. Compatibilité and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). *J. Eur. Polym.* 2009 ; 45 : 2428-2433.
- [19] Reddy. N, Nama. D, Yang.Y. Polylacticacid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. *J. Polym. Degrad and Stab* 2008 ; 93 : 233-241.
- [20] Kim. H-S, Kim. H-J. Miscibility and Performance Evaluation of Natural-flour-filled PP/PBS and PP/PLA Bio- Composites. *J. Fibers and Polym* 2013 ; 14 : 793-803.
- [21]Hachemi. R, Belhaneche - Bensemra. N, Massardier. V. Elaboration and Characterization of bioblends Based on PVC/PLA. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013 ; 131 : 1-7.
- [22] Yu T, Hu C, Chen X and Li Y. Effet of diisocyanates as compatibilizer on the properties of Ramie/poly(lactic acid) (PLA) composites. *J. Compos : Part A* 2015; 76: 20-27.
- [23] Tawakkal Intan. S-M-A, Cran. M-J, Bigger S-W. Effet of kenaf loading and Thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composite. *J. Ind. Crop. Prod.* 2014 ; 61 : 74-83.
- [24] Ramesh. M, Palanikumar. K, Hemachandra. R-K. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *J. Compos: Part B* 2012; 48: 1-9.
- [25] Biswas. S, Kindo. S and Patnaik. A. Effect of Fiber length on Mechanical Behavior of coir fiber Reinforced Epoxy Composites. *J. Fibers. Polym* 2011; 12: 73-78.
- [26] Haydaruzzaman, Khan. A-H, Hossain. M-A, Khan. M-A. Mechanical Properties of the Coir Fiber-Reinforced Polypropylène Composites: Effect of the Incorporation of jute Fiber. *J. Compos. Mat.* 2010; 44: 401-416.
- [27]. Yu T, Li Y, Ren J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. china* 2009; 19: s651-s655.
- [28] Benyahia. A, merrouche. A, Rokbi. M, Kouadri. Z. Study the effect of alkali treatment of natural fibers on the mechanical behavior of the composite unsaturated Polyester-Fiber Alfa. *21^{ème} Congrè Français de Mécanique, Bordeaux, Août 2013.*
- [29] Graupner. N. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fiber-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *J. Mat. Sci* 2008; 43: 5222-5229.
- [30] Bax. B, Müssig. J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/FLAX composites. *J. Compos. Sci. Tech.* 2008; 68: 1601-1607.

- [31]. Fuzesséry S. Polyéthylène basse densité | Techniques de l'Ingénieur. A3310
- [32] Marilda.M, Akcelrud. L. Polyethylene blends : A correlation Study between morphology and environmental resistance. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2008 ; 93 : 43-49.
- [33] Nair. L.S, Laurencin. C.T. Biodegradable polymers as biomedical. *J. Prog. Polym. Sci.* 2007 ; 32 : 762-798.
- [34] Weng. Y-X, Wang. L, Zhang. M, Wang. X-L, Wang. Y-Z. Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil environments. *J. Polym. Testing* 2013 ; 32 : 60-70.
- [35] Rasselet D, Ruellan A, Guinault A and all. Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. *J. Eur. Polym.* 2014 ; 50 : 109-116.
- [36] Anwer. M-A, Naguib H-E, Celzard. A and Fierro. V. Comparaison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA- Tannin particulate green composites. *J. Compos : Part B* 2015 ; 82 : 92-99.
- [37] Stloukal- P, Kalendova A, Mattausch and all. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites. *J. Polym Testing* 2015 ; 41 : 124-132.
- [38] Legros Nathalie. Colloque québécois sur les bioplastiques – La plasturgie et les matériaux biosourcés. *Published on 14 juin 2011 ; Canada.*
- [39] Muller R-J, Biodegradability of Polymers : regulations and Methods for testing. General Aspects and Special Applications. *Wiley Publishers* 2008 ; 10 : 366-388.
- [40] Lim. L-T, Auras R, Rubino. M. Processing Technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 2008 ; 33 : 820-852.
- [41] Lee S and Lee J-W. Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylenes succinate adipate). *Korea-Aust. Rheol.J* 2005; 17: 71-77.
- [42] Braun. Bt, Dorgan. J-R and Knauss. D-M. Reactively Compatibilized Cellulosic Polylactide. *J. Polym. Env* 2006 ; 14 : 49-58.
- [43] Kowalczyk. M. Piorkowska E. et al. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *J. Compos : Part A* 2011 ; 42 : 1509-1514.
- [44] Gupta. A.P, Kumar. V, New emerging trends in synthetic biodegradable polymer – Polylactide : A critique. *J. Eur. Polym* 2007 ; 43 : 4053-4074.
- [45] Rutot. D, Duboid. P. Chimie des matières renouvelables. Les bio-polymères biodégradables : l'enjeu de demain? *Chimie nouvelle- N° 86 - juin 2004 ; 66-75.*
- [46] Wyart Daniel. Les polymères biodégradable. *AM 3579-2. Edition T.J.*

- [47] Sodergard. A, Stolt. M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *J. Prog. Polym. Sci* 2002 ; 27 : 1123-1163.
- [48] Dorgan. J-R, Lehermeir. H, Mang. M. Thermal and rheological properties of commercial- grade poly(lactic acid). *J. Polym. Env.* 2008 ; 8 : 1-9.
- [49] Avérous L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *J. Macromolec. Sci.* 2004; C4 : 3 : 231-74
- [50] Karamanlioglu. M, Robson G-D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *J. Polym. Degrad. Stab* 2013 ; 98 : 2063-2017.
- [51] Nadjafi. N, Heuzey M-C, Carreau P-J. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-Clay nanocomposites using chain extenders. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2012 ; 97 : 554-565.
- [52] Rabetafika. H-N, Paquot. M, Dubois. P. Les polymers issus du vegetal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2006; 10: 185-196.
- [53] Gorrasi. G and Pantani. R. Effet of PLA grade and morphologies on hydrolytic degradation at compositing temperature : Assessment of structural modification and Kinetic parameters. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2013 ; 98 : 1006-1014.
- [54] Ohkita. T, Lee. S-H. Termal Degradation and Biodegradability of Poly(lactic acid)/Corn Starch Biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006 ; 100 : 3009-30017
- [55] Funabashi. M, Ninomiya. F, Kunioka. Method of Producing Biodegradable Reference Material and its Biodegradability Based on International Standard Evaluation Method (ISO 14855-2). *J. Polym Env.* 2007. 15 : 245-250.
- [56] Viljanmaa. M, Sodergard. A, Tormala. P. Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging application. *Int. J. Adhes & Adhes.* 2002 ; 22 : 219-226.
- [57] Petinakis. E, Liu. X, Yu. L, Way. C, Sangwan. P, Dean. K, Bateman. S. Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers. *J. Polym. Degrad. Stab* XXX 2010; 1-4.
- [58] Weng. Y-X, Jin. Y-J, Meng. Q-Y and all. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), Poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *J. Polym. Testing* 2013 ; 32 : 918-926.
- [59] Amass. W, A review of biodegradable polymers : Uses, current developments in the synthetis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studie. 1998; *Polym int.* 1998: 47, 89-144.

- [60] Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. *J. Prog. Polym. Sci.* 2006 ; 576-602.
- [61] Chen. G-X, Kim H-S, Kim. E-S, Yoom. J-S. Compatibilization like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) *J. Polym* 2005 ; 46 : 11829-11836.
- [62] Wang. L, Ma. W, Gross. R. A & S. P. McCarthy. S.P. Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone). *J. Polym. Degrad. Stab* 1998; 59 : 161- 168.
- [63] Park D-H, Kim M-S, Yang J-H, Lee. D-J, Kim. K.-N . Effet of Compatibilizers and Hydrolysis on the Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene/EPDM/Poly(lacti acid) Ternary Blends. *J. Macromolec. Res.* 2001 ; 19 : 105- 112.
- [64] Dupeux. M. Aide –Mémoire Science Des Matériaux, *Dunod, Paris, 2005.*
- [65] Wang. Y, Hillmyer, M-A. Polyethylene-poly (L-lactide) diblock copolymers: Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends. *J. Polym Sci Part A: Polym Chemi* 2001 ; 39 : 2755-2766.
- [66] ZEBAR-NEKKAA. S, « Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite a base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale » *Thèse de doctorat, 2007. Université Ferhat Abbas, Sétif.*
- [67] D.T. Vi Vi, « Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non ». *Thèse de Doctorat, 2006. Université de Grenoble.*
- [68] Rashed. A- H, Islam. M.-A and Rizvi. F-B. Effects of process parameters on tensile strength of jute fiber reinforced thermoplastic composites. *J. Nav. Archit. Mar.Eng.* 2006. 3: 1-6
- [69] Mano. B, Araujo. J-R. Polyolefin composites with curaua fibres : effet of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimension. *J. Compos Sci. tech.* 2010; 70 : 29-35.
- [70] Plackett D. Maleated Polylactic as an Interfacial Compatibilizer in composite. *J. Polym. Env.* 2004; 12 : 131-138.
- [71] Mohanty. S, Verma . S-K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated Jute/HDPE composites. *J. Compos. Sci. Tech.* 2006; 66 : 538-547.
- [72] Bledzki. A-K, Mamun. A-A, Faruk. O. Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites. *eXPRESS Polym Letters.* 2007; 1: 755-762.

- [73] Bendahou. A, Habibi. Y, Kaddami. H. Matériaux composites à base des fibres lignocellulosiques et de matrices thermoplastiques (PP et PEBD). *Rev. Roum. Chim.* 2009; 54: 557-563.
- [74] Ndlovu S S, Van Reenen A J, Luyt A S, LDPE- Wood composites utilizing degraded LDPE as compatibilizer. *J. Compos : Part A.* 2013 ; 51 : 80-88.
- [75] Mignault. S, Koubaa. A, Erchiqui, F. Effets of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites. *J. Compo : Part A.* 2009; 40: 80-85.
- [76] Fu. S-Y, Lauke B. Effet of fiber length and fiber orientation distributions of the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *J. Compos. Sci Tech.* 1966: 56: 1176-1190.
- [77] Yu. S-Y, Lauke. B. Effet of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *J.Compos. Sci.Tech.* 1996; 96 : 1179-1190.
- [78] Pantida.S-D, Yuan. X, Manan. M-A. Evaluation of jute/glass hybrid composite sandwich: Water resistance, Impact properties and life cycle assessment. *J. Reinf. Plas. Compos.* 2014; 33: 14-25.
- [79] Zaman H-U, Khan M-A, Khan R-A. Role of Potassium Permanganate and Urea on the Improvement of the Mechanical Properties of Jute Polypropylene Composite. *J. Fiber. Polym.* 2010; 11: 455-463.
- [80] Gupta M-K, Srivastava R-K. Effet of sisal fibre loading on dynamic mechanical analysis and water absorption behaviour of jute fibre epoxy composite. *J. Mat. Today. Proceeding* 2015 ; 2 : 2909-2917.
- [81] Yang Y, Ota T, Morii T, Hamada H. Mechanical property and hydrothermal aging of injection molded jute/polypropylene composites. *J. Mat. Sci.* 2011; 46: 2678-2684.
- [82]. Shubhra. Q-T- H, Alam. A-K Gafur. M-A, Shamsuddin. S-M, Khan. M-A, Saha. M. Characterization of Plant and Animal Based Natural Fibers Reinforced Polypropylene. Composites and Their Comparative Study. *J. Fibers. Polym.* 2010; 11: 725-731.
- [83] Huq T, Khan A, Akter T, Noor N, Dey K, Sarker B and Saba M. Thermo-mechanical, Degradation, and Interfacial Properties of jute Fiber-reinforced PET-based Composite. *J Thermoplastic. Compos. Mat.* 2011; 24: 889-898.
- [84] Debiprasad G, Kousik D, Palash P, Subhankar M. Jute Composites as Wood substitute. *International. J. Textile. Sci* 2012; 1(6): 84-93.
- [85] Van Den Oever M-J-A, Beck. B, Mussig. J. Agrofibre reinforced poly(lactic acid) composites: Effect of moisture on degradation and mechanical properties. *J. Compos: Part A* 2010; 41: 1628-1635.

- [86] Dong. Y, Ghataura. A, Takagi. H, and all. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres : Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *J. Compos : Part A. 2014; 63 : 76-84*
- [87] Corrales F, Vilaseca F, Liop M, Girones J, Mendez J.A, Mutjé P. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *J. Hazard. Mat. 2007; 144 : 730-735*
- [88] Shibata. M, Ozawa K, Teramoto. N, Yosomiya. R, Takeishi. H. Biocomposites made from short Abaca fiber and biodegradable polyester. *J. Macromolec. Mat.. Eng 2003 ; 288 : 35-43.*
- [89] Zini E, Baiardo M, Armelao L, Scandola M. Biodegradable polyester reinforced with surface-modified vegetables fibers. *J. Macromolec Biosci 2004, 4 : 286-95.*
- [90] Braga. R-A, Analysis of the mechanical and thermal properties of jute and glass fiber as reinforced epoxy hybrid composites. *J. Mat. Sci and Eng 2015 ; 56 : 269-273.*
- [91] Baley. C. Fibre naturelle de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'Ingénieur AM 5130 - 2.*
- [92] Beg.Mohammad Dalour Hossen. The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites; Thèse de doctorat, 2007. University of Waikato, Hamilton, New Zealand.
- [93] Sinha. E and Rout. S-K. Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite. *J. Bull. Mat. Sci 2009 ; 32 : 65-76.*
- [94] Li.Y, Luo.Y, Hand. S. Multi-scale structures of natural fibres and their applications in making automobile parts. *J. biobased. Mat. Bioenergy 2010, 4 : 164-171.*
- [95] Georgopoulos. S-T, Tarantili. P-A, Avgerinos. E. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *J. Polym. Degrad. Stab 2005 ; 90 : 303-312.*
- [96] Singh.S, Mohanty A-K. Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites : Fabrication and performance evaluation. *J. Compos. Sci. Tech. 2007 ; 67 : 1753- 1763.*
- [97] Ferreira. J-A, Capela. C and Costa J-D. A Study of Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced Composites. *J. Fibers. Polym. 2010, 11 : 1181-1186.*
- [98] Xue Li, Lope G. Tabil, Satyanarayan Panigrahi. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review; *J. Polym. Env .2007; 15 : 25-33.*
- [99] Maya. J-J, Rajesh D. Anandjiwala, 2008; Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites; *J. Polym Compos. 2008 ;187-207.*

- [100] Huda. M-S, Drzal. L-T, Mohanty. A-K, Misra. M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *J. Compos. Sci. Tech.* 2008 ; 68 : 424-432.
- [101] Khan. M-A, Khan R-A, Haydaruzzaman. Study on the physico-Mechanical Properties of Starch-Treated Jute Yarn-Reinforced Polypropylene Composites : Effet of gamma Radiation. *J. Polym-Plastic. Tech. Eng.* 2012 ; 48 : 542-548.
- [102] Mohanty. A-K, Misra. M and Hinrichsen. G, Biofibers, Biodegradable polymers biocomposites. *J. Mat. Eng.* 2000 ; 276 : 1-24.
- [103] Samajpati S, Sengupta S, Chattopadhyay S-N, Dey. A and Bhattacharya S-K. Jute based composites products. *Asian. Textile. J.* 2005 ; 70-72
- [104] Kathleen. V-V, Kiekens. P. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *J. Compos. Struct.* 2001 ; 54 : 355-360.
- [105] Le sol et ses constituants *UNIFA EDITION 2005.*
- [106] Propriétés physiques du sol . cours pédologie 2012. WWW.jy.massenet-foret.fr
- [107] Chouiref. C, Belhaneche-Bensemra N. Regenerated LDPE/PS blends: characterization and compatibilization. *J. Inter. Env. Stud.* 2012; 1-7.
- [108] Kabdi SA and Belhaneche-Bensemra N. Compatibilization of regenerated low density polyethyl-ene/poly(vinyl chloride) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008; 110 : 1750-1755.
- [109] Placet V, Effet of hydrothermal treatment on the mechanical properties of natural fibres composites. *Manuscrit auteur publié dans JNC 2009; 16 Toulouse France*
- [110] Le Duigou. A, P. Davies. P, C. Baley. C. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2009 ; 94 : 1151- 1162.
- [111] Shi. Q, Chen. C, Gao. L. Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly(lacti acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2011; 96 : 175-182.
- [112] Wang. S, Yu. Jiugao and Yu. Jinglin. Preparation and caractérisation of compatible and degradation thermoplastic Strach/polyethylene film. *J. Polym. Env.* 2006 ; 14 : 65-70.
- [113] Speranza. V-De Meo. A and Pantan.i R. Thermal of hydrolytic degradation kinetics in the molten state. *J. Polym. Degrad. Stab* 2014 ; 100 : 37-41.
- [114] Hu R-H, Sun M-Y, Lim J-K. Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/Poly lactide composite in hydrothermal environment. *J. Mat. Design.* 2010 ; 31 : 3167-3173.

- [115] Yew G-H, Mohd Yusof. A.M, Mohd Ushak. Z.A, Ishiaku. U. S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice Strach composites. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2005 ; 90: 488-500.
- [116] Shanmugam. D, Thiruchitrambalam. M. Static dynamic mechanical properties of alkali treated unidirectional continuous Palmyra Palm leaf Stalk Fiber/jute fiber reinforced hybrid polyester composites. *J. Mat. Design.* 2013; 50: 533-542.
- [117] Hui. Z-P, Sudhakara. P, Wang. Y-Q, Kim. B-S, Song. J-I. Manufacturing and Mechanical Properties of Sisal Fiber Reinforced Hybrid Composites. *J. Compos. Res.* 2013 ; 26 : 273-278.
- [118] Latreche. L, Haddaoui N. Etude des propriétés mécaniques d'un matériau bio-composite Polyoxymethylene /Farine de Bois. *J. verre céramique. Compos.* 2015 ; 4 : 15-19.
- [119] Jeske. H, Schip. A, Cornelius. F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) methode for quantitative analysis of wood flour and propylene in wood plastic composites (WPC). *J. Thermochemica. Acta.* 2012 ; 543 : 165-171.
- [120] Singh. S, Mohanty. A-K, Sugie. T. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *J. Compos: Part A.* 2008; 39:875-886.
- [121] Gil-Gastell. O, Badia. J-D, Kittikorn. T, Stromberg. E. Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behavior and physico-chemical performance. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2014; 108 : 212-222.
- [122] Rahman. M-R, Huque. M-M, Islam. M-N, Hasan. M. Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by post-treatment. *J. Compos : Part A.* 2008; 39 : 1739- 1747.
- [124] Gaspar M, Benko. Z-S, Dogossy. G, Réczey. K, Czigany. T. Reducing water absorption in compostable Strach_based plastics. *J. Polym.Degrad. stab.* 2005, 90 : 563-569
- [125] Stark. N-M, Matuana. L-M. Characterization of weathered wood-plastic composite surface using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2007; 92 : 1883-1890.
- [123] Alawar. A, Hamed. A-M, Al-Kaabi. K. Characterization of treated date palm fiber as composite reinforcement. *J. Compos : Part B.* 2009 ; 40 : 601-606.
- [124] Moran. J-I, Alvarez. V-A, Cyras. V-P. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *J. Cellulose.* 2008 ; 15 : 149-159.
- [125] De-Rosa. I-M, Kenny. J-M, Puglia. D. Morphological, thermal and mechanical characterization of okba (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites. *J. Compos. Tech.* 2010; 70 : 116-122.

[126] Liu. W, Mohanty. A-K, Drzal. L-T. Effect of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as reinforcements for polymer matrix composites. *J. Mat. Sci.* 2004 ; 39 : 1051-1054.

[127] Dai. D, Fan. M. Characterization and performance of Elementary Hemp Fibre. *J. Mat. Sci. App.* 2010; 1 : 336-342.

[128] Ayrilmis. N, Jarusombuti. S, Fueangvivat. V, Bauchongkol. P. Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. *J. Polym. Degrad. Stab* 2011; 96 : 818-822.

[129] Badia. J-D, Kittikorn. T, Stromberg. E, Santonja-Blasco. L. Water absorption and hydrothermal performance of PHBV/sisal. *J. Polym. Degrad. Stab.* 2014; 108 : 166-174.

ANNEXES

ANNEXE I : Analyse microbiologique

Méthode de dilution :

- Préparer des tubes à essais contenant chacun neuf millilitres d'eau physiologique stérile ;
- Préparer la solution mère en mélangeant un gramme de sol sec avec dix millilitres d'eau physiologique stérile ;
- Agiter la solution;
- Préparer, à partir de cette suspension, une série de dilutions ;
- Prélever à l'aide d'une micropipette un millilitre de la solution mère et la transférer ; dans un deuxième tube contenant neuf millilitres d'eau physiologique, pour obtenir une dilution de 10^{-1} ;
- Prélever ensuite un millilitre de ce deuxième tube pour être transféré dans un troisième tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} , et ainsi de suite.

Dénombrement

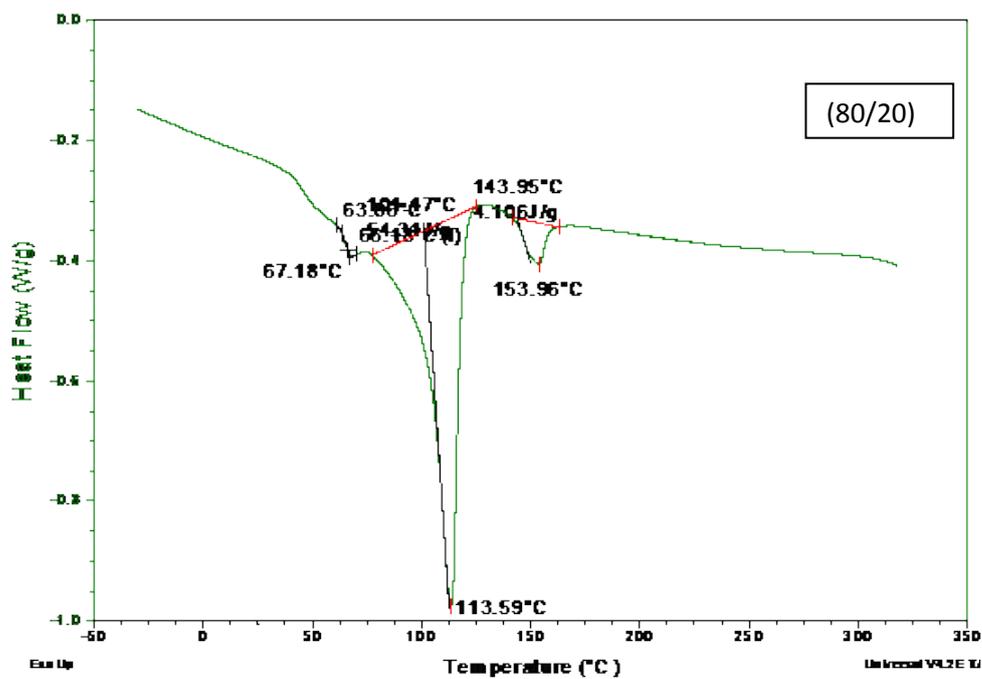
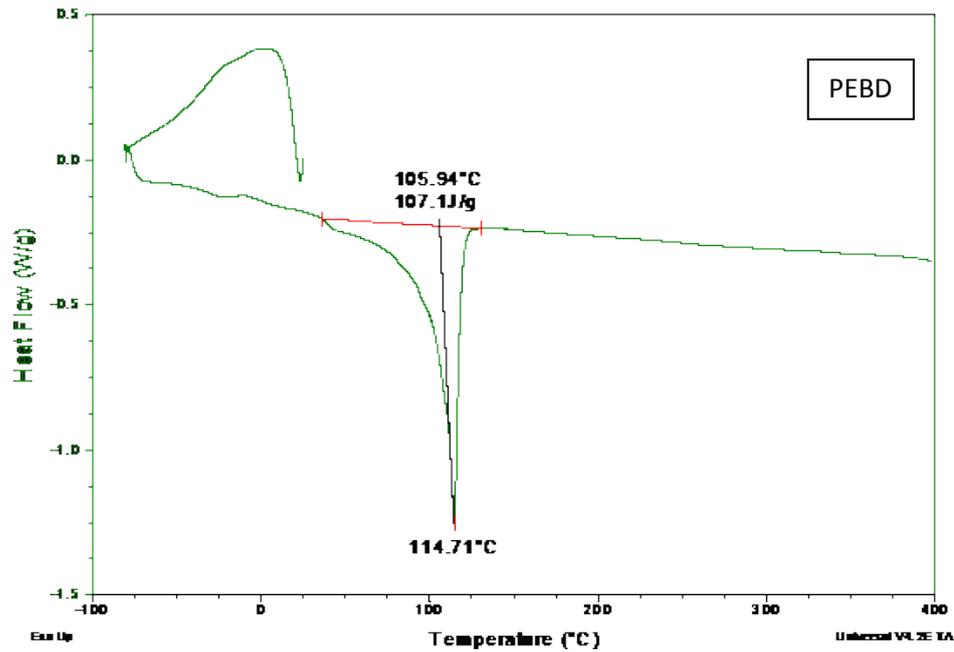
- En milieu stérile, prélever un millilitre de chaque dilution à l'aide d'une micropipette et verser ensuite dans la gélose nutritive.
- Après une incubation de 48 heures à 37°C , les colonies sont dénombrées manuellement et à l'œil nu.
- Le calcul de la concentration en micro-organismes présents dans l'échantillon essai est une moyenne pondérée à partir des résultats de 2 dilutions successives.
- Pour que le calcul soit valable, il est nécessaire de compter sur au moins une boîte contenant au moins 30 colonies.

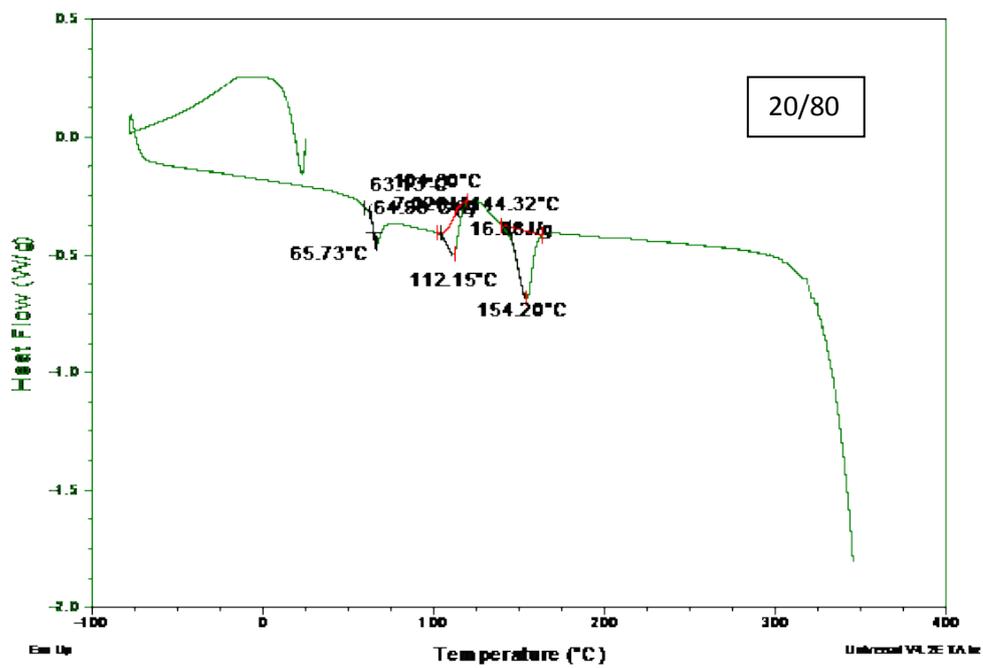
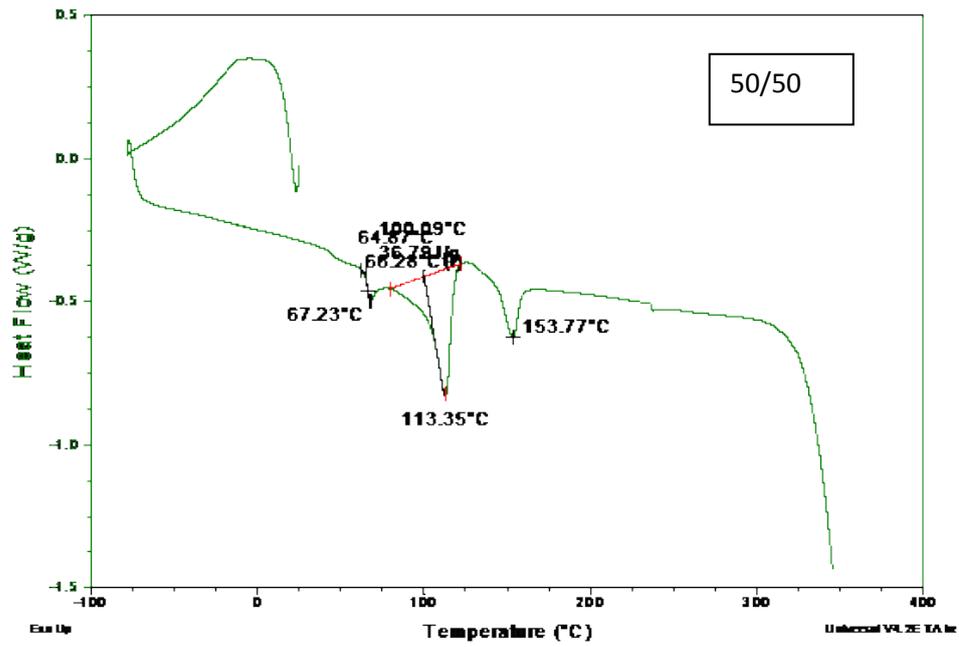
La concentration en micro-organismes est ensuite exprimé par UFC/g (Unité formant une colonie par gramme) elle est calculée

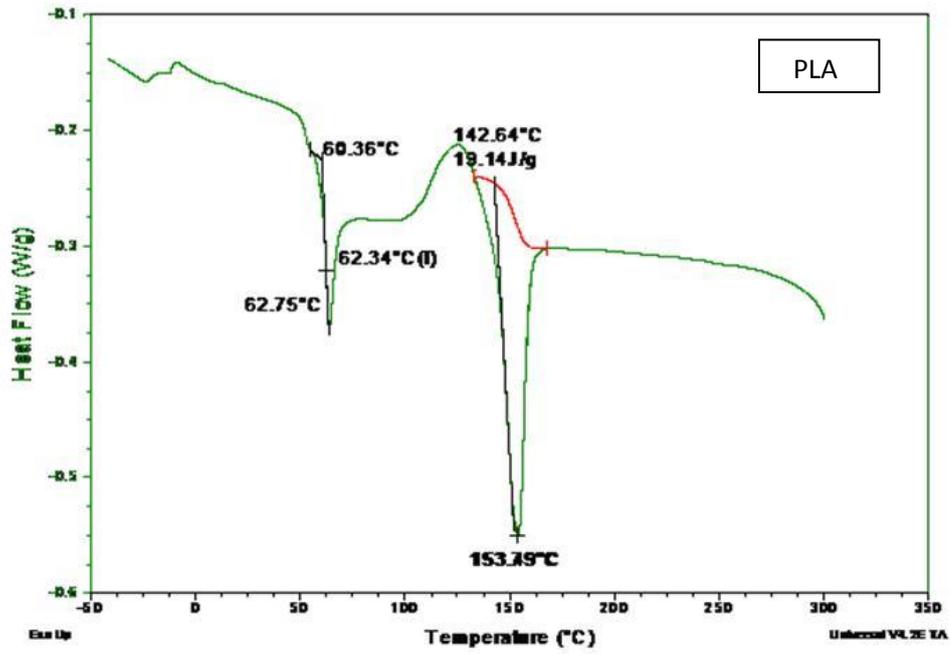
ANNEXE II

Chapitre III : Melanges PEBD/PLA

Thermogrammes (DSC) des mélanges PEBD/PLA



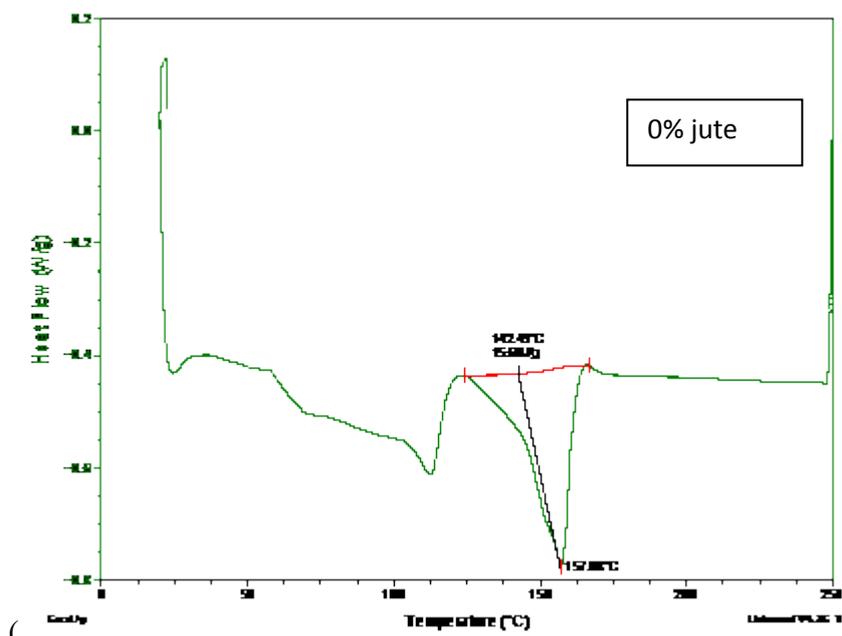




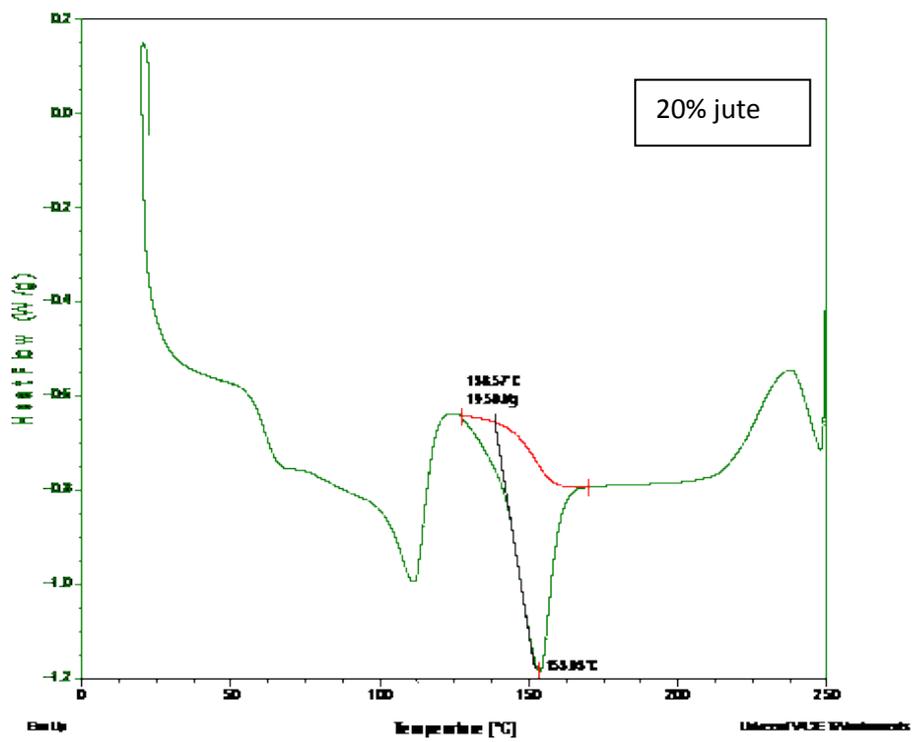
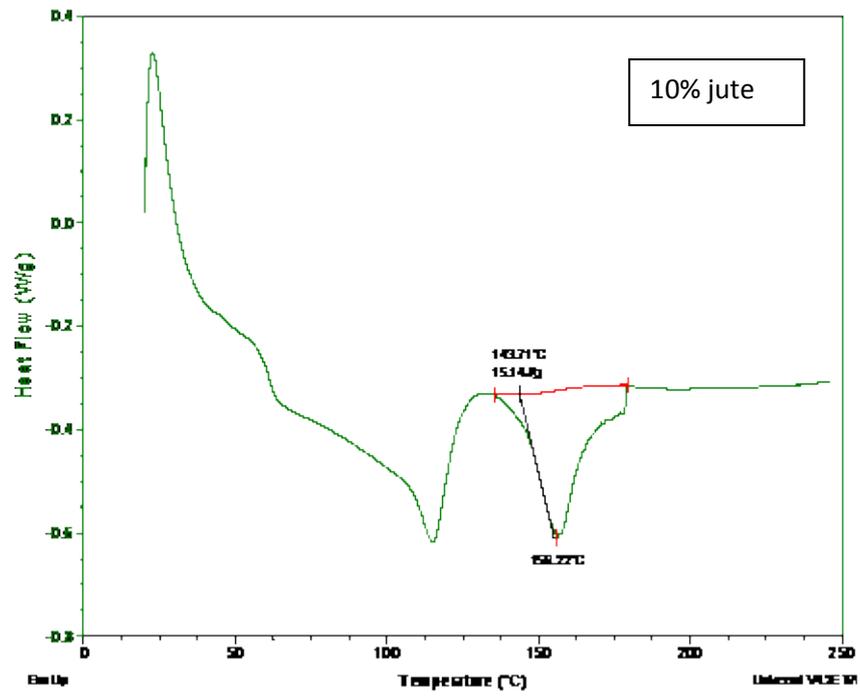
ANNEXE II

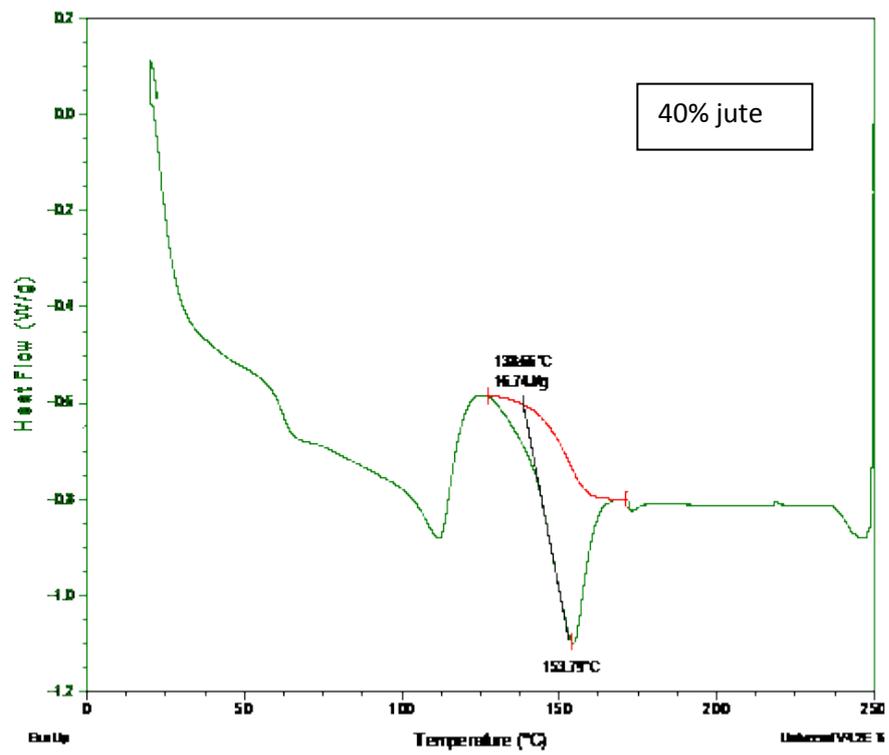
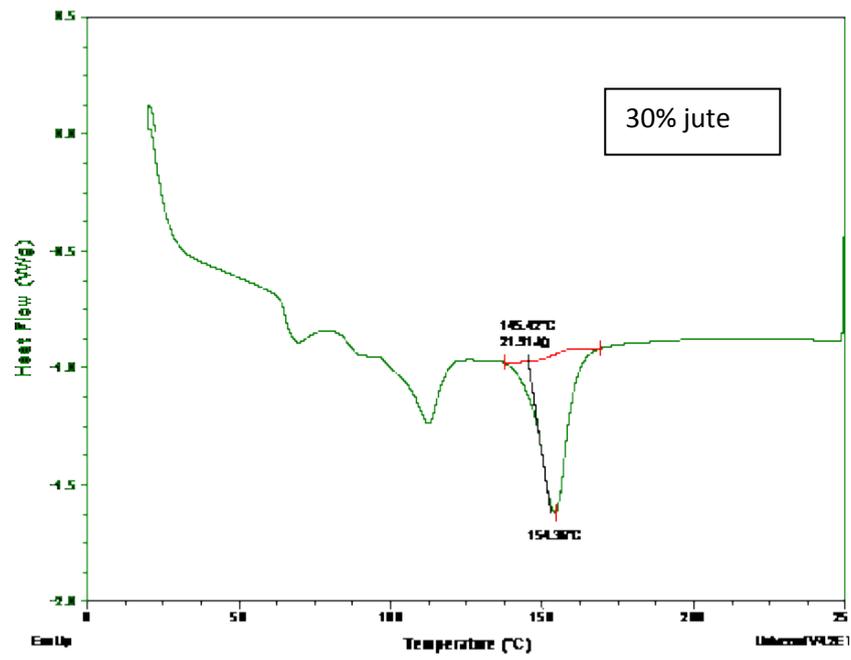
Chapitre V : Composites PEBD/PLA/PE-GMA/JUTE

Thermogrammes (DSC) des composites PEBD/PLA/PE-GMA/JUTE



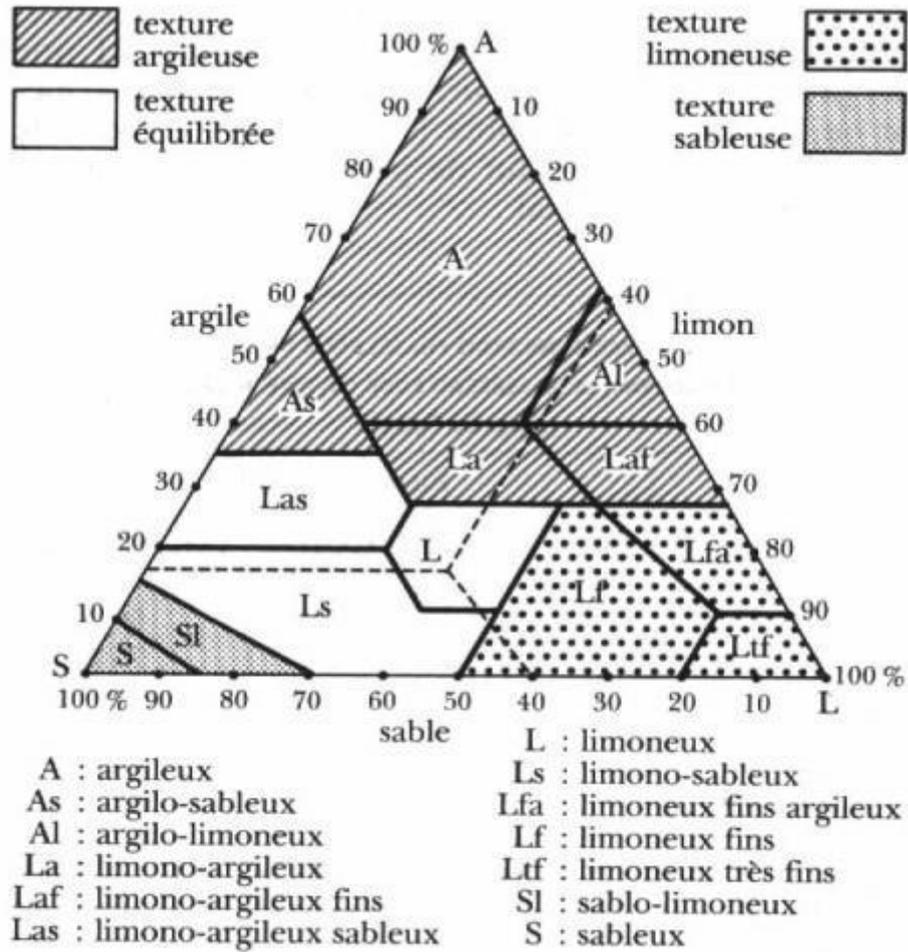
(b)





ANNEXE III

Représentation du graphique triangulaire



TRIANGLE DES TEXTURES
(d'après U.S. département of agriculture)

الهدف من هذا العمل , تطوير نفايات ألياف الجوت (jute) التي تنتج من صناعة الزرابي في تطوير مادة بيو مركبة على أساس من خليط البولي إيثيلين (polyéthylène) منخفض الكثافة (PEBD) البوليمر (polymère) غير قابل للتحلل الناتجة عن الببترو كمياء و حمض بوليلاكتيك (PLA) بوليمر قابل للتحلل , الناجم من الموارد المتجددة . في البداية تم تحضير مخاليط PEBD/PLA بتركيبات متعددة (0/100 , 20/80 , 50/50 , 80/20 , 100/0) تم تحضيرها و تمييزها (خصائص ميكانيكية , حرارية و مورفولوجية) . النتائج بينت عدم التوافق بين PEBD و PLA . اختبار التحلل البيولوجي بين ان الخليط PEBD/PLA (50/50) يقدم أفضل نسبة تحلل . في المرحلة الثانية تمت دراسة عملية المطابقة بين النوعين من البوليمر . لهذا الغرض 5 بولي أوليفينات موظفة اختبرت : بولي (إيثيلان كو ميتاكريلات للغليسيديل) (8% GMA) (PE-g-MA) ;البوليبيروبيلان المطعم- أندريد ماليك (1,4% منه) (PP-g-MA) ; البولي إيثيلان كو استار اكريليك - كو- ميتاكريلات للغليسيديل 8% ميتاكريلات للغليسيديل , 24% أكريليك الميتيل) (; البوليبيروبيلان المطعم - أندريد ماليك بنسبة مرتفعة للأندريد ماليك , البولي إيثيلان كو أكريلات للبيتل - كو- أنيدريد ماليك (6% أكريلات البيتل , 3% أنيدريد ماليك) (E-BA-MAH) . الموافق PE-g-GMA أعطى أحسن النتائج من حيث خصائص الشد و المورفولوجية . خلاط PEBD /PLA / PE-g- GMA (20/80/5) مدعمة مع 0-40% من نفايات ألياف الجوت كانت محضرة و مخصصة (خصائص الشد , المقاومة للتصدع شاربي , مورفولوجية و خصائص حرارية) . النتائج أظهرت تحسن خصائص الشد و التحام مرضي بين ألياف الجوت و خلاط البوليمار . بالإضافة الى ذلك الاستقرار الحراري تأثر بادراج 10% من ألياف الجوت و لم يتغير كثيرا بعد ارتفاع تحميل الألياف الكلمات المفتاحية: PEBD ; PLA ; كومباتييليزان ; ألياف الجوت ; متركبات ; خصائص .

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à valoriser les déchets de fibres de jute provenant de l'industrie du tapis dans le développement de biocomposites à base de mélanges de polyéthylène basse densité (PEBD) polymère non biodégradable, issu de la pétrochimie et de l'acide polylactique (PLA) polymère biodégradable, issu des ressources renouvelables.

En Premier lieu, des mélanges PEBD/PLA de composition variable, (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100) ont été préparés et caractérisés (propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques). Les résultats ont montré l'incompatibilité entre le PEBD et le PLA. L'essai de biodégradation a montré que le mélange PEBD/PLA (50/50) présente le meilleur taux de dégradation.

Dans la deuxième étape, la compatibilisation de ces deux polymères a été étudiée. À cet effet, cinq polyoléfines fonctionnalisées ont été testées : le poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (8% GMA) (PE-g-GMA) ; le polypropylène-greffé-anhydride maléique) (1,4% de anhydride maléique) (PP-g-MA) ; le polyéthylène-co-ester acrylique-co-méthacrylate de glycidyle (8% méthacrylate de glycidyle, 24% acrylique de méthyle) ; le polypropylène-greffé-anhydride maléique avec pourcentage élevé d'anhydride maléique, le poly (éthylène-co-acrylate de butyle-co-anhydride maléique) (6% acrylate de Butyle, 3% anhydride maléique) (E-BA-MAH). C'est le compatibilisant PE-g-GMA qui a présenté les meilleurs résultats en termes de propriétés de traction et de morphologie. Enfin, des composites PEBD / PLA / PE-g-GMA (20/80/5) renforcés avec 0-40% en poids de déchets de fibres de jute ont été préparés et caractérisés (propriétés en traction, résistance au choc Charpy, morphologie et propriétés thermiques). Les résultats ont montré une amélioration des propriétés en traction et une adhésion interfaciale satisfaisante entre les fibres de jute et les mélanges de polymères. En outre, la stabilité thermique a été affectée par l'incorporation de 10% de fibres de jute, mais a très peu varié avec l'augmentation de la charge en fibres.

Mots clés : PEBD, PLA, compatibilisants, fibres de jute, composites, propriétés.

Abstrat

This work deals with the valorization of waste jute fibers coming from carpet industry in the development of biocomposites based on blends of low density polyethylene (LDPE) and poly lactic acid (PLA).

First, LDPE/PLA blends of variable composition (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100) were prepared. Their tensile properties and morphology were characterized. Tensile strength of the blends was lower compared to the pure PLA and the elongation decreased significantly with increasing PLA which is due to poor adhesion as evidenced by SEM analysis. These results indicated the incompatibility between LDPE and PLA. The biodegradation tests show that the LDPE / LA(50/50) blend has a higher rate of degradation. Thus, the aim of the second step was to find a relevant compatibilizer. For that purpose, five functionalized polyolefins were tested: poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) (8% glycidyl methacrylate) (PE-g-GMA), poly(propylene-co-ethylene-grafted maleic anhydride (1.4% maleic anhydride) (PP-g-MA), (poly (ethylene-co-acrylic-ester-co-glycidyl methacrylate) (E-AE-GMA) (8% glycidyl methacrylate, 24% methyl acrylate), polypropylene-grafted maleic anhydride (PP-g-MA) (high % maleic anhydride), poly(ethylene-co-butylacrylate-co-maleic anhydride) (E-BA-MAH) (6% butyl acrylate, 3% maleic anhydride).PE-g-GMA exhibited the best results in terms of tensile properties and morphology.LDPE/PLA/PE-g-GMA (20/80/5) reinforced with 0 to 40 wt % jute fibers were prepared and characterized (tensile properties, Charpy impact strength, morphology and thermal properties) in the last step.The results showed an improvement of tensile properties and a satisfactory interfacial adhesion between jute fibers and polymer blends. Furthermore, thermal stability was affected by the incorporation of 10% of jute fiber but varied very little with the increase in load.

Keywords: LDPE; PLA; compatibilizers; jute fibers; composites; properties.