

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présentés par :

Monsieur TLEMSANI hemza

Monsieur MENIDJEL AbdelKrim

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Etude de la dégradation d'un matériau composite
PLA/PEBD/Fibre de jute dans l'eau de mer

Soutenu le : 22/06/2014 devant le jury suivant :

Président : Mr. A. CHERGUI MCA, ENP

Promotrices : Mme. B. BOUBEKEUR MAA, Université de Bumerdes
Mme. N. BELHANECH Pr, ENP

Examineur : Mr. H. BALOUL MCB, Université de Médéa

PROMOTION juin 2014

Remerciement

Nous voudrions tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux directrices de mémoire, Mme N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP et Mme B. BOUBEKEUR, Maître assistante à l'Université de Boumerdes. Nous ne pouvons que les remercier, non seulement de nous avoir encadré et assisté tout au long de ce travail, mais aussi pour leurs compétences scientifiques, leur disponibilité et leurs conseils précieux.

Nous tenons à remercier sincèrement, Mr A. CHERGUI, maître de conférence à l'ENP de nous avoir fait l'honneur de présider notre juré de mémoire.

Nous remercions également, Mr H. BALOUL, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de donner une partie de son précieux temps en tant qu'examineur et d'avoir ainsi partagé une partie de son savoir.

Dédicace

Je remercie mes très chers parents, Alima et Hamid, qui m'ont toujours soutenue et encouragée tout au long de mes années d'études, «Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier». Je remercie aussi mes frères ; Wassim, Elyes et Younes, pour leur encouragement et leur soutien.

Enfin, je remercie tous mes amis pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Abdelkrim MENIDJEL

Dédicace

À mes chers parents

*Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible
et pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez déployé
pour ma réussite, Que dieu tout puissant vous bénisse.*

À mes chères sœurs

Massima, Nadia, Fatima

À mon cher frère Mohammed Omar et Ma belle-sœur

Zineb

À mes nièces et neveux

Zineb, Sara, Meriem, Niemet, Koucem, Abdellah

À tous mes amis et toute la famille TLEMSANI et

MEDINI

Hamza

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I	4
Les fibres végétales	4
I.1 Structure d'une fibre	4
I.1.1 La cellulose	4
I.1.2 Les hémicelluloses	5
I.1.3 Les lignines	7
I.2 Les propriétés des fibres.....	8
Chapitres II.....	11
Les Polymères biodégradables	11
II.1 Classes des polymères biodégradables	11
II.1.1 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles.....	11
II.1.2 Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables	13
II.2 Dégradation des matériaux polymériques	13
II.2.1 La biodégradation des polymères	14
II.2.2 Les facteurs biologiques de la biodégradation	15
II.2.2.1 Les microorganismes	15
II.2.2.2 Les enzymes.....	15
II.2.3 Mesure de la biodégradabilité des polymères	16
II.3 Valorisation des polymères biodégradables	16
II.3.1 Les applications biomédicales.....	17
II.3.2 L'industrie automobile.....	18
II.3.3 électronique	18
II.3.4 La construction	18
II.3.5 Textile, habillement.....	19
Chapitre III	20
Le Jute.....	20
III.1 La Plante.....	20
III.2 La fibre de jute	21

III.3 Processus d'élaboration	21
III.4 Les usages des fibres de jute.....	23
III.4.1 Textiles	23
III.4.2 Emballage	23
III.4.3 Sous-produits	24
III.5 Production et perspectives du marché.....	24
Chapitre IV	21
L'Acide Poly Lactique (PLA).....	21
IV.1 La structure de l'acide polylactique	25
IV.2 Les voies de synthèse de l'acide polylactique	26
IV.3 Polycondensation directe de l'acide lactique.....	26
IV.4 Polymérisation par ouverture du cycle (LACTIDE)	27
IV.5 Les propriétés mécaniques et physiques des PLA	29
IV.6 La biodégradation du PLA.....	30
IV.7 Perspectives	30
Chapitre V	32
Le Polyéthylène Basse Densité (PEbd)	32
V.1 Historique du PEbd.....	33
V.2 Procédés de fabrication du PEbd	34
V.2.1 Les polyéthylènes basse densité ramifiés (PEbdr)	34
V.2.2 Les polyéthylènes Basse Densité linéaires (PEbdl)	34
V.3 Propriétés du PEbd.....	35
V.3.1 Propriétés thermiques.....	35
V.3.2 Propriétés physiques	35
V.3.3 Propriétés chimiques.....	35
V.3.4 Miscibilité, réactivité.....	36
V.3.5 Propriétés mécaniques	36
V.4 Les Applications	36
V.5 Impact environnemental	37
Chapitre VI	38

Les composites	38
VI.1 Introduction	38
VI.2 Définition d'un matériau composite	38
VI.3 Constituants des matériaux composites	39
VI.4 Les polymères dans les composites	39
VI.5 Recyclage des composites	41
VI.6 Avantages et inconvénients des composites.....	42
Chapitre VII.....	43
Matériels et Méthodes	43
VII.1. Matériaux utilisés.....	43
VII.1.1 Vieillissement dans l'eau de mer	43
VII.1.2 Absorption d'eau.....	44
VII.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	45
VII.3 Microscopie à Balayage Electronique	46
VII.4 Mesure de la densité.....	47
Chapitre VIII	48
Résultats et discussion	48
VIII.1 Vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C.....	48
VIII.1.1 Evolution de la masse.....	48
VIII.1.2 Evolution de densité.....	49
VIII.1.3 Photos des échantillons vieillis	49
VIII.1.4 Analyses des échantillons par microscopie électronique à balayage	51
VIII.1.4 Analyse des échantillons vieillis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	52
VIII.1.4.1 Formulation PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0).....	52
VIII.1.4.2 Formulation PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/10).....	53
VIII.2 Vieillissement dans l'eau de distillé à 30°C	54
VIII.2.1 Evolution de la masse.....	54
VIII.2.2 Evolution de densité.....	55

Conclusion générale	57
Référence bibliographique	

Listes de tableaux

Tableau I.1 : Composition en cellulose de quelques fibres naturelles	4
Tableau I.2 : Caractéristiques des fibres naturelles	9
Tableau IV.1 : Propriétés mécaniques et physiques des PLA.....	29
Tableau IV.2 : Polymères biobasés biodégradables	31
Tableau V.1: Propriétés mécanique de différents types du PEbd.....	36
Tableau. VI.1 Propriétés des résines thermoplastiques	40
Tableau. VI.2 Propriétés des résines thermodurcissables	41
Tableau VIII.1 : densités de chaque formulation avant et après le vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C pendant 1 mois en fonction de la teneur en jute.....	49
Tableau VIII.2 : densités de chaque échantillon avant et après le vieillissement dans l'eau distillé à 30 °C pendant 1 mois	55

Listes des figures

Figure I.1 : Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose).....	4
Figure I.2 : Représentation des micro fibrilles constituant les fibres de cellulose.....	5
Figure I.3 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses	6
Figure I.4 : Modèle de la lignine.....	7
Figure I.5 : Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique	8
Figure II.1 : Classification des polymères biodégradables.....	12
Figure III.1 : La plante de Jute.....	20
Figure III.2 : Les fibres de Jute.....	21
Figure III.3 : Rouissage des fibres de Jute.....	22
Figure IV.1 : Structure de l'acide lactique	25
Figure IV.2 : Les deux énantiomères de l'acide lactique	26
Figure IV.3 : Stéréoisomère de l'acide lactique.....	27
Figure IV.4 : Les trois formes isométriques du lactide.....	28
Figure V.1 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.....	32
Figure VI.1 matériaux composites.....	39
Figure VII.1: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	45
Figure VIII.1 : Evolution de masse des échantillons en fonction du temps de vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C.....	48
Figure VIII.2 : photographies des échantillons des différentes formulations avant et après vieillissement dans l'eau de mer.....	51
Figure VIII.3 photographies par microscope électronique à balayage après vieillissement dans de mer pendant 1 mois.....	52
Figure VIII.4. Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/0) vieilli dans l'eau de mer	

à 80 °C	53
FigureVIII.5. Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/10) vieilli dans l'eau de mer	
à 80 °C	54
FigureVIII.6 : Evolution de la masse des échantillons en fonction du temps de vieillissement	
dans l'eau distillé à 30 °C	55

Liste des Abréviations

ABS	Acrylonite Butadiène
DA	Dalton
DPM	Distribution du poids moléculaire
GPa	Giga Pascal
MPa	Méga Pascal
PCL	Poly Caprolactone
PEC	Carbonate de Polyester
PEbd	Polyéthylène basse-densité
PEbdl	Polyéthylène basse-densité linéaire
PEbdr	Polyéthylène basse-densité ramifié
PEhd	Polyéthylène haute-densité
PEmd	Polyéthylène moyenne-densité
PET	Polyéthylène Tétraphthalate
PHA	Polyhydroxy Alcanoate
PHB	Polyhydroxy Butyrate
PLA	Acide Poly Lactique
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
um	Micromètre
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscope électrique à balayage

Résumé :

Ce travail vise à évaluer les performances mécaniques et le vieillissement de biocomposites en vue d'une utilisation potentielle de ces matériaux prometteurs dans des applications structurales.. L'objectif est d'évaluer les performances rhéologiques du biocomposite PEbd/PLA/jute comparativement aux autres matériaux fabriqués.

Les différents composites ont été soumis à des traitements hygrothermiques afin de reproduire un vieillissement environnemental accéléré. Les variations des propriétés physiques et mécaniques ont été suivies à l'aide de plusieurs techniques expérimentales : mesure des masses et des dimensions, essais de traction, analyse mécanique dynamique et observation en microscopie électronique à balayage. Le biocomposite PEbd/PLA/jute présente un pouvoir hygroscopique relativement important, à l'origine de variations dimensionnelles non négligeables. L'eau joue également un rôle plastifiant, conduisant à une diminution des propriétés élastiques du matériau. Enfin la présence d'eau entraîne la dégradation de l'adhésion fibre-matrice, la microfissuration et l'hydrolyse de la matrice biosourcée.

Mots Clés : Biocomposite, fibres végétales, vieillissement accéléré, propriétés rhéologiques

Abstract :

This work aims at evaluating the mechanical performances and the ageing of biocomposites for a potential use of these promising materials in structural applications. The objective is to evaluate compared the rheological performances of the biocomposite PEbd/PLA/jute to other materials manufactured.

The various composites were subjected to hygrothermic treatments in order to reproduce an accelerated environmental ageing. The variations of the physical properties and mechanical were followed using several experimental techniques: measure masses and dimensions, tests of traction, analyzes mechanical dynamics and observation in electronic scan microscopy. The biocomposite PEbd/PLA/jute presents a relatively significant hygroscopic capacity, at the origin of considerable dimensional variations. Water also plays a role plasticizing, leading to a reduction in the elastic properties of material. Finally the presence of water involves the degradation of the matrix fibre adhesion, the microfissuring and the hydrolysis of the biosource matrix.

Keywords : Green composite, natural fiber, accelerated ageing, rheological properties

ملخص

يهدف هذا العمل لتقييم الأداء الميكانيكية والشيخوخة من المواد المركبة الحيوية لإمكانية استخدام هذه المواد الواعدة في التطبيقات الهيكلية .. والهدف هو تقييم أداء الريولوجية الحيوي مركب البولي إيثيلين المنخفض الكثافة / البولي إيثيلين اللبنيك / الجوت مقارنة مع غيرها من المواد المنتجة

تعرض مختلف المواد المركبة للعلاج الرطوبة الحرارية لإنتاج والشيخوخة المتسارعة البيئية. تم رصد التغيرات في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية باستخدام عدة أساليب فنية تجريبية: قياس الجماهير والأبعاد، واختبار الجر، ودينامية الميكانيكية والمراقبة عن طريق التحليل المجهر الإلكتروني. والعضوية مركب البولي إيثيلين المنخفض الكثافة / البولي إيثيلين اللبنيك / الألياف الجوت لديه قوة كبيرة نسبياً، ومصدر الاختلافات الأبعاد كبيرة. الماء أيضا يلعب دور الملدنات، مما يؤدي إلى نقص في خصائص المرونة للمادة. أخيراً، فإن وجود المياه يتسبب في تدهور التصاق الألياف مصفوفة، والتحلل من مصفوفة الحيوي القائم

كلمات البحث: مركب عضوي، والألياف النباتية، وتسارع الشيخوخة، والخصائص الريولوجية

Listes de tableaux

Tableau I.1 : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques [2].....	2
Tableau IV.1 Evolution du pH de sol.....	21
Tableau IV.2 densités de chaque échantillon avant et après l'enfouissement dans le sol.....	24

Listes des figures

Figure I.1 : Structure de l'acide lactique -CH ₃ CH(OH)COOH.....	4
Figure I.2 : Les deux énantiomères de l'acide lactique.....	4
Figure I.3 : Les fibres de Jute.....	7
Figure II.1 : Structure d'un sol.....	8
figure II.2 qui suit résume les diverses formes de contaminations des sols et leurs conséquences.....	15
Figure III.1 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	16
Figure IV.1 : Evolution de masse lors de la dégradation de chaque composite.....	22
Figure IV.3. Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/0) enfouis dans le sol.....	23
Figure IV.4. Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/10) enfouis dans le sol.....	24

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Pendant les soixante dernières années, les matériaux polymères synthétiques issus essentiellement de la pétrochimie ont été développés progressivement, avec une production mondiale d'environ 140 millions de tonnes par an. Durant cette période, les matériaux polymères ont envahi notre univers quotidien, on les retrouve dans divers domaines à savoir, l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir...etc.

Ce succès est dû principalement à leur faible coût, reproductibilité à grande vitesse, excellentes propriétés mécaniques et leur durabilité (grande résistance au vieillissement et aux attaques biologiques). Cependant, le développement et l'exploitation intense de la matière plastique pour des usages courants, se sont traduits par l'accumulation de déchets non biodégradables, à durée de vie très longue, dans l'environnement. Ceci a provoqué une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des eaux [1][2][3].

Suite à cette situation, et face à la hausse du prix du pétrole et à la diminution progressive des stocks, l'industrie plastique s'est orientée vers une alternative aux matières premières conventionnelles. Plusieurs solutions ont été envisagées pour réduire l'impact de ces matériaux sur l'environnement. La première est le recyclage chimique ou physique pour donner une nouvelle vie à ces polymères. La deuxième est l'incinération en les utilisant comme combustibles afin de produire de l'énergie (i.e. valorisation de la matière plastique). Cependant, le recyclage et la réutilisation des matières plastiques sont limitées par la complexité des résidus rejetés et les coûts élevés. L'incinération quant à elle se confronte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour éliminer les gaz à effet de serre (NO_x , SO_y ...). [1][4].

Le respect de l'environnement est un point capital dans le contexte du développement durable. L'homme doit agir de cette façon pour préserver les ressources fossiles et réduire la pollution de la terre. La fabrication des produits industriels doit consommer moins d'énergie et la matière première doit être en priorité issue de ressources renouvelables, en particulier du monde végétal.[5].

Par leur abondance et leur diversité, les polymères issus du monde végétal offrent une nouvelle source de matières premières renouvelable pour l'industrie plastique. Grâce à leur

biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques.[6].

En plus, ces polymères issus de ressources renouvelables peuvent être éliminés simplement par biodégradation (ex. compostage) après utilisation. [7]

Généralement, les polymères issus de ressources renouvelables peuvent être classifiés en trois groupes :

- Polymères naturels comme l'amidon, les protéines, et la cellulose ;
- Polymères issus de la fermentation microbienne comme le poly hydroxybutyrate (PHB);
- Polymères synthétiques à partir de monomères naturels comme l'acide poly lactique (PLA)

Suite à leurs propriétés comparables aux polymères conventionnels, leur biocompatibilité et leur biorésorbabilité, les polymères synthétiques, à partir de monomères issus de ressources renouvelables ont attirés l'attention des scientifiques durant les deux dernières décennies. Durant lesquelles, ces polymères ont été les matériaux les plus utilisés tant d'un point de vue académique (i.e. recherches aux laboratoires) qu'industriel [2][8].

Parmi les polymères synthétiques biodégradables, l'acide poly lactique (PLA) est apparu comme un candidat très prometteur utilisé dans divers domaines d'applications, à savoir la médecine, l'agriculture et l'emballage.... L'acide poly lactique est un polyester aliphatique thermoplastique dérivé 100 % de ressources renouvelables telles le maïs. Grâce à sa durabilité, sa biodégradabilité, sa transparence et ses propriétés mécaniques, la production du PLA n'a cessé de croître. [8][9].

Les problèmes liés à l'environnement par la consommation importante des thermoplastiques courants, tel que le polyéthylène dans divers secteurs génère d'énormes quantités de déchets. Afin de réduire ce fléau, les nouvelles recherches s'orientent vers les thermoplastiques biodégradables issus de ressources naturelles renouvelables, tel que l'acide polylactique. L'élaboration de nouveaux matériaux à base de mélanges de polymères permet d'obtenir divers matériaux offrant un avantage économique et environnemental.

Le présent travail porte sur l'étude du comportement d'un nouveau matériau obtenu en mélangeant l'acide polylactique (PLA), thermoplastique biodégradable , le polyéthylène

Introduction générale

basse densité (PEbd), thermoplastique courant et la fibre de jute (composite à matrice organique).

À cet effet, dans ce mémoire nous avons utilisé les cinq formulations PEbd /PLA/JUTE (20/80/0 ; 20/80/10 ; 20/80/20 ; 20/80/30 ; 20/80/40) ont été testées.les fibres de jute sont issus de déchet de l'industrie du tapis

L'étude a porté sur deux essais :

- L'évolution de la perte de masse dans l'eau de mer en fonction de temps de macération à une température constante de 80°C pendant 1 mois.
- Absorption d'eau distillée à une température de 30°C pendant 1 mois.

Ce manuscrit se décompose en deux parties, une première partie bibliographique composée de quatre chapitres, et une partie expérimentale.

Après avoir rappelé dans le premier chapitre, la structure et les caractéristiques des fibres végétales, nous parlerons dans le deuxième chapitre des polymères biodégradables ainsi que du phénomène de la biodégradation. Le troisième, le quatrième et le cinquième chapitre, seront consacrés aux trois matériaux utilisés, en l'occurrence ; le Jute, l'acide polylactique et le polyéthylène basse densité.

Dans La partie expérimentale, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisés ainsi que les résultats obtenus et interprétations.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

Les fibres végétales

I.1 Structure d'une fibre

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Essentiellement, on distingue quatre composés : la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine.

Les proportions de ces constituants varient beaucoup selon les fibres et la cellulose est l'élément constitutif majeur (Tableau I.1). Chaque fibre se présente sous la forme d'un biocomposite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose.

Tableau I.1 : Composition en cellulose de quelques fibres naturelles [10]

Fibre	% de cellulose
coton	> 90,0
jute	64,4
chanvre	55,0
lin	64,1
ramie	68,6

I.1.1 La cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne tétrorégulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$ (*figure I.1*).

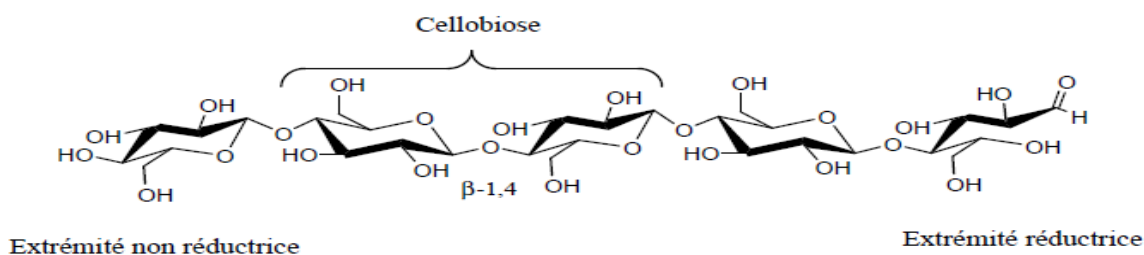


Figure I.1 : Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose)

Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisque de nombreuses fibres (coton, chanvre, jute, lin...) sont composées de cellulose.

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline (*figure I.2*), les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées. [11]

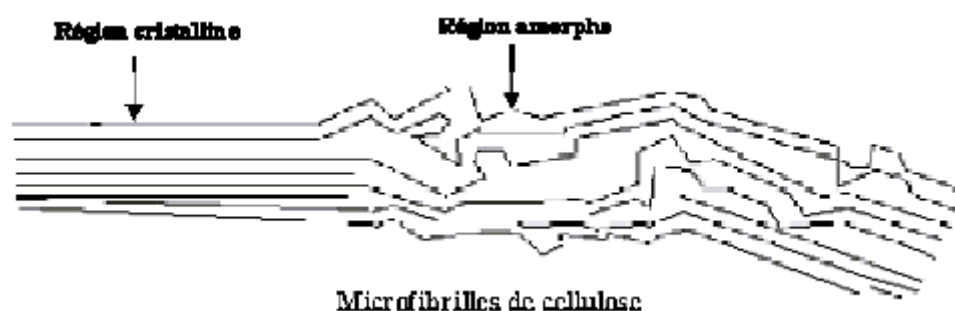


Figure I.2 : Représentation des micro fibrilles constituant les fibres de cellulose.

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

I.1.2 Les hémicelluloses

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. En plus du glucose, les monomères des hémicelluloses peuvent être du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose, ou de l'arabinose (*figure I.3*). Les

hémicelluloses sont composées majoritairement de D-pentoses, parfois de petites quantités d'oses de configuration L.

Le xylose est toujours l'ose le plus représenté mais les acides mannuronique et galacturonique sont aussi souvent présents. Les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale (type cellulaire, localisation dans la paroi ou bien encore âge des tissus) [12].

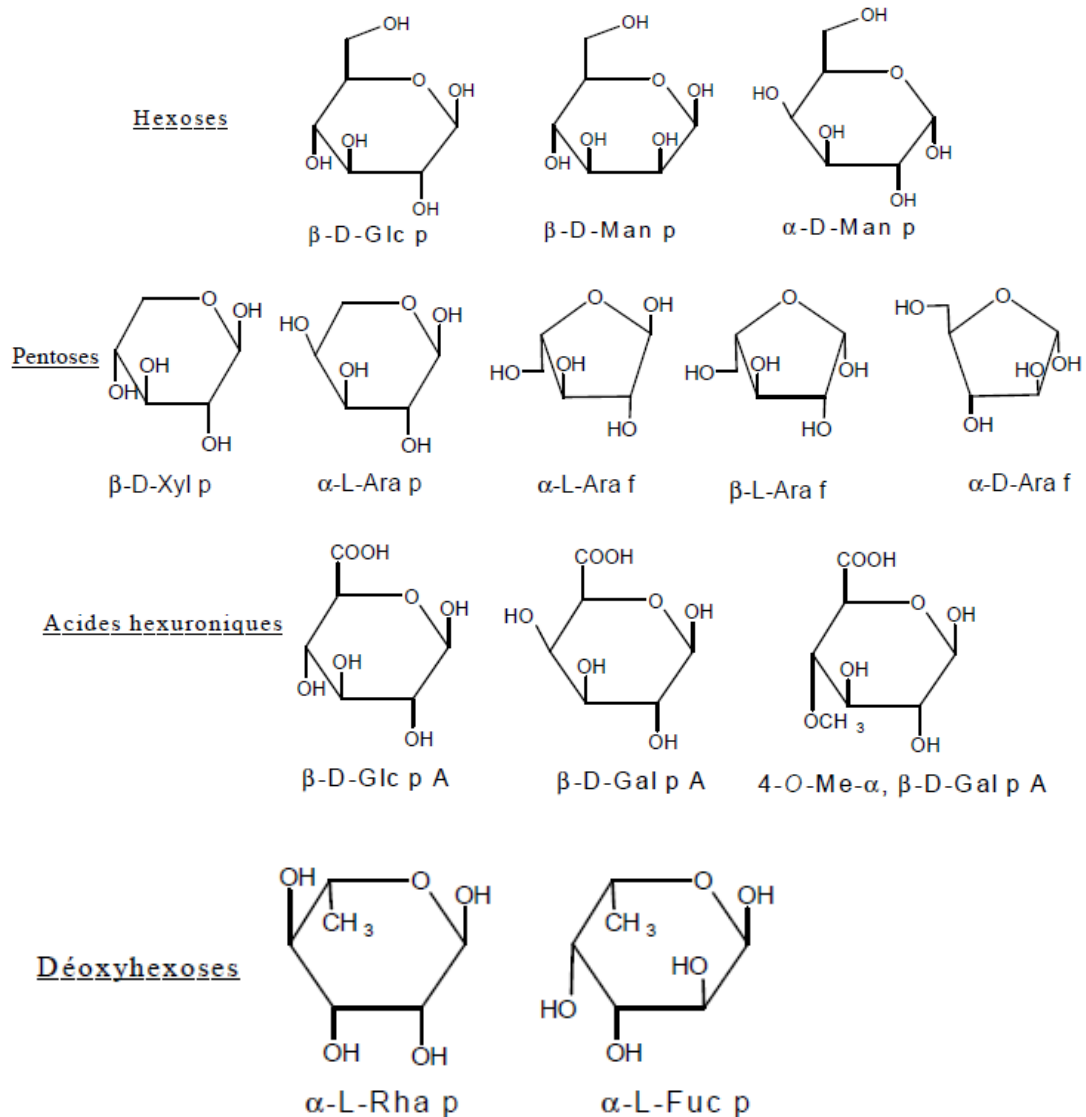


Figure I.3 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses [10]

I.1.3 Les lignines

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale. On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie. Elles sont composées de constituants aliphatiques et aromatiques (*figure I.4*).

La lignine contribue à la résistance mécanique des parois cellulaires et soutient la cohésion des fibres dans la partie boisée. En considérant la fibre comme un matériau composite, la lignine représenterait la matrice. Elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Elle est peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [13].

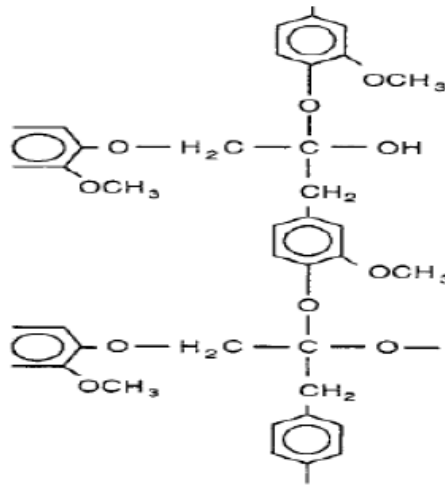


Figure I.4 : Modèle de la lignine [10]

I.2 Les propriétés des fibres

A l'échelle microscopique, l'architecture des fibres est complexe. Selon Sedan, elles sont constituées par des fibrilles, elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose (*figure I.5*). Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle par des liaisons hydrogène pour former des micro fibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, alliée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires, est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau [14].

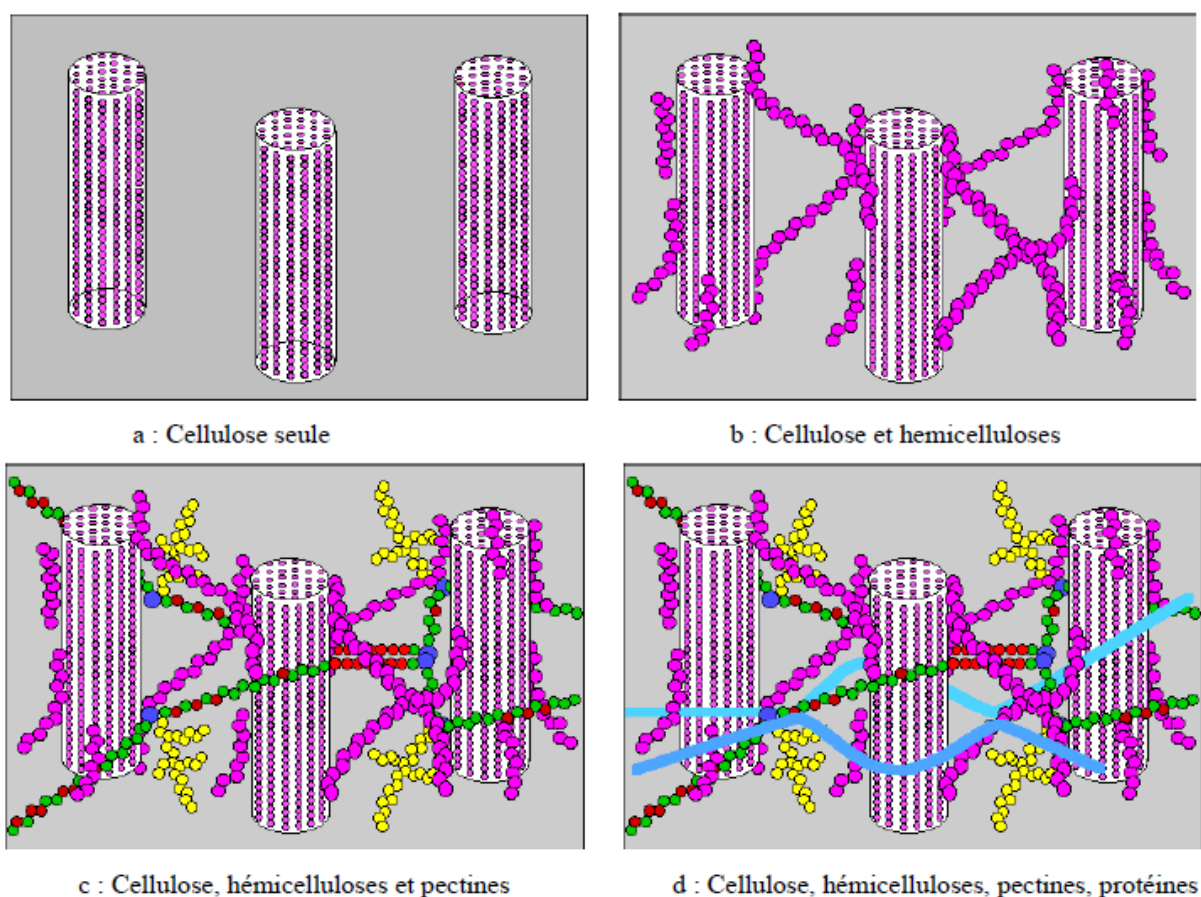


Figure I.5 : Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique

A l'intérieur de la fibre, les chaînes cellulosiques sont réunies en micro fibrilles qui en s'agglomérant forment des fibrilles sur plusieurs couches. L'angle qui existe entre ces éléments très structurés et l'axe de la fibre conditionne la rigidité de la fibre. Les liaisons hydrogènes qui

s'établissent le long et entre les chaînes macromoléculaires sont à la base des bonnes propriétés des fibres cellulosiques [15].

Du point de vue thermique, la plupart des fibres naturelles perdent de leur rigidité dès 160°C et on voit la lignine se dégrader aux alentours de 200°C. Des effets irréversibles comme le changement de viscosité et l'augmentation de la dégradation avec l'oxydation ont été observés. Néanmoins, la destruction de l'ordre cristallin n'apparaît qu'au-dessus de 320°C par agitation thermique des molécules [16].

Tableau I.2 : Caractéristiques des fibres naturelles [10]

Fibres	Diamètre (μm)	Facteur de forme (ℓ/d)	Module de traction (GPa)	Déformation maximale (%)
Coton	12-25	2000	6-10	6-8
Lin	12-30	1500	50-70	1,3-3,3
Chanvre	16-50	550-960	30-60	1,7-2,7
Kenaf	14-33	-	60	1,7-2,1
Jute	5-25	110	20-55	1,5-2
Sisal	100-400	100	9-22	3-14
Banane	50-250	-	7-20	1,8-3,5
Abaca	50-280	-	-	2,1-2,4

Le Tableau I.2 regroupe les principales propriétés de différentes fibres naturelles. La dispersion de ces propriétés y compris du point de vue morphologique dépend de la variabilité des fibres. Cela provient essentiellement des conditions climatiques et de la nature du procédé de récolte. D'un point de vue mécanique, les fibres de chanvre, lin et kenaf possèdent un haut module d'élasticité comparées aux autres fibres d'origine naturelle et une déformation à la rupture de même ordre de grandeur. De plus, ces mêmes fibres (chanvre, lin et kenaf) présentent

un module d'Young du même ordre de grandeur que celui des fibres de verre et une déformation à la rupture moins importante ce qui en fait de bons candidats comme renforts fibreux.

Chapitres II
**Les Polymères
biodégradables**

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux [17].

II.1 Classes des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

II.1.1 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly(e-caprolactone) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques.

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par les micro-organismes. Dans cette catégorie, sont placés les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose.

Le polyéthylène constitue alors la matrice de l'ensemble et l'amidon (environ 10 %) est dispersé au sein de la structure. Les micro-organismes consomment l'amidon et laissent le polymère bio-fragmenté [18].

Les polyoléfines, le polyéthylène et particulièrement le polypropylène, peuvent être oxydativement instables dans l'environnement. Cette instabilité est issue de la présence d'impuretés au sein du polymère, les plus courantes sont des molécules porteuses de

groupements hydroperoxydes, impurétés qui induisent une instabilité vis-à-vis de l'oxydation [19].

Les matériaux oxo-dégradables, parfois appelé oxo-biodégradables, sont des thermoplastiques additives. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant qui serait selon certains spécialistes, du dithio carbamate de fer, du nickel, du manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la « biodégradation ». Ils ne sont donc pas biodégradables, mais plutôt « dégradables ». Ces métaux, n'étant pas assimilables par les microorganismes, pourraient poser un problème d'écotoxicité [20].

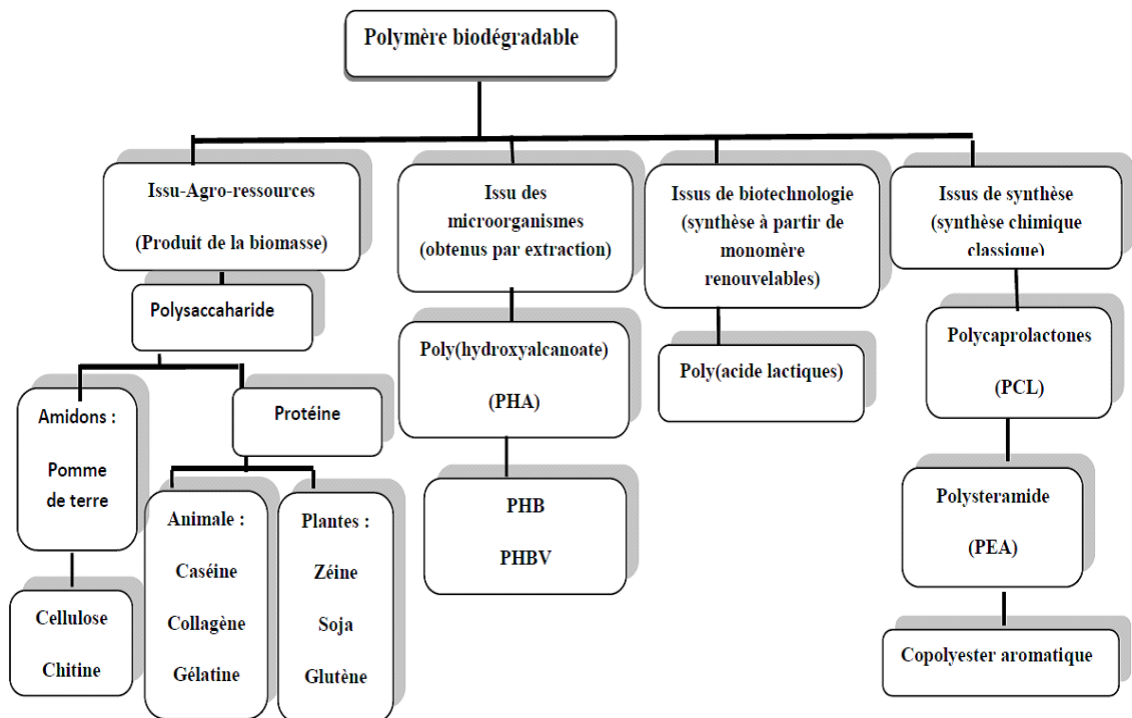


Figure II.1 : Classification des polymères biodégradables.

Le contexte écologique et économique actuel met l'accent sur la nécessité de substituer les matières plastiques d'origine pétrochimique par des matières plastiques biodégradables issues d'une biomasse renouvelable.

II.1.2 Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories :

- les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels les polyhydroxyalcanoates (PHA);
- les polymères issus directement des ressources végétales : polysaccharides, protéines et lipides ;
- les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques : l'acide polylactique noté PLA.

Ces biopolymères, aussi dénommés biomatériaux, sont synthétisés dans les plantes ou les microorganismes par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. Ils présentent en outre l'avantage non négligeable, de ne pas contribuer à l'augmentation de l'effet de serre. En effet, le CO₂ issu de leur dégradation réintègre le cycle biologique où il permet de synthétiser de nouvelles biomolécules via le processus de la photosynthèse. Le bilan global en CO₂ peut ainsi être nul et sans effet négatif sur notre environnement.

Les polymères biodégradables à base de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent pour la préparation des nanocomposites sont l'acide polylactique (PLA), le poly(3-hydroxy butyrate) (PHB) et ses copolymères, l'amidon thermoplastique, huiles de plantes, la cellulose, la gélatine, le chitosane, etc. [21].

II.2 Dégradation des matériaux polymériques

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme. La dégradation est un changement destructif de la structure chimique, des propriétés physiques, ou de l'apparence du polymère.

Les polymères environnementalement biodégradables : ce sont les polymères qui se dégradent par l'effet combiné et cumulatif de la chaleur, de la lumière, du soleil, de l'oxygène, de l'eau, de la pollution, les microorganismes (bactéries, champignons, algues, etc. de macroorganismes (insectes, grillons, cloportes, escargots, etc.). d'action mécanique, du vent et de la pluie etc ..

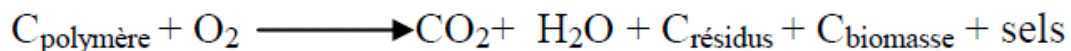
Les mécanismes principaux de la dégradation de l'environnement sont la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation et l'attaque biologique. La dégradation environnementale des polymères peut ainsi être divisée en processus biocatalytiques introduisant les enzymes (biodégradation) et les processus chimiques et radicalaires (la dégradation physico-chimique), tels que l'oxydation, l'hydrolyse, l'irradiation. La dégradation oxydative et la biodégradation sont les processus les plus importants impliqués dans la dégradation environnementale des polyoléfines [22].

II.2.1 La biodégradation des polymères

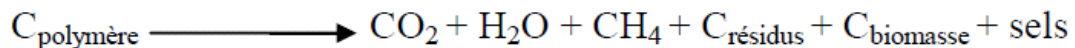
La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂ et ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique.

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

➤ Conditions aérobiques



➤ Conditions anaérobiques



Au cours de la dégradation d'un matériau, sa structure se simplifie progressivement. La biodégradation peut donc avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux. Il existe trois éléments clés indispensables pour la biodégradation [23][24] :

■ **Les microorganismes** : la base de tout processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible, afin

d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par le processus.

■ **L'environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation, comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité.

■ **Le substrat** : la structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré d'hydrophobicité, la stéréochimie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

II.2.2 Les facteurs biologiques de la biodégradation

II.2.2.1 Les microorganismes

Le terme « microorganisme » couvre un groupe hétérogène d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart, unicellulaire. Les microorganismes appartiennent à deux principaux groupes :

- Les procaryotes qui n'ont pas de noyau. Ils comprennent les eubactéries,
- Les eucaryotes dont l'ADN est contenu dans un noyau délimité par une double membrane.

Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires et les champignons.

Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation.

II.2.2.2 Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorables à ces réactions biochimiques. Elles sont produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes).

Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, estérases, isomérases, réductases, lyases et ligases. Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques.

Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont typiquement l'hydrolyse et l'oxydation biologiques [25].

II.2.3 Mesure de la biodégradabilité des polymères

Étant donné les différents mécanismes disponibles pour la biodégradation d'un polymère, elle ne dépend pas seulement de la chimie des polymères, mais aussi de la présence des systèmes biologiques impliqués dans le processus. Lors de l'instruction de la biodégradabilité d'un matériau, l'effet de l'environnement ne peut être négligé. L'activité microbienne et donc biodégradabilité est influencée par les facteurs suivants :

- Présence de micro-organismes ;
- Disponibilité de l'oxygène ;
- Quantité d'eau disponible ;
- Température ;
- Chimie de l'environnement (électrolytes, pH, etc).

Quatre approches communes disponibles pour étudier les processus de biodégradation sont utilisées :

- Contrôle de la croissance microbienne
- Contrôle de l'épuisement des substrats
- Suivi des produits de la réaction.
- Surveillance des changements dans les propriétés du substrat.

II.3 Valorisation des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables ont, peu à peu, remplacés les polymères classiques dans nombreuses de leurs applications et se sont imposés au fil du temps. Ils gagnent de jour en jour une part de marche considérable dans l'industrie des biomatériaux.

Les polymères biodégradables remplaceraient donc à terme, les polyoléfines dans nombres de leurs applications. Le PLA qui est le plus intéressant est souvent mélange à d'autres polymères afin d'obtenir une synergie de propriétés. En 2003, Cargill Dow LLC a lancé la fibre Ingeo (nom commercial donnée à la fibre du PLA). Cette fibre suscite depuis longtemps beaucoup d'intérêts pour les applications médicales.

Cette société a mis au point une technologie de production performante et rentable qui offre de belles perspectives de développement et de conquête de part de marchés.

Grace aux nouvelles propriétés intrinsèques aux polymères, ses produits dérivés trouvent des débouchés dans de nombreux secteurs du textile, dont l'habillement, les fibres de rembourrage, les revêtements de sols, les tissus industriels (géotextiles et agro textiles) et les non-tissés (couches, produits d'hygiène personnelle, lingettes) pour ne citer que ceux-là [26].

II.3.1 Les applications biomédicales

L'industrie du textile médical est un des multiples secteurs représentant l'état de l'art de l'évolution et du perfectionnement de ces matériaux innovants. Et le terme « bio textile » y trouve toute sa signification : matériau textile dédiée à des fins biologiques (implants chirurgicaux, fil de suture...) [27].

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leur cout élevé de départ se justifie dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de bioresorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [28].

Les biopolymères à usage médical, ont été développés comme :

- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire
- Matrices pour faire de la libération contrôlée de médicaments
- Fils chirurgicaux résorbables.

Les biopolymères les plus couramment utilisés pour des applications biomédicales, appartiennent à la grande famille des polyesters. Ces polyesters se dégradent par hydrolyse, avec une vitesse de dégradation dépendant des propriétés du milieu telles que le pH, la température, le solvant ou les biocatalyseurs. Cette dégradation par hydrolyse donne de fait un sens et une valeur à leur utilisation.

II.3.2 L'industrie automobile

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux biocomposites à propriétés améliorées. On peut citer le composite, à base de PLA /fibres de kenaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et les tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styène (ABS).

Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant. Les polymères à base d'amidon quant à eux, sont utilisés comme additif dans la fabrication de pneus. L'ajout de ces matériaux au composite réduit la résistance au roulement, la consommation de carburant et les émissions de gaz à effet de serre.

II.3.3 électronique

La firme NEC (*Nippon Electric Company*) projette d'utiliser le même composite de PLA et kenaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux. En effet, les additifs de retardateurs de flammes utilisés dans les polymères usuels sont des dérivés halogénés ou phosphorés qui génèrent des gaz nocifs lors de leur incinération et libèrent des éléments toxiques pour l'environnement lors de leur mise en décharge. Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo [29].

La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques.

II.3.4 La construction

Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Ses propriétés antibactériennes et antifongiques évitent les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement

des tissus d'ameublement comme ceux des stores. Les bio-composites sont également utilisés comme isolants dans le domaine de la construction.

II.3.5 Textile, habillement

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements, notamment ceux de sport. On s'en sert également pour le linge de maison (les matelassiers Dunlopillo ou Treca sont clients) [30]. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs.

Enfin, on peut citer pour les bio polymères des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches culottes, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

D'autres applications plus insolites comme les accessoires de sport (tee de golf à base d'amidon), les accessoires divers (peigne et stylo à base d'amidon, ouvre-bouteille, tapis de souris, jouets pour animaux domestiques) sont disponibles sur le marché. Ceux-ci ont plutôt des utilités « marketing ».

Chapitre III

Le Jute

III.1 La Plante

Communément connu sous le nom de jute, le *Corchorus Capsularis* est une plante tropicale de laquelle on extrait la fibre de jute. Cette fibre naturelle d'aspect soyeux est surnommée « fibre d'or » en raison de ses reflets. Le jute, tout comme le coton, sont les fibres naturelles les plus utilisées au niveau mondial. Plusieurs espèces peuvent être exploitées pour produire la fibre de jute, mais il existe principalement deux espèces cultivées à cet effet qui sont le *Corchorus capsularis* et le *Corchorus Olitorius*. Il s'agit d'une culture annuelle qui prend environ 120 jours pour arriver à maturité (avril/mai-juillet/août) [10][31].



Figure III.1 : La plante de Jute

La plante est de type herbacé et d'une hauteur d'environ 3-4 mètres, la tige est d'une grosseur d'environ deux centimètres de diamètre. Les feuilles pétiolées, de limbe triangulaire sont d'environ 15 centimètres de long et 5 cm de large, elles sont de petites tailles et de couleur jaune. La fibre de jute exploitable correspond aux vaisseaux de phloème situés sous l'écorce de la tige principale [31].

Le jute prospère dans les terres tropicales situées à faible altitude et ayant un taux d'humidité compris entre 60 et 90 pour cent. C'est une culture pluviale peu gourmande en engrais et pesticides. Son rendement est d'environ deux tonnes de fibre sèche par hectare. Le jute est l'une des fibres naturelles les moins chères. Il vient en deuxième position derrière le coton sur le plan des volumes produits comme de la diversité des usages [31].

III.2 La fibre de jute

La fibre de jute est longue, douce et brillante. Sa longueur va de 1 à 4 mètres et son diamètre de 17 à 20 microns. Elle est essentiellement composée de cellulose végétale et de lignine, qui sont respectivement les principaux composants de la fibre végétale et de la fibre de bois. Les méthodes de rouissage utilisées pour séparer l'écorce filamenteuse d'avec la tige peuvent être biologiques ou chimiques, mais les premières sont plus répandues compte tenu du coût des produits chimiques [10].



Figure III.2 : Les fibres de Jute

Le rouissage biologique englobe plusieurs techniques consistant à lier les tiges en faisceaux avant de les faire tremper afin de séparer plus facilement les fibres de la tige. On gratte ensuite la matière non fibreuse, ce qui permet enfin d'arracher les fibres.

III.3 Processus d'élaboration

Certaines conditions sont nécessaires pour la culture du jute : un climat chaud et humide. Le sol doit être de type alluvial ou argilo-sableux. Le jute pousse dans les endroits de pluies abondantes, où les précipitations moyennes se situent entre 75-100 mm pendant la phase de croissance.

Les graines sont généralement plantées entre les mois de Mars, Avril, Mai et Juin. La terre doit être labourée et fertilisée. Le semage se réalise en laissant un espace de 15 cm entre les graines. Deux ou trois jours plus tard, les graines commencent à germer, mais c'est seulement après 3 ou 4 mois que la plante fleurit. Un mois après la floraison et avant que les fruits

mûrissent, on coupe les tiges à hauteur du sol. Durant cette période, on procède deux ou trois fois au désherbage de la plante et au ratissage du terrain [32].



Figure III.3 : Rouissage des fibres de Jute

La fibre de jute constitue uniquement 6% du poids de la plante. Le processus de production est long et requiert une main d'œuvre importante, l'extraction de la fibre s'effectue totalement manuellement.

Après la récolte, les tiges de Jute sont liées en bottes et immergées dans de l'eau stagnante ou à faible courant : C'est le rouissage. Les tiges restent immergées dans l'eau pendant environ 20 jours, jusqu'à ce que la fibre se sépare facilement de l'écorce. Ensuite, c'est l'écorçage. Les tiges sont frappées, bottes par bottes, avec un maillet de bois pour rompre l'écorce. Quand les fibres sont libérées, on les lave en les écartant en éventail afin d'enlever à la main les dernières impuretés.

Les fibres sont essorées et mises à sécher à une température d'environ 30 degrés durant trois semaines. Il est important que ce procédé se réalise correctement, dans le cas contraire, la fibre devient gluante, difficile à filer et peu lumineuse. Les fibres de jute mesurent entre 1 et 4 mètres et sont de couleur blanche-jaunâtre, jaune ou brune. On effectue à nouveau un séchage de la fibre, on la plie au centre, elle est ensuite entassée en balles, c'est sous cette forme qu'elle sera ensuite vendue [32].

III.4 Les usages des fibres 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, lesquels représentent aujourd'hui encore l'essentiel des produits issus de cette fibre. Le jute a comme caractéristique intéressante de pouvoir être utilisé indépendamment aussi bien qu'avec diverses fibres et matières. S'il est de plus en plus souvent remplacé par des matières synthétiques, certains fabricants tirent parti de sa biodégradabilité pour des usages où ces dernières seraient inadaptées. On le retrouve par exemple dans des toiles pour mottes, destinées à la plantation de jeunes arbres, ou encore dans les géotextiles, pour lutter contre l'érosion et maintenir les sols. Ces produits se désagrègent et il est donc inutile de les retirer du sol.

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 [10].

III.4.1 Textiles

Les principaux produits à base de jute sont les fils et ficelles, les sacs et autres toiles et les dos de tapis. La fibre de jute est également utilisée dans des textiles mixtes. Elle présente une forte résistance à la traction, une faible extensibilité et permet d'améliorer la « respirabilité ». Elle est tissée pour fabriquer des rideaux, des revêtements de chaises, des tapis et des carpettes, et se trouve souvent mélangée avec d'autres fibres synthétiques ou naturelles. De surcroît, les fils les plus fins peuvent être séparés pour imiter la soie. Il est également possible de mélanger le jute avec la laine, en le traitant auparavant avec de la soude caustique afin d'en améliorer l'ondulation, la douceur, la souplesse et l'apparence générale [10].

III.4.2 Emballage

Le jute est souvent utilisé pour emballer les produits agricoles et, de plus en plus fréquemment, dans des emballages rigides et pour renforcer le plastique. Il remplace également le bois dans des pâtes et papiers [10].

III.4.3 Sous-produits

Les sous-produits du jute sont employés en cosmétique, dans des médicaments, dans des peintures et dans d'autres produits. Dans les zones rurales des pays producteurs, les tiges de jute sont utilisées comme combustible et pour fabriquer des clôtures. Elles remplacent avantageusement le bois de forêt et le bambou dans la production de panneaux de particules et de pâtes et papiers [10].

III.5 Production et perspectives du marché

Le jute provient d'Asie du Sud et plus particulièrement d'Inde et du Bangladesh où se concentrent 95 pour cent des cultures mondiales. Le Népal et le Myanmar en produisent également de faibles quantités. Le Pakistan, malgré des volumes de production limités, importe des quantités importantes de jute brut à des fins de transformation, essentiellement depuis le Bangladesh.

La production de jute connaît des fluctuations dictées par les conditions météorologiques et les prix. Au cours des dix dernières années, elle a été comprise entre 2,5 et 3,2 millions de tonnes, ce qui est comparable à la laine. L'Inde et le Bangladesh représentent respectivement 60 pour cent et 30 pour cent de la production mondiale. Le Bangladesh exporte près de 40 pour cent sous la forme de fibre brute et quelque 50 pour cent sous la forme de produits manufacturés. L'Inde exporte près de 200 000 tonnes de produits en jute, le solde étant destiné au marché intérieur [33].

Chapitre IV

L'Acide Poly Lactique (PLA)

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels les PLA se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie textile et de l'industrie de l'habillement.

L'acide polylactique (PLA) ou poly (lactic acid), est le plus prometteur de tous. C'est un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [34] [35]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [36]. Il a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers pour la société DUPONT.

Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [37]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Elle détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de « ingeo fiber ».

IV.1 La structure de l'acide polylactique

Les PLA $C_3H_6O_3$ se présentent très généralement sous forme de macromolécules linéaires dont l'architecture est déterminée selon la composition stéréochimique. L'unité répétitive du PLA de masse moléculaire, ($72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) contient un centre de symétrie dont la configuration spatiale peut être L(S) ou D(R) ; avec une abondance naturelle en L(S).

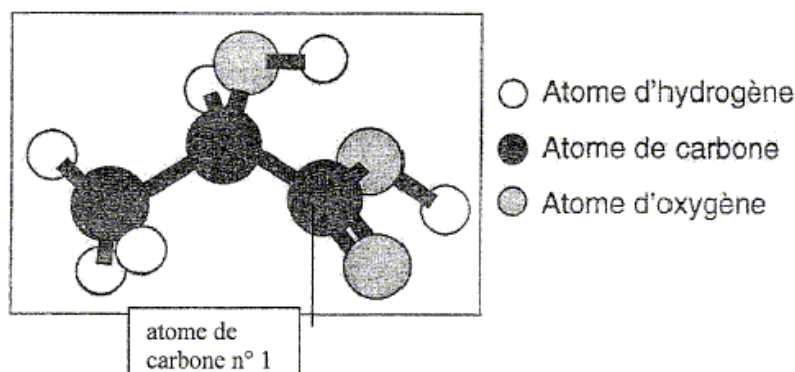


Figure IV.1 : Structure de l'acide lactique $-\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

Selon la dimérisation (condensation de deux unités monomères), trois configurations différentes peuvent être observées : LL (L-lactide), DD (D-lactide) ou LD (mésos) qui est sans

activité optique. Il est bien de noter que la forme méso n'est pas à confondre avec le mélange racémique, qui est un mélange équimolaire des deux formes L et D.

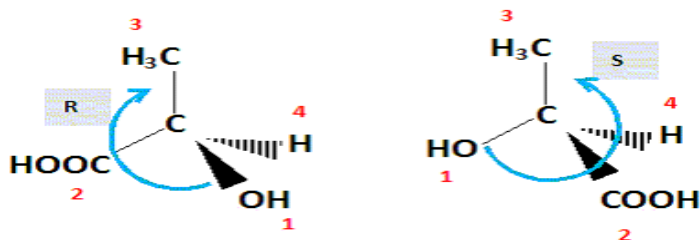


Figure IV.2 : Les deux énantiomères de l'acide lactique

IV.2 Les voies de synthèse de l'acide polylactique

Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux schémas, dépendant de la masse moléculaire souhaitée.

La présence d'un centre de symétrie dans la molécule d'acide lactique favorise la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons. Les polymères issus de la synthèse par polycondensation directe sont communément appelés acide polylactique, tandis que ceux dérivant de la synthèse par ouverture du cycle seront dénommés lactides, afin de préciser le mode de synthèse. Néanmoins la terminologie PLA commune aux deux modes de synthèses est la plus utilisée [38].

IV.3 Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse de l'acide polylactique. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires [39]. Cette méthode possède plusieurs inconvénients. Non seulement elle est très onéreuse, mais aussi elle ne permet de produire que des polymères à faible masse moléculaire (10^4 g.mol⁻¹)[40]. De plus, il est difficile de se débarrasser de l'eau et des impuretés générées lors de cette réaction d'estérification.

Il est possible d'améliorer le rendement de cette réaction en jouant sur l'équilibre entre l'acide lactique, le polymère et l'eau en utilisant soit un solvant organique

[40][41], sont un des monomères di fonctionnels (diols ou diacides) donnant lieu à des polymères téléphériques (polymères aux extrémités desquels des groupements hydrophobes ont été greffés chimiquement) [42].

Le mécanisme de polycondensation directe de l'acide lactique a récemment été retravaillé par Feerzet it Coll. qui ont pu opérer sans catalyseur, ni solvant et encore moins d'initiateur, diminuant ainsi les couts de production [43].

IV.4 Polymérisation par ouverture du cycle (LACTIDE)

La polymérisation par ouverture du cycle est la plus utilisée par les grands producteurs de PLA tels Nature Works LLC, Shimadzu et Dupont. Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées, à moindre cout. Elle commence par la fermentation du sucre issu des pommes, betteraves ou du maïs, en acide lactique ; ce dernier pouvant se présenter sous deux formes isométriques : L-acide lactique ou le D-acide lactique (Figure IV.3).



Figure IV.3 : Stéréoisomère de l'acide lactique

Rappelons que la synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement du L-acide lactique à 99.5 % et seulement 0.5 % de l'isomère D-acide lactique.

L'acide lactique obtenu est par la suite prépolymérisé pour donner un intermédiaire (un acide polylactique) de faible masse moléculaire qui, par la suite, sous faible pression et en présence d'un catalyseur est transformé en un mélange de lactide par dépolymérisation [44]. Le dimère cyclique est formé par la condensation de deux unités d'acide lactique contenues dans le prépolymère suivant le schéma (Figure IV.5):

- D-lactide (Association de deux molécules de D-acide lactique)
- L-lactide (Association de deux molécules de L-acide lactique)

■ Meso-lactide (Association d'une molécule de L-acide lactique et d'une molécule de D-acide lactique)

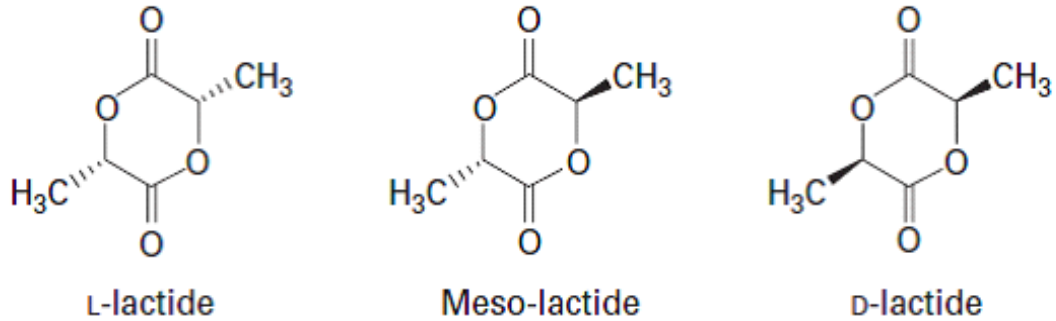


Figure IV.4 : Les trois formes isométriques du lactide

Le PLA final sera obtenu par ouverture du cycle du lactide via une distillation sous pression et sans solvant. On peut ainsi par cette méthode contrôler la qualité des dimères, mais aussi produire des polymères de masses moléculaires élevées et de très grande pureté [45][46].

IV.5 Les propriétés mécaniques et physiques des PLA

Le tableau IV.1 regroupe les propriétés physiques et mécaniques des PLA.

Tableau IV.1 : Propriétés mécaniques et physiques des PLA

Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA Nature Work® (doc. Nature Works)	
Caractéristiques	PLA (pour tous usages)
Caractéristiques physiques	
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.25
Indice de fluidité (MFI) (190°C ; 2.16 kg (g/10 min))	10 à 30
Clarté	Transparent
Caractéristiques mécaniques	
Résistance à la limite élastique (MPa)	48
Allongement (%)	2.5
Résistance en flexion (MPa)	83
Module en flexion (MPa)	3.828

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- Une rigidité importante ;
- De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- Des propriétés de barrière aux gaz (O₂, CO₂) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- Une tension superficielle permettant une impression facile ;
- Une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

IV.6 La biodégradation du PLA

Les plastiques biodégradables sont dégradés par des micro-organismes (bactéries, champignons, algues). Généralement, cette propriété est liée à la présence de liaisons covalentes qui peuvent facilement être rompues, comme dans les esters ou les amides.

Grâce aux enzymes qu'ils fabriquent, les micro-organismes utilisent les produits de dégradation de ces polymères comme source de carbone et d'énergie.

L'acide polylactique est biocompatible (son utilisation est possible pour des applications biomédicales et pharmaceutiques) et biodégradable. Le PLA est utilisé comme peau artificielle, fils de suture biorésorbables, implants orthopédiques ou encore, systèmes à libération contrôlée de médicaments.

IV.7 Perspectives

Le PLA a de beaux jours devant Lui, ne serait-ce que si l'on regarde la croissance de l'ordre 15% [47]. L'utilisation de l'acide polylactique pour des applications de commodité nécessite une chute de son coût de production afin d'avoir un prix final comparable aux polymères conventionnels.

Tableau IV.2 : Polymères biobasés biodégradables : Marché 2010 et prévisions de marché 2020 (Etabli par le groupe EU-RRM de l'ERRMA) [47]

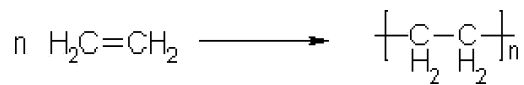
Domaine d'application	Volume Total Marché EU 2010 (t)	Volume Biobasé Marché EU 2010 (t)	Part de Marché Biobasé EU 2010 (%)	Volume Total Marché EU 2020 (t)	Volume Biobasé Marché EU 2020 (t)	Part de Marché Biobasé EU 2020 (%)
Sacs poubelles et sacà provisions	1.000.000	30.000	3,0	480.000	260.000	54,2
Vaisselle	220.000	3.000	1,4	220.000	33.000	15,0
Paillage pour l'agriculture	147.000	2.000	1,4	147.000	40.000	27,2
Total	1.367 .000	35.000	2,6	847.000	333.000	39,3

Il ressort du tableau IV.3 que les applications des polymères biobasés biodégradables dans les sacs poubelle et à provisions devraient connaître une croissance exceptionnelle dans les prochaines années, passant de 3 % de part de marché en 2010 à 54,2 % en 2020 [47].

Chapitre V

Le Polyéthylène Basse Densité (PEbd)

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène [47] :



Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible [48].

Ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation :

- À partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse -densité PEbd.

- À l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEhd (linéaire donc plus compact que le précédent d'où son nom).

- Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEmd (moyenne densité), c'est un intermédiaire entre les deux formes qui n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante. Il semble juste convenable de voir la répartition entre ces différentes formes sur la figure V.1.

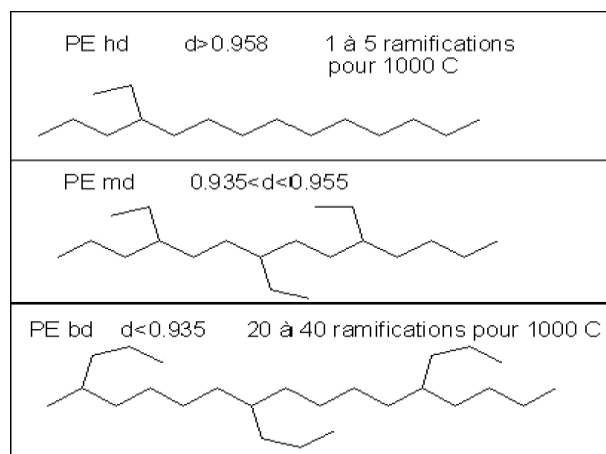


Figure V.1 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au polyéthylène basse densité PEbd qui est produit par polymérisation de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300 °C.

V.1 Historique du PEbd

Le polyéthylène est la polyoléfine (thermoplastique) la plus anciennement préparée industriellement [49].

Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins, les chimistes d'IG Farben avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et, bien plus tôt, en 1890, Bamberger et Tschirner du polyéthylène linéaire à partir du diazométhane dissous dans de l'éther.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société ICI, qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170 °C et 1400 bar, fabrique accidentellement en 1933, puis, volontairement en 1935, les premiers grains de polyéthylène.

Ensuite commence la période du développement industriel :

- en 1937, la première unité pilote est mise en service et l'on démarre des études sur les procédés en autoclave et tubulaire ;

- en 1939, ICI met en service une usine de 100 t /an de capacité ;

- en 1944, le procédé d'ICI est l'objet d'une variante : la polymérisation est réalisée par BASF dans un réacteur tubulaire à des pressions atteignant 4000 bar ;

- en 1946, 24 usines fonctionnent déjà aux États-Unis et en Grande-Bretagne ;

- en 1954, les premières unités industrielles sont démarrées en France par Éthylène Plastique (actuellement Enichem) sous licence ICI (procédé en autoclave) ;

- en 1964, la première unité industrielle en France est mise en route selon le procédé tubulaire par Aquitaine Organico (actuellement Elf Atochem).

De 1970 à 1980, les deux procédés haute pression ont été développés. La capacité mondiale a triplé pour atteindre 15 millions de tonnes en 1980.

La même décennie a vu le développement des procédés par catalyse organométallique pour la production de polyéthylène haute densité (PE-HD) et de polyéthylènes basse densité linéaires (PE-BDL), respectivement homopolymère de l'éthylène et copolymères éthylène - oléfine (Dupont of Canada, Union Carbide, Enichem).

En 1978, Union Carbide a lancé le polyéthylène linéaire par un procédé en lit fluidisé. En quinze ans, la capacité mondiale a atteint 10 millions de tonnes stoppant le développement de nouvelles capacités utilisant le procédé haute pression.

De 1980 à 1992, la capacité mondiale en PE-BD ramifié a peu évolué. En 1992, elle approchait les 17 millions de tonnes.

V.2 Procédés de fabrication du PEbd

Les PEbd sont classés, en deux familles suivant le mode de fabrication :

V.2.1 Les polyéthylènes basse densité ramifiés (PEbdr)

Polymérisés en présence d'un 'générateur-initiateur' de radicaux libres, ils sont obtenus par des procédés de fabrication à haute pression à des températures allant de 150 à 300°C. Ces procédés conduisent à des PE contenant des ramifications courtes (2 à 5 C) et longues (> 5 C) [50].

V.2.2 Les polyéthylènes Basse Densité linéaires (PEbdl)

Les principaux procédés de fabrication du PEbdl sont les procédés en phase gazeuse et en solution. En Europe, le rapport entre les procédés de fabrication du PEbdl en phase gazeuse et en solution est de l'ordre de 60 à 40 [51].

La sélection du procédé repose sur les facteurs suivants :

- propriétés du produit désiré
- choix des α oléfines
- densité du produit
- distribution du poids moléculaire unimodale ou bimodale
- accès à la technologie
- aspects économiques généraux

Le procédé en phase gazeuse est le procédé préféré pour fabriquer les polymères constitués de butène-1 comme le comonomère, alors que le procédé en solution est préféré pour la

transformation des produits basés sur l'octène-1 comme le comonomère. L'hexène-1 peut être facilement utilisé dans les deux procédés. Les résines d'hexène-1 et d'octène-1 ont des propriétés mécaniques meilleures que celles des résines à base de butène-1.

V.3 Propriétés du PEbd

Les températures de fusion et de ramollissement augmentent avec la masse volumique du PEbdr et des PEbdl. Pour les PEbdr, la température de fusion se situe entre 105 et 115 °C. À masses volumiques identiques, les PEbdl ont une température de fusion plus élevée que les PEbdr, de l'ordre de 115 à 125 °C.

V.3.1 Propriétés thermiques

Les températures de fusion et de ramollissement augmentent avec la masse volumique du PEbdr et des PEbdl. Pour les PEbdr, la température de fusion se situe entre 105 et 115 °C. À masses volumiques identiques, les PEbdl ont une température de fusion plus élevée que les PEbdr, de l'ordre de 115 à 125 °C.

V.3.2 Propriétés physiques

Les matériaux en polyéthylène sont opaques en forte épaisseur et transparents en films. La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Le PEbd est très peu perméable à la vapeur d'eau, par contre leurs propriétés barrières sont assez faibles pour d'autres gaz.

V.3.3 Propriétés chimiques

En général, les PEbd présentent une bonne résistance chimique ; ils sont :

- très résistants aux acides faibles ;
- résistants aux acides forts non oxydants ;
- très résistants aux bases faibles et fortes ;
- résistants aux solvants organiques au-dessous de 80 °C, mais perméables.

V.3.4 Miscibilité, réactivité

Les PEbd peuvent être mélangés à d'autres polymères ; des mélanges à base de PEbd et de PE linéaire sont utilisés pour augmenter les propriétés mécaniques et l'étirabilité des films des polymères.

V.3.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont regroupées dans le tableau V.1 :

Tableau V.1: Propriétés mécanique de différents types du PEbd [52]

Propriétés	Unités	PEbd	PEbdl
Masse volumique	g/cm ³	0,918-0.935	0.915-0.940
Indice de fluidité (190°C)	g/10 min	0.2-6	0.9-4
Contrainte au seuil d'écoulement (Traction)	MPa	8-15.5	9-20
Résistance rupture	MPa	9-23	20-30
Allongement rupture	%	150-1000	600-1200
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	200-600
Dureté shore D	-	40-47	46-63

V.4 Les Applications

Les propriétés du PEbd déterminent ses applications. Grâce à sa bonne résistance chimique, on l'utilise sous forme de films pour les emballages alimentaires. Les principales applications du PEbd sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelle, récipients souples (bouteilles de shampoing, tubes de crèmes cosmétiques ...).

V.5 Impact environnemental

Les problèmes liés à l'environnement par la consommation importante de thermoplastiques courants tels que le PEbd, dans l'emballage génère d'énormes quantités de déchets, stockés dans des décharges, occupant un grand espace.

Du fait de leur imperméabilité, les matières plastiques mises en décharges favorisent la formation de poches de gaz (par exemple, le méthane), ce qui augmente le risque d'incendies et d'explosions dans les décharges non contrôlées.

A la surface des décharges non contrôlées, ils sont emportés par le vent et s'accrochent aux plantes. Ils enlaidissent le paysage. C'est une pollution visuelle. Les matières plastiques n'étant pas biodégradables, elles restent dans l'environnement et prennent des années à se décomposer si elles ne sont pas traitées (valorisées).

Certains produits de combustion sont toxiques pour l'homme, d'autres peuvent jouer un rôle dans en pollution de l'atmosphère comme les pluies acides.

Chapitre VI

Les composites

VI.1 Introduction

L'étude, le développement et l'optimisation des matériaux composites est un enjeu primordial pour les grands groupes de l'aéronautique, notamment en termes de gain de masse et particulièrement sur la structure. Actuellement, la plupart des matériaux composites utilisés dans des applications haute performance sont à base de fibres naturelles et de matrices thermodurcissables telles que le polyépoxy. Ces matrices thermodurcissables souffrent d'une faible résistance chimique et mécanique aux chocs entraînant une formulation et une mise en œuvre complexes. Les matrices thermoplastiques thermostables, par définition « réutilisables » avec leur architecture linéaire, sont adaptées à l'élaboration de composites structuraux.

Les matériaux composites disposent d'éventualités importantes par rapport aux matériaux traditionnels. Ils possèdent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, libertés de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique [49].

VI.2 Définition d'un matériau composite

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux. On appelle de façon courante « matériaux composites » des arrangements de fibres qui sont noyés dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces [50].

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- ✓ Les composites à matrices organiques qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;
- ✓ Les composites à matrices céramiques réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage ;

✓ les composites à matrices métalliques intéressent les concepteurs des industries automobiles, électroniques et de loisirs pour répondre à des exigences mécaniques spécifiques.

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien, maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique [51].

VI.3 Constituants des matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués principalement :

- ✓ D'une matrice à laquelle sont ajoutés, dans certains composites des charges,
- ✓ D'un renfort.

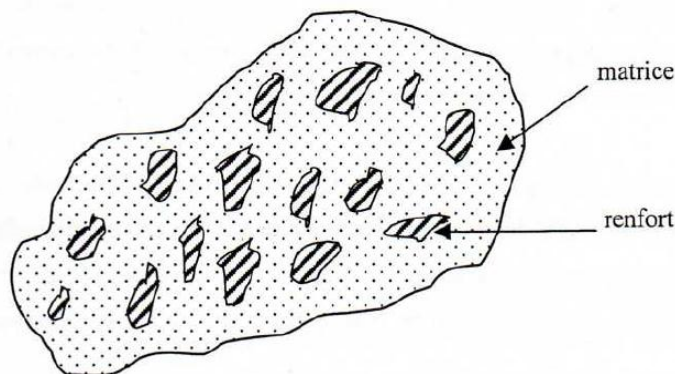


Figure IV.1 matériaux composites

VI.4 Les polymères dans les composites

Le choix de la matrice pour le composite est très important. Par exemple, lors de la mise en œuvre du composite, la température de post-cuisson est un paramètre non négligeable. Une exposition des fibres végétales à des températures supérieures à 100°C entraîne des changements irréversibles au cœur des parois, notamment au niveau des hémicelluloses. On sait que la cellulose se dégrade entièrement à 250 °C [52], par conséquent, une exposition, même brève, de la fibre végétale à plus de 200 °C, provoquera des endommagements sévères au sein des parois. La matrice

doit aussi avoir une masse volumique faible pour conférer des propriétés mécaniques spécifiques élevées aux matériaux composites.

Il existe trois catégories de résines polymères :

- les thermoplastiques ;
- les thermodurcissables ;
- les thermostables.

La grande différence entre les résines thermodurcissables et les thermoplastiques est leur caractère recyclable. Une fois polymérisés, les thermodurcissables ont une structure réticulée. Au contraire, une résine thermoplastique peut subir plusieurs recyclages. Les résines thermostables, comme les résines bismaléimides et les polyamides, se différencient essentiellement des autres résines par leurs performances thermiques. Elles conservent leurs propriétés mécaniques pour des températures supérieures à 200°C. Les résines thermostables ont été développées surtout dans les domaines de l'aéronautique.

Les résines les plus utilisées sont les polyesters, les époxydes et les phénoliques pour les résines thermodurcissables, et les polypropylènes, les polyamides, les polyéthylènes, les polystyrènes et les polychlorures de vinyle pour les résines thermoplastiques. Les tableaux VI.1 et VI.2 donnent quelques propriétés de certaines résines thermoplastiques et thermodurcissables communément utilisées dans les matériaux composites.

Tableau. VI.1 Propriétés des résines thermoplastiques [53]

Résine	Module d'élasticité (GPa)	Densité	T_g (°C)	T_f (°C)
PP	1,2	0,92	5	165
HDPE	1,1	0,95	-100	135
PS	3,2	1,05	90-100	
PET	2,6	1,30	70	255-265
PVC	2,9	1,39	75-105	160-220

T_g désigne la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion.

Tableau. VI.2 Propriétés des résines thermodurcissables [54]

Résine	Module d'élasticité (GPa)	Densité	T_{max} (°C)
Polyester	4	1,2	60-200
Epoxyde	4,5	1,2	90-200
Phénolique	3	1,3	120-200
Urée Formol	6-10	1,2-1,5	140

T_{max} correspond à la température maximale d'utilisation du polymère.

Il existe aussi les biopolymères, dont Daniel Wyart donne cette définition : "Un biopolymère est un polymère d'origine naturelle, biodégradable par des agents biologiques habituellement présents dans la nature ou recyclable après usage "[55]. Il y a deux familles de polymères biodégradables :

- les polymères d'origine naturelle
- les polymères d'origine fossile

Chaque famille de polymères biodégradables a ses sous-familles. Pour les polymères naturels, on trouve les polysaccharides végétaux (amidon, cellulose. . .), les protéiniques (soie, laine...), et les polymères d'origine bactérienne ou biopolyesters dont le Poly Acide Lactique (PLA), le polycaprolactone (PCL), le polybutylène succinate (PBS), les polyhydroxyalcanoates(PHA) et leurs dérivés (PHB) [77]. Pour les polymères d'origine fossile, on trouve le polyacétate de vinyle (PVA), le polycaprolactone (PCL), le polyéthylène téréphtalate modifié (PET modifié avec ajout de monomères aliphatiques) et les autres polyesters aliphatiques (PTT, PBAT. . .).

VI.5 Recyclage des composites

Avec les législations européennes et françaises, le traitement des déchets est devenu une priorité, en particulier pour les composites fabriqués à partir de résines thermodurcissables.

Différentes filières de recyclage ont donc été développées [56], comme la valorisation thermique, le recyclage chimique et la valorisation matière, qui consiste à déchiqueter et à broyer

ces composites qui sont ensuite réintroduits en tant que charge dans une matrice polypropylène par exemple.

VI.6 Avantages et inconvénients des composites

✓ Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- Leur légèreté ;
- Leur résistance à la corrosion et aussi à la fatigue ;
- Leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- Leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

✓ Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- la maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène ;
- La maîtrise des procédés de transformations et des performances des matériaux qui sous-entend une très bonne connaissance des constituants mis en place ;
- La mise en place de technologies et des filières pour la gestion des déchets en fin de vie qui est la partie la plus difficile à satisfaire en raison du caractère thermostable de la plupart des composites.

Chapitre VII

Matériels et Méthodes

VII.1. Matériaux utilisés

Les polymères utilisés PLA et PEbd proviennent, respectivement, Nature Works (USA) et Petrothene (France). Les fibres de jute sont des déchets provenant de la société Tapis d'or (Algérie). Elles sont traitées à la sonde à une concentration de 5 %.

Nous avons utilisé cinq formulations PEbd/PLA/fibre de jute 20/80/0 ; 20/80/10 ; 20/80/20 ; 20/80/30 ; 20/80/40).

Des éprouvette du matériau composite de dimensions : $(15 \times 10 \times 5)$ mm³ avec une masse allant de 0,3 à 0,5g ont été utilisées.

VII.1.1 Vieillessement dans l'eau de mer

Les échantillons de composites ont été immergés dans un bain d'eau régulée à 80°C. Ce traitement hygrothermique a pour objectif de reproduire un vieillissement naturel accéléré des matériaux composites. 12 échantillons de chaque formulation sont immergés ; 3 échantillons sont prélevés à des temps d'immersion allant de 24h jusqu'à 680h (1 mois).

Le vieillissement s'est effectué pour une durée d'un mois. Trois prélèvements ont été faits, tous les 7 jours.

Les éprouvettes sont alors séchées à l'air libre pendant quelques heures puis passées à l'étuve (105°C) de manière à éliminer toute trace d'eau.

L'eau de mer a été collectée à la plage de Bab el Oued.

Le pH mesuré est de 8,17.

Les échantillons sont pesés avant immersion dans l'eau de mer afin de noter la masse moyenne initiale (m_0). Après le prélèvement, les échantillons sont essuyés, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 2h, ensuite ils sont pesés pour avoir la masse moyenne (m_t).

- La perte de masse est calculée par l'équation suivante (vieillessement environnemental dans l'eau de mer) :

$$\text{Perte de masse} = \frac{m_0^f - m_0^i}{m_0^i} \dots\dots\dots (1)$$

VII.1.2 Absorption d'eau

Une série d'échantillons est utilisée afin de déterminer la cinétique d'absorption d'eau distillée. 3 échantillons de chaque type sont immergés dans de l'eau à 30°C. La variation de masse des échantillons est mesurée à intervalle régulier sur une période totale d'environ 1 mois (680 h).

Au moment de la mesure de masse, les échantillons sont sortis du bain et légèrement essuyés à l'aide d'un papier absorbant pour éliminer la pellicule d'eau présente en surface. Les échantillons sont alors pesés et à nouveau immergés. Une balance (KERN) dotée d'une précision à 0,1 mg est utilisée pour ces mesures. Avant d'être immergés, les échantillons sont placés dans une étuve à 105°C pendant 24h afin de mesurer la masse anhydre. Pour s'assurer que les échantillons sont exempts de toute trace d'humidité, il est vérifié que leur masse ne varie pas à intervalle d'une heure. La teneur en eau est calculée par la suite par différence de masse.

- Le gain de masse est calculée par l' »équation suivante (absorption dans l'eau distillée) :

$$\text{Gain de masse apparent} = \frac{m_s - m_0^i}{m_0^i} \dots\dots\dots(2)$$

m_s La masse saturée ;

m_0^f La masse anhydre mesurée après l'immersion ;

m_0^i La masse initiale anhydre avant l'immersion.

VII.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence ou l'absence d'une liaison particulière.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

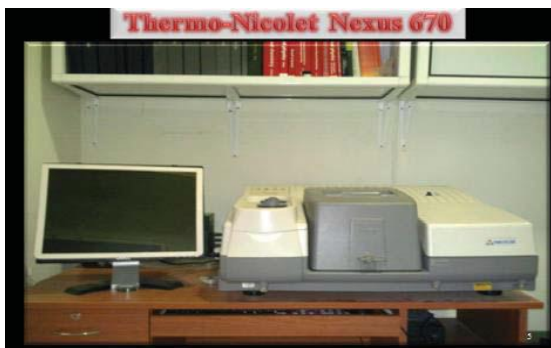
- Vibrations de valence ou d'élongation ;
- Vibrations de déformation angulaire.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR [57].

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [58].

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre **Thermo-Nicolet « Nexus » 670**; les mesures sont effectuées avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages. Le logiciel **ESSENTIAL FTIR** est utilisé pour les traitements des spectres (correction de ligne de base, normalisation,..) et les déconvolutions.

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments : Banc optique et le compartiment de l'ordinateur comme le montre la figure ci-dessous.



b) le compartiment de l'ordinateur



a) Banc optique

Figure VII.1: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

Pour l'analyse spectrale infrarouge, nous avons préparé des films en plastiques et des pastilles de KBr pour les échantillons enfouis dans le sol et immergés dans l'eau de mer respectivement.

a) Préparation des films :

—PEbd/PLA/jute (20/80/0),(20/80/10), 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 quelques minutes à l'air libre pour sécher.

b) Préparation des pastilles de KBr :

On a Mélangé de petites fraguements de l'échantillon avec 200 mg de KBr dans un mortier propre et sec.

Après le broyage, le mélange est introduit dans la presse à pastilles. Les pastilles sont obtenues à une pression de 739 bars.

VII.3 Microscopie à Balayage Electronique

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat mais aussi il doit être conducteur.

Les échantillons de PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0 ; 20/80/10) ayant subi un vieillissement dans l'eau de mer ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **ESEM PHILIPS XL**.

Le mélange PEbd/PLA/fibre de jute étant isolant, une métallisation à l'or a dû être effectuée en appliquant une certaine quantité d'or. L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : 10 kV
- Agrandissement : (X 1000) .

VII.4 Mesure de la densité

La mesure de la densité de chaque échantillon PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0 ; 20/80/10 ; 20/80/20 ; 20/80/30 ; 20/80/40) se fait à l'aide d'un pycnomètre par les étapes suivantes :

-On mesure à l'aide de la balance analytique KAREN la masse du pycnomètre rempli en eau distillée et on note la masse par m_1 .

-On mesure la masse du pycnomètre rempli en eau distillée et à côté du pycnomètre on pose l'échantillon à mesurer dans la balance analytique et on note la masse mesurée par m_2 .

-On met l'échantillon à l'intérieur du pycnomètre rempli en eau qui était déjà mesuré, et on note la masse mesurée par m_3 .

La densité (d) de chaque échantillon est mesurée par la formulation suivante :

$$d = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \dots\dots\dots(3).$$

Chapitre VIII

Résultats et discussion

VIII.1 Vieillessement dans l'eau de mer à 80 °C

VIII.1.1 Evolution de la masse

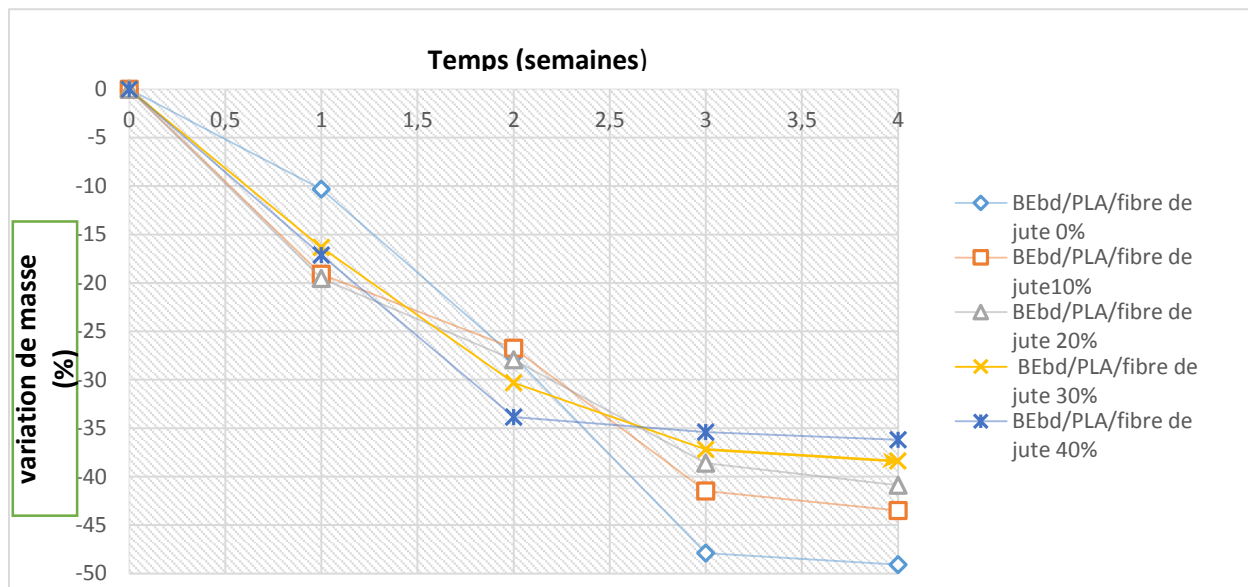


Figure VIII.1 : Evolution de la masse des échantillons en fonction du temps de vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C.

La figure VIII.1 illustre la variation de masse des échantillons vieillis dans l'eau de mer à 80 °C durant les quatre semaines, il est bien que toutes les courbes présentent la même allure décroissante en fonction du temps ; ce qui dénote une perte de masse.

L'échantillon PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0) qui a perdu la quantité de masse, la perte de masse (environ de 50 %) au bout d'un mois bien que la perte de masse était lente par rapport aux autres échantillons. En ce qui concerne les composites, il est à noter que pendant la première semaine les pertes de masse sont sensiblement égales, mais à partir de la troisième semaine, on peut remarquer que la teneur en fibres est élevée, plus la perte de masse est moindre.

La diminution de la rigidité des composites peut s'expliquer par une dégradation partielle des fibres végétales. Cette dégradation n'est pas forcément identifiable par les mesures de masse, puisque les produits de la dégradation des fibres peuvent être stockés au sein des lumens des cellules végétales.

VIII.1.2 Evolution de densité

Le tableau VIII.1 montre la densité avant et après vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C

Tableau VIII.1 : densités de chaque formulation avant et après le vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C pendant 1 mois en fonction de la teneur en jute

Teneur en jute (%)	Densité avant vieillissement	Densité après vieillissement
0	1,13	0,80
10	1,17	1,10
20	1,19	1,14
30	1,21	1,16
40	1,24	1,19

Les résultats du tableau VIII.1 montrent une diminution de la densité de chaque formulation après vieillissement dans l'eau de mer, ce qui confirme qu'une perte de masse bien en lieu comme cela a été observé lors du suivi de la perte de masse (figure VIII.1).

VIII.1.3 Photos des échantillons vieillis

La figure VIII.2 illustre les photographies des échantillons des différentes formulations avant et après vieillissement dans l'eau de mer à 80 °C pendant 1 mois.



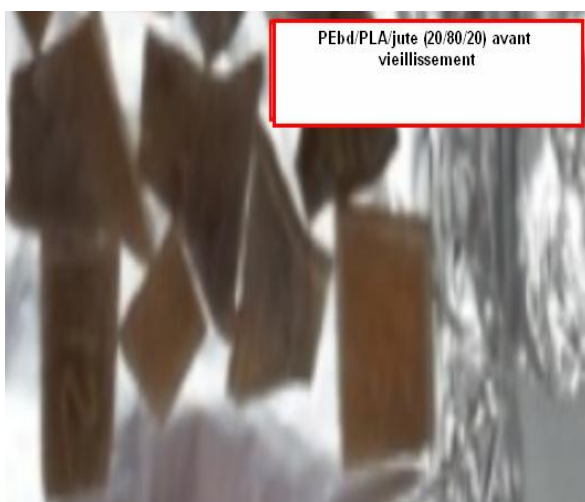


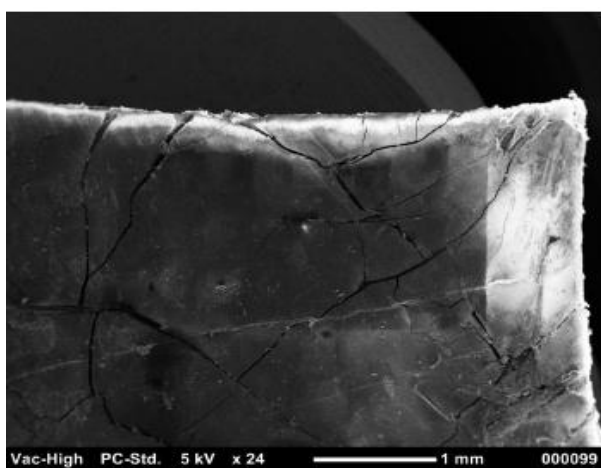


Figure VIII.2 : photographies des échantillons des différentes formulations avant et après vieillissement dans l'eau de mer

Les photos de la figures VIII.2 montrent clairement qu'après 680h de vieillissement, le PLA se dégrade fortement, les échantillons sont fissurés. Les traitements hygrothermiques entraînent l'hydrolyse de ce biopolymère, ce sont d'ailleurs ces ordres de grandeur de température qui sont utilisés pour le compostage de ce matériau.

VIII.1.4 Analyses des échantillons par microscopie électronique à balayage

a) PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0)



b) PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/10)

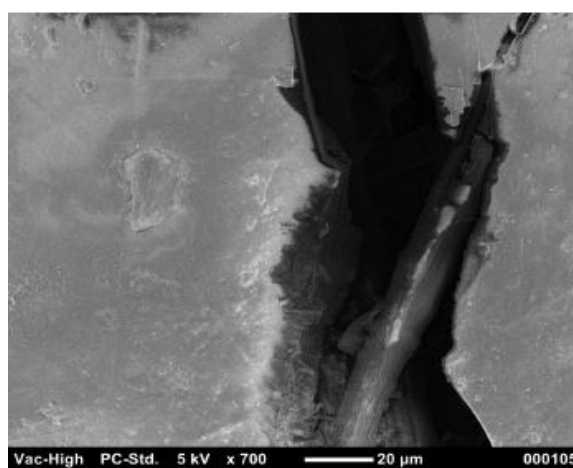


Figure VIII.3 photographies par microscope électronique à balayage après vieillissement dans l'eau de mer pendant 1 mois

La figure VIII.3 illustre les photographies obtenues au microscope électronique à balayage dans le cas de la formulation témoin (0% de fibres de jute) après un mois de vieillissement dans l'eau de mer et la formulation contenant 10% de jute.

Pour les composites à matrice PLA, la rigidité a disparu complètement durant les 100 premières heures de traitement. Cette chute est en grande partie attribuée à l'hydrolyse du PLA. Les observations au MEB (Figure VIII.3) mettent en évidence la présence de nombreuses fissures et microfissures au sein de la matrice en plus de la décohésion fibre-matrice.

Les photos obtenues ont bien montré la dégradation de la surface du matériau.

VIII.1.4 Analyse des échantillons vieillis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

VIII.1.4.1 Formulation PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/0)

La figure VIII.4 illustre les spectres infrarouges avant et après vieillissement dans l'eau de mer à 80°C ont regroupés dans le cas de la formulation sans fibres de jute.

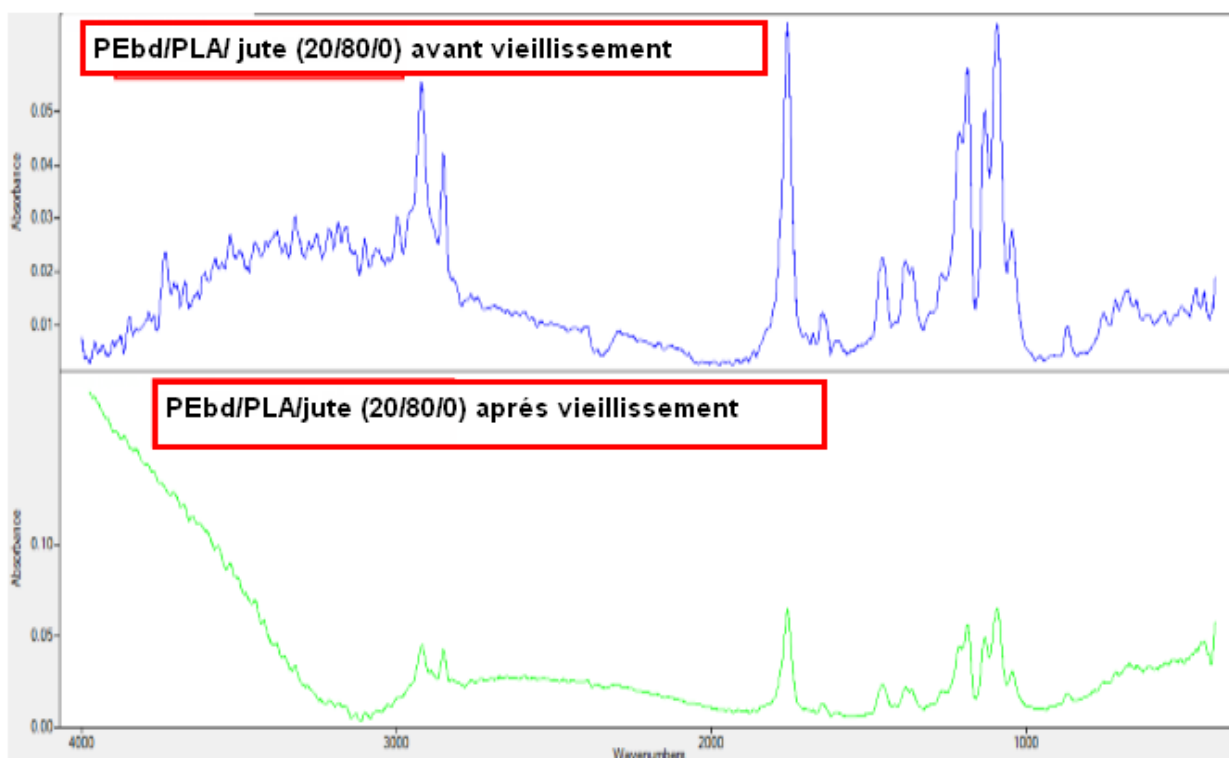


Figure VIII.4. Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/0) vieilli dans l'eau de mer à 80 °C

A partir de cette figure, pour le mélange PEbd/PLA/jute (20/80/0) globalement une importante diminution d'intensité de toutes les bandes présentes avant vieillissement, ce qui confirme que des modifications structurales importantes ont un lieu pendant le vieillissement.

—Diminution de l'intensité des bandes à 1000-1500 cm^{-1} correspond à la liaison C-C.

VIII.1.4.2 Formulation PEbd/PLA/fibre de jute (20/80/10)

La figure VIII.5 illustre les spectres infrarouges avant et après vieillissement dans l'eau de mer à 80° dans le cas de la formulation contenant 10% de fibres de jute.

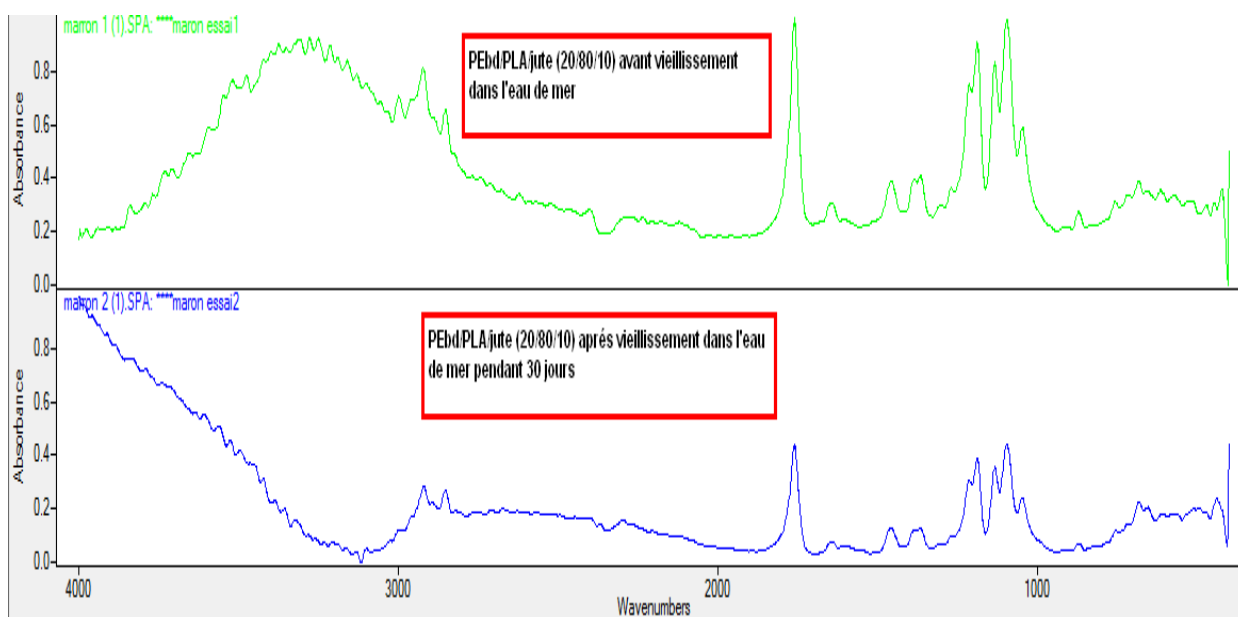


Figure VIII.5. Spectres IR du mélange PEbd/PLA/jute (20/80/10) vieilli dans l'eau de mer à 80 °C

Les spectres obtenus dans le cas du mélange PEbd/PLA/ jute (20/80/10) sont similaires à ceux obtenus dans le cas du mélange PEbd/PLA sans jute

La même forte diminution de toutes les bandes après vieillissement est constatée, ce qui confirme la dégradation subie par le matériau comme l'ont déjà montré l'évolution de la perte de masse et les photographes des échantillons vieillis.

VIII.2 Vieillissement dans l'eau de distillé à 30°C

VIII.2.1 Evolution de la masse

La figure VIII 6 illustre l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 30°C

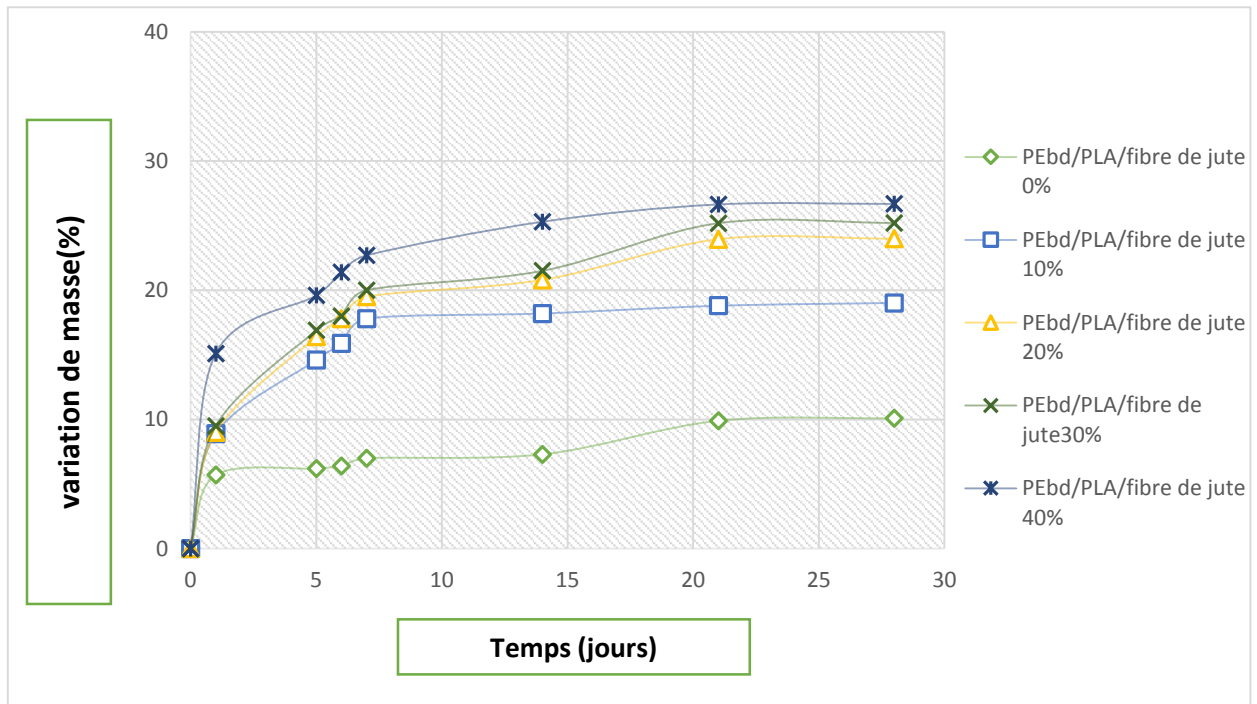


Figure VIII.6 : Evolution de la masse des échantillons en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 30 °C

La figure VIII.6 montre que toutes les courbes sont croissantes, ce qui dénote une absorption d'eau en fonction du temps.

L'allure de la courbe PEbd/PLA/ fibre de jute (20/80/0) croie lentement en fonction de temps par rapport aux allures des échantillons de composites.

L'absorption d'eau augmente en fonction de la teneur en fibre de jute. Les tissus végétaux sont, en effet, des matériaux fortement hygroscopiques. Ils peuvent contenir de l'eau sous deux formes : l'eau libre et l'eau liée. L'eau libre remplissant les vides cellulaires est retenue par des mécanismes de pression capillaire.

Les résultats obtenus montrent que l'absorption est proportionnelle à la quantité de jute présente dans le mélange.

Au sein d'un matériau composite à matrice organique, l'eau interagit avec la matrice, avec le renfort et les zones interfaciales. La sorption d'eau dans les polymères organiques dépend de paramètres structuraux (liés à l'existence de groupements polaires) et architecturaux contrôlant le volume libre. La fixation des molécules d'eau sur les groupes apolaires étant impossible, la prise d'humidité s'explique uniquement par la diffusion des molécules d'eau à travers le volume libre et les microcavités.

VIII.2.2 Evolution de densité

le tableau VIII.2 illustre la densité de chaque formulation avant et après vieillissement dans l'eau distillé à 30 °C pendant 1 mois.

Tableau VIII.2 : Densités de chaque formulation avant et après vieillissement dans l'eau distillé à 30 °C pendant 1 mois en fonction de la teneur en jute

Teneur en fibre (%)	Densité avant vieillissement dans	Densité après vieillissement
0	1,13	1,13
10	1,17	1,15
20	1,19	1,24
30	1,21	1,25
40	1,24	1,30

Les résultats du tableau VIII.2 montrent une augmentation de densité de toutes les formulations après vieillissement dans l'eau distillée, ce qui confirme le phénomène d'absorption d'eau comme observé dans l'étude de l'évolution de la masse (figure VIII.6).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de ((PEbd/PLA)/jute) (20/80/0, 20/80/10, 20/80/20, 20/80/30, 20/80/40)) ont été testées dans deux milieux différents eau de mer à 80 °C et eau distillé à 30 °C.

Les résultats obtenus permettent de porter les conclusions suivantes :

- ✓ La variation de masse des différentes formulations dans l'eau de mer à 80 °C a également présenté une allure décroissante en fonction du temps.
- ✓ Les résultats montrent l'influence de la température sur l'hydrolyse du PLA
- ✓ Par ailleurs, les résultats sont confirmés par l'analyse spectroscopique IR, où nous n'avons noté la disparition de quelques bandes et l'apparition de nouvelles bandes dans le cas des échantillons vieillis dans l'eau de mer à 80 °C.
- ✓ La variation de la densité dans les deux milieux, dans l'eau de mer à 80 °C et dans l'eau distillée à 30 °C est dépendant à la fibre de jute.

Par rapport aux objectifs visés par ce travail, cette étude a bien mis en évidence la dégradation chimique et du matériau issu du mélange (PEbd/PLA/jute).

Ce travail destiné à chercher les conditions de dégradation de ce nouveau matériau après usage constitue une base pour de futures études, l'extension vers d'autres études de biodégradabilité semble tout particulièrement indiquée.

Références bibliographiques

- [1]. M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.-L. Morgat, J. Coudane, H. Garreau. Degradable polymers in living environment: Where do you end up. *Polymer International* 51(2002) 840-844.
- [2]. E. Rudnik. Compostable polymer materials. First edition, Elsevier Ltd London(2008).
- [3]. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26(2008) 246-265.
- [4]. E. Chiellini, H. Gil, G. Braunegg, J. Buchert, P. Gatenholm, M. van der Zee. Biorelated polymers: Sustainable polymer science and technology. Kluwer Academic/Plenum Publishers ville(2001).
- [5]. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo. Polymer biodegradation : Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere* 73(2008) 429-442.
- [6]. H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois. Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 10(3) (2006) 185-196.
- [7]. C. Bastioli. Handbook of biodegradable polymers. Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom (2005).
- [8]. L. Yu. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. A John Wiley & Sons, INC, Publication New York(2009).
- [9]. R. M. Rasal, A. V. Janorkar, D. E. Hirt. Poly(lactic acid) modifications. *Process in Polymer Science* 35(2010) 338-356.
- [10]. A.K .Bledzki, J. Gassan, "Composite reinforced with cellulose based fibers." progress in *Polymer Science*, (1999).24, p. 221-274.
- [11]. G. B.Mitra, P.S. Mukherjee. X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers, *Polymer*, (1980),21, p. 1403-1409.
- [12]. K. Shimizu., *Chemistry of hemicelluloses, Wood and cellulosic chemistry*, Edition D. N-S. Hon et N. Shiraishi, (1991), p. 177-214.

Références bibliographiques

[13]. B.K. Lohani, B. Biswas., Examination of the bast fibre of Cannabis sativa, lin (wild variety), The Textile Manufacturer, (1953), p. 329-332,.

[14]. Sedan, D., Thèse de doctorat, Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Université de Limoges, (2007).

[15]. B, Youngquist. J.A, Krzysik. A.M, Chap 6: Lignocellulosic Composites. Ed Gilbert R.D Cellulosic polymer, blends and composites , Hanser publishers (NY)), (1994), p. 115-130.

[16]. D-Y. Kim, Y. Nishiyama , M. Wada ,S. Kuga ,T. Okano : Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. Holzforschung, 5(2001), p. 521-524,.

[17]. Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA. [en ligne] <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>.

[18].P. Feuilleley ,G. Cesar ,L. Benguigui ,Y. Grohens ,H. Pillin ,S. Bewa,M. Jamal , Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, J. Polym. Environ.,13(2005): 349-355.

[19].D. Rutot ,P. Dubois , Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain, Chim. Nouv., 86(2004) : 66-75.

[20].S. Bruzaud , *La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites*, habilitation à diriger des recherches, université de Bretagne-Sud, (2004)

[21].AK. Mohanty ,L.T Drzal ,M. Misra , Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality. Polym. Mater. Sci. Eng., 88(2003): 60-1,

[22]. Environmentally Degradable Plastics Leonardo da Vinci Program, [en ligne][http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training course](http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training%20course)

[23].D.L Kaplan , J.M. Mayer ,D. Ball ,J. MacCassie ,A.L Allen, P. Stenhouse , Fundamentals of biodegradable polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), Biodegradable polymers and packing, Technomic publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, (1993),1-42.

[24]. M. Van der Zee , Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas, (1997)

Références bibliographiques

- [25]. D.P. Martin, S.F. Williams, Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomatériau, *Biochem. Eng. J.* 16: 97-105, (2003)
- [26]. D. Farrington (Editor), l'industrie textile, mensuel technique et économique mars 2005
- [27]. B. Guptaa, N. Revagadea and J. Hilbornb: Poly(lactic acid) fiber: An overview *Prog .polym.sci.*32 (2007)455-482.
- [28]. D. P. Martin and S. F.Williams: Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochemical Engineering Journal*, 16 (2003) 97-105.
- [29]. E.T.H. Vink, K.R. Rabago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad and P.R. Gruber: The Sustainability of NatureWorks Polylactide Polymers and Ingeo Polylactide Fibers: an Update of the Future, *Macromol. Biosci.*, 4 (2004) 551-564.
- [30]. V. Robert (Editor), les echos, 04/10/2006.
- [31]. Jacques Fortin. Les plantes : comprendre la diversité du monde végétal par 2005, éditions Québec Amérique Inc. ISBN : 2-7644-0839-0,
- [32]. Intégration agriculture-aquaculture. Principes de base et exemples par FAO 2003. ISBN : 92-5-204599-6.
- [33]. Perspectives à moyen terme des produits agricoles : projections à l'horizon, Par Fao 2005. ISBN: 95-5-204382-9.
- [34]. H. Tsuji and Y. Ikada: Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(E-caprolactone) in phosphate-buffered solution, *J.Appl.Polym.Sci*, 67(1998) 405 - 415.
- [35]. R.E.Drumright, P.R. Gruber and D.E. Henton: Polylactic Acid Technology, *Adv.Mater.* 12(2000)1841-1846.
- [36]. S. Solariski, M. Ferreira and E. Devaux: Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer*, 46 (2005)11187-11192.
- [37]. G. Subhas and V. Nadarajah: Structure development of poly(L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions, *Journal of Applied Poym.Sci.* 101 (2006), 1210-1216.

Références bibliographiques

[38]. T. Maharana, B. Mohanty and Y.S. Negi: Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability Prog. Polym. Sci. 34 (2009)99-124.

[39]. R. D. Sonwalkar, C. C. Chen and L. K. Ju: Roles of silica gel in polycondensation of lactic acid in organic solvent, Bioresour. Technol. 87 (2003)69-73.

[40]. K. Hiltunen, J.V. Seppala and Harkonen: Lactic acid based poly(esterurethanes):use ofhydroxyl terminated prepolymer in urethane.synthesis, J. Appl. Polym. Sci. 63 (1997),1091-1100.

[41]. C. S. Proikakis, P. A.Tarantili and A.G. Andreopoulos: Synthesis and characterization of low molecular weight polylactic acid., J. Elastom. Plast. 34 (2002),49-63.

[42]. K. Hiltunen, M. Harkonen , J.V. Seppala and Vaananen: Synthesis and characterization of lactic acid based telechelic prepolymers, Macromolecules. 29 (1996), 8677-8682.

[43].A. Feerzet, Y. Kenji, Q. Shi and K. Takao: Synthesis of polylactic acid by directpolycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators, Chem. Eng. J., 151 (2009) 342-350.

[44].A.C. Albertsson and I. K. Varma: Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, Biomacromolecules, 4(2003) 1466- 1486.

[45]. G. B. Kharas, F. Sanchez-Riera and D. K. Severson (Editors), "Polymers of Lactic Acid ", in: *Plastics from Microbes*, D. P.Mobley, Ed., Hanser Publishers, Munich 1994.

[46].S. H. Hyon, K. Jamshidi and Y. Ikada: Synthesis of polylactides with different molecular weights Biomaterials, 18 (1997) 1503-1508.

[47].L.Douminge ; *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolet ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence* ; Thèse de doctorat ; Université de la Rochelle ; 2010

[48]. N.Schultz ; *Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhd et PEbd* ; Cours Chimie ; Université de Strasbourg ; 2000.

[49]. L. Berreur, B. d. Maillard, and S. Nösperger, "L'industrie française des matériaux composites," *Ministère de l'économie des finances et de l'industrie*, pp. 1-47, 2002.

[50]. GLOSSAIRE DES MATERIAUX COMPOSITES," *Centre d'animation regional en materiaux avances*, 2006.

Références bibliographiques

[51]. A. BOUDENNE, "Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère," Université PARIS XII, 2003.

[52]. F. Windels. Des composites renforcés de fibres végétales. Fiche Technique CCI Agro-Industrie, 26:<http://veillestrategique.champagne.ardenne.cci.fr/>, 2007.

[53]. D. Gay. Matériaux composites. Hermes Science - Paris - Lavoisier, 2005.

[54]. D. Wyart. Les polymères biodégradables. Techniques de l'Ingénieur, AM 3579:1_21, 2007.

[55]. C. Baley. Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin. Rapport HDR, Université de Bretagne Sud - Lorient, 2003.

[56]. A. Bergeret and P. Krawczak. Liaison renfort/matrice - comportement des composites. Techniques de l'Ingénieur, AM 5307:1_19, 2006.

[57]. S.H Gordon ,C. James ; A method for measuring degradation of individual components in multicomponent biodegradable plastics by Fourier Transform Infrared Spectrometry; In: Journal of Polymers and the Environment; 2000 ; pp. 125-134.

[58]. C. Krimm, V.L. Flot ,J.J. Shipman ., & A.R. Berens.; Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs; In: J.Polym.Sci: Part A; Vol: 1; 1997 ;pp. 2621-2650.