

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement
Laboratoire Des Sciences et Techniques de l'Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



THESE DE DOCTORAT

En Génie de l'Environnement
Présentée par M^{lle} HACHEMI Razika

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU
BIOCOMPOSITE A BASE DE PVC/PLA/DECHETS DE
FIBRE DE JUTE**

Soutenue le 29 /06 /2015, devant le jury :

Président	: R.KERBACHI	Professeur	ENP, Alger
Rapporteurs	: N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP, Alger
	V.MASSARDIER	Maître de conférences habilité	INSA, Lyon
Examineurs	: M.HACHEMI	Professeur	UMBB, Boumerdes
	A.BENABOURA	Professeur	USTHB, Bab Ezzouar
	A.BENHAMIDA	Maître de conférences A	UAMB, Béjaïa
	H.MOKRANE	Maître de conférences A	ENS, Kouba

ENP 2015

ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

Dédicaces

A mes parents

A Lyes et Salamou

A mes frères et sœurs

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier très vivement ma directrice de thèse, Madame Naima BELHANECHÉ, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour son soutien, sa disponibilité et son implication tout au long de ce travail. En particulier, je lui sais gré de la confiance qu'elle m'a toujours témoignée, de ses qualités humaines et de sa bonne humeur communicative.

Je tiens à remercier ma co-directrice Madame Valérie Massardier-Nageotte pour son accueil et sa disponibilité pendant mon stage au laboratoire ingénierie des matériaux polymères (IMP) de l'INSA, Lyon, France.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Rabah KERBACHI, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur M. Hachemi, Professeur à L'UMBB, Monsieur A. Benaboura, Professeur à l'USTHB, Mademoiselle A. Benhamida, Maître de conférences à l'UAMB et Mademoiselle H. Mokrane, Maître de conférences à l'ENS, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements et mon profond respect vont également à Mademoiselle R. Doufnoune, professeur à l'UFAS, Monsieur Khireddine, Djamilia et les deux Amine du CDTA et à Madame Tighilt de UDTS pour toute l'aide qu'ils m'ont accordée.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à tous les chercheurs et personnel du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, en particulier Sihem, Ahlem et Lilia.

Enfin, et pour conclure, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de ce travail de thèse. Je souhaite tout spécialement exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents et mon frère Salamou qui ont toujours été là pour moi pendant toutes ces longues années d'études et qui m'ont encouragée sans relâche. Je formulerai un remerciement tout particulier à mon beau frère Lyes pour son soutien et aide.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
 CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 	
I.1. INTRODUCTION	05
I.2. LE POLYCHLORURE DE VINYLE	05
I.2.1. Dégradation thermique du PVC.....	06
I.2.2. Additifs du PVC.....	06
I.2.3. Propriétés du PVC.....	08
I.3. LES GRANDES CLASSES DES POLYMERES BIODEGRADABLES	08
I.3.1. Polymères issus de la pétrochimie.....	09
I.3.2. Polymères issus de ressources renouvelables.....	09
I.3.2.1. Polymères issus d'agro-ressources.....	09
I.3.2.2. Polymères issus d'origine microbienne.....	10
I.3.2.3. Polymères issus des biotechnologies.....	10
I.3.3. L'acide polylactique.....	10
I.3.3.1. Avantages.....	10
I.3.3.2. Synthèse.....	11
I.3.3.3. Propriétés physiques, thermiques et mécanique du PLA.....	13
I.4. LA DEGRADATION ET LA BIODEGRADATION DES POLYMERES	13
I.4.1. Mécanismes de biodégradation.....	14
I.4.1.1. Première étape (détérioration du polymère, biofragmentation).....	14
I.4.1.2. Deuxième étape (bioassimilation et minéralisation).....	14
I.4.2. Paramètres influençant la biodégradation des matériaux.....	14
I.4.2.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation.....	14
I.4.2.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation.....	15
I.4.2.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau.....	15
I.4.2.4. Le procédé de fabrication du matériau.....	15
I.4.3. Biodégradation du PLA.....	16
I.5. MELANGES DE POLYMERES	17
I.5.1. Compatibilisation.....	17
I.5.1.1. L'ajout de copolymères adéquats.....	18
I.5.1.2. Compatibilisation reactive.....	18
I.5.2. Mélanges de polymères à base de PLA.....	18
I.6. LES COMPOSITES A BASE DE FIBRES NATURELLES	20
I.6.1. Fibres végétales.....	20

I.6.2. Fibre de jute.....	21
I.6.3. Modification des fibres cellulosique.....	22
I.6.4. Agent de couplage.....	23
I.7. LE SOL.....	23
I.7.1. Phases du sol.....	24
<i>I.7.1.1. Phase solide inorganique.....</i>	<i>24</i>
<i>I.7.1.2. Phase solide organique.....</i>	<i>25</i>
<i>I.7.1.3. Phase aqueuse.....</i>	<i>26</i>
<i>I.7.1.4. Phase gazeuse.....</i>	<i>26</i>
I.7.2. Les composants vivants du sol.....	27

CHAPITRE II - MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

II.1. INTRODUCTION.....	28
II.2. MATERIAUX.....	28
II.3. EQUIPEMENTS.....	29
II.3.1. Malaxeur interne.....	29
II.3.2. Presse hydraulique.....	30
II.4. ELABORATION.....	30
II.4.1. Mise en œuvre des mélanges sans compatibilisation.....	30
II.4.2. Mise en œuvre des mélanges avec compatibilisation reactive.....	32
II.4.3. Mise en œuvre des composites.....	33
II.5. CARACTERISATION DES MELANGES ELABORES.....	34
II.5.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	34
II.5.2. Analyse thermogravimétrique.....	34
II.5.3. Propriétés en traction.....	35
II.5.4. Micro dureté.....	35
II.5.5. Caractérisation de la morphologie.....	35
II.6. ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DANS LE SOL D'UN JARDIN.....	36
II.6.1. Description de l'essai.....	36
II.6.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	37
II.6.3. Evolution de l'aspect du matériau.....	37
<i>II.6.3.1. Photographie numérique haute définition.....</i>	<i>37</i>
<i>II.6.3.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage.....</i>	<i>37</i>

CHAPITRE III - ETUDE DES MÉLANGES PVC-PLA

III.1 INTRODUCTION.....	38
--------------------------------	-----------

III.2. LES MELANGES PVC/PLA.....	38
III.2.1. Etude de la compatibilité des mélanges PVC/PLA par analyse différentielle calorimétrique à balayage.....	38
III.2.2. Etude de la stabilité thermique des mélanges PVC/PLA par ATG.....	39
III.2.3. Etude des propriétés mécaniques des mélanges PVC/PLA.....	42
III.2.4. Microscopie électronique à balayage.....	46
III.3. LES MELANGES PVC/PLA AVEC COMPATIBILISATION REACTIVE.....	48
III.3.1. Etude de la compatibilité des mélanges PVC/PLA/AM par analyse enthalpique différentielle à balayage.....	48
III.3.2. Propriétés mécaniques.....	50
III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	53
III.3.4. Etude de la stabilité thermique des mélanges PVC/PLA/AM par ATG.....	56
III.4. CONCLUSION.....	58

CHAPITRE IV - ETUDE DES COMPOSITES PVC-PLA-DÉCHETS DE FIBRE DE JUTE

IV.1 INTRODUCTION.....	59
IV.2. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PVC/PLA/FIBRE DE JUTE.....	59
IV.3. CARACTERISATION PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	62
IV.4. CONCLUSION.....	65

CHAPITRE V - ETUDE DU COMPORTEMENT DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX DANS LE SOL

V.1. INTRODUCTION.....	66
V.2. ETUDE DU COMPORTEMENT DANS LE SOL DES MELANGES PVC/PLA COMPATIBILISES ET DU PLA.....	66
V.2.1. Evolution de la variation de masse.....	66
V.2.2. Evolution de l'aspect du matériau.....	67
V.2.2.1. Photographies numériques haute définition.....	68
V.2.2.2. Microscope électronique à balayage.....	70
V.2.3. Evolution de la micro-dureté.....	71
V.2.4. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	73
V.2.4.1. Caractérisation préliminaire du PVC, des additifs et du PLA.....	73
V.2.4.2. Caractérisation spectroscopique des échantillons après enfouissement dans le sol.....	76

V.3. ETUDE DU COMPORTEMENT DANS LE SOL DES COMPOSITES.....	82
V.3.1. Evolution de la variation de masse.....	82
V.3.2. Evolution de l'aspect du matériau.....	82
<i>V.3.2.1. Photographies numériques haute définition.....</i>	<i>82</i>
<i>V.3.2.1. Microscope électronique à balayage.....</i>	<i>83</i>
V.3.3. Evolution de la micro-dureté.....	84
V.3.4. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	84
V.4. CONCLUSION.....	90
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	91
BIBLIOGRAPHIE.....	
ANNEXES.....	
RÉSUMÉ.....	

**LISTE DES
TABLEAUX &
FIGURES**

LISTE DES TABLEAUX	Page
Tableau I.1 : La composition de la fibre jute.....	22
Tableau II.1 : Les principales caractéristiques du PLA.....	29
Tableau II.2 : Composition des mélanges élaborés, les teneurs sont exprimées en % en poids par rapport au PVC.....	30
Tableau II.3 : Conditions opératoires.....	31
Tableau II.4 : Composition des mélanges élaborés.....	32
Tableau II.5 : Conditions opératoires (compatibilisation réactive).....	33
Tableau II.6 : Compositions des formulations étudiées, les teneurs sont exprimées en % en poids.....	33
Tableau III.1 : Températures de transition vitreuse des mélanges PVC/PLA.....	39
Tableau III.2 : Données thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA.....	41
Tableau III.3 : Températures de transition vitreuse des mélanges PVC/PLA/AM.....	49
Tableau III.4 : Données thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA/AM.....	56
Tableau V.1 : Evolution du taux de variation de masse des mélanges PVC/PLA compatibilisés et du PLA en fonction du temps d'enfouissement.....	67
Tableau V.2 : Evolution de la micro-dureté des mélanges PVC/PLA compatibilisés et du PLA en fonction du temps d'enfouissement.....	72
Tableau V.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présents dans le spectre du PVC formulé.....	74
Tableau V.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présents dans le spectre du PVC formulé.....	74
Tableau V.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présents dans les spectres des mélanges compatibilisés PVC/PLA/AM.....	76
Tableau V.5 : Evolution du taux de variation de masse des composites à base du mélange PVC/PLA/AM (90/10/4) en fonction du temps d'enfouissement.....	82
Tableau V.6 : Evolution de la micro-dureté des composites en fonction du temps d'enfouissement.....	84

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Formule chimique du polychlorure de vinyle.....	05
Figure I.2 : Structure de L et D-acide lactique.....	11
Figure I.3 : Structure chimique de l'acide poly lactique.....	11
Figure I.4 : Réaction de polycondensation d'acide lactique en acide poly lactique....	12
Figure I.5 : Synthèse du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique.....	12
Figure III.1 : Thermogrammes des mélanges PVC/PLA.....	39
Figure III.2 : Courbes thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA.....	40

Figure III.3 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de PLA.....	43
Figure III.4 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PLA.....	43
Figure III.5 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PLA....	44
Figure III.6 : Evolution de la micro-dureté en fonction du taux de PLA.....	45
Figure III.7 : Image MEB de la formulation PVC/PLA (80/20).....	46
Figure III.8 : Image MEB de la formulation PVC/PLA (90/10).....	47
Figure III.9 : Image MEB du PVC.....	47
Figure III.10 : Thermogrammes des mélanges PVC/PLA/AM.....	48
Figure III.11 : Les réactions possibles pour le système de greffage.....	49
Figure III.12 : Evolution du module d'Young avec l'augmentation du taux de PLA..	51
Figure III.13 : Evolution de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de PLA.....	52
Figure III.14 : Evolution de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du taux de PLA.....	52
Figure III.15 : Evolution de la micro-dureté en fonction du taux de PLA.....	53
Figure III.16 : Image MEB du mélange PVC/PLA/AM.90/10/4 cryofracturé.....	54
Figure III.17 : Image MEB du mélange PVC/PLA/AM.80/20/4.....	54
Figure III.18 : Image MEB illustrant l'aspect de surface du mélange PVC/PLA/AM 90/10/4.....	55
Figure III.19 : Image MEB illustrant l'aspect de surface du mélange PVC/PLA/AM 80/20/4.....	55
Figure III.20 : Courbes thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA/AM.....	57
Figure IV.1 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de fibres de jute.....	60
Figure IV.2 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de fibres de jute.....	61
Figure IV.3 : Evolution de l'allongement en fonction du taux de fibres de jute.....	61
Figure IV.4 : Evolution de la micro-dureté en fonction du taux de fibres de jute.....	62
Figure IV.5 : Image MEB du composite contenant 6% de jute (Aspect de surface)...	63
Figure IV.6.a : Images MEB du composite contenant 4% de fibres de jute (Cryofracturé).....	63
Figure IV.6.b : Images MEB du composite contenant 4% de fibres de jute (Cryofracturé).....	64
Figure IV.7 : Images MEB du composite contenant 6% de fibres de jute (Cryofracturé).....	65
Figure V.1 : Photographies des échantillons de la formulation PVC/PLA/AM (90/10/4) après différents temps d'enfouissement dans le sol.....	68
Figure V.2 : Photographies des échantillons de la formulation PVC/PLA /AM (80/20/4) après différents temps d'enfouissement dans le sol.....	69
Figure V.3 : Images MEB montrant l'aspect de la surface de la formulation PVC/PLA/AM (90/10/4) avant (a) et après 4 mois d'enfouissement (b).....	70

Figure V.4 : Images MEB montrant l’aspect de la surface de la formulation PVC/PLA/AM (80/20/4) avant (a) et après 4 mois d’enfouissement (b)..... **71**

Figure V.5 : Spectre infrarouge du PVC..... **73**

Figure V.6 : Spectre infrarouge du PLA..... **75**

Figure V.7 : Spectre infrarouge des mélanges PVC/ PLA/AM témoins..... **75**

Figure V.8 : Spectre infrarouge du PLA prélevé du sol à différentes périodes..... **77**

Figure V.8 : Spectres infrarouges du mélange PVC/PLA/AM (90/10/4) après différents temps d’enfouissement dans le sol..... **79**

Figure V.10 : Spectres infrarouges du mélange PVC/PLA/AM (80/20/4) après différents temps d’enfouissement dans le sol..... **79**

Figure V.11 : Rapports d’absorbances des bandes caractéristiques dans le cas du mélange PVC/PLA (90/10)..... **80**

Figure V.12 : Rapports d’absorbances des bandes caractéristiques dans le cas du mélange PVC/PLA (80/20)..... **81**

Figure V.13 : Images MEB montrant l’aspect de la surface du composite contenant 2% de jute avant (a) et après 4 mois d’enfouissement (b)..... **83**

Figure V.14 : Spectres infrarouges du composite à 2% de jute après différents temps d’enfouissement dans le sol..... **85**

Figure V.15 : Spectres infrarouges du composite à 4% de jute après différents temps d’enfouissement dans le sol..... **85**

Figure V.16 : Spectre infrarouge du composite à 6% de jute après différents temps d’enfouissement dans le sol..... **86**

Figure V.17 : Rapports d’absorbances dans le cas du composite à 2% de jute..... **87**

Figure V.18 : Rapports d’absorbances dans le cas du composite à 4% de jute..... **88**

Figure V.17 : Rapports d’absorbances dans le cas du composite à 6% de jute..... **89**

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

A l'heure où tous les pays sont sensibilisés par la protection de l'environnement, l'industrie plastique est directement confrontée au problème des déchets provenant des produits hors d'usage. La majorité des plastiques issus des ressources fossiles ne sont pas biodégradables. Par ailleurs, il n'existe pas de pièce industrielle ou à usage général à durée de vie illimitée; tout matériau étant voué à devenir un déchet. Ainsi, la préoccupation majeure de l'utilisation de ces polymères synthétiques est l'élimination après la fin du cycle de vie du produit. Si le recyclage de certains produits tels que les métaux ne pose pas de problèmes techniques, celui des matières plastiques n'est pas évident du moment que les propriétés, surtout mécaniques des polymères recyclés chutent [01]. Les technologies de tri doivent répondre à des contraintes technologiques et économiques sévères qui ne permettent pas de récupérer des polymères purs. Face à ce constat, l'élaboration de mélanges de polymères compatibilisés peut présenter une solution alternative d'un point de vue technologique et économique dans une perspective de recyclage de ces matériaux. En effet, contrairement à d'autres méthodes de recyclage, elle ne nécessite pas la séparation complète des différents composants des déchets plastiques.

Par ailleurs, une alternative serait de remplacer les quantités de matières plastiques non biodégradables par des substituts biodégradables, éco-compatibles et recyclables par compostage ou par combustion. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques [02]. D'autres propriétés méritent également d'être considérées pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques. Cependant, leur coût élevé reste l'inconvénient majeur de ces polymères [03].

L'incorporation des fibres naturelles comme charges ou renfort dans les plastiques serait aussi une solution envisageable afin de réduire le coût, améliorer la performance, réduire le poids et les préoccupations environnementales [04].

Les composites renforcés de fibres naturelles ont donc attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité et leur disponibilité, leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique, et leur capacité à être recyclés [05].

Comme toutes les fibres naturelles, la fibre de jute est hydrophile car elle est composée de lignocellulose qui contient des groupes hydroxyles. Elle est donc incompatible avec les thermoplastiques hydrophobes, ce qui est son point faible pour son utilisation comme renfort de polymère. Il est alors nécessaire de créer des interactions à l'interface entre la matrice polymère et les fibres de façon à ne pas pénaliser les propriétés mécaniques. Parmi les méthodes variées qui ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice, le traitement alcalin [06, 07] et le greffage des sites anhydride maléique sur le polymère composant la matrice [08, 09] sont les plus utilisées.

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour finalité l'élaboration d'un biocomposite à base de poly chlorure de vinyle (PVC), d'acide poly lactique (PLA) et de déchets de fibres de jute provenant de l'industrie du tapis.

Le PVC est connu pour sa faible résistance à la chaleur, et le PLA pour sa biodégradabilité et sa bonne stabilité thermique. Notre objectif principal est l'élaboration de nouveaux matériaux « biocomposites » permettant de répondre à la problématique d'élimination des déchets en tenant compte du coût élevé du PLA par rapport au PVC. Aussi le pourcentage de PLA ne doit pas dépasser les 25% du poids du matériau.

Non seulement en raison de la faible disponibilité, mais aussi en raison des difficultés de la mise en œuvre, aucun article concernant l'étude des mélanges à base de PVC/PLA n'a été publié.

Il est bien connu que les matériaux issus des mélanges de deux polymères A et B, sont l'objet d'un intérêt immense en permettant d'allier, à la fois, certaines propriétés du polymère A et du polymère B. Cette symbiose entre les deux polymères

de nature différente, trop longtemps, considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations et un domaine d'applications variées pour l'industriel.

On trouve une très grande quantité de références sur les mélanges à base de PLA dans la littérature, que ce soit avec des polymères biodégradables (comme le poly- ϵ -caprolactone [10], le polyhydroxy butyrate [11], le polybutylène succinate et polybutylène adipate-co-terephthalate [12]) ou non biodégradables (comme le PP [13], l'ABS [14], le PS [15], le PET [16, 17], le PMMA [18], le PVA [19] et le PE [20]), et ce, pour pouvoir combler les propriétés mécaniques du PLA, en particulier, l'allongement à la rupture et la résistance au choc qui nécessitent d'être améliorés afin de pouvoir utiliser le PLA pour certaines applications exigeant des propriétés mécaniques spécifiques.

La grande majorité des études réalisées sur les mélanges de PLA avec d'autres polymères montre que la compatibilité entre les différents constituants du mélange est mauvaise. Ainsi, beaucoup de travaux ont porté sur la compatibilisation des mélanges à base de PLA, avec le PP [21], le PE [22, 23], le polycarbonate [24] ou le PCL [25]. Feng et al. [26] ont étudié la compatibilisation réactive du PLA et d'un poly(éthylène octène) greffé avec du méthacrylate de glycidyle.

La voie explorée dans la présente étude vise en première étape l'élaboration de la matrice à base de PVC et de PLA qui est considéré comme une charge biodégradable et n'excédant pas 25% du poids total. Compte tenu de la non-miscibilité de ces deux polymères, un processus de compatibilisation in situ est testé (à l'aide de l'anhydride maléique et le peroxyde de dicumyle qui est l'amorceur de la réaction). Il a pour but de contrôler la morphologie et l'amélioration des différentes propriétés de ces mélanges, en particulier, les propriétés (traction et micro-dureté) et thermiques.

En deuxième étape, dans l'objectif d'augmenter la quantité de biomasse dans le matériau, des quantités de fibres de jute ont été rajoutées sans aucun traitement

préalable, et ce, afin de réduire le cout du bio-composite étudié. Les propriétés mécaniques en termes de traction et micro-dureté, ont été mesurées.

Enfin, un essai d'enfouissement dans le sol pendant une période de sept mois a été effectué dans le cas des mélanges compatibilisés et des biocomposites. L'évolution de la perte de masse, de la morphologie, de la micro-dureté et de la structure a été suivie en fonction du temps.

Le manuscrit est constitué de cinq chapitres. Le premier chapitre, comporte une étude bibliographique sur le PVC, les polymères biodégradables dont le PLA, les propriétés et les méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères, en général, et des mélanges PVC/PLA, en particulier, et les fibres naturelles.

Dans le second chapitre, les constituants des mélanges (polymères et charges) ainsi que les conditions de leur élaboration et les différentes techniques utilisées en vue de caractériser les mélanges étudiés sont décrits.

Le troisième chapitre est axé sur la caractérisation de la matrice (PVC/PLA) avec et sans compatibilisation afin d'évaluer l'effet de l'anhydride maléique (AM) et de déterminer le pourcentage massique PVC/PLA adéquat susceptible d'engendrer une amélioration des propriétés finales choisies.

Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration du bio-composite à base de la matrice PVC/PLA (90/10) et de fibres de jute et la caractérisation de ses propriétés mécaniques et de sa morphologie.

Le cinquième chapitre présente les résultats d'enfouissement des différentes formulations dans un sol réel non contrôlé pour une durée allant jusqu'à sept mois.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre des rappels bibliographiques sur les polymères considérés dans cette étude (PVC, PLA), les polymères biodégradables, les mélanges de polymères, les composites, les fibres naturelles, le jute et le sol sont donnés.

I.2. LE POLYCHLORURE DE VINYLE :

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle. Il est constitué de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire du sel (57%). Sa production industrielle remonte au début des années 1930 en Allemagne et aux Etats unis d'Amérique [27]. Il est classé troisième polymère utilisé mondialement après le polyéthylène et le polypropylène. Il se présente sous forme de poudre blanche, sans odeur, amorphe [28].

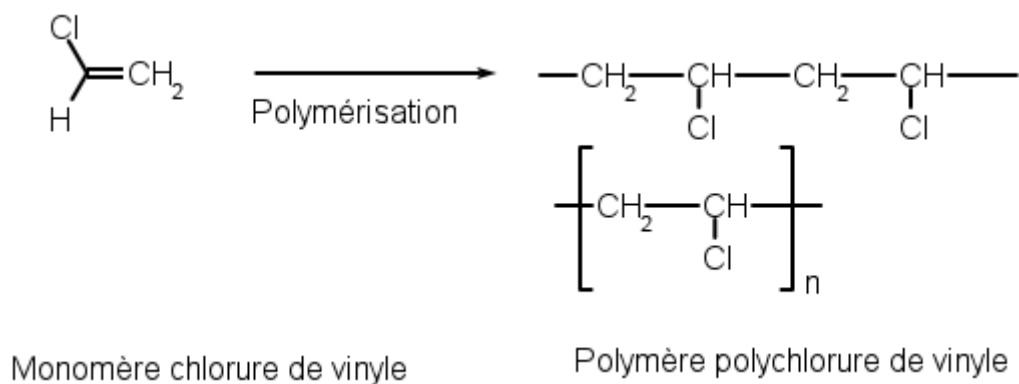


Figure I.1 : Formule chimique du polychlorure de vinyle.

Le PVC est un matériau robuste, polyvalent, au coût relativement faible, bien adapté pour des utilisations dans le domaine du bâtiment [28].

Le PVC a révolutionné les industries de la construction, de la santé et de l'emballage. Il s'est imposé dans notre vie quotidienne. De la bouteille d'eau aux meubles de jardin, de la gaine de câble au tuyau souple, aux revêtements de sol et châssis de fenêtre, aucun domaine n'échappe à ce matériau.

Résistant à la plupart des agents agressifs, étanche aux gaz et aux liquides, le PVC est également un bon isolant électrique, thermique et phonique. Grâce à certains additifs, on peut aisément l'imprimer, l'adhésiver, le contre-coller, le complexer sur du textile ou le souder.

Le PVC n'est ni biodégradable, ni photodégradable [29]. C'est d'ailleurs ce qui lui permet d'être utilisé pour des applications de longue durée de vie et en même temps d'être recyclé avec des performances qui restent intactes.

Pour certains usages bien particuliers, il est cependant possible de rajouter dans la chaîne moléculaire des éléments biodégradables tels que les huiles végétales époxydées [30] qui, lors de l'enfouissement en milieu humide et chaud, vont fragmenter les produits en PVC et accélérer la disparition du matériau.

I.2.1. Dégradation thermique du PVC :

Le PVC est un polymère connu pour sa faible stabilité thermique [31, 32]. Ainsi, une libération d'acide chlorhydrique en chaîne est observée dès que le polymère est chauffé à 80°C alors que sa température de mise en œuvre est généralement comprise entre 180°C et 200°C [33, 34].

La déshydrochloruration conduit à la formation de structures conjuguées de type polyénique $(-CH = CH -)_n$ qui sont responsables de l'apparition d'une coloration indésirable allant du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [35]. C'est pour cette raison que la transformation du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants thermiques.

I.2.2. Additifs du PVC :

Pour obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans les produits finis, un certain nombre d'additifs sont mélangés au polymère. Les principales catégories d'additifs sont [36] :

- **Les stabilisants thermiques** : Ils retardent le dégagement de l'acide chlorhydrique et de la formation des structures conjuguées très colorées. Les systèmes binaires et ternaires sont très fréquents. Les stabilisants thermiques les plus efficaces pour capter le chlorure d'hydrogène sont des composés métalliques. Les sels de plomb, les sels d'étain, les carboxylates de barium et cadmium, de barium et zinc ou de calcium et zinc sont les plus utilisés. Les composés époxy comme l'huile de soja époxydée sont utilisés comme stabilisants thermiques secondaires.
- **Les lubrifiants externes** : le PVC devient collant lorsque la température augmente lors de sa mise en œuvre. Les lubrifiants externes facilitent l'écoulement de la matière sur les machines. Ils sont généralement assez incompatibles avec le PVC. Exemples : les acides gras et les cires de paraffines.
- **Les lubrifiants internes** : ils sont plus compatibles avec le PVC et augmentent la fluidité en réduisant les frictions entre les chaînes polymériques.
- **Les plastifiants** : ce sont des substances incorporées dans un polymère afin d'augmenter sa flexibilité, son aptitude à la transformation et son extensibilité. Ils réduisent la viscosité à l'état fondu, la température de transition vitreuse et le module d'élasticité du produit. Les plastifiants à base de phtalates sont les plus utilisés. Plus de 50% de la consommation mondiale en plastifiant est attribuée au dioctyl phtalate (DOP).
- **Les charges** : On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé. Les fibres sont soit coupées ou broyées et introduites dans la matrice sans arrangement particulier (multidirectionnels aléatoires).

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les

substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- Compatibilité avec la résine de base ;
- Mouillabilité ;
- Uniformité de qualité et de granulométrie ;
- Faible action abrasive ;
- Bas prix de revient.

I.2.3. Propriétés du PVC :

- **Propriétés physiques** : Le PVC est un polymère amorphe (ayant une très faible cristallinité de l'ordre de 7%). Sa masse volumique est de l'ordre de :
 - 1,4 g/cm³ pour le PVC rigide.
 - moins de 1,3 g/cm³ pour le PVC souple.
- **Propriétés chimiques** : Le PVC rigide résiste bien aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et les hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [37].
- **Propriétés thermiques** : La température de transition vitreuse du PVC se situe entre 75 et 80°C, cela veut dire qu'il est rigide à température ambiante et caoutchouteux au-dessus de 90°C. L'addition de plastifiants diminue sa température de transition vitreuse en diminuant les forces des liaisons intermoléculaires, ce qui permet d'élaborer un PVC souple à température ambiante.

I.3. LES GRANDES CLASSES DES POLYMERES BIODEGRADABLES :

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on

distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie issue de l'industrie pétrochimique et celle des ressources renouvelables (agro-ressources, origine microbienne et les biotechnologies) [38].

I.3.1. Polymères issus de la pétrochimie :

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de ressources fossiles. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes. Ils sont basés sur l'incorporation de liaisons labiles telles qu'ester ou amide dans la chaîne principale facilement, dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [39].

I.3.2. Polymères issus de ressources renouvelables :

I.3.2.1. Polymères issus d'agro-ressources :

Les polymères naturels sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants végétaux, animaux et micro-organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves en énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques. Leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales. Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon et la cellulose [40].

1.3.2.2. Polymères issus d'origine microbienne :

Ce sont des polyesters d'origine microbienne issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres simples et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le poly (B-hydroxy butyrate) (PHB), le poly (hydroxy valérate) (PHV) et le poly (hydroxy butyrate-3-hydroxy valérate) (PHBV) [41].

1.3.2.3. Polymères issus des biotechnologies :

Ils sont produits, au départ, de ressources renouvelables (amidon, sucres) via une voie biotechnologique par la polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est l'acide polylactique ou le PLA (amidon de maïs ou sucre de betterave transformés par fermentation) [42].

1.3.3. L'acide polylactique :

L'acide polylactique, polymère dérivé de l'acide lactique (2-hydroxy-acide propionique), a été largement étudié pour une utilisation dans des applications médicales en raison de ses propriétés biodégradables et biocompatibles avec le corps humain [43]. Les coûts élevés de production ont limité son développement au seul domaine médical. La production biologique d'acide lactique et les avancées de la chimie ont aidé à réduire les coûts par rapport aux anciennes techniques et à trouver des applications industrielles.

1.3.3.1. Avantages :

Le PLA présente de nombreux avantages [44] :

- Il peut être obtenu à partir d'une source agricole renouvelable (maïs) comme il peut être également synthétisé par voie pétrochimique ;
- Sa production consomme du dioxyde de carbone et permet des économies importantes en énergie ;
- Il est recyclable et compostable ;

- Les propriétés physiques et mécaniques peuvent être manipulées à travers l'architecture du polymère.

I.3.3.2. Synthèse :

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique et leur fabrication remonte à 1930. La formule brute de l'acide lactique est $C_3H_6O_3$. Il possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. La **figure I.2** présente ces deux isomères.

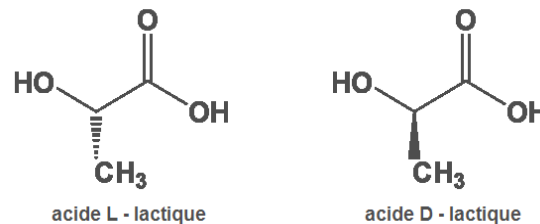


Figure I.2 : Structure de L et D-acide lactique.

L'acide lactique dérivant de la fermentation bactérienne existe, soit sous chacune des configurations L ou D, soit sous forme d'un mélange des deux configurations [45].

La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation. Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique sont généralement référencés sous le nom de poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide). Les deux sont généralement nommés PLA.

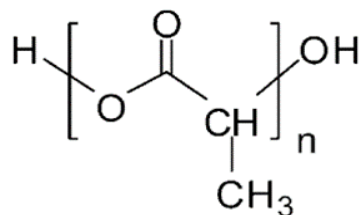


Figure I.3 : Structure chimique de l'acide poly lactique.

La première voie consiste en une polymérisation par polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse molaire, cassant et vitreux, inutilisable sans utilisation d'un agent couplant externe pouvant augmenter sa masse moléculaire [46]. Ce polymère peut être composé soit d'une seule configuration d'unités lactyles, soit de combinaisons d'unités L et D dans différentes proportions.



Figure I.4 : Réaction de polycondensation d'acide lactique en acide poly lactique.

Le second chemin, le plus utilisé et le plus étudié permettant de synthétiser le PLA, est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide qui n'est que le dimère cyclique de l'acide lactique. Cette voie permet d'atteindre des masses molaires élevées. Pour former ce dimère cyclique, l'acide lactique est dans un premier temps pré-polymérisé en un poly(acide lactique) de faible masse moléculaire, de sorte que le milieu réactionnel ne soit pas trop visqueux afin de pouvoir évacuer l'eau transformée lors de la réaction. Ce polymère est ensuite dépolymérisé en lactide grâce à des conditions particulières (température supérieure à 200°C et pression inférieure à 1 mbar) [47].

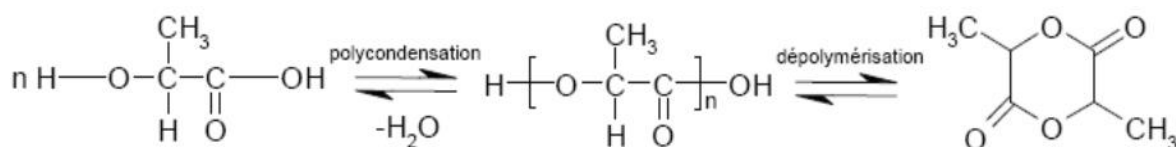


Figure I.5 : Synthèse du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique.

La méthode la moins chère est la polycondensation mais il est difficile d'obtenir de hautes masses moléculaires sans l'ajout de solvant. De plus, la nécessité d'agents couplants augmente le prix et la complexité. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA [41].

L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique. Ses applications se sont limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité (l'acide lactique est un composé que l'on retrouve naturellement dans l'organisme humain) et de sa non-toxicité (fil de suture qui se résorbe naturellement).

Cargill Dow LLC (USA) a développé une production à partir d'amidon de maïs. L'acide lactique est obtenu par fermentation de l'amidon puis polymérisé en D, L-PLA sous le nom de NatureWorks, présentant 92% de L-PLA et 8% de D, L-PLA [44].

I.3.3.3. Propriétés physiques, thermiques et mécaniques du PLA :

Les différences de cristallinité du D, L-PLA et du L-PLA ont des conséquences pratiques importantes. Le L-PLA est semi cristallin, sa température de transition vitreuse comprise entre 42°C et 65°C, une température de fusion située entre 140°C et 180°C. Le D, L-PLA est par contre un polymère amorphe qui n'a pas de température de fusion et une température de transition vitreuse allant de 50°C à 55°C. C'est un thermoplastique transparent à température ambiante, d'une masse volumique de 1.25 g/cm³. Il est d'une grande rigidité (3500 N/mm² de module d'élasticité) [41].

I.4. LA DEGRADATION ET LA BIODEGRADATION DES POLYMERES :

Selon le Comité Européen de Normalisation, la dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau ; ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, propriétés mécaniques) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. La biodégradation est un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau. Un matériau est biodégradable

lorsque la dégradation résulte d'une action des micro-organismes ; les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse [48].

I.4.1. Mécanismes de biodégradation :

I.4.1.1. Première étape (détérioration du polymère, biofragmentation) :

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique, rayonnement ou thermique). Dans le cas de la biofragmentation, elle est provoquée par les êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...). Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes [49].

I.4.1.2. Deuxième étape (bioassimilation et minéralisation) :

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 , CH_4 , H_2O) et d'une nouvelle biomasse.

I.4.2. Paramètres influençant la biodégradation des matériaux :

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories :

I.4.2.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation :

Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenants dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Trois éléments rentrent en ligne de compte : la température qui favorise l'activité microbienne; la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des

microorganismes de s'exprimer et le pH. Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature.

1.4.2.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation :

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène « d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophilie, porosité).

1.4.2.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau :

Le degré de polymérisation (agencement des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation. Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Parmi les autres facteurs, on peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation; enfin, la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère, telles que les liaisons ester et même des doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci.

1.4.2.4. Le procédé de fabrication du matériau :

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage...etc.) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes

tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis-à-vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation. En général plus le matériau est épais, plus lente est la dégradation. Notamment si on considère que le mécanisme de dégradation est une érosion de surface. Cependant, des additifs peuvent inhiber, même à faible dose, la croissance microbienne s'ils contiennent des éléments toxiques. Enfin, l'incorporation de charges biodégradables à faible masse moléculaire peut favoriser la biodégradation globale du matériau, laissant les autres constituants inertes livrés à un destin incertain. C'est le cas des mélanges amidon/polyéthylène pour lesquels l'élimination de l'amidon ne s'accompagne au mieux que d'une fragmentation du polyéthylène restant.

I.4.3. Biodégradation du PLA :

Le PLA se dégrade principalement par hydrolyse, plusieurs mois après l'exposition à l'humidité. La dégradation du polylactide se produit en deux étapes. Premièrement, non enzymatique : la coupure de chaîne aléatoire des groupes esters conduit à une réduction de la masse molaire. Cette étape peut être accélérée par des acides ou des bases et elle est affectée par les niveaux de température et d'humidité [44]. Deuxièmement, le PLA de faible masse molaire peut diffuser du polymère dans le milieu et peut être utilisé par les microorganismes, produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'humus.

Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. En fonction du type de liaison à hydrolyser, un nombre important d'enzymes est utilisé. En général, ce sont des polymérase (hydrolases par exemple) [40].

Le PLA est plus résistant aux attaques microbiennes dans l'environnement que d'autres polymères synthétiques et microbiens [50, 51].

I.5. MELANGES DE POLYMERES :

L'élaboration de mélanges de polymères aux propriétés de plus en plus spécifiques occupe une part croissante du marché. Développer un mélange à partir de polymères existants revient considérablement moins cher que de mettre au point une nouvelle molécule. D'autre part, et d'un point de vue industriel, un mélange de polymères connus sera plus facilement accepté par l'industrie qu'un matériau totalement nouveau. Si l'idée de développer des mélanges polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas évidente : la réalisation de mélanges est un processus complexe. Au départ l'immiscibilité des polymères a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Mais, aujourd'hui, on sait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une miscibilité complète pour obtenir d'excellentes propriétés. Au contraire une démixtion et une morphologie biphasique contrôlée peuvent être à l'origine de synergies intéressantes [52, 53].

I.5.1. Compatibilisation :

Les mélanges de polymères étant, dans la grande majorité des cas immiscibles, une étape de compatibilisation est souvent requise afin d'améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques des mélanges. Les compatibilisants sont souvent des espèces macromoléculaires présentant une activité interfaciale dans les mélanges de polymères. Ils permettent de générer une morphologie plus fine et de la stabiliser. Il est essentiel d'avoir une bonne adhésion interfaciale afin de transférer efficacement les contraintes d'une phase vers l'autre et d'empêcher la croissance de fissures initiées à l'interface.

Il existe deux grandes stratégies de compatibilisation : l'ajout de copolymères adéquats préparés au préalable et la compatibilisation réactive [52].

1.5.1.1. L'ajout de copolymères adéquats [54]:

Une stratégie de compatibilisation, très souvent utilisée, consiste en l'ajout de copolymères à blocs ou greffés, de nature et de structure adaptées, synthétisés préalablement. Pour ce faire, on utilise des copolymères composés de blocs qui sont chacun miscibles avec un des polymères constituant le mélange. Ils vont alors se concentrer et réagir à l'interface entre la matrice et la phase dispersée, entraînant la formation d'une interphase lorsque la concentration de compatibilisant est suffisante.

1.5.1.2. Compatibilisation réactive [54]:

La compatibilisation réactive repose sur la formation de l'agent compatibilisant in situ lors de l'étape de mélange à partir de polymères fonctionnalisés. Les réactions de compatibilisation impliquent des groupes fonctionnels très réactifs et stables dans les conditions de mise en œuvre; les réactions doivent être rapides et irréversibles. Parmi les groupes fonctionnels souvent utilisés, on peut citer les groupes époxy, anhydride, oxazoline, isocyanate et carbodiimide. Il est ainsi possible de former des compatibilisants ayant des structures très variées.

Les mécanismes mis en œuvre lors de la compatibilisation réactive sont similaires à ceux observés en compatibilisation physico-chimique non réactive. La compatibilisation réactive présente deux avantages importants : le compatibilisant est formé directement au niveau de l'interface entre la matrice et la phase dispersée et une seule étape de mise en œuvre est nécessaire.

1.5.2. Mélanges de polymères à base de PLA :

Mélanger les polymères est une bonne alternative pour l'obtention de propriétés qu'un polymère seul ne possède pas. Le procédé a été largement utilisé pour les polymères à base d'acide lactique. Mélanger le PLA avec d'autres polymères offre la possibilité de changer, par exemple, la vitesse de dégradation, la perméabilité, le profil

de libération contrôlée des principes actifs ainsi que ses propriétés thermiques et mécaniques.

Afin d'acquérir les propriétés désirées, les polymères doivent être miscibles afin que la phase de séparation n'ait pas lieu. Plusieurs mélanges de PLA étudiés sont miscibles, tels que le polyéthylène glycol (PEG) [55], le polyvinyle acétate (PVA) [56], le poly acétal [57] et le poly méthyle méthacrylate (PMMA) [58] ou immiscibles et nécessitent l'ajout d'un compatibilisant afin de les rendre miscibles tels que les polyoléfines (polyéthylène (PE), polypropylène (PP)) et acrylonitrile butadiène styrène (ABS) [59].

Le PLA a des propriétés mécaniques parfois indésirables pour pouvoir l'utiliser dans certaines applications nécessitant des propriétés mécaniques spécifiques et pour rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques. Par exemple, l'allongement à la rupture et la résistance au choc nécessitent d'être améliorés et, pour ce faire, une des méthodes les plus utilisées et les plus étudiées est le mélange de PLA avec d'autres polymères. Certaines études ont porté sur l'intérêt des mélanges de PLA avec d'autres polymères biodégradables. Afin d'améliorer sa flexibilité, le PLA a notamment été mélangé avec des polymères possédant un allongement à la rupture élevé et des caractéristiques caoutchouteuses. Les mélanges les plus étudiés sont ceux avec la polycaprolactone (PCL) [60 - 63]. On trouve également dans la littérature de nombreuses références sur les mélanges de PLA et de poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) [64 - 67]. On peut aussi citer d'autres partenaires de mélange du PLA comme le poly(butylène succinate) (PBS) [68], le poly(butylène succinate-cobutylène adipate) (PBSA) [69], le poly(propylène carbonate) (PPC) [70] et le poly(tétraméthylène adipate-co-téréphtalate) [71].

Dans le but d'améliorer la résistance au choc, des mélanges de PLA et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) avec l'ajout de compatibilisant (copolymère blocs PLA-PE) ont été étudiés [72].

I.6. LES COMPOSITES A BASE DE FIBRES NATURELLES :

Un matériau composite est défini, d'une manière générale, comme étant un assemblage, d'au moins, deux constituants (matrice plus renfort ou charges) non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adaptation. L'assemblage final devrait avoir des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. Le développement des matériaux composites ayant une ou plusieurs de ces propriétés particulières répond généralement à un besoin spécifié. Les charges, sous forme d'éléments fragmentaires, modifient une propriété de la matière à laquelle on les ajoute (par exemple, la tenue aux chocs, la résistance aux UV, le comportement au feu...). Les renforts, sous forme de fibres, contribuent uniquement à améliorer la résistance mécanique et la rigidité de la pièce dans laquelle ils sont incorporés.

Les composites à base d'une matrice polymère thermoplastique (TP) chargés de fibres naturelles font l'objet de ce travail. Les thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires flexibles et peuvent être ramollis à plusieurs reprises leur permettant ainsi d'être recyclés. Parmi les TP, on trouve : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyamide (PA)...etc.

Un des paramètres les plus cruciaux dans l'optimisation des propriétés mécaniques des composites réside dans l'interface où se produit le transfert de charge entre fibre et matrice.

I.6.1. Fibres végétales :

Les fibres d'origine végétale sont constituées majoritairement de cellulose et possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles d'origine animale.

Les fibres d'origine végétale peuvent être classées en sous familles selon l'origine d'où elles ont été extraites : graines (coton), fruits (noix de coco), écorces (chanvre, jute et kénaf), feuilles (abaca), bois, tiges (blé, maïs et orge) ou canne (bambou, bagasse et alfa).

Les fibres végétales ont réussi à acquérir un intérêt croissant en tant que renfort dans les composites. Cela est dû à leurs propriétés mécaniques, leurs densités particulièrement faibles et les bas coûts de production. Les rendements de plantes en fibres sont assez hauts. Les fibres lignocellulosiques (jute en particulier) sont à l'origine de matériaux hygroscopiques et facilement dégradables par action biologique, thermique, photochimique, chimique et mécanique. En conséquence, il en résulte de mauvaises propriétés physiques comme l'instabilité dimensionnelle, l'inflammabilité ou, dans certains cas, des dégradations qui pourraient être diminuées par modification chimique des fibres.

I.6.2. Fibre de jute :

Les fibres lignocellulosiques sont disponibles en grandes quantités dans de nombreux pays, et représentent une source renouvelable continue de matériaux biodégradables à coût relativement faible. Les fibres naturelles jouent un rôle important dans le développement de nouveaux matériaux verts de haute performance, entièrement biodégradables qui seront la clé pour résoudre certains problèmes écologiques et environnementaux actuels [73].

Le jute est une fibre naturelle attractive pour une utilisation en tant que renfort dans les composites à cause de ses propriétés mécaniques qui sont excellentes, de son faible coût et de sa nature renouvelable. De plus elle ne nécessite pas une grande énergie pour son traitement. Le jute est produit à grande échelle en zone tropicale comme le Bangladesh, l'Inde ou en Amérique latine et il est déjà identifié comme candidat potentiel en tant qu'agent de renforcement dans la fabrication des composites. Le jute est composé principalement d'alpha-cellulose, d'hémicellulose et de lignine. En outre, il contient des constituants mineurs tels que des cires, des matières inorganiques et azotées, et des traces de pigments comme le β -carotène et les Xanthophyles [74]. La composition de la fibre jute est présentée dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1 : La composition de la fibre jute [05].

Fibre de jute	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendre (%)
Tige	41-48	21-24	18-22	-	0,8
Ecorce	45-71,5	12-26	13,6-21	0,2	2-5

I.6.3. Modification des fibres cellulosique :

Les fibres de cellulose sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres [75].

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques.

Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyl, d'isocyanate, de triazine ou d'imidazolidinone,...etc. [76].

La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice.

Lorsque deux matériaux sont incompatibles, il est également possible d'introduire un troisième matériau ayant des propriétés intermédiaires entre celles des deux autres afin d'améliorer cette compatibilité [05].

I.6.4. Agent de couplage :

Parmi les agents de couplage organiques utilisés figurent les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels, les deux groupes carboxyles peuvent se lier à la surface de la fibre cellulosique par estérification ou par liaison hydrogène.

L'anhydride maléique est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone ($-C = C-$) et deux groupements carboxylates ($-COO-$). Cette structure augmente considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, résultant en une réaction ou une forte adhésion à l'interface. [05]

Seung-Hwan et al. ont utilisé le lysine-diisocyanate comme agent de couplage bio dans la préparation des composites à base de PLA/PBS et fibre de bambou [77].

I.7. LE SOL :

Le sol est un produit d'interface entre la lithosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et les êtres vivants. Il occupe une place importante dans la biosphère puisqu'il représente sur les continents un milieu vivant très actif et sert de support direct à d'autres êtres vivants et à l'activité humaine. C'est un système complexe constitué de quatre phases : phase aqueuse, phase gazeuse, phase solide organique et une phase solide inorganique.

I.7.1. Phases du sol :

I.7.1.1. Phase solide inorganique :

Le sol présente la particularité de renfermer des minéraux primaires plus ou moins altérés [78], de taille très diverse provenant de la fragmentation de la roche mère. On les classe en fonction de leur volume, en cailloux, graviers, sable grossier, sable fin et limons.

L'altération et la transformation de ces composés minéraux de base donnent naissance à une autre catégorie de particules : les argiles [79].

Les minéraux argileux dont la taille est inférieure à 2 μ m, sont des produits d'altération (minéraux secondaires) hérités des minéraux primaires ou néoformés, de types phyllosilicates (à structure en feuillets) constitués par la superposition de couches tétraédriques de silicium et de couches octaédriques d'aluminium [80].

L'argile joue un rôle important sur le plan biologique à cause de ses propriétés :

- Capacité d'échange des ions H⁺ contre d'autres cations, qui lui confèrent un effet tampon
- Capacité de retenir de grandes quantités d'eau.
- Capacité de retenir non seulement des ions minéraux, mais aussi des molécules organiques.

Cette rétention a un double effet ; elle empêche l'entraînement par lessivage de ces composés et elle les met aussi temporairement à l'abri d'une dégradation par les microorganismes ou par les enzymes du sol ;

L'argile assure au sol une bonne structure facilitant ainsi la circulation de l'eau et les échanges gazeux.

1.7.1.2. Phase solide organique :

La matière organique est un autre type de matières colloïdales dans le sol, qui provient de la décomposition et transformation de divers matériaux par des processus biotiques et abiotiques ; elles sont dérivées de :

- Matières végétales ;
- Matières animales ;
- Les microorganismes (vivants et morts) ;
- Des produits dérivés de l'activité des plantes et des microorganismes ;
- Des produits de décomposition des débris organiques.

Elles sont impliquées fondamentalement dans des processus et fonctions d'un grand intérêt :

- Les cycles des éléments et des composés nutritifs organiques et minéraux C, N, P, S, K.
- Les sources et les stocks d'énergie, d'éléments majeurs et en trace pour les microorganismes, les plantes et les animaux.
- La réactivité chimique et physico-chimique des sols par leur implication dans les phénomènes d'échanges, de complexation, de réduction, d'oxydation...etc.
- Les propriétés physiques comme l'organisation et la structure des sols, leurs caractéristiques hydrauliques [78].

La plus grande partie des matières organiques est insoluble dans l'eau et moins de 1% est sous forme dissoute ou particulaire dans les eaux superficielles. Le temps moyen de résidence dans les sols, estimé à 15 ans souligne un renouvellement rapide par leur transformation, biodégradation et minéralisation qui impliquent essentiellement les microorganismes [78].

Tous les constituants organiques subissent une évolution selon deux voies, la majeure partie sera minéralisée et une faible partie transformée en composés humiques par humification, transformation physico-chimique.

Plus de la moitié et, parfois, la totalité de la matière organique est associée à l'argile avec laquelle elle forme des complexes très stables « complexes argilo-humiques » dont les particules d'argiles se trouvent en général enrobées par une pellicule de matière organique [80].

1.7.1.3. Phase aqueuse :

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau est en interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des pluies, échange avec les plantes, évaporation...etc.) et avec l'eau souterraine (nappes).

Cette eau n'est pas pure, mais contient une grande variété de substances en solution : des sels minéraux, des complexes organométalliques et des composés organiques d'origines diverses. Leurs concentrations varient selon les degrés d'humidité du sol.

1.7.1.4. Phase gazeuse :

L'air du sol diffère, sous plusieurs rapports, de celui de l'atmosphère :

- Il n'est pas continu, étant placé dans les pores du sol, séparé par les matrices solides.
- Il contient généralement plus d'humidité que celui de l'atmosphère.
- La teneur en acide carbonique est plus élevée et celle en oxygène est plus faible que celle qu'on rencontre dans l'atmosphère.

I.7.2. Les composants vivants du sol :

Le sol est un milieu vivant et c'est l'une des caractéristiques essentielle qui le différencie d'une roche où les êtres vivants ne sont présents qu'en surface.

En dehors des racines des plantes qui peuvent être considérées comme des organismes vivants à part entière, la diversité et l'importance quantitative des organismes du sol dépassent de très loin ce que l'on peut imaginer.

Dans le sol, les microorganismes jouent un rôle essentiel dans les cycles biologiques, pourvu que les conditions physico-chimiques leurs soient favorables. Or, ils sont actifs dans de larges gammes de conditions de pH, d'aération, de température et d'humidité. Les conditions les plus favorables se rencontrent à la surface du sol où la présence de matières organiques (humus) permet aux microorganismes aérobies de croître.

Il faut noter que les milieux permettant la survie de bactéries aérobies favorisent une biodégradation plus grande que les milieux anaérobies (d'où la nécessité d'une bonne aération du milieu). Il est tout de même important de préciser que par cette activité continue, les microorganismes sont susceptibles d'affecter les conditions chimiques du milieu [79].

CHAPITRE II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

II.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons les données technico-commerciales concernant les constituants des mélanges et composites sur lesquels l'étude a porté, les procédures utilisées dans l'élaboration des différents mélanges, avec et sans compatibilisants, ainsi que les techniques de caractérisation expérimentale permettant par la suite d'étudier les propriétés des mélanges élaborés.

Deux principaux constituants entrent dans la composition des mélanges élaborés :

- Un constituant majoritaire (la matrice) : le PVC.
- Un constituant minoritaire : le PLA.

Dans la préparation des composites, deux principaux constituants entrent dans la composition :

- Un constituant majoritaire (la matrice) : alliage PVC/PLA.
- Un constituant minoritaire : la fibre de jute.

II.2. MATERIAUX :

- **Le Polychlorure de vinyle** : Le polychlorure de vinyle est un polymère synthétique fabriqué par ENEOS (France) (K=65).
- **Les adjuvants du polychlorure de vinyle** :
 - **Le système stabilisant thermique** : Il est constitué d'un complexe à base de Ca/Zn et d'huile de soja époxydée (HSE). Le complexe sous forme de poudre est fabriqué par la société Betaquimica (Espagne). L'HSE sous forme huileuse est fabriquée par la société Henkel (Allemagne).
 - **Le plastifiant dioctyl phtalate (DOP)** : Un liquide huileux limpide fourni par la société LG (Corée).
 - **Le lubrifiant externe** : C'est l'acide stéarique (AS), sous forme d'écailles blanches, fourni par Henkel (Allemagne).

- **L'acide polylactique** : C'est un polymère bio-sourcé fourni par NATURE WORKS (USA). Le **tableau II.1** résume les principales caractéristiques du PLA.

Tableau II.1 : Les principales caractéristiques du PLA [81].

Produit	PLA2002D
Température de Fusion	160°C
Tg	60°C
Etat physique à 20°C	Solide

- **La fibre de Jute** : Déchet industriel sous forme de fils fourni par l'entreprise Tapis d'or d'Oran.
- **L'anhydride maleique (AM)** : Sous forme d'écailles blanche fabriqué par Bayer (Allemagne).
- **Le dicumyl peroxyde (DCP)** : Sous forme de poudre blanche fabriqué par Bayer (Allemagne).

II.3. EQUIPEMENTS :

II.3.1. Malaxeur interne :

La préparation des mélanges de polymère a principalement été réalisée à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600 couplé à une unité mère (Haake Rheocord 300p). Cet appareil présente l'avantage de pouvoir préparer des mélanges à partir de faibles quantités de matière. Il est constitué d'une chambre interne fermée à l'intérieur de laquelle deux pales tournent en sens contra-rotatif. Le volume net de la chambre, une fois les rotors montés, est de 50 cm³.

Les pales utilisées sont des « roller rotors »; elles sont conçues pour les thermoplastiques et permettent d'atteindre des taux de cisaillement relativement élevés. Le contrôle de la température au sein de la chambre est réalisé à l'aide de trois thermocouples placés dans les différents blocs de chauffe. Un système de régulation par air comprimé permet de réguler la température. La température du mélange est

mesurée localement par un thermocouple situé au centre de la chambre. Le couple généré et l'énergie mécanique spécifique sont également mesurés au cours de l'essai.

II.3.2. Presse hydraulique :

La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des plaques pour préparer des éprouvettes de traction. Une presse électrique chauffée préalablement à la température de mise en œuvre constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants a été utilisée.

II.4. ELABORATION :

II.4.1. Mise en œuvre des mélanges sans compatibilisation :

Dans le but d'étudier l'influence de l'ajout du PLA sur les propriétés finales du PVC, différents mélanges ont été élaborés. Dans le **tableau II.2**, nous avons représenté la composition des mélanges étudiés.

Tableau II.2 : Composition des mélanges élaborés, les teneurs sont exprimées en % en poids par rapport au PVC.

PVC/PLA (%)	Complexe (Ca/Zn) (%)	HSE (%)	Acide stéarique (%)	DOP (%)
100/0	6	5	3	25
95/5	6	5	3	25
90/10	6	5	3	25
85/15	6	5	3	25
80/20	6	5	3	25

Le PLA est préalablement broyé et étuvé 12 heures à 90°C afin de diminuer au maximum sa teneur en eau. Les produits sont pesés, mélangés manuellement et incorporés dans le mélangeur par une trémie d'alimentation. Un piston pneumatique vient ensuite refermer la chambre et les pales du mélangeur sont mises en rotation.

Le coefficient de remplissage de la chambre de mélange est de 75% (ce qui correspond à une masse totale de 50 g pour les mélanges de PVC/PLA et additifs). Les conditions opératoires sont données dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3 : Conditions opératoires.

Alliages	PVC + PLA
Nombre de tours/min	150 tours/min
Temps du malaxage	300s
Température	200°C

Une fois le mélange terminé, le piston est relevé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu à l'aide d'une spatule (phase compression). La chambre est ensuite refermée et un produit de purge (ASACLEAN Type New E), qui permet un nettoyage aisé et efficace, est introduit pendant 10 minutes. Les rotors sont ensuite démontés et nettoyés avant d'effectuer un nouveau mélange. Les différents paramètres ajustables sont la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange. Afin de limiter la dégradation thermique du PVC, une étape de mise au point des conditions opératoires a été nécessaire.

La formulation récupérée du mélangeur à l'état fondu à l'aide de la spatule est directement placée entre deux plaques métalliques, protégées par du papier téflonné, et chauffées préalablement.

L'ensemble est alors placé entre les deux plaques chauffantes de la presse à une température de consigne allant de 175 à 200°C (selon la nature de l'échantillon). Du moment que la matière est déjà à l'état ramolli un dégazage est nécessaire sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène pour éviter les éventuelles bulles d'airs dans les plaques conçues. Une pression de 250 bars est exercée pendant 4 minutes, puis l'ensemble est refroidi sur la paillasse de laboratoire à température ambiante. Les plaques obtenues de 2 mm d'épaisseur peuvent alors être facilement démoulées.

II.4.2. Mise en œuvre des mélanges avec compatibilisation réactive :

A cause de l'absence d'un compatibilisant commercial adéquat pour ce mélange binaire (PVC/PLA) prouvé immiscible dans la première étape, nous avons procédé à une compatibilisation réactive qui repose sur la formation de l'agent compatibilisant in situ lors de l'étape de malaxage à partir des deux polymères fonctionnalisés (PVC et PLA). Dans notre cas, l'anhydride maléique (AM) a été choisi comme agent de greffage en présence de DCP qui est l'amorceur de la réaction. Sur le **tableau II.4**, nous avons représenté la composition des mélanges étudiés.

Tableau II.4: Composition des mélanges élaborés. Les teneurs sont exprimées en % en poids.

PVC/PLA (%)	Complexe (Ca/Zn) *	HSE *	AS *	AM	DCP	DOP *
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
95/5	6	5	3	4	0,2	25
90/10	6	5	3	4	0,2	25
85/15	6	5	3	4	0,2	25
80/20	6	5	3	4	0,2	25
75/25	6	5	3	4	0,2	25

* Les teneurs sont exprimées par rapport au PVC.

Comme pour les mélanges sans compatibilisant, la préparation des formulations a été effectuée dans un malaxeur interne. Suite à l'impossibilité de préparer des mélanges à 200°C suivant les premières conditions de travail en absence de l'AM, les conditions opératoires ont été modifiées comme indiqué dans le **tableau II.5**. Des plaques homogènes ont été préparées à l'aide d'une presse à compression manuelle, mais, cette fois, à 175°C. Des éprouvettes ont été découpées à l'aide d'une presse manuelle afin de déterminer les propriétés mécaniques (traction).

Tableau II.5 : Conditions opératoires (compatibilisation réactive).

Alliages	PVC + PLA
Nombre de tours/min	150 tours/min
Temps du malaxage	360 s
Température	160°C

II.4.3. Mise en œuvre des composites :

Les composites ont été préparés à base de mélange contenant 90% de PVC et 10% de PLA, en variant le pourcentage de fibres de jute non traitées (0, 2, 4, 6, et 10%). Les fibres ont été finement coupées à l'aide des ciseaux à des longueurs inférieures à 1mm.

Tableau II.6 : Compositions des formulations étudiées, les teneurs sont exprimées en % en poids

PVC/PLA (%)	Fibre de Jute (%)	Complexe (Ca/Zn) * (%)	HSE * (%)	AS * (%)	AM (%)	DCP (%)	DOP * (%)
90/10	0	6	5	3	4	0,2	25
90/10	2	6	5	3	4	0,2	25
90/10	4	6	5	3	4	0,2	25
90/10	6	6	5	3	4	0,2	25
90/10	10	6	5	3	4	0,2	25

* Les teneurs sont exprimées par rapport au PVC.

II.5. CARACTERISATION DES MELANGES ELABORES :

II.5.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage :

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage est une méthode qui permet de détecter et de suivre les variations énergétiques liées aux transitions de phases et aux transformations d'un matériau soumis à une modification de température. Le but de cet essai est de suivre l'évolution des températures de transitions vitreuses afin d'avoir des informations sur la miscibilité des différents mélanges étudiés en fonction de leurs conditions d'élaboration. Pour cela, un appareil « TA Instrumental DSC Q10 » a été utilisé sous atmosphère inerte.

L'échantillon et la référence sont introduits dans un même four. La référence est une capsule en aluminium vide. L'échantillon est un granulé du matériau à analyser de masse inférieure à 4 mg contenu dans une capsule hermétique en aluminium identique à celle de la référence. Les vitesses sont de 10°C/min pour les cycles de chauffage et de refroidissement. Le balayage en température est effectué de 0°C à 200°C selon le cycle chauffage – refroidissement – chauffage suivant :

- Equilibre à 0°C.
- Montée en température à 10°C/min jusqu'à 200°C.
- Maintien à 200°C pendant 2 minutes.
- Descente en température à 10°C/min jusqu'à 0 °C.

Ces étapes sont nécessaires afin d'effacer complètement l'histoire thermique des matériaux.

L'enregistrement des résultats se fait en remontant en température à 10°C/min jusqu'à 200°C.

II.5.2. Analyse thermogravimétrique :

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle

permet de caractériser la teneur en composés volatils éventuels et la décomposition des différents polymères sous atmosphère inerte.

Pour cela, un appareil de marque Netzsch STA 449 a été utilisé. Une vitesse de 10°C/min de l'ambiante à 600°C sous atmosphère inerte (balayage d'azote) a été appliquée.

II.5.3. Propriétés en traction :

Le comportement mécanique des mélanges a été étudié à partir d'essais de traction uniaxiale sur une machine de type MTS 2/M selon la norme ASTM D882-91 à une vitesse de 30 mm/min sur des éprouvettes haltères découpées à l'aide d'une presse manuelle type S6/1/4A. Ces tests ont été réalisés à la température ambiante. Pour chaque échantillon, au moins 5 éprouvettes sont testées. Les résultats représentent la moyenne des valeurs obtenues.

Ces essais de traction ont permis de quantifier certaines propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale, la contrainte et l'allongement à la rupture et l'énergie de rupture.

II.5.4. Micro dureté :

La micro dureté Vickers a été mesurée avec un poids de 50 g maintenu pendant 15s sur une machine de type Zwick 3212. Pour chaque échantillon, au moins 5 mesures sont séparément relevées dans le voisinage du point choisi. Les résultats représentent la moyenne des valeurs mesurées.

II.5.5. Caractérisation de la morphologie :

L'observation morphologique des mélanges élaborés aux différentes compositions a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB de marque JEOL (modèle JFM-6360 LV). Elle a été réalisée sur des surfaces de rupture d'éprouvettes après fracture à très basse température (conditionnement dans l'azote liquide). Cette méthode permet de conserver intacte la morphologie de ces mélanges

puisque aux basses températures, tous les composants sont à l'état vitreux et ne sont pratiquement pas déformés lors de l'application de la contrainte de rupture.

Une métallisation par une fine couche d'or d'une épaisseur de 10 nm environ est ensuite réalisée pour rendre le matériau conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur le matériau.

II.6. ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DANS LE SOL D'UN JARDIN :

II.6.1. Description de l'essai :

Afin d'étudier la biodégradation des mélanges réalisés (PVC/PLA et PVC/PLA/Jute), nous avons opté pour un enfouissement naturel de ces mélanges et composites découpés sous forme d'éprouvettes de dimensions 15mm x 13mm x 1mm, dans le sol d'un jardin qui a un rapport C/N=14, dans des conditions naturelles (non contrôlées). C/N est un indicateur de degré de décomposition de la matière organique du sol. En général, C/N entre 10 et 15 exprime de bonnes conditions de décomposition de la matière organique.

Les tests d'enfouissement ont été menés sur 6 matériaux tests de formulations différentes pour une durée de sept mois (de janvier 2014 jusqu'au juillet 2014). Un prélèvement régulier mensuel de chaque formulation a été effectué.

La biodégradation est évaluée par la perte de masse. Les échantillons sont débarrassés de toutes les souillures par lavage à l'eau, séchés à température ambiante pendant 24 heures puis pesés.

La variation de la masse τ est déterminée par la formule suivante :

$$\tau\% = \frac{(m_t - m_i)}{m_i} \times 100 ; \text{ dans laquelle } \quad (\text{II.1})$$

m_t : Masse de l'échantillon à l'instant t après lavage, essuyage et séchage.

m_i : Masse initiale de l'échantillon.

II.6.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Au préalable, les échantillons ont été préparés sous forme de films. Pour cela une quantité de masse de $0,05 \pm 0,01$ g d'échantillon a été dissoute dans 4 ml de tétrahydrofurane (THF). La solution obtenue est étalée sur un verre de montre sous forme de film très fin et séchée à température ambiante pendant quelques heures.

Les films obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU, FTIR-8400 relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. La résolution est de 2 cm^{-1} et le nombre de balayage égal à 60.

II.6.3. Evolution de l'aspect du matériau :

II.6.3.1. Photographie numérique haute définition :

L'évolution de l'aspect de surface a été suivie visuellement (changement de couleur et d'apparence) en utilisant un appareil photo à haute résolution (7,2 Mp) de marque Panasonic DMC-TZ3.

II.6.3.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage :

L'observation morphologique de la surface de l'échantillon avant et après enfouissement a été faite à l'aide du même microscope électronique à balayage (MEB) utilisé pour les échantillons cryofracturés de marque JEOL (modèle JFM-6360 LV).

CHAPITRE III

ETUDE DES MELANGES PVC/PLA

III.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation des mélanges PVC/PLA réalisés à l'état fondu à l'aide de mélangeur interne. Nous étudierons les propriétés (thermiques, mécaniques en termes de traction et micro-dureté et morphologiques) des mélanges sur une gamme de composition (de 0 à 25% en poids par incréments de 5%). Nous montrons que ce mélange binaire n'est pas compatible sur cette gamme et on met en évidence un système de compatibilisation réactive à base de DCP et AM.

III.2. LES MELANGES PVC/PLA :

III.2.1. Etude de la compatibilité des mélanges PVC/PLA par analyse différentielle calorimétrique à balayage :

L'étude de la compatibilité des mélanges PVC/PLA a été menée par analyse enthalpique différentielle à balayage. La compatibilité serait induite par la présence de groupements spécifiques au sein des chaînes du PLA et du PVC capables de développer des interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre le groupe carbonyle (C=O) du PLA et l'hydrogène du groupe (CHCl) du PVC [82].

La compatibilité d'un mélange binaire de polymères se manifeste par l'apparition d'une seule température de transition vitreuse (T_g) intermédiaire entre les valeurs de T_g de chacun des constituants purs [83].

Les thermogrammes des différents mélanges PVC/PLA illustrés en **figure III.1** présentent deux températures de transition vitreuse correspondant à celles des deux constituants purs (**tableau III.1**), indiquant ainsi la non compatibilité dans tout le domaine de composition étudié.

De plus, nous remarquons que l'endotherme de fusion vers 150°C tend à disparaître au fur et à mesure que la composition du PVC augmente dans le mélange. Ceci peut s'expliquer par une bonne interpénétration de la phase amorphe dans le réseau cristallin du PLA détruisant ainsi sa cristallinité.

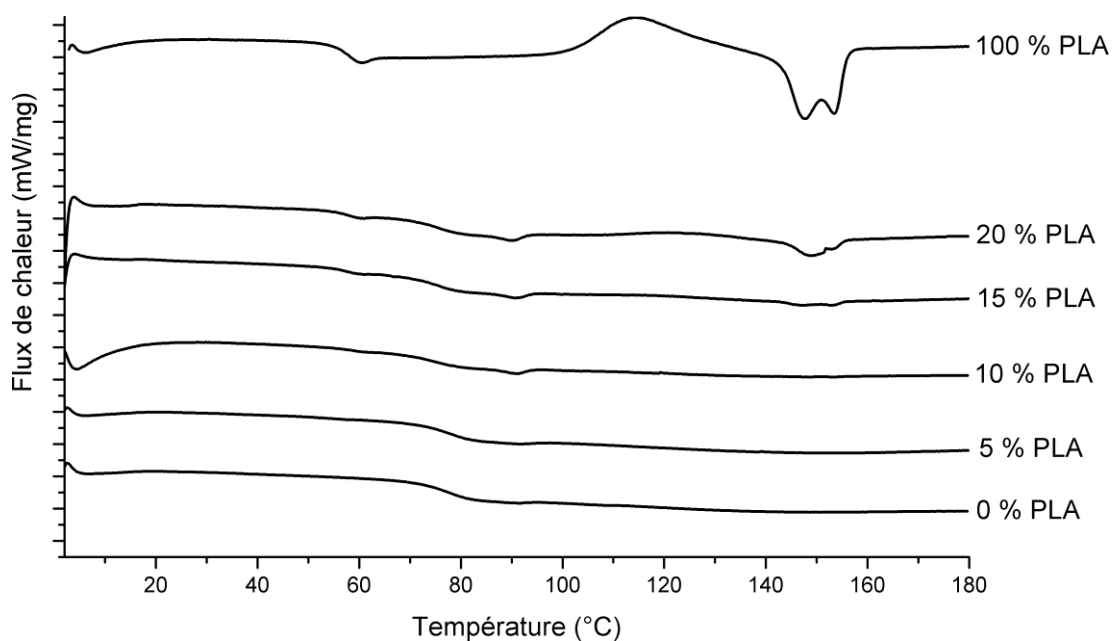


Figure III.1 : Thermogrammes des mélanges PVC/PLA.

Tableau III.1 : Températures de transition vitreuse des mélanges PVC/PLA

PVC/PLA(%)	Tg1(°C)	Tg2(°C)
100/0	76,8	
90/10	76,8	57,2
85/15	76,8	57,5
80/20	76,2	57,4
0/100	58,2	

III.2.2. Etude de la stabilité thermique des mélanges PVC/PLA par ATG :

Une étude de la stabilité thermique des mélanges PVC/PLA a été menée par analyse thermogravimétrique afin d'examiner l'effet de la température sur leur dégradation puis de comparer leur stabilité avec celle des polymères purs qui ont servi à leur élaboration.

Les courbes thermogravimétriques sont représentées dans la **figure III.2**.

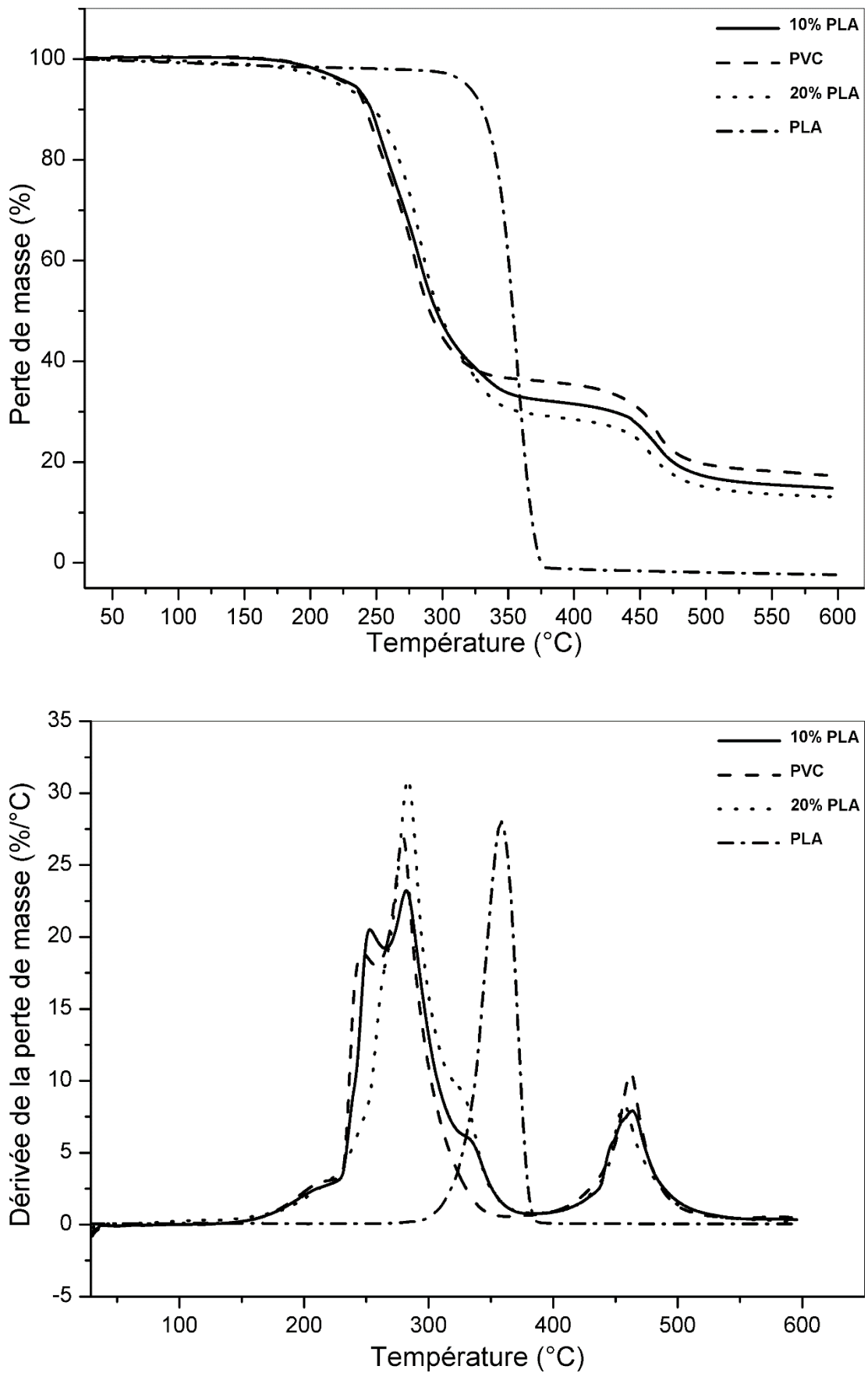


Figure III.2 : Courbes thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA.

La **figure III.2** regroupant les variations de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température des mélanges considérés permet de constater que le processus de dégradation suit une seule étape principale pour le PLA et trois étapes principales pour tous les mélanges y compris le PVC. Les données thermogravimétriques sont regroupées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Données thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA.

PVC/PLA (%)	Stade 1		Stade 2		Stade 3		Stade 4		Stade 5		W _{total}
	W ₁	T _{max}	W ₂	T _{max}	W ₃	T _{max}	W ₄	T _{max}	W _f	T _f	
100/0	12	243	27	280		-	35	463	9	600	82
90/10	16	254	23	283	21	323	17	464	8	600	85
80/20	0	-	37	283	29	329	13	459	8	600	87
0/100			0		67	358			33	600	100

W : Perte de masse (%)

T_{max} : Température de perte de masse maximale,

W_{total} : Perte de masse totale (%)

Dans le cas du PLA, la dégradation thermique a lieu en une seule étape de décomposition franche, soit un pic dérivé de la courbe de perte en masse situé autour de 358°C. Ceci est dû à la décomposition statistique des chaînes polymériques suivie par la dépolymérisation et la libération du monomère pur (acide lactique) [15]. Une perte de masse de 100% est obtenue.

Dans le cas du PVC, la première étape est associée simultanément à la libération de l'acide chlorhydrique (déshydrochloruration du polymère) et la formation de polyènes ainsi qu'à la perte de plastifiant. Le volume libéré par le DOP permet une bonne diffusion du HCl qui augmente l'effet autocatalytique de la déshydrochloruration du PVC induisant une consommation plus rapide du stabilisant thermique. La seconde étape implique la scission des séquences de polyènes et la

formation de produits de petites masses moléculaires. Une perte de masse de 63,60% est mesurée à la fin de cette étape. La deuxième et la troisième étape impliquent la scission des séquences des polyènes par craquage, réticulation, aromatisation donnant lieu à l'apparition d'hydrocarbures comme le benzène, le toluène et le naphthalène [84].

Dans le cas des mélanges PVC/PLA, la dégradation thermique est un phénomène cumulatif de la dégradation thermique des deux constituants. Le début de dégradation se déplace vers des températures plus élevées, ce qui traduit une stabilité thermique des mélanges plus importante que celle du PVC.

De plus, il est intéressant de signaler que la déshydrochloruration du PVC est retardée avec l'introduction du PLA. Ce dernier joue un rôle stabilisant sur les mélanges ce qui est confirmé par l'augmentation de la température de perte de masse maximale (T_{max}). Ceci pourrait s'interpréter par le fait que l'hydrogène susceptible de se libérer sous forme de HCl, est engagé par liaison hydrogène avec le groupement carbonyle du PLA.

La perte de masse calculée à 280°C, par exemple, est de l'ordre de 39 % pour le PVC, 37% pour le mélange contenant 10% de PLA, 30% pour le mélange contenant 20% de PLA et 2% pour le PLA.

III.2.3. Etude des propriétés mécaniques des mélanges PVC/PLA :

Il a été rapporté dans la littérature que les propriétés mécaniques d'un matériau sont fortement affectées par : la structure du polymère [85], la nature des interactions interfaciales [86], la composition [87], l'état de dispersion et la distribution de la charge [88].

Le PLA présente des propriétés mécaniques relativement bonnes, avec un module élastique de l'ordre de 3 à 4 GPa et une résistance à la traction allant de 50 à 70 MPa. Cependant, son allongement à la rupture faible (de 2 à 10%) limite son utilisation. Avec une température de transition vitreuse généralement comprise entre

50 et 70°C, il est fragile à température ambiante et se rompt selon un mécanisme par craquelage.

Dans notre cas et comme représenté sur les **figures III.3, III.4, et III.5**, l'ajout de PLA dans le PVC entraîne une diminution du module d'Young, de la contrainte à la rupture ainsi que de l'allongement à la rupture (par rapport au PVC seul).

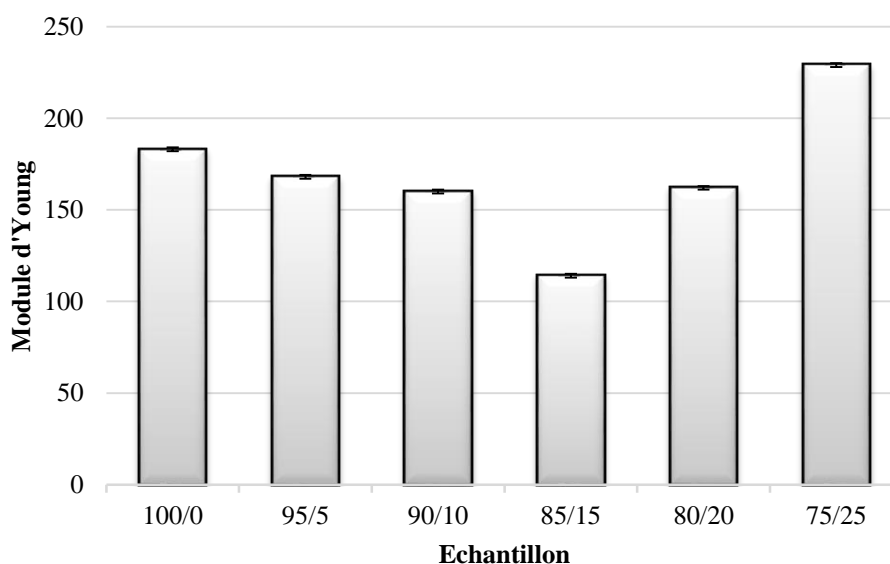


Figure III.3 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de PLA.

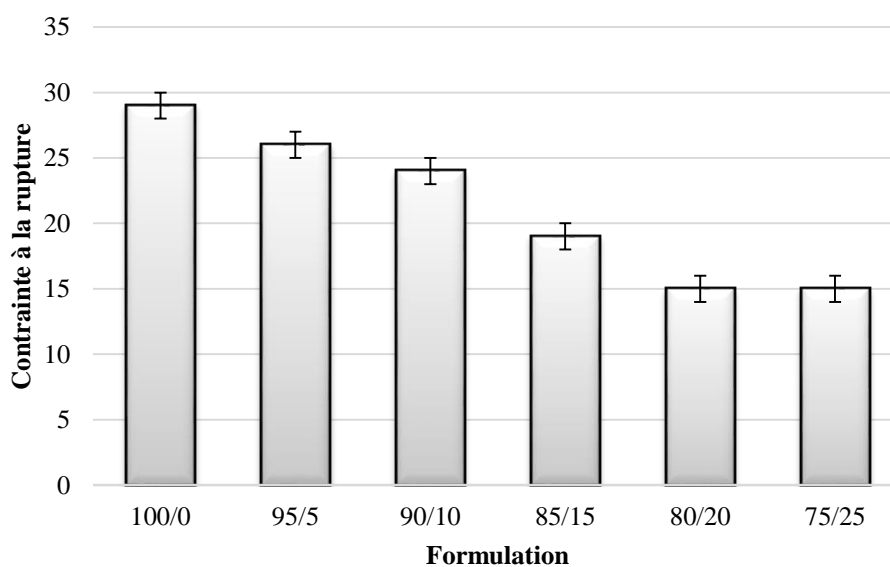


Figure III.4 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PLA.

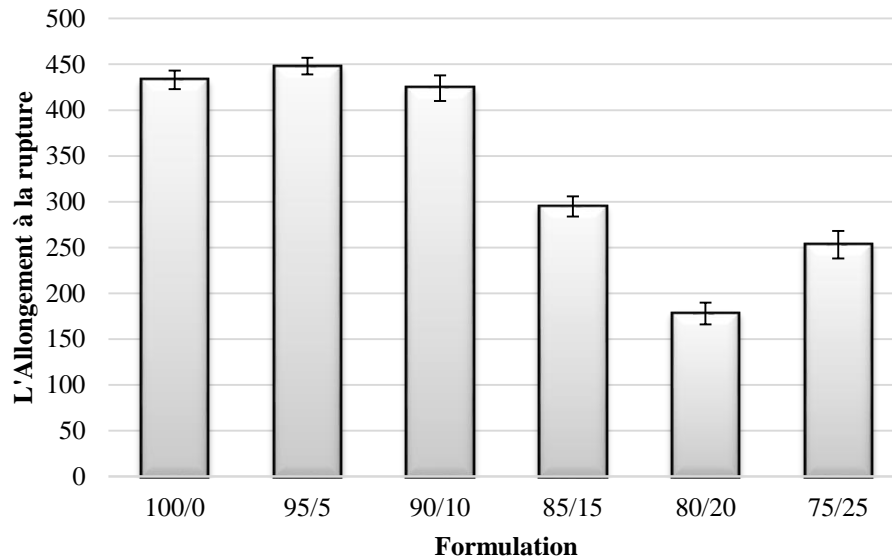


Figure III.5 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PLA.

L'écart entre les valeurs des modules d'Young déterminées pour le PVC vierge et chargés (PLA comme charge), par rapport à la loi d'additivité des modules d'Young de leurs constituants purs (PVC & PLA), confirme la non compatibilité des mélanges élaborés. L'évolution de la contrainte à la rupture des mélanges par rapport à celles de leurs constituants purs suit la même variation que le module d'Young. Elle diminue au fur et la mesure que le pourcentage de PLA augmente dans les mélanges.

Par ailleurs, l'allongement à la rupture des mélanges chute considérablement après l'ajout de 15% et plus de PLA dans les mélanges. Ceci pourrait s'expliquer par la mauvaise adhésion à l'interface entre les nodules et la matrice ainsi qu'à la cristallinité des particules de PLA qui les rend fragiles et qui limite leur capacité à se déformer.

Le PLA finement dispersé dans la matrice PVC à un pourcentage faible (inférieur à 25%) influe sur la clarté du PVC, agit comme charge non traitée dans le PVC indiquant que le PLA ne contribue pas à la résistance mécanique et diminue la ténacité des mélanges. En effet, les domaines de PLA dispersé sont dans un état cristallin, l'inclusion de telles particules dures dans une matrice de PVC souple diminue la ténacité du mélange.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse enthalpique différentielle à balayage qui a mis en évidence la non compatibilité des deux polymères considérés.

En termes de micro-dureté, le matériau est soumis à une contrainte de compression qui induit un réarrangement structural et lamellaire du matériau. Sous une petite contrainte, des rotations des liaisons et cisaillement des lamelles sont envisagés. Des contraintes plus élevées pourraient conduire à des coupures de chaînes et fracturations au niveau des lamelles. La micro-dureté augmente avec l'augmentation du degré de cristallinité du matériau [89]. Dans notre cas (**figure III.6**), l'augmentation de la micro-dureté dans les bioblends réalisés est due à l'incorporation du PLA qui est plus dur que le PVC plastifié en raison de sa semi-cristallinité. La micro-dureté augmente au fur et à mesure que l'ajout de PLA dans le mélange augmente jusqu'à l'incorporation de 10% PLA. Au-delà de ce pourcentage dans le mélange, la micro-dureté commence à diminuer. Cette amélioration s'explique par la diminution de la mobilité des chaînes intercalées de polymère au niveau de la surface d'échantillon (migration de PLA à la surface extérieure du matériau). A forte teneur en PLA (plus que 10% de PLA), la présence de PVC à la surface est favorisée. Ce qui se traduit par la diminution de la micro-dureté.

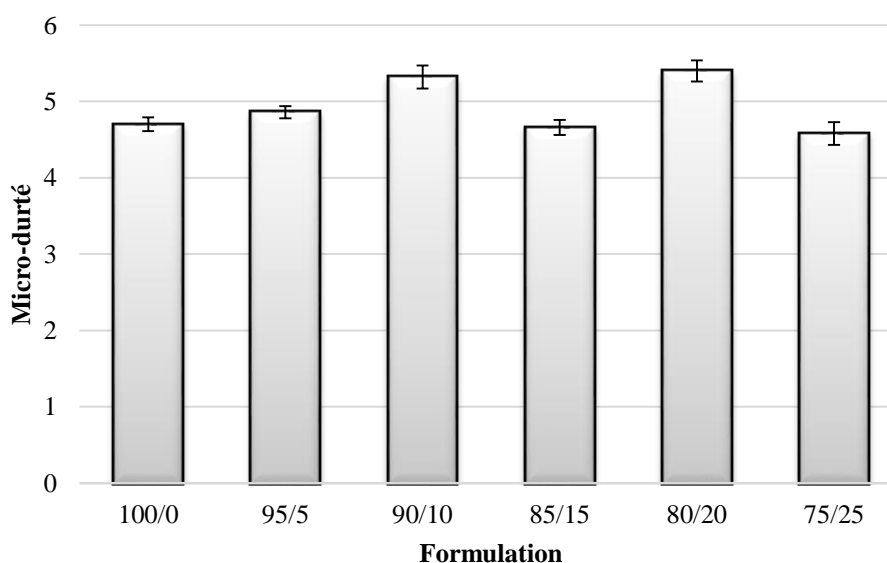


Figure III.6 : Evolution de la micro-dureté en fonction du taux de PLA.

III.2.4. Microscopie électronique à balayage :

Les **figures III.7, III.8, et III.9** présentent des clichés obtenus pour différentes compositions sur des échantillons cryofracturés après immersion dans l'azote liquide, puis métallisation.

L'étude de la morphologie permet d'établir une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

Les observations par microscopie électronique à balayage révèlent une distribution inhomogène du PLA dans la matrice de PVC et permettent de mettre en évidence une séparation de phase claire. Les mélanges présentent une structure nodulaire; elle est particulièrement visible pour la composition PVC/PLA (80/20) (**figure III.7**). L'adhésion entre les phases semble mauvaise. Cependant, pour les mélanges comportant 10% (**figure III.8**) en masse de phase dispersée, les deux polymères n'ont pas pu être clairement discernés.

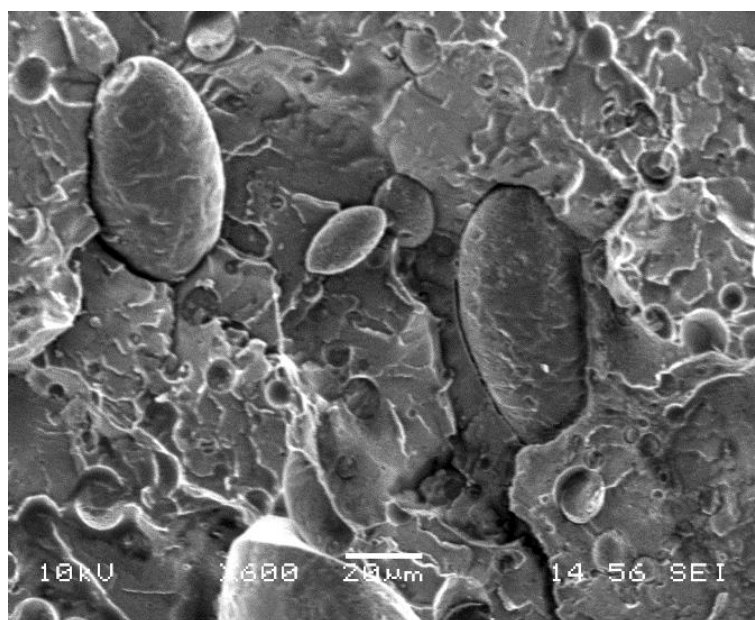


Figure III.7 : Image MEB de la formulation PVC/PLA (80/20)

En revanche, sur l'échantillon de PVC seul (**figure III.9**), l'aspect de surface est « granuleux »; on peut observer de très petites inclusions et leurs empreintes ; il s'agit des stabilisants thermiques ajoutés au PVC lors de sa préparation.

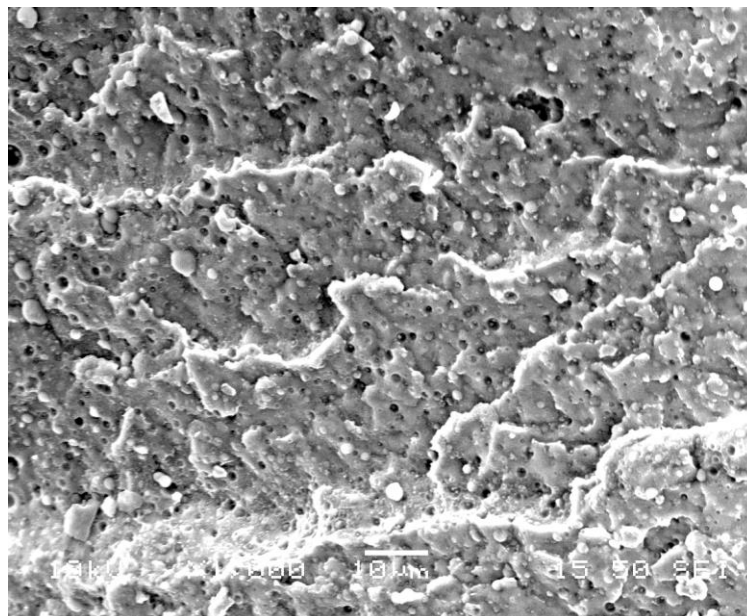


Figure III.8 : Image MEB de la formulation PVC/PLA (90/10)

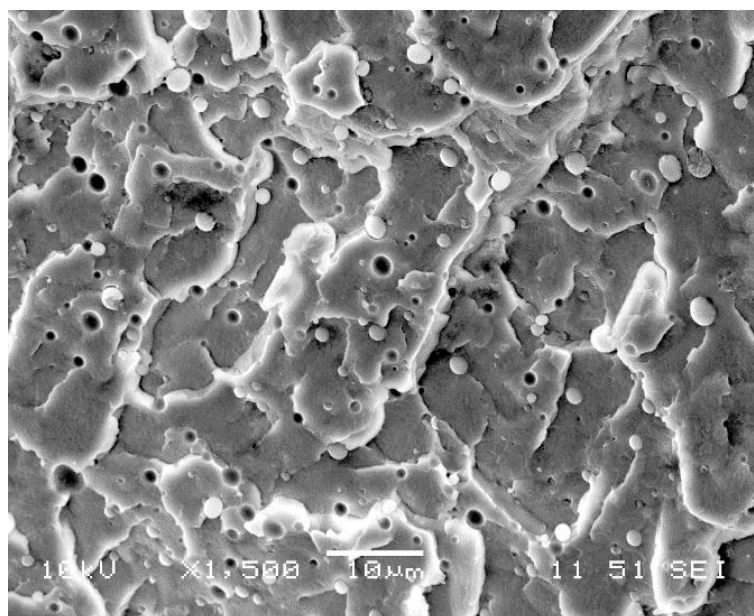


Figure III.9 : Image MEB du PVC.

III.3. LES MELANGES PVC/PLA AVEC COMPATIBILISATION REACTIVE :

III.3.1. Etude de la compatibilité des mélanges PVC/PLA/AM par analyse enthalpique différentielle à balayage :

Les thermogrammes des différents mélanges PVC/PLA/AM illustrés en **figure III.10** présentent deux températures de transitions vitreuses (**tableau III.3**) correspondant aux températures de transitions vitreuses des deux constituants principaux (PVC et PLA) mais qui sont différentes de celles obtenues en l'absence de l'AM (**tableau III.1**), indiquant ainsi qu'il y a eu des changements dus aux réactions de l'AM initiées par le DCP.

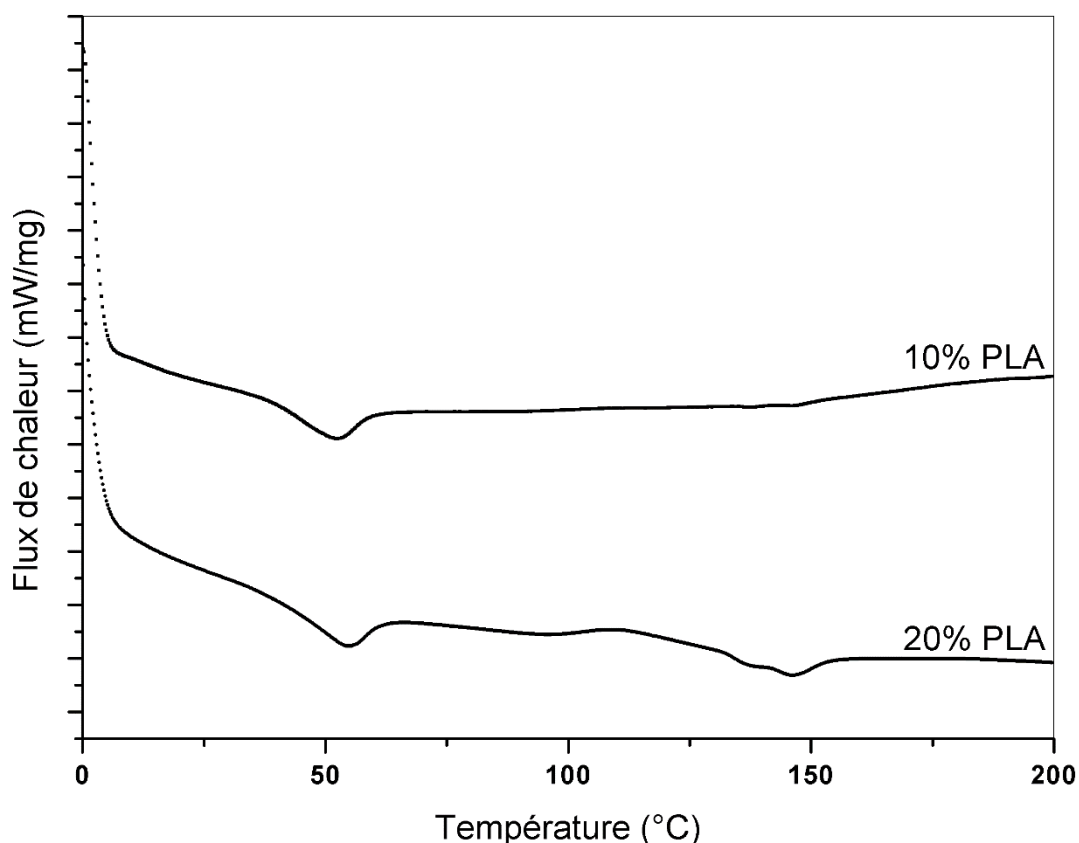


Figure III.10 : Thermogrammes des mélanges PVC/PLA/AM.

Tableau III.3 : Températures de transition vitreuse des mélanges PVC/PLA/AM.

PVC/PLA(%)	Tg1(°C)	Tg2(°C)
100/0	76,8	-
90/10	48,0	103,6
80/20	48,1	104,5
0/100	58,2	

Dans notre cas, l'AM est utilisé comme un agent compatibilisant en présence de DCP qui est un amorceur très réactif utilisé pour des réactions à haute température. La chaîne hydrocarbonée de l'AM est plus courte que celle de la matrice polymérique, atténuée les améliorations d'adhésion et conduit à l'utilisation de l'AM dans les copolymères greffés [90].

Le schéma présenté sur la **figure III.11** résume toutes les réactions possibles.

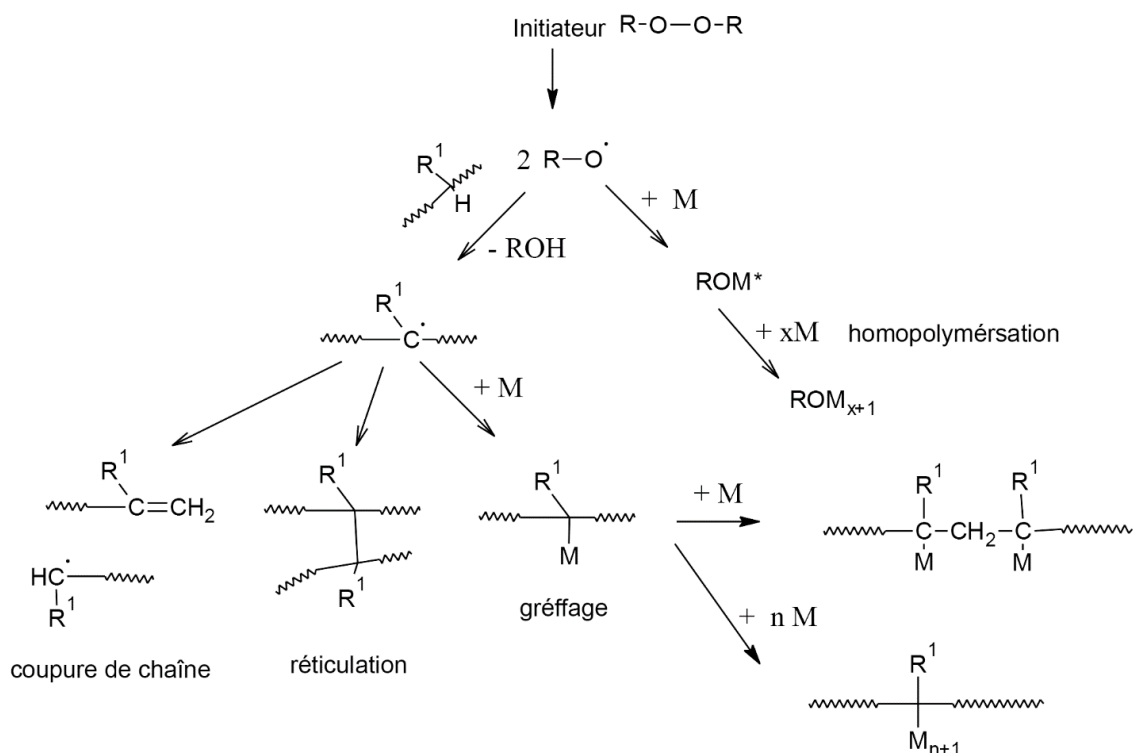


Figure III.11 : Les réactions possibles pour le système de greffage [91].

D'après Nasirtabrizi et al. [92] et dans des conditions pareilles, la possibilité que l'AM s'homopolymérise est totalement exclue. Par contre il se copolymérise avec des variétés de donneurs de monomères.

L'AM se greffe sur le PLA [91] et diminue sa température de transition vitreuse. Il est connu que le plastifiant diminue la température de transition vitreuse du polymère. Même si l'AM est introduit comme un compatibilisant réactif, il peut agir aussi comme plastifiant pour ce mélange [93]. Hwang et al. [94] ont trouvé que l'AM greffé sur le PLA diminue la température de transition vitreuse du PLA et aussi détruit sa cristallinité.

Par ailleurs, la température de transition vitreuse du PVC a augmenté (103°C) mais cela ne peut pas être attribué à la formation de réseaux tridimensionnels (réticulation du PVC) car le mélange se dissout totalement dans le THF [95]. Cette augmentation est probablement due au greffage de l'AM sur le PVC, ce qui a pour effet de diminuer le volume libre et d'augmenter la rigidité du polymère et, par conséquent, d'augmenter sa Tg.

Il est utile d'ajouter que l'amélioration des conditions de préparation des mélanges à 160°C (au lieu de 200°C) en présence du système AM/DCP est liée aux réactions de rupture des chaînes polymériques provoquées par le DCP qui ont lieu en parallèle avec le greffage de l'AM. Plus les chaînes polymériques sont longues (le mélange est plus visqueux), plus la mobilité (exprimée par la fluidité) de ces dernières est difficile (indice de fluidité plus grand).

III.3.2. Propriétés mécaniques :

L'effet du compatibilisant réactif (AM/DCP) sur les propriétés mécaniques des mélanges PVC/PLA est représenté sur les **figures III.12, III.13, III.14, et III.15**.

Pour les mêmes formulations, l'introduction du compatibilisant réactif provoque une augmentation du module d'Young et une diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture.

Le module d'Young des mélanges dépend des modules et des fractions volumiques des deux phases en présence. Le module des mélanges PVC/PLA en présence du système AM/DCP (**figure III.12**) augmente continuellement avec l'augmentation du taux du PLA, sans toutefois dépasser la valeur de celui prévu par la loi d'additivité des mélanges [96]. Ceci est dû à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PVC et le PLA. Ce phénomène peut s'expliquer en termes de formation de fortes interactions interfaciales entre les deux polymères (PVC et PLA). En réalité, l'incorporation du PLA qui est un polymère dur et cassant conduit à la rupture prématurée du matériau, un allongement réduit et une basse énergie de rupture. Le module d'Young élevé et la faible traction sont les inconvénients majeurs de PLA [97]. Plus la quantité de PLA augmente dans le mélange, plus le matériau devient rigide et cassant, et plus la contrainte (**figure III.13**) et l'allongement à la rupture (**figure III.14**) diminuent.

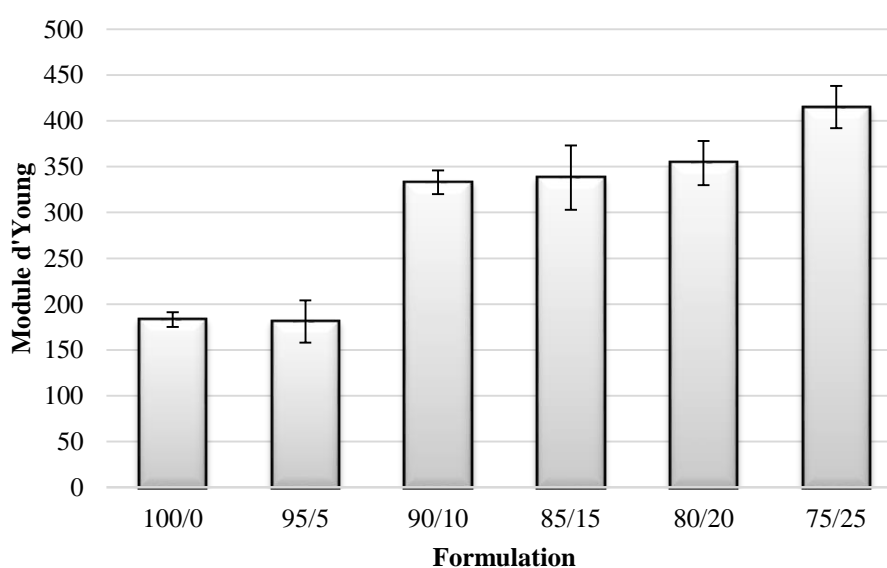


Figure III.12 : Evolution du module d'Young avec l'augmentation du taux de PLA.

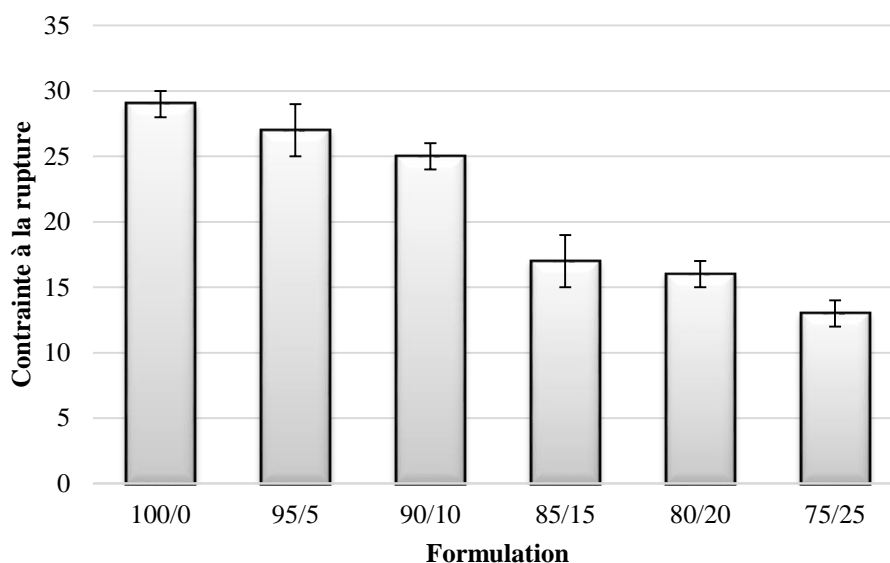


Figure III.13 : Evolution de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de PLA.

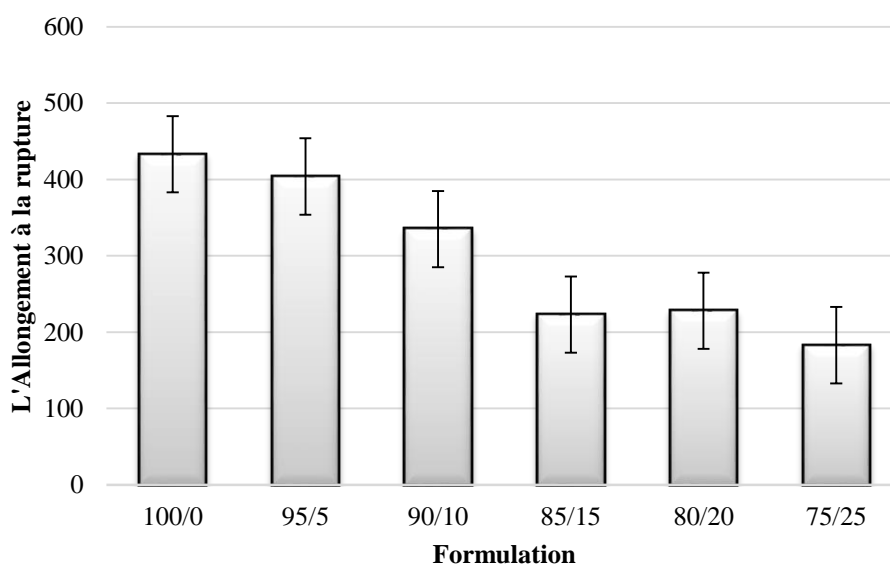


Figure III.14 : Evolution de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du taux de PLA.

En absence de l'AM, le PLA est incorporé comme une charge non traitée qui, une fois introduite dans le matériau, crée des séparations et discontinuités de phase. Cependant, l'incorporation de l'AM qui joue le rôle d'un agent dispersant entre les

deux polymères améliore l'adhésion interfaciale et fait que le PLA se comporte comme un agent renforçant dans la matrice PVC.

En ce qui concerne les résultats de la micro-dureté (**figure III.15**), on voit clairement que la présence de l'AM (**figure III.6**) améliore nettement la dureté de surface des matériaux par rapport aux mêmes matériaux préparés sans l'AM. Ceci est dû à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux polymères. Aussi, la meilleure micro-dureté est mesurée pour la composition à 10% PLA. Comme déjà expliqué auparavant, à cette composition, le PLA est présent intensivement à la surface du matériau. Ce résultat est confirmé par l'analyse au microscope électronique à balayage dans le paragraphe qui suit.

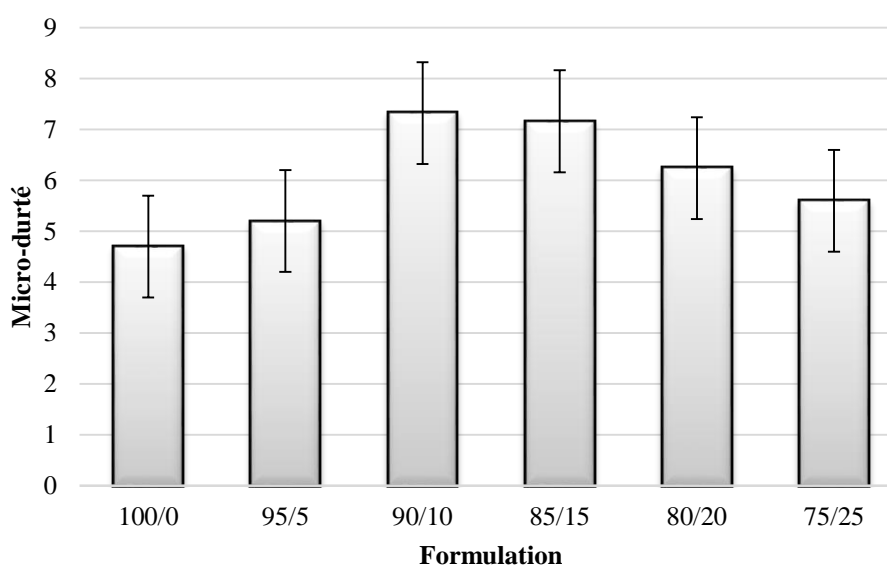


Figure III.15 : Evolution de la micro-dureté en fonction du taux de PLA.

III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage :

La **figure III.16** illustre un cliché de la surface cryofracturée de la composition PVC/PLA/AM (90/10/4) en présence d'AM. On constate que pour les mêmes compositions de mélange en présence d'AM, une dispersion des inclusions et un aspect de surface homogène non lisse sont nettement observés et le mélange semble co-continu surtout pour la composition (80/20/4) (**figure III.17**). Cela veut dire qu'en présence d'AM, il y a une bonne dispersion du PLA dans la matrice PVC indiquant l'amélioration de la compatibilité

du PLA avec le PVC. En d'autres termes, cette solubilité du PLA dans la matrice PVC induit des interactions entre les deux phases, ce qui a pour effet d'améliorer la compatibilité et, par conséquent, les propriétés mécaniques surtout en termes de module d'Young.

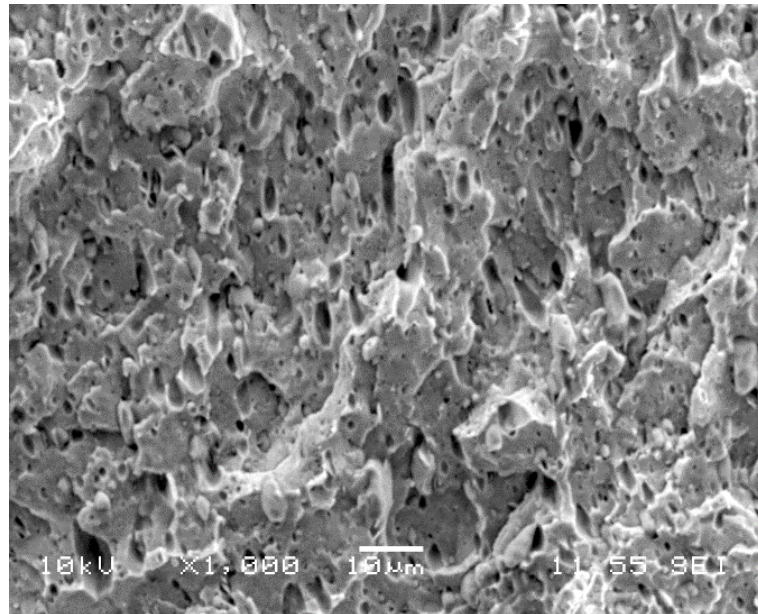


Figure III.16 : Image MEB du mélange PVC/PLA/AM.90/10/4 cryofracturé.

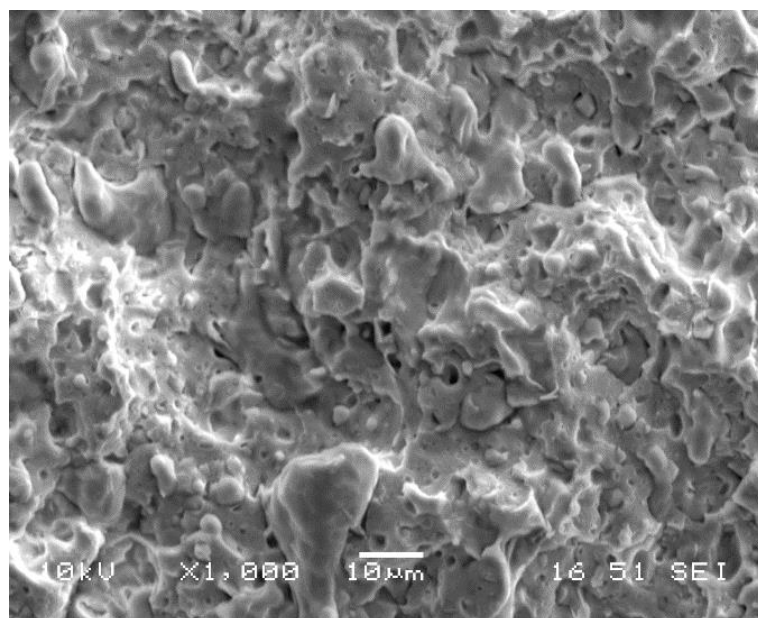


Figure III.17 : Image MEB du mélange PVC/PLA/AM.80/20/4.

Pour mettre en évidence notre interprétation pour la micro-dureté concernant la migration du PLA à la surface de l'échantillon pour la teneur en masse de 10% en poids, des photos de la surface des échantillons 90/10/4 et 80/20/4 ont été prises (figures III.18 et III.19).

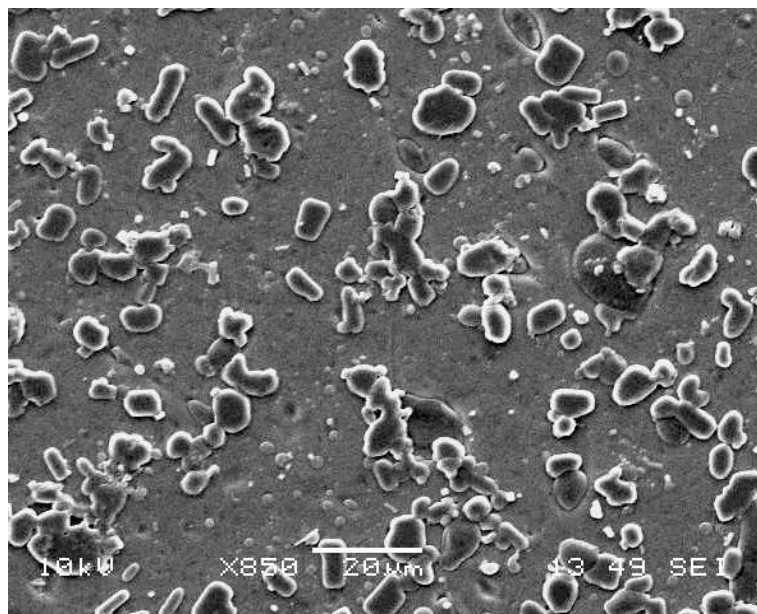


Figure III.18 : Image MEB illustrant l'aspect de surface du mélange PVC/PLA/AM.90/10/4.

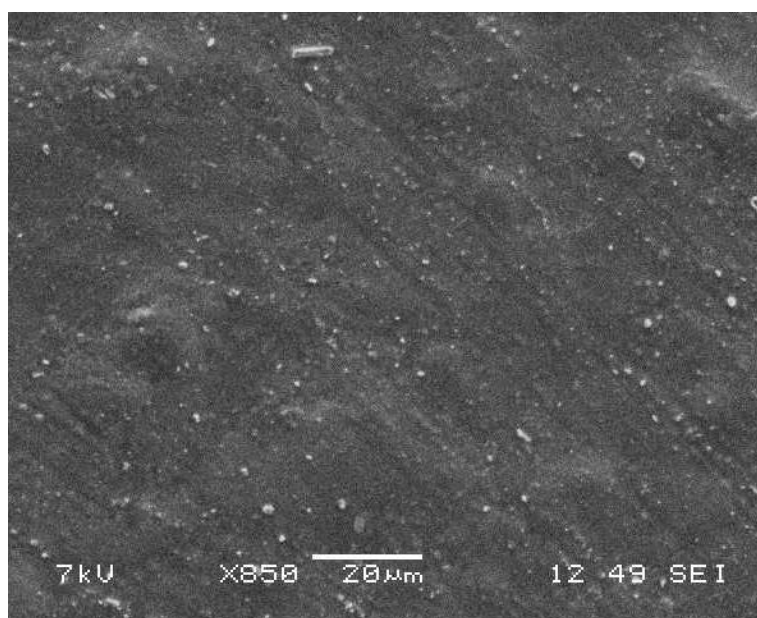


Figure III.19 : Image MEB illustrant l'aspect de surface du mélange PVC/PLA/AM.80/20/4.

L'observation de la **figure III.18** nous permet de déceler clairement la présence intense de particules dispersées de PLA à la surface du matériau ce qui donne une micro-dureté optimale par rapport aux autres formulations, même avec un pourcentage plus élevé en PLA (**figure III.19**).

III.3.4. Etude de la stabilité thermique des mélanges PVC/PLA/AM par ATG :

L'influence du PLA sur le PVC en présence d'AM en termes de stabilité thermique des mélanges élaborés a été suivie par l'analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes sont représentés sur la **figure III.20**. Le profil des mélanges montre quatre étapes de dégradation cumulative représentant les constituants des mélanges (trois étapes pour le PVC et une étape pour le PLA).

Montrikool et al. [98] ont trouvé que la présence de l'AM dans le PVC retarde la deshydrochlorination de ce dernier. Ceci est confirmé par l'augmentation des T_{max} en présence de l'AM. Pour le mélange PVC/PLA (90/10), les T_{max} sont mesurées à 263°C, 281°C et 335°C en présence de l'AM (**tableau III.4**) au lieu de 254°C, 283°C et 323°C en absence de l'AM (**tableau III.2**).

Tableau III.4 : Données thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA/AM.

PVC/PLA(%)	Stade 1		Stade 2		Stade 3		Stade 4		Stade 5		W_{total}
	W_1	T_{max}	W_2	T_{max}	W_3	T_{max}	W_4	T_{max}	W_f	T_f	
90/10	25	263	18	286	22	335	12	459	9	600	86
80/20	0	-	36	286	27	335	15	457	8	600	86

W : Perte de masse (%).

T_{max} : Température de perte de masse maximale.

W_{total} : Perte de masse totale (%).

Ainsi, l'AM a un effet stabilisant sur les mélanges en augmentant les interactions entre le PVC et le PLA. A 286°C, la perte de masse est de l'ordre de 48% pour le PVC, 43% pour le mélange contenant 10% de PLA, 36% pour le mélange contenant 20% de PLA et 2% pour le PLA.

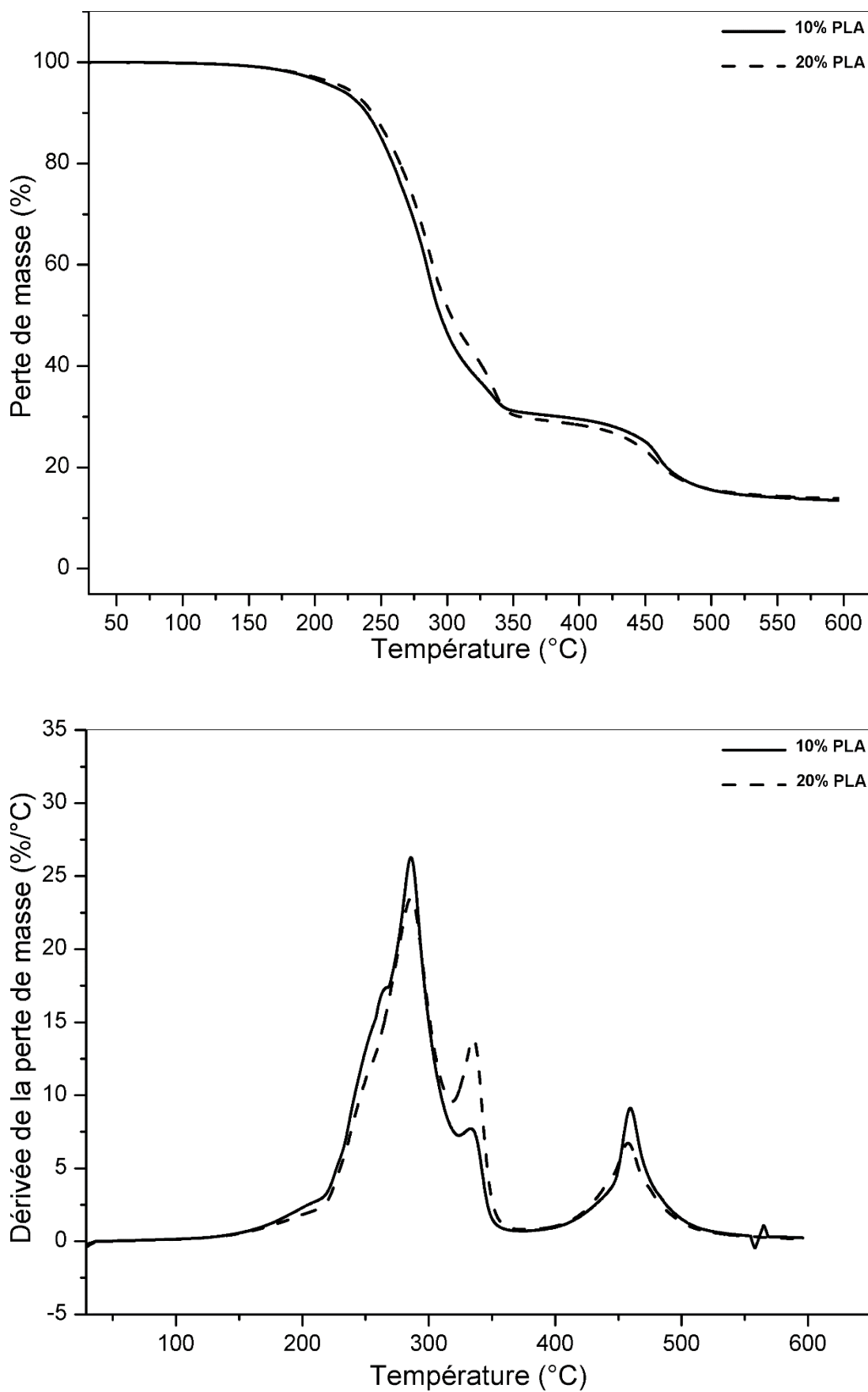


Figure III.20 : Courbes thermogravimétriques des mélanges PVC/PLA/AM.

III.4. CONCLUSION :

L'étude par analyse enthalpique différentielle a montré que le mélange PVC/PLA est incompatible. Une meilleure compatibilité a été trouvée lors de l'introduction d'un système de compatibilisation à base d'anhydride maléique et de dicumyl peroxyde. Le module d'Young a augmenté avec l'incorporation de PLA, alors que la microdureté a montré une valeur optimale à 10% de PLA. Les images MEB ont montré une bonne dispersion du PLA dans le PVC confirmant l'absence de séparation de phase en présence d'AM. L'augmentation de la température de transition vitreuse du PVC serait probablement due à la formation des structures de type PVC-g-AM.

Les mélanges compatibilisés ont montré une meilleure stabilité thermique par rapport aux mélanges non compatibilisés.

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, la formulation PVC/PLA/AM (90/10/4) est retenue pour l'élaboration des bio-composites qui seront présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES COMPOSITES

PVC/PLA/DECHETS DE FIBRE DE

JUTE

IV.1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés mécaniques en traction et micro-dureté des différents composites préparés en utilisant la composition PVC/PLA/AM (90/10/4) comme matrice polymère. Le choix de cette dernière est dû au fait que les propriétés mécaniques sont optimales et aussi une teneur de 10% en PLA est jugée suffisante pour élaborer un bon bio-composite. L'analyse morphologique de ces composites sera effectuée.

IV.2. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PVC/PLA/FIBRE DE JUTE :

Les **figures IV.1, VI.2, et IV.3** illustrent les résultats mécaniques de l'essai de traction des composites. Globalement, les propriétés mécaniques en termes de module d'Young, contrainte et allongement à la rupture ont diminué avec l'incorporation du jute dans le composite par rapport à la matrice PVC/PLA (90/10). Cela veut dire que la rigidité du matériau a diminué par rapport à la matrice avec l'incorporation du jute qui est une charge rigide. Par ailleurs, cela traduit l'absence d'interactions entre le jute et les polymères de base constituant la matrice ou bien la mauvaise adhésion responsable de la décohésion de l'ensemble du matériau.

Il est à noter que cette diminution ne peut être attribuée à une homogénéisation insuffisante (mauvaise dispersion des fibres dans la matrice) et à la formation d'agrégats dans certains points suite à l'addition des fibres du moment que les composites ont été suffisamment malaxés à l'aide du mélangeur interne qui assure l'homogénéisation et la distribution des différents constituants du mélange. De plus, il est rapporté dans la littérature [99] que l'acide stéarique est un bon dispersant des fibres cellulosiques dans la matrice polymérique. La mauvaise adhésion entre la matrice et le renfort est un facteur suffisant qui limite le transfert des contraintes du mélange PVC/PLA aux fibres.

Une force appliquée sur le composite est transférée sur les fibres les plus proches et se propage de fibre en fibre via la matrice et l'interface. Si l'interface est

mauvaise, une distribution efficace des forces n'est pas atteinte et les propriétés mécaniques des composites sont altérées.

L'ajout de 4% de jute dans le composite fait augmenter la rigidité du composite par apport à 2% de jute. On enregistre une augmentation de module d'Young, une contrainte stable et une diminution de la déformation à cause de la limitation imposée sur l'allongement de la matrice par l'utilisation de cette charge rigide (limite la mobilité de la matrice polymérique) [100]. Cela exprime clairement que le jute exerce un effet de renforcement pour le composite.

De là, on peut conclure que la présence de la fibre de jute dans ce composite perturbe la cohésion entre les deux constituants de la matrice et que les sites d'AM greffés sur les deux polymères (PVC et PLA) ont plus d'affinité avec les groupements hydroxyles (O-H) présents sur le jute qu'avec les groupements fonctionnels présents sur le PVC (Cl) et le PLA (COOH).

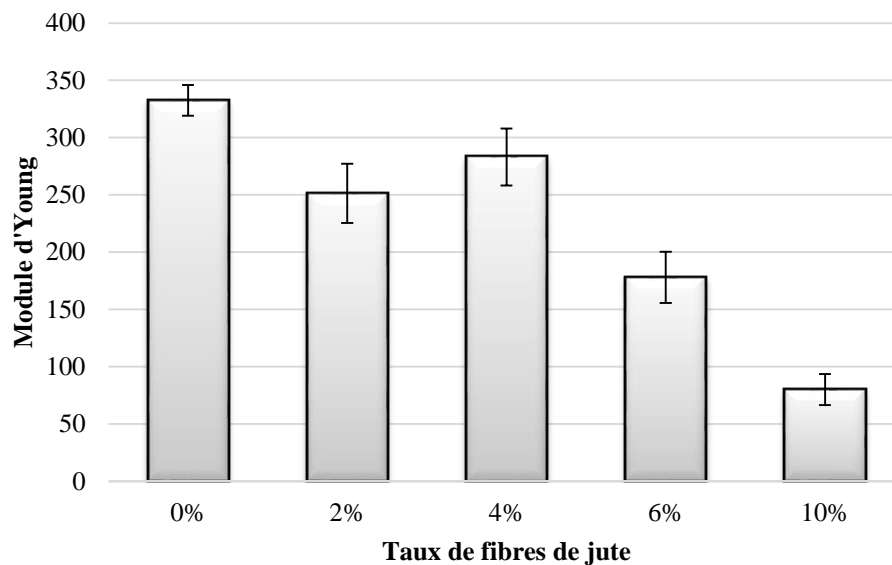


Figure IV.1 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de fibres de jute.

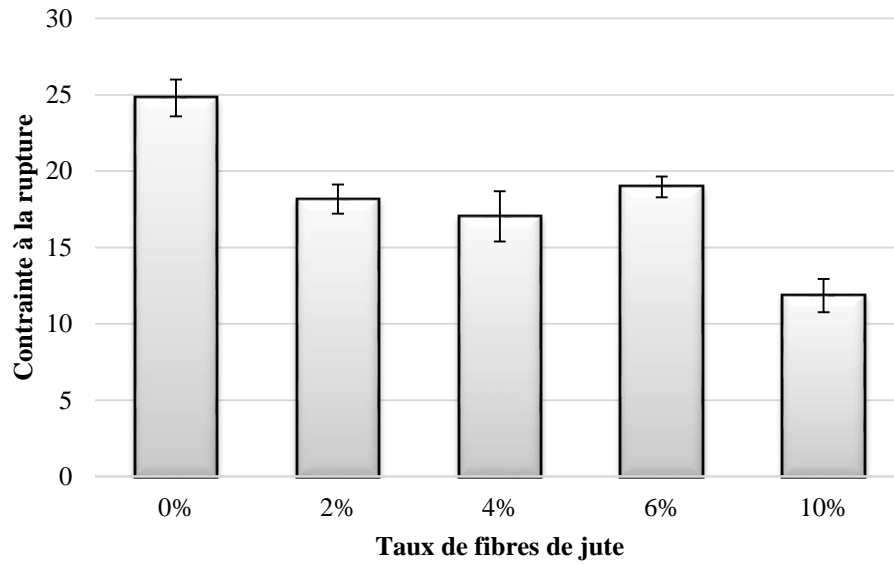


Figure IV.2 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de fibres de jute.

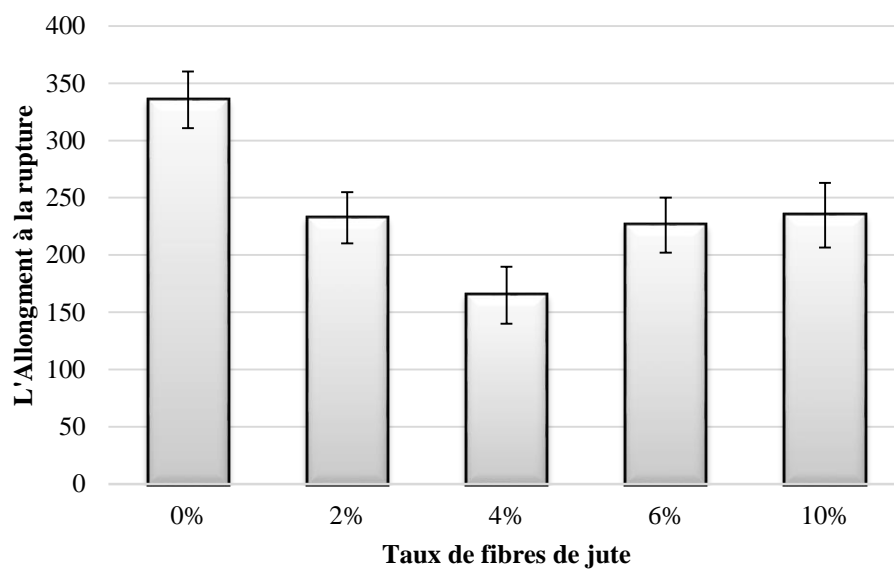


Figure IV.3 : Evolution de l'allongement en fonction du taux de fibres de jute.

La micro-dureté (**figure IV.4**) diminue une fois que 2% de jute ont été introduite dans la matrice confirmant la décohésion des deux matériaux constituant la matrice (PVC et PLA).

Une légère élévation de la micro-dureté en fonction du taux de fibres signifie que la rigidité du matériau augmente avec l'incorporation de fibre de jute.

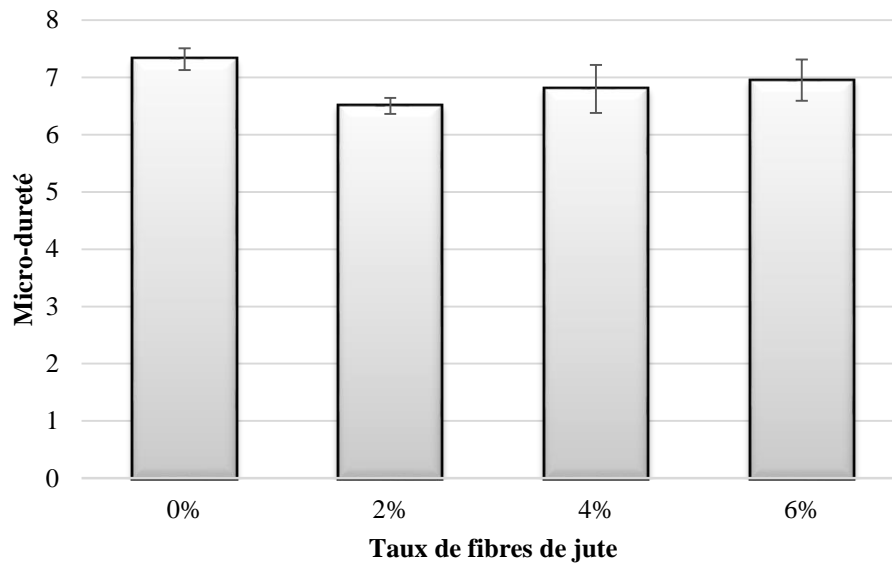


Figure IV.4 : Evolution de la micro-dureté en fonction du taux de fibres de jute.

IV.3. CARACTERISATION PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE :

Les analyses par MEB ont montré que l'incorporation de jute a induit le détachement entre le PVC et le PLA. La **figure IV.5** met en évidence la décohésion entre les deux composants de la matrice. On peut aussi voir clairement l'absence de la fibre en surface de l'échantillon ce qui montre que la fibre est bien couverte par la matrice.

Andrian et al. [101] ont rapporté que pour atteindre les bonnes propriétés interfaciales, l'agent de couplage doit d'abord réagir avec la fibre à travers son groupement hydroxyle, puis avec les groupements fonctionnels de la matrice polymérique.

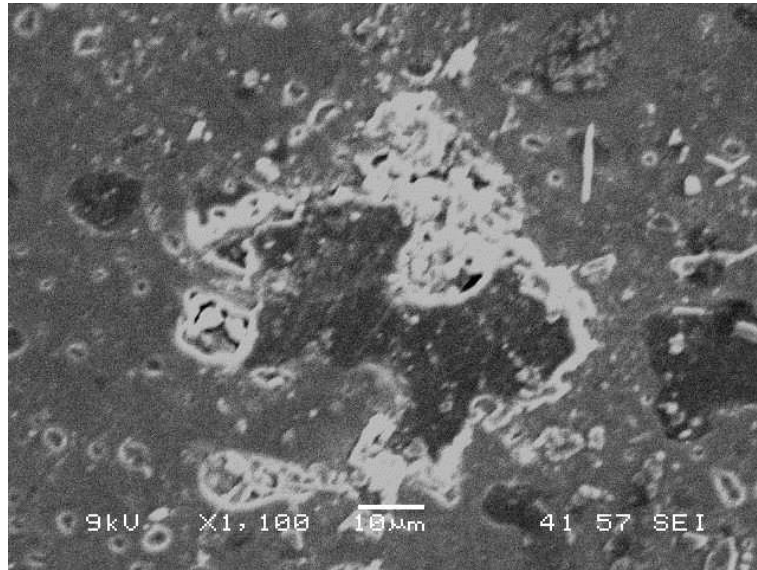


Figure IV.5 : Image MEB du composite contenant 6% de jute (Aspect de surface).

La bonne adhésion entre la matrice et la fibre est constatée pour le composite contenant 4% de fibres (**figures IV.6.a et IV.6.b**), ce qui confirme que la fibre exerce un effet renforçant pour cette composition. Ce Résultat a déjà été constaté par l'augmentation du module d'Young (**figure IV.1**).

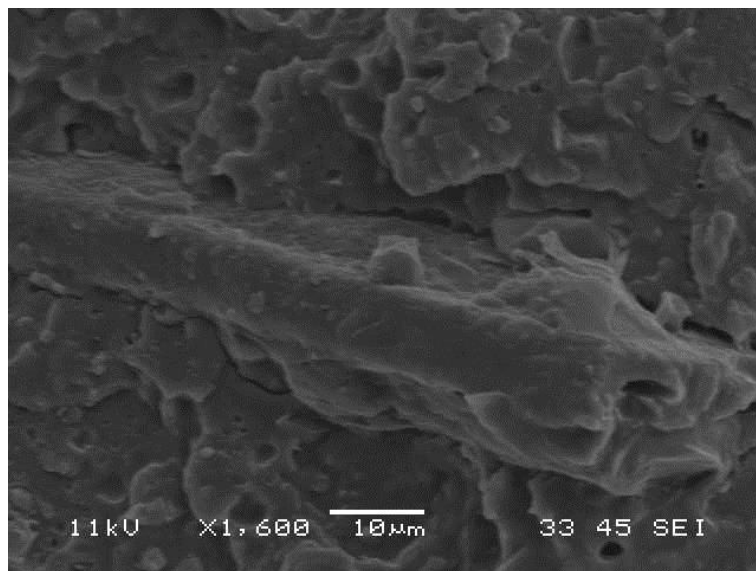


Figure IV.6.a : Images MEB du composite contenant 4% de fibres de jute (Cryofracturé).

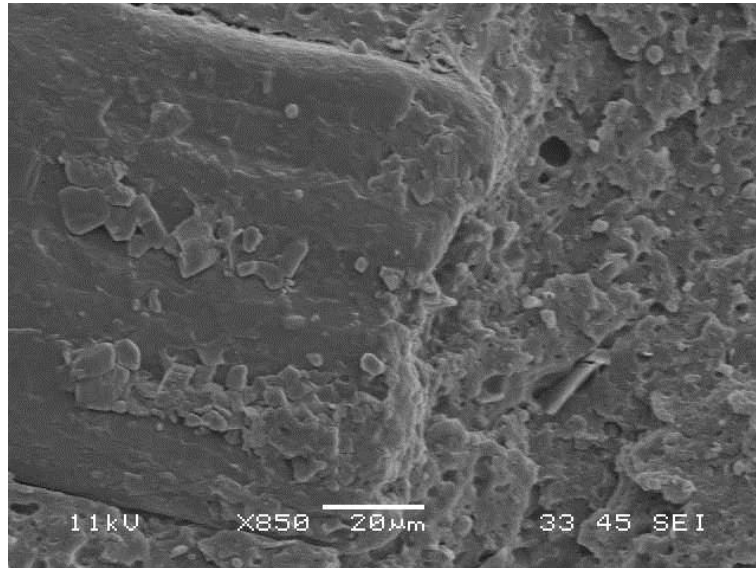


Figure IV.6.b : Images MEB du composite contenant 4% de fibres de jute (Cryofracturé).

Le composite contenant 6% de jute présenté sur la **figure IV.7** indique clairement que l'adhésion entre les fibres et la matrice est faible. Ceci est mis en évidence par une absence de contact physique entre les deux composants. On observe l'apparition de micro-vides dus au déchaussement des fibres de la matrice au fur et à mesure que le taux de fibre augmente. Les sites d'AM présents dans ce composite sont insuffisants pour réduire l'énergie de surface élevée des fibres cellulosiques et augmenter le contact entre la matrice et le renfort.

A cet effet, pour faciliter l'estérification des fibres avec l'AM il aurait été préférable de les merceriser (immersion dans le NaOH) afin d'éliminer les impuretés présentes [102].

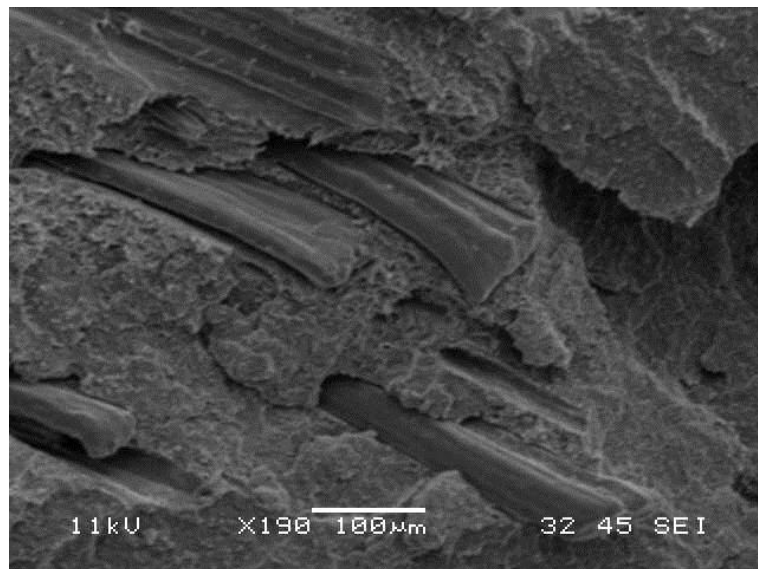
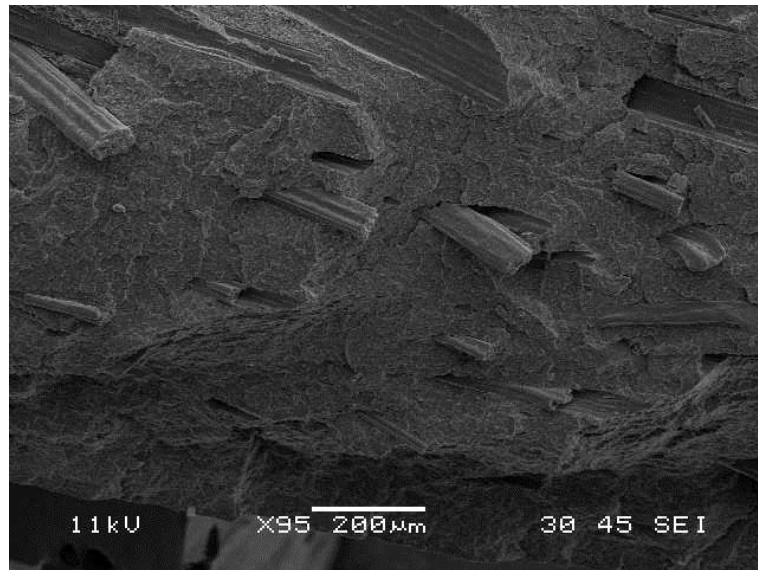


Figure IV.7 : Images MEB du composite contenant 6% de fibres de jute (Cryofracturé).

IV.4. CONCLUSION :

L'introduction de la fibre de jute a perturbé la matrice, les sites AM ayant plus d'affinité pour les groupements hydroxyles présents sur la fibre que pour les groupes carboxyliques ou chlorhydriques. La fibre a créé une décohésion entre les polymères constituant la matrice, d'où la diminution des propriétés mécaniques du composite. Toutefois, le jute a montré un effet de renforcement pour une teneur de 4% en poids.

CHAPITRE V

**ETUDE DU COMPORTEMENT DES
DIFFERENTS MATERIAUX DANS LE
SOL**

V.1. INTRODUCTION :

Afin d'étudier la bio-détérioration des différents matériaux et composites élaborés, nous avons opté pour un enfouissement naturel dans le sol d'un jardin sous les conditions environnementales naturelles en effectuant un prélèvement chaque mois, et ce, pendant cinq mois pour les composites et sept mois pour les mélanges.

Pour évaluer la bio-détérioration, l'évolution du taux de variation de masse, de la morphologie, de la micro-dureté et de la structure par spectroscopie infrarouge a été suivie en fonction du temps d'enfouissement.

V.2. ETUDE DU COMPORTEMENT DANS LE SOL DES MELANGES PVC/PLA COMPATIBILISES ET DU PLA :

Pour cela, les formulations PVC/PLA/AM (90/10/4) et (80/20/4) ont été considérées. Le PLA seul a été pris comme témoin dans les mêmes conditions à titre de comparaison.

V.2.1. Evolution de la variation de masse :

Le taux de variation de masse a été calculé selon la **relation II.1**. Sa diminution est synonyme de la diminution de la masse prélevée ce qui signifie le passage d'une certaine quantité de substances vers le sol (migration d'additifs et/ou bio-détérioration du matériau) alors que son augmentation signifie un gain de masse (pénétration de l'eau dans les échantillons).

Le **tableau V.1** illustre l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. On constate, globalement, que le taux de variation de masse est variable ce qui indique qu'il y a un échange de substances entre les échantillons et le sol.

L'échange de substances entre les deux milieux commence dès le premier mois. L'eau pénètre dans le matériau et fait augmenter la masse de l'échantillon ce qui favorise la migration des additifs (DOP et huile de soja epoxydée) [102]. La

fragmentation des chaînes polymériques présentes à la surface peut aussi se produire et les fragments qui en résultent peuvent s'échapper facilement du matériau. Les oligomères solubles qui sont proches de la surface peuvent être élués à l'extérieur des échantillons avant la dégradation totale.

Tableau V.1 : Evolution du taux de variation de masse des mélanges PVC/PLA compatibles et du PLA en fonction du temps d'enfouissement.

Temps (mois)	PVC/PLA (%)		
	90/10	80/20	0/100
01	-0,58	-1,82	0,07
02	-0,50	-2,78	0,15
03	7,74	-0,66	0,54
04	-1,26	-7,80	0,06
05	4,20	-3,33	0,24
06	/	-10,60	/
07	-4,00	-10,95	/

C'est au bout de sept mois d'enfouissement que les taux de variation les plus notables sont observés (-4,00% et -10,95%, respectivement, pour les formulations 90/10 et 80/20). Pour le PLA seul il n'y a pratiquement pas eu de changement. Il y a juste une absorption modérée d'eau du moment que le PLA est semi-cristallin, les zones amorphes étant plus sensibles à l'eau (perméabilité à l'eau et mobilité des chaînes) que les zones cristallines.

V.2.2. Evolution de l'aspect du matériau :

Une comparaison de la surface de l'échantillon avant et après enfouissement donne une information sur la bio-détérioration du matériau qui est définie comme une dégradation superficielle modifiant les propriétés physiques (morphologiques), mécaniques et chimiques suite à l'activité croissante des micro-organismes [103].

V.2.2.1. Photographies numériques haute définition :

L'évolution de l'aspect a été suivie visuellement (changement de couleur et d'apparence). Pour cela, des photographies numériques de haute qualité ont été prises à partir des différents échantillons prélevés après lavage à l'eau. Les **figures V.1** et **V.2** regroupent respectivement les photographies des formulations compatibilisées PVC/PLA 90/10 et 80/20 après différents temps d'enfouissement dans le sol.

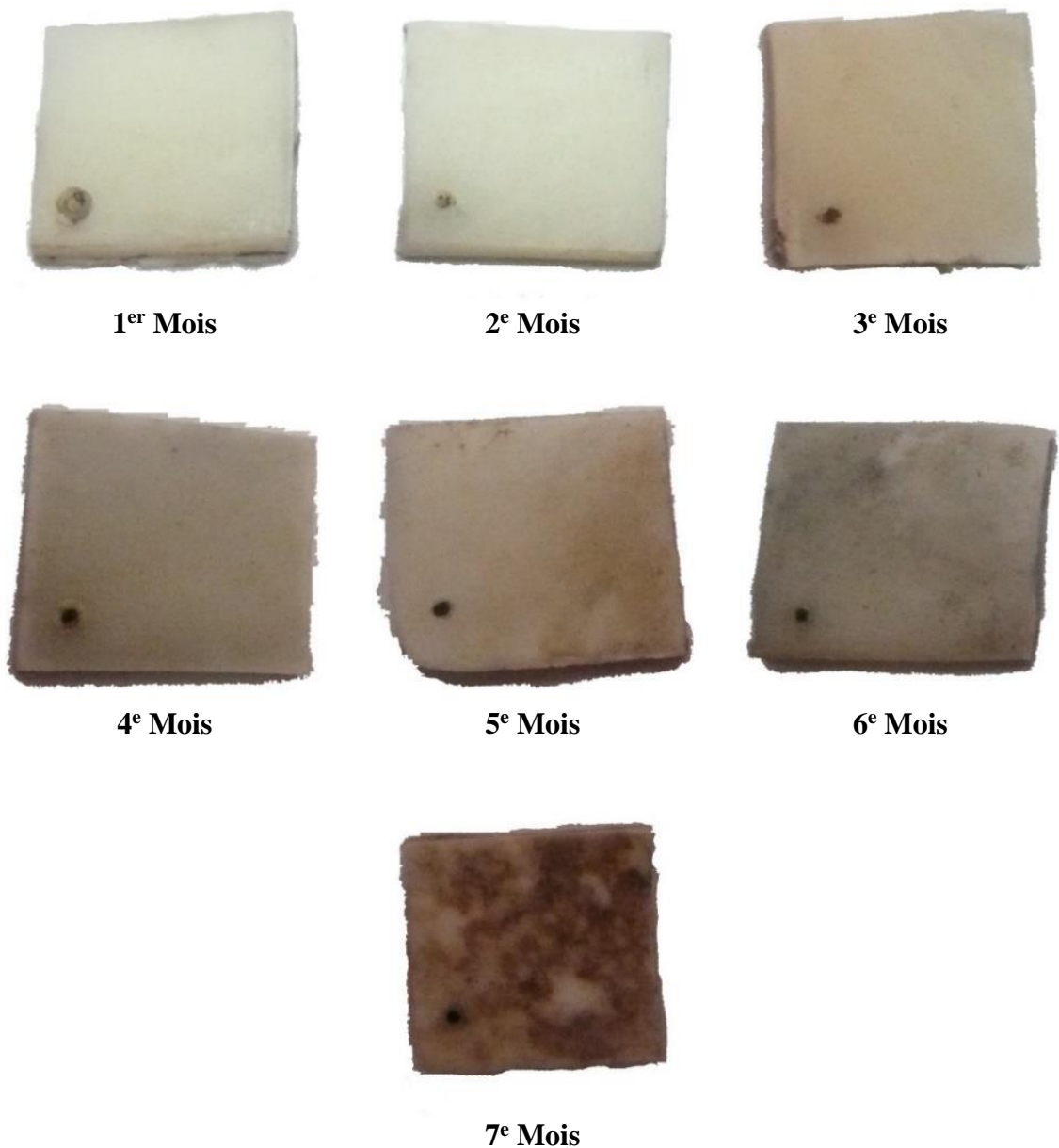


Figure V.1 : Photographies des échantillons de la formulation PVC/PLA/AM (90/10/4) après différents temps d'enfouissement dans le sol.

L'aspect de surface des échantillons a changé d'un mois à l'autre pour les deux formulations considérées. Le changement d'aspect est plus intense pour les formulations 80/20/4 (**figure V.2**). Cela veut dire que la présence du PLA dans le mélange améliore la vitesse de biodégradation du matériau [104].

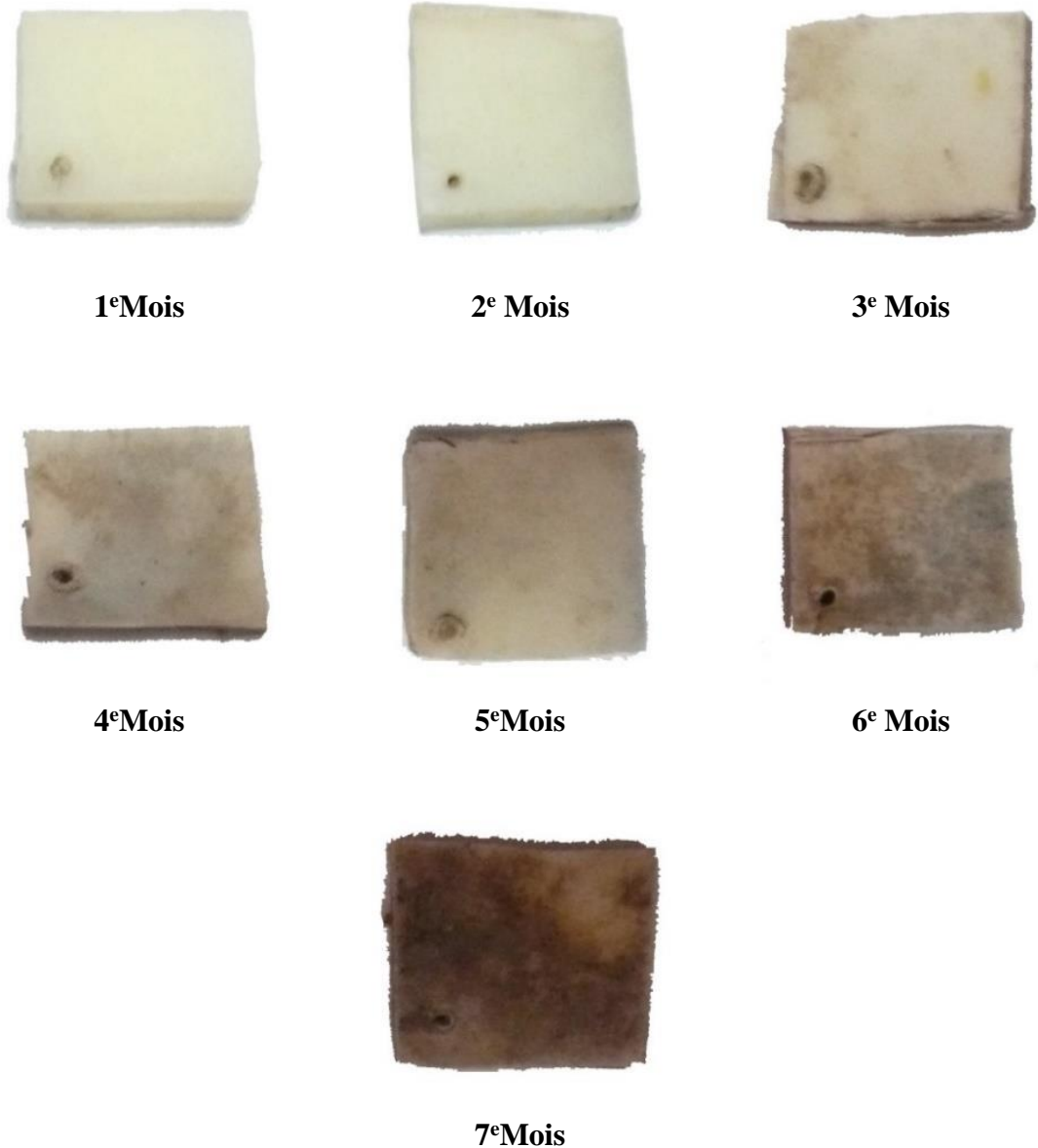


Figure V.2 : Photographies des échantillons de la formulation PVC/PLA /AM (80/20/4) après différents temps d'enfouissement dans le sol.

V.2.2.2. Microscope électronique à balayage :

Les photographies prises au MEB (**figures V.3 et V.4**) après quatre mois d'enfouissement des formulations compatibilisées montrent clairement la modification de la surface et l'apparition de pores mettant en évidence la perte de substances par migration et/ou bio-détérioration.

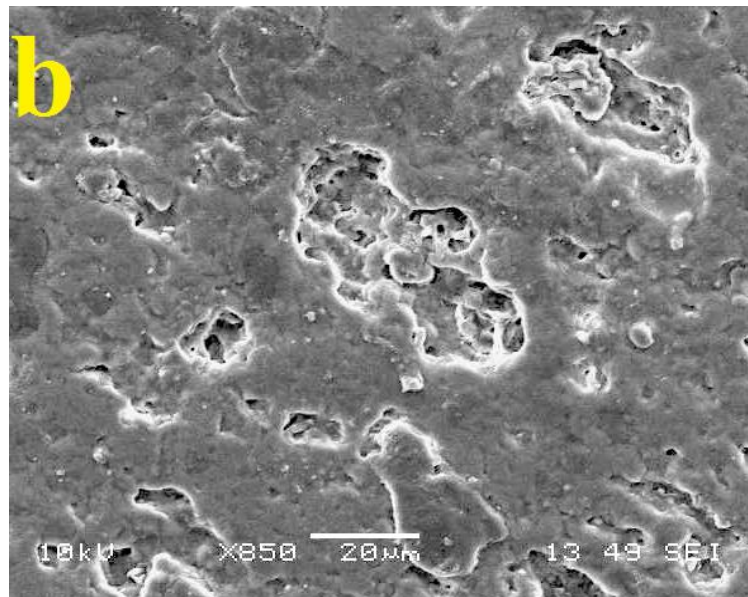
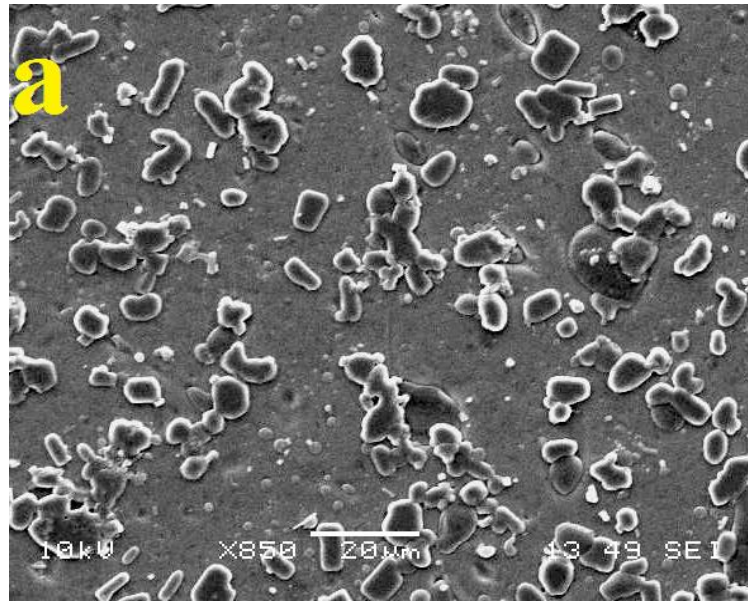


Figure V.3 : Images MEB montrant l'aspect de la surface de la formulation PVC/PLA/AM (90/10/4) avant (a) et après 4 mois d'enfouissement (b).

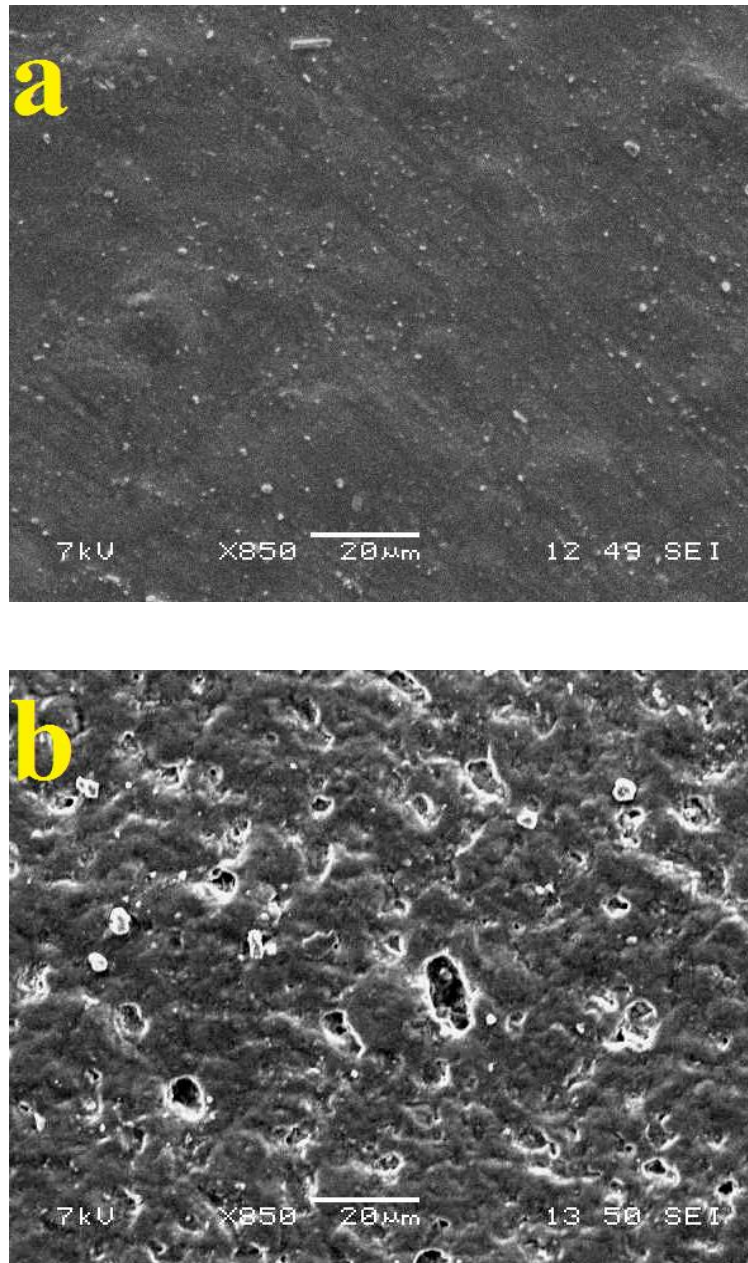


Figure V.4 : Images MEB montrant l'aspect de la surface de la formulation PVC/PLA/AM (80/20/4) avant (a) et après 4 mois d'enfouissement (b).

V.2.3. Evolution de la micro-dureté :

L'aspect de surface a été aussi suivi par la mesure de la micro-dureté des différents matériaux après chaque prélèvement. Le **tableau V.2** regroupe les résultats obtenus.

Tableau V.2 : Evolution de la micro-dureté des mélanges PVC/PLA compatibilisés et du PLA en fonction du temps d'enfouissement.

Temps (mois)	PVC/PLA (%)		
	90/10	80/20	0/100
00	7,32 ± 0,19	5,60 ± 0,14	20,90 ± 0,10
01	3,45 ± 0,30	3,77 ± 0,45	19,98 ± 0,30
02	3,16 ± 0,52	3,88 ± 0,41	18,97 ± 0,58
03	4,96 ± 0,36	5,48 ± 0,29	18,66 ± 0,88
04	5,53 ± 0,42	6,28 ± 0,41	18,58 ± 0,37
05	5,60 ± 0,53	6,98 ± 0,51	16,58 ± 2,31

Les variations de l'état de surface spécialement pour les matériaux des formulations PVC/PLA 90/10 et 80/20 sont confirmées par la mesure de la micro-dureté. Ceci est dû, en premier lieu, à l'effet de l'eau qui pénètre le matériau, ce qui provoque le déplacement des substances huileuses (DOP et HSE) à la surface de l'échantillon et fait diminuer la dureté superficielle. En second lieu, la bio-fragmentation de la substance dure (PLA) présente à la surface et laissant les trous observés par le MEB. La présence de ces trous à la surface facilite l'échange entre le matériau et le milieu extérieur (le sol).

Pour le PLA seul, la micro-dureté est demeurée plus ou moins stable. La légère différence est due à la pénétration d'eau.

V.2.4. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier :

V.2.4.1. Caractérisation préliminaire du PVC, des additifs et du PLA :

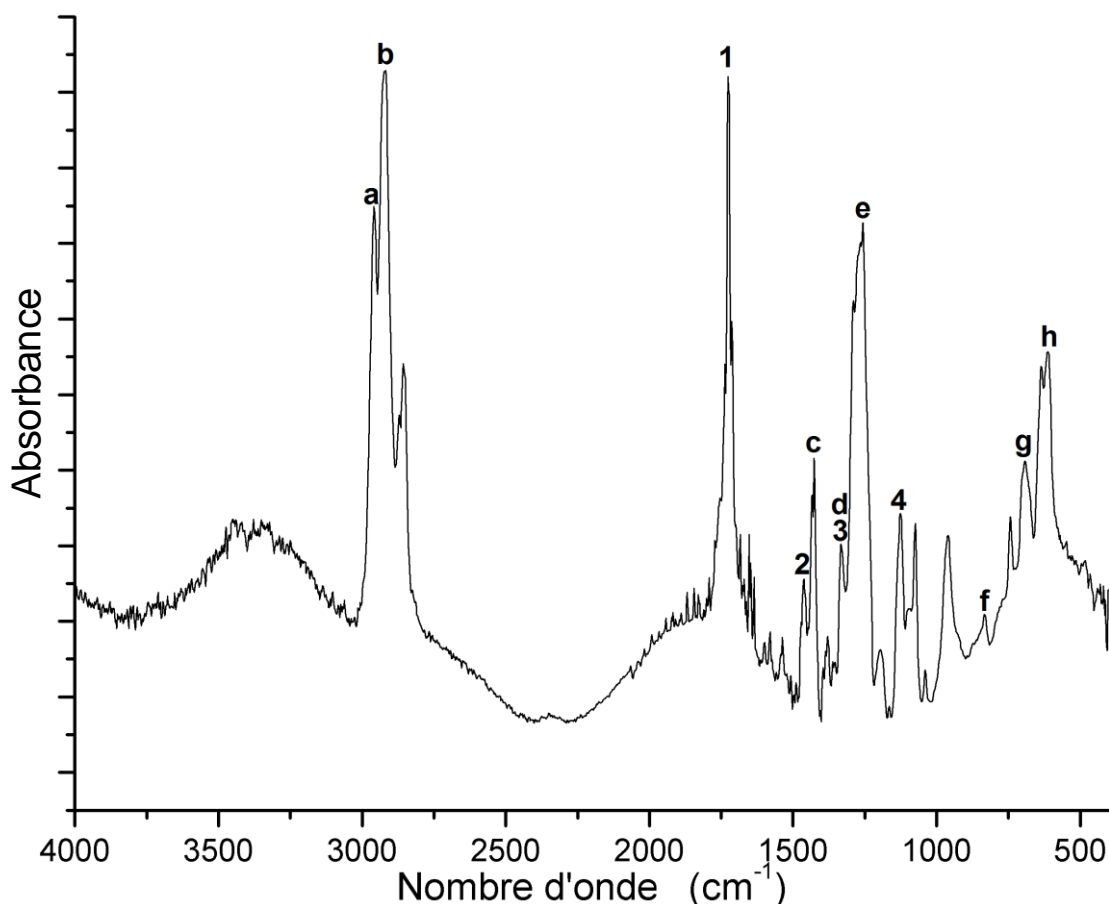


Figure V.5 : Spectre infrarouge du PVC.

La **figure V.5** représente le spectre FTIR du PVC formulé avec les additifs (DOP, HSE et complexe Ca, Zn).

Ce spectre est caractérisé par la présence de bandes d'absorption [105] :

- (a) et (b) situées à 2970 et 2912 cm^{-1} , respectivement, relatives à la vibration d'élongation ν ($-\text{CH}-$) ;
- (c) et (d) situées autour de 1430 et 1333 cm^{-1} , respectivement, sont dues aux vibrations de déformation des CH_2 ;
- la bande (e) à 1267 cm^{-1} traduit la vibration de déformation δ ($-\text{CH}-$) ;

- La bande **(f)** apparaissant à 830 cm^{-1} est propre à l'élongation ν ($-\text{C}-\text{C}-$) et les bandes **(g)** et **(h)** localisées autour de 690 cm^{-1} et 613 cm^{-1} , respectivement, correspondent aux vibrations de valence $\text{C}-\text{Cl}$.

Les spectres des différents additifs entrant dans la composition des formulations étudiées sont donnés en annexe. La comparaison du spectre de PVC formulé avec les spectres des additifs a permis d'identifier certaines bandes caractéristiques regroupées dans le **tableau V.3**.

Tableau V.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présents dans le spectre du PVC formulé [105].

N°	Nombre d'onde	Groupement caractéristiques	Additifs
1	1739	C=O ester	DOP, HSE
2	1466	$-\text{CH}_2$ (methyl-méthylène)	HSE, Complexe de stéarates de Zn et Ca
3	1337	CO_2 (sels d'acide carboxylique)	Complexe de stéarates de Zn et Ca
4	1100	C-O-C	HSE

La **figure V.6** représente le spectre du PLA témoin entrant dans la formulation des mélanges considérés.

Le spectre du PLA témoin est caractérisé par la présence des bandes d'absorption : **(a)** situées à (2994 et 2945 cm^{-1}) qui représentent la déformation ν ($-\text{CH}-$) ; **(b)** à 1759 cm^{-1} de l'ester carbonyle, **(c)** à (1454 , 1383 et 1365 cm^{-1}) correspondant à la déformation δ ($-\text{CH}-$) ; les bandes **(d)** situées à (1269 , 1185 , 1130 , 1091 et 1045 cm^{-1}) traduisent l'élongation ν ($-\text{C}-\text{O}-$) et celle de **(e)** à 871 cm^{-1} traduit l'élongation ν ($-\text{C}-\text{C}-$) [48].

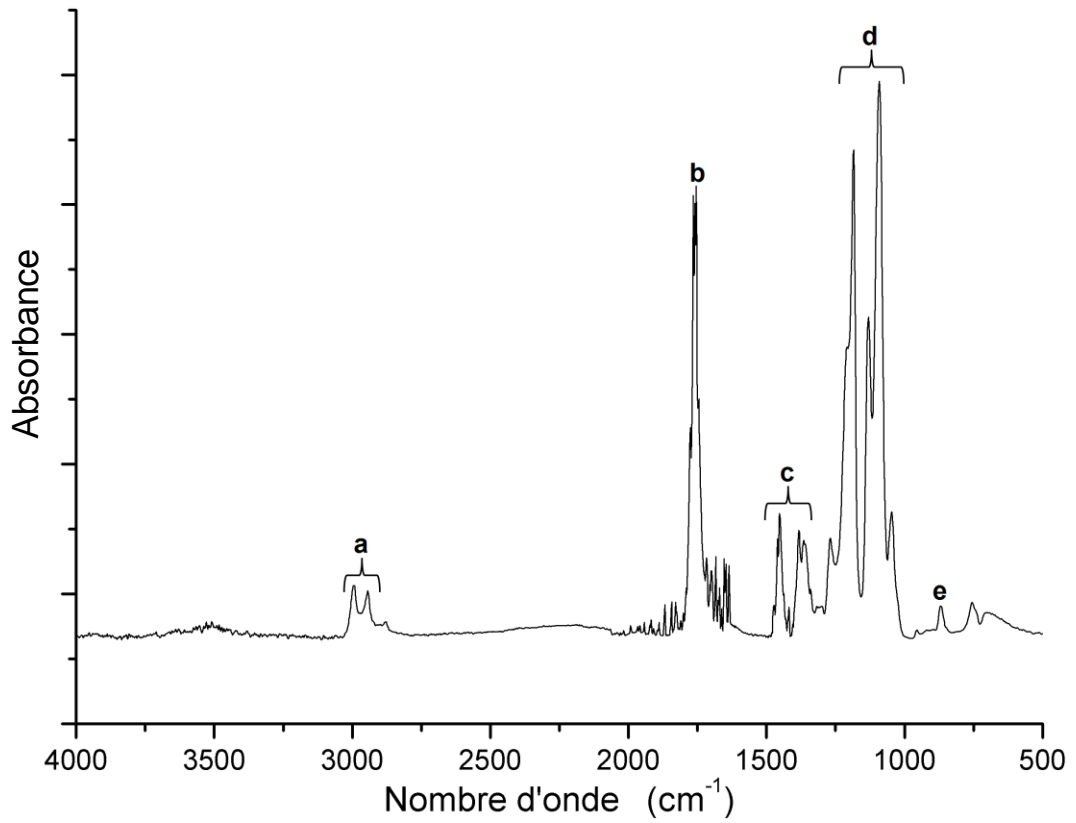


Figure V.6 : Spectre infrarouge du PLA.

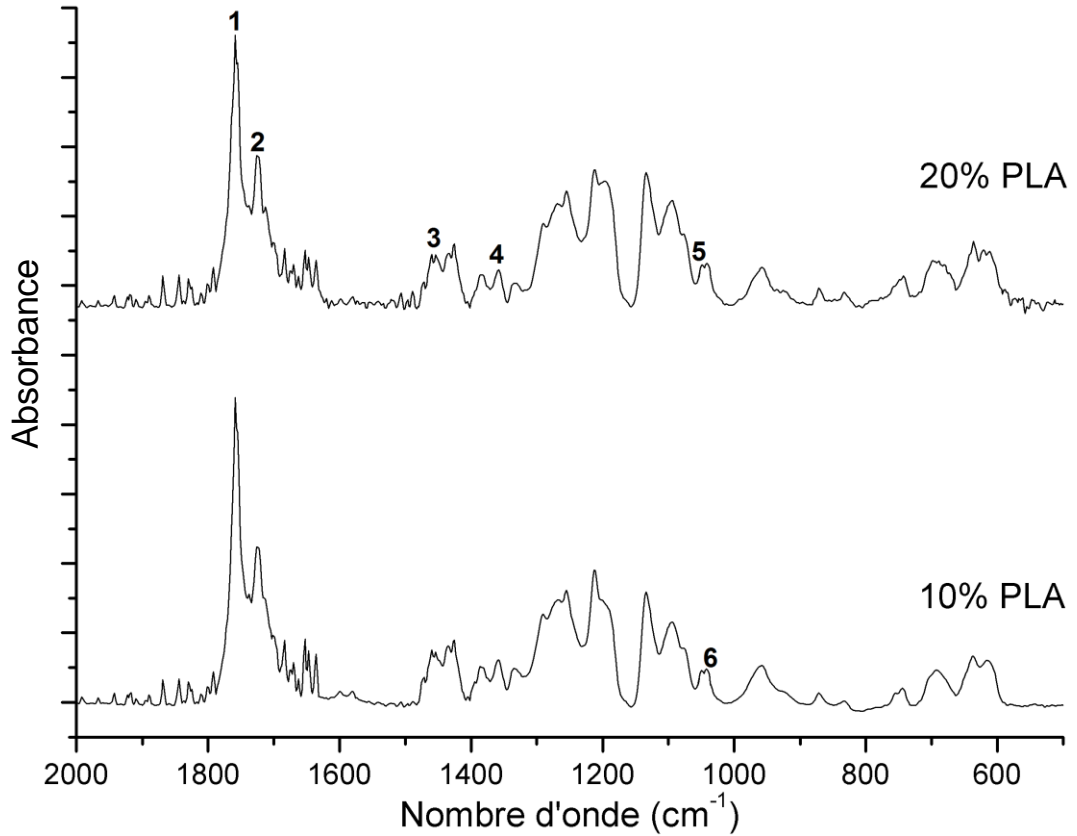


Figure V.7 : Spectre infrarouge des mélanges PVC/ PLA/AM témoins.

Les spectres des mélanges PVC/PLA/AM sont donnés dans la **figure V.7**. La comparaison des spectres du PVC, du PLA, des additifs et des mélanges PVC/PLA/AM a permis d'identifier les bandes caractéristiques regroupées dans le **tableau V.4**.

Tableau V.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présents dans les spectres des mélanges compatibilisés PVC/PLA/AM

N°	Nombre d'onde	Groupe ment caractéristiques	Additifs
1	1759	C=O ester	PLA
2	1739	C=O ester	DOP, HSE
3	1466	-CH ₂ (methyl-méthylène)	HSE, Complexe de stéarates de Zn et Ca
4	1337	CO ₂ (sels d'acide carboxyliques)	Complexe de stéarates de Zn et Ca
5	1130	C-O-C	PLA
6	1100	C-O-C	HSE

V.2.4.2. Caractérisation spectroscopique des échantillons après enfouissement dans le sol :

- **Le PLA seul :**

D'après les résultats obtenus dans la **figure V.8**, nous remarquons qu'il n'y a aucun changement dans les spectres du PLA après sept mois d'enfouissement dans le sol ce qui montre qu'il n'y a pas eu de changements dans la structure et donc aucune dégradation apparente ce qui est confirmé par l'apparence visuelle des différentes plaques du PLA enfouites (le matériau reste transparent).

Les conditions environnementales naturelles ne favorisent pas une biodégradation rapide du PLA ; en effet le PLA se dégrade à long terme [106].

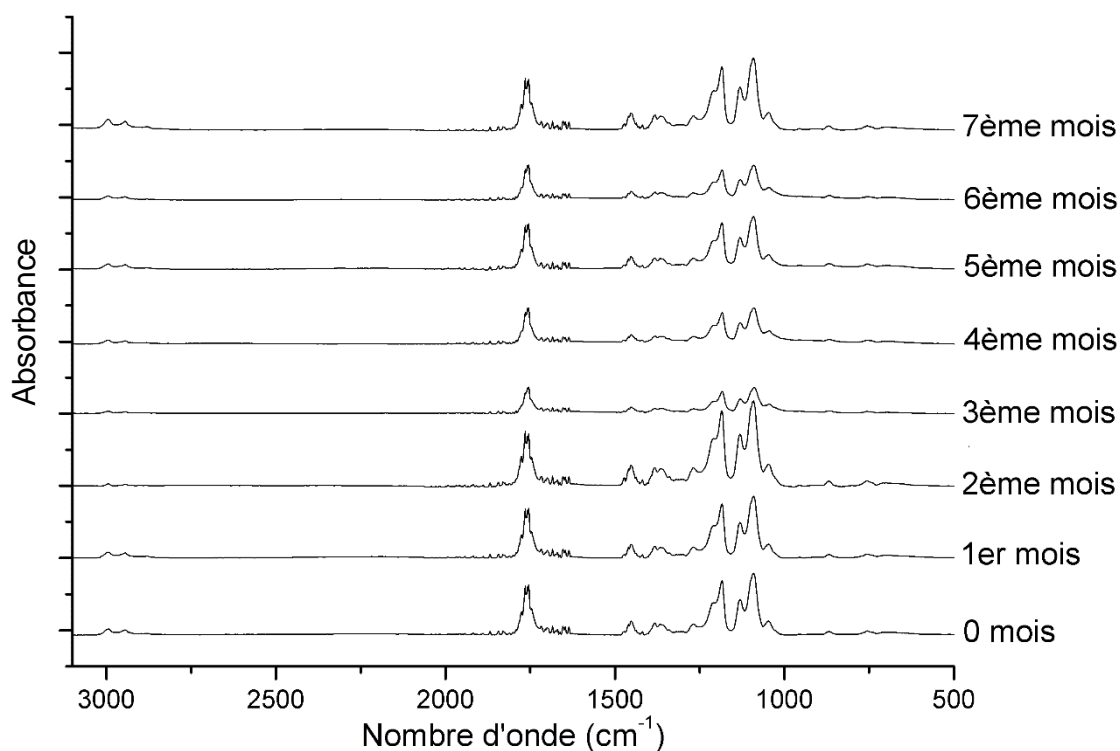


Figure V.8 : Spectre infrarouge du PLA prélevé du sol à différentes périodes.

La biodégradation du PLA peut être améliorée en le mélangeant avec d'autres polymères. Tsuji et al. [107] ont noté que la dégradation est totale pour certains mélanges PLA/PCL après 12 mois d'enfouissement alors qu'aucune attaque significative n'a été observée pour le PLA pur.

Les techniques de mélange des polymères sont des démarches extrêmement novatrices qui peuvent améliorer les propriétés originales des polymères. Le mélange de PLA avec d'autres polymères offre la possibilité d'améliorer la vitesse de dégradation [106].

Un autre facteur favorisant la biodégradation du PLA est la température élevée. En effet, le PLA est facilement hydrolysable à des températures voisines de sa température de transition vitreuse. Karamanlioglu et al. [108] ont trouvé que le PLA enfoui dans le sol à 25°C pendant une durée de 12 mois ne subit aucune dégradation, ni changement d'apparence (reste transparent) ou modifications des propriétés mécaniques en traction. Le PLA se dégrade en moins d'une année sous une température supérieure ou égale à 37°C en présence d'eau. Sa sensibilité à l'humidité

constitue la clé primordiale dans le processus de sa biodégradation. La vitesse de cette dégradation hydrolytique dépend principalement de la température et de l'humidité.

- **Les mélanges PVC/PLA/AM :**

Les **figures V.9** et **V.10** représentent les spectres infrarouges des mélanges PVC/PLA/AM (90/10/4 et 80/20/4) après différentes périodes d'enfouissement dans le sol sous des conditions naturelles.

Afin de détecter les modifications subies par chaque échantillon, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs (**figures V.10, V.11**), en prenant comme référence la bande CH₂ du PVC à 1333 cm⁻¹.

Les rapports calculés sont :

- A1739/A1333 correspond à la migration du DOP et de l'HSE.
- A1759/A1333 correspond à la migration du PLA.
- A1466/A1333 correspond à la migration du complexe Ca, Zn et l'HSE.
- A1337/A1333 correspond à la migration du complexe Ca, Zn.
- A1130/A1333 correspond à la migration du PLA.
- A1100/A1333 correspond à la migration de l'HSE.

L'analyse de l'évolution de ces bandes en fonction du temps permet de voir que les rapports d'absorbances ont varié dans le cas de toutes les formulations. Ces variations sont liées à la migration et/ou la biodégradation des additifs présents et du PLA. De plus, nous constatons qu'il n'y a pas eu d'apparition de nouvelles bandes. Ce résultat indique que le processus de biodégradation des différents échantillons est lent.

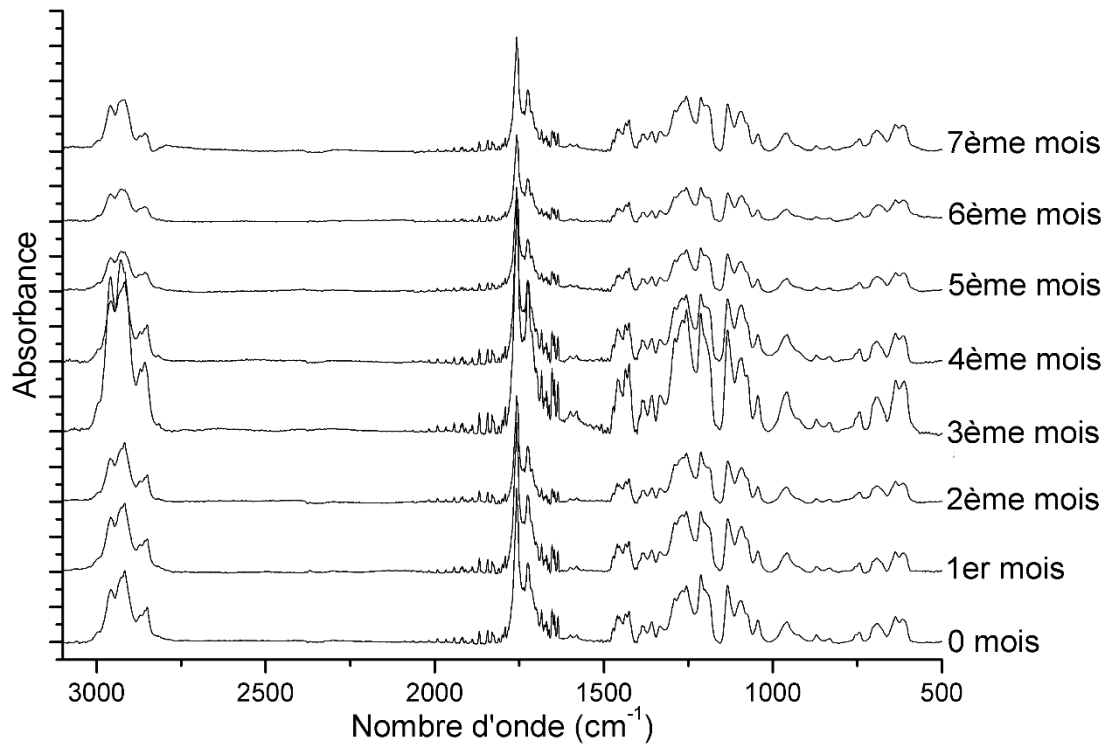


Figure V.8 : Spectres infrarouges du mélange PVC/PLA/AM (90/10/4) après différents temps d'enfouissement dans le sol.

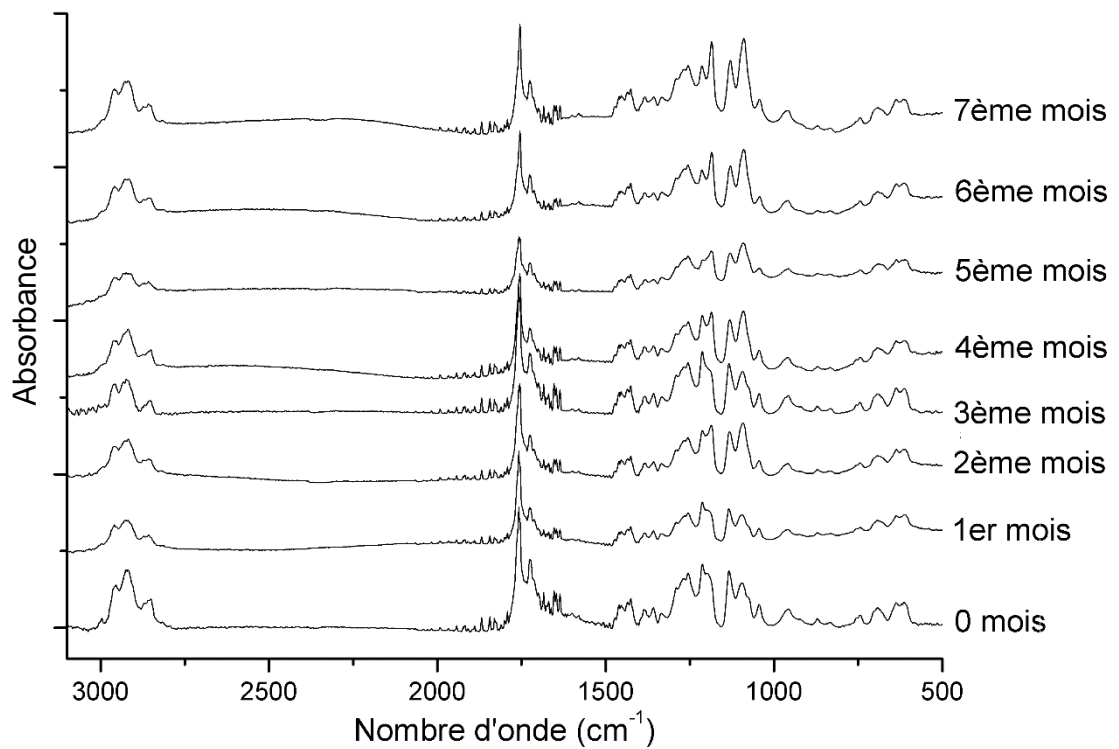


Figure V.10 : Spectres infrarouges du mélange PVC/PLA/AM (80/20/4) après différents temps d'enfouissement dans le sol.

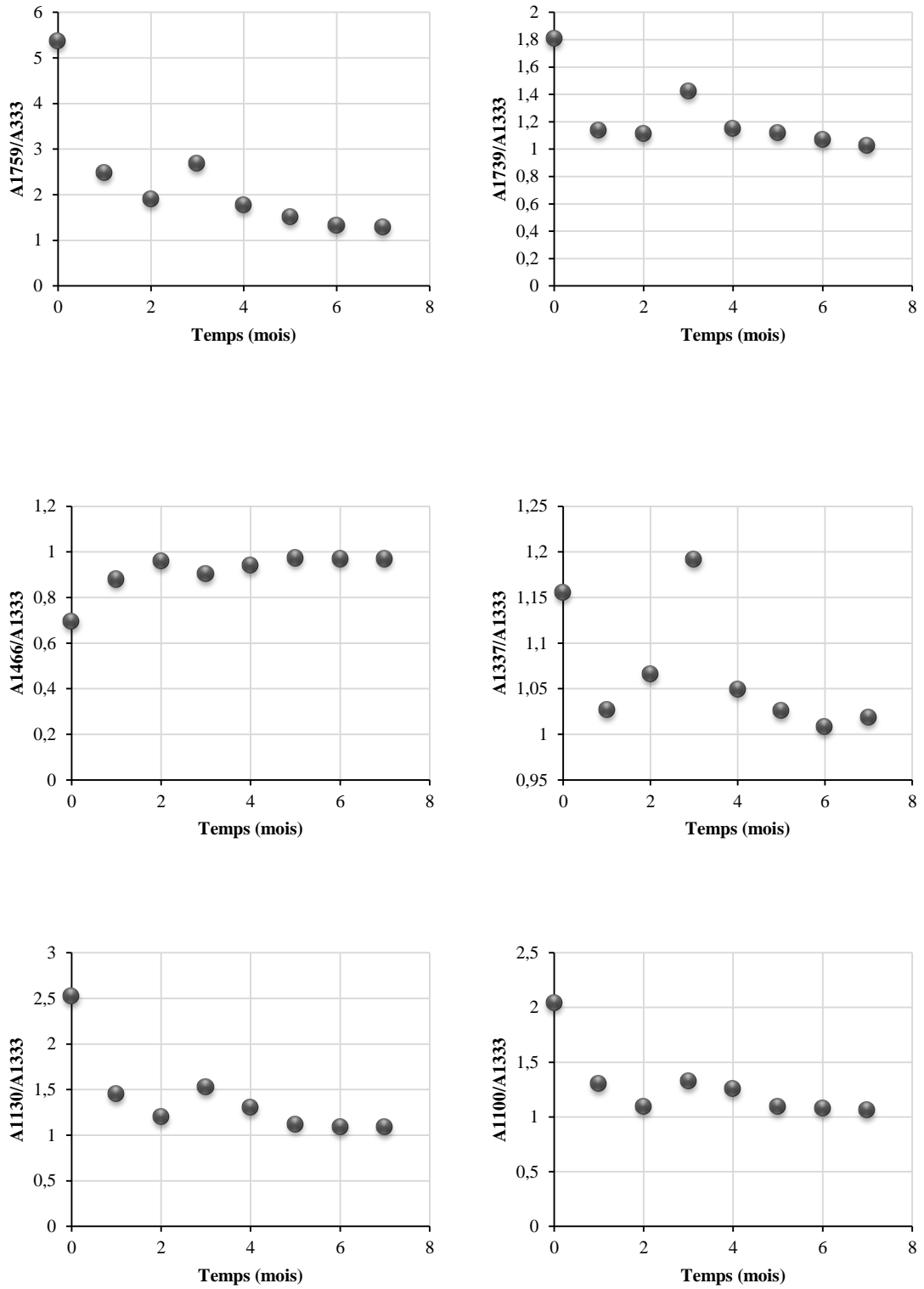


Figure V.11 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques dans le cas du mélange PVC/PLA (90/10).

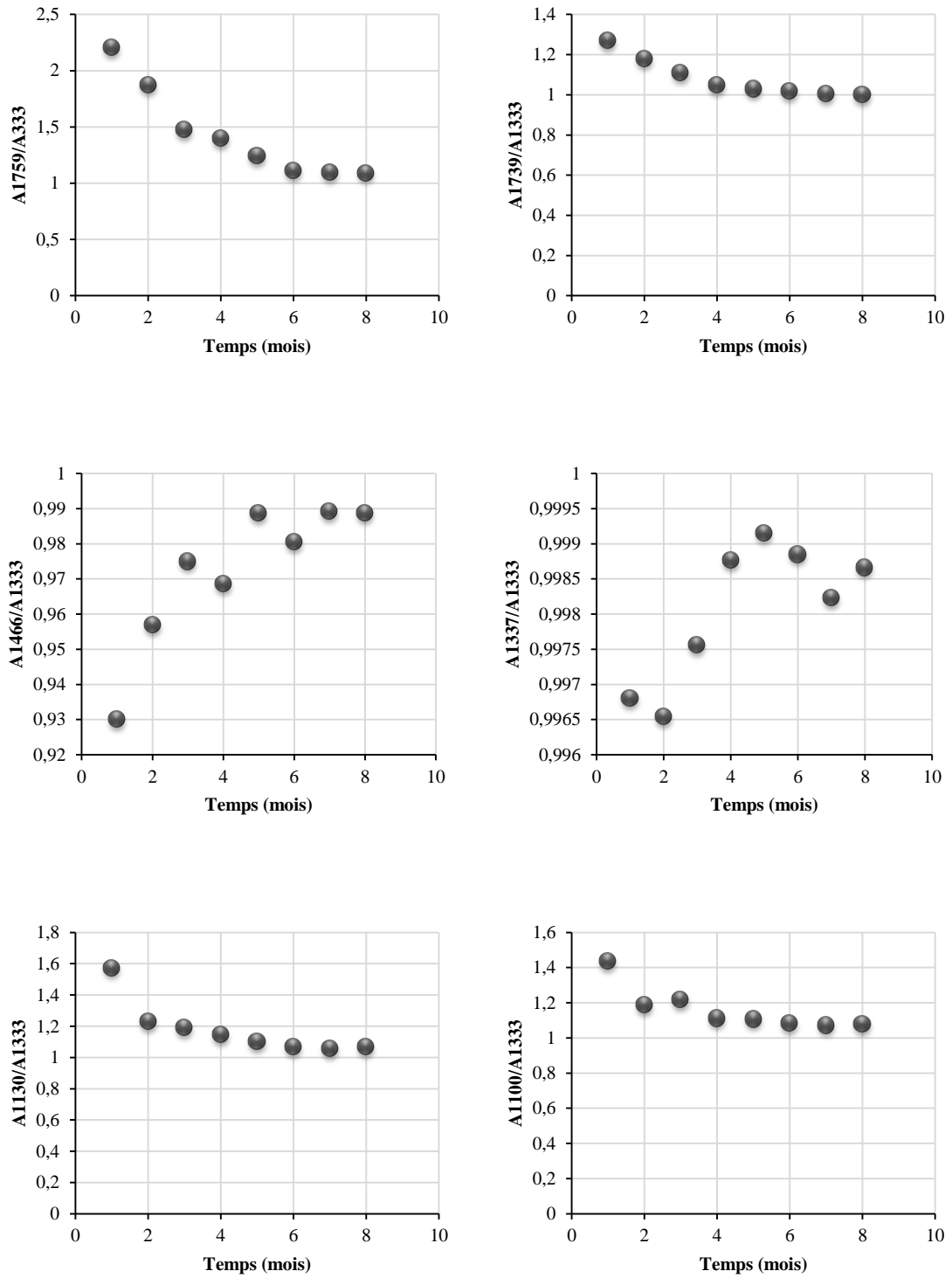


Figure V.12 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques dans le cas du mélange PVC/PLA (80/20).

V.3. ETUDE DU COMPORTEMENT DANS LE SOL DES COMPOSITES :

Les composites à base de mélange PVC/PLA/AM (90/10/4) contenant 2, 4, et 6% de jute ont subi l'essai d'enfouissement dans le sol pendant cinq mois.

V.3.1. Evolution de la variation de masse :

Dans le cas des composites (**tableau V.5**), c'est la formulation contenant 2% de jute qui a donné la variation de masse la plus importante (-29%) au bout du cinquième mois. Pour des teneurs en jute plus élevées, les variations sont demeurées assez faibles et positives, ce qui indique une pénétration de l'eau probablement liée aux microfissurations présentes à la surface dues à la décohésion entre les deux polymères et à l'hygroscopicité des fibres de jute.

Tableau V.5 : Evolution du taux de variation de masse des composites à base du mélange PVC/PLA/AM (90/10/4) en fonction du temps d'enfouissement.

Temps (mois)	Jute (%)		
	2	4	6
01	0,17	-0,22	-0,24
02	0,26	0,67	0,27
03	2,95	3,26	3,06
04	1,03	-0,08	0,05
05	-28,97	2,86	3,05

V.3.2. Evolution de l'aspect du matériau :

V.3.2.1. Photographies numériques haute définition :

Pour les composites à base de jute, l'évolution n'a pu être suivie car les échantillons sont marron de nature et ils ont un aspect plus stable.

V.3.2.1. Microscope électronique à balayage :

La **figure V.13** du composite à 2% de jute prise après 04 mois d'enfouissement montre clairement la modification de la surface par l'apparition de pores mettant en évidence la perte de substances.

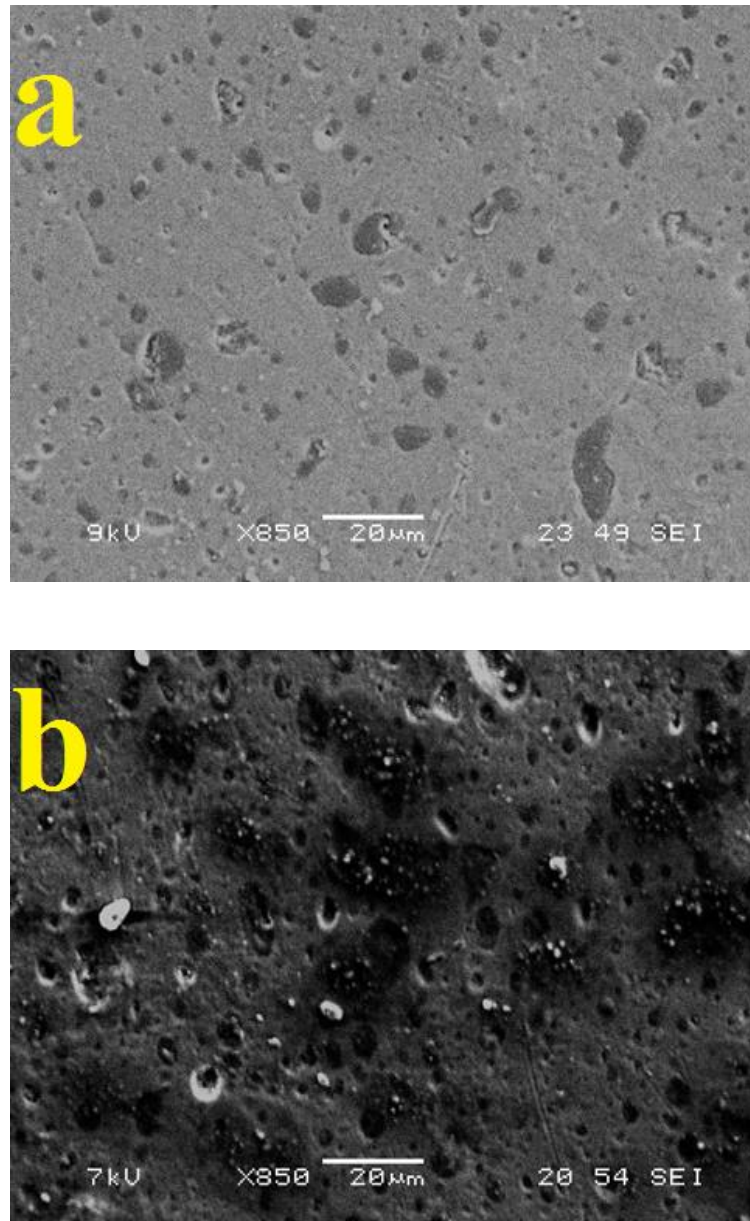


Figure V.13 : Images MEB montrant l'aspect de la surface du composite contenant 2% de jute avant (a) et après 4 mois d'enfouissement (b).

V.3.3. Evolution de la micro-dureté :

Une stabilité de la micro-dureté est notée au bout des cinq premiers mois excepté pour le composite à 2% de jute (**tableau V.6**). Les fibres absorbent moins d'eau. Ce résultat montre que les fibres sont bien couvertes par la matrice.

Tableau V.6 : Evolution de la micro-dureté des composites en fonction du temps d'enfouissement.

Temps (mois)	Jute (%)			
	0	2	4	6
00	7,32 ± 0,19	6,50 ± 0,14	6,80 ± 0,42	6,95 ± 0,36
01	3,45 ± 0,30	3,90 ± 0,22	4,12 ± 0,19	4,17 ± 0,05
02	3,16 ± 0,52	4,30 ± 0,29	4,16 ± 0,25	4,04 ± 0,09
03	4,96 ± 0,36	4,42 ± 0,32	4,04 ± 0,09	4,10 ± 0,12
04	5,53 ± 0,42	4,42 ± 0,23	4,38 ± 0,17	4,30 ± 0,35
05	5,60 ± 0,53	6,00 ± 0,14	4,10 ± 0,26	4,40 ± 0,17

V.3.4. Analyse par spectroscopie infrarouge :

Les **figures V.14, V15 et V.16** illustrent les spectres infrarouges des composites à 2, 4, et 6% de jute après différentes périodes d'enfouissement dans le sol.

Les rapports d'absorbances définis précédemment et calculés d'après ces spectres sont représentés dans les **figures V.17, V.18 et V.19**.

On constate qu'il y a eu une migration et/ou biodégradation des différents additifs vers le sol comme le montrent les variations des différents rapports d'absorbances.

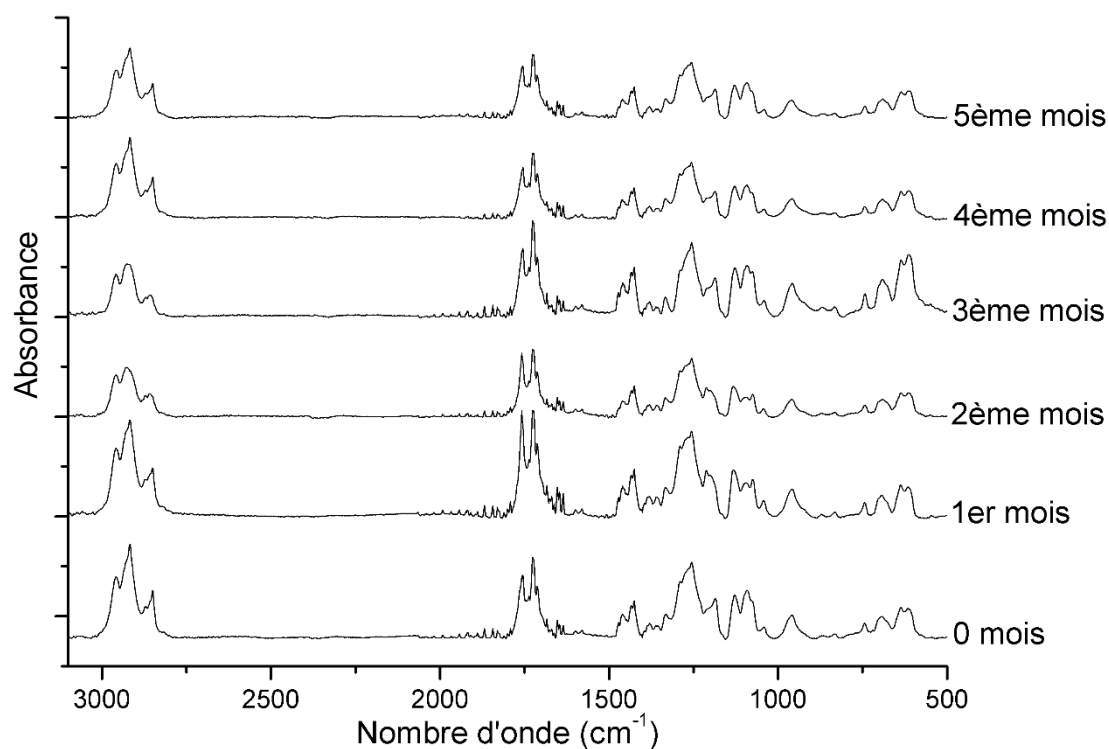


Figure V.14 : Spectres infrarouges du composite à 2% de jute après différents temps d'enfouissement dans le sol.

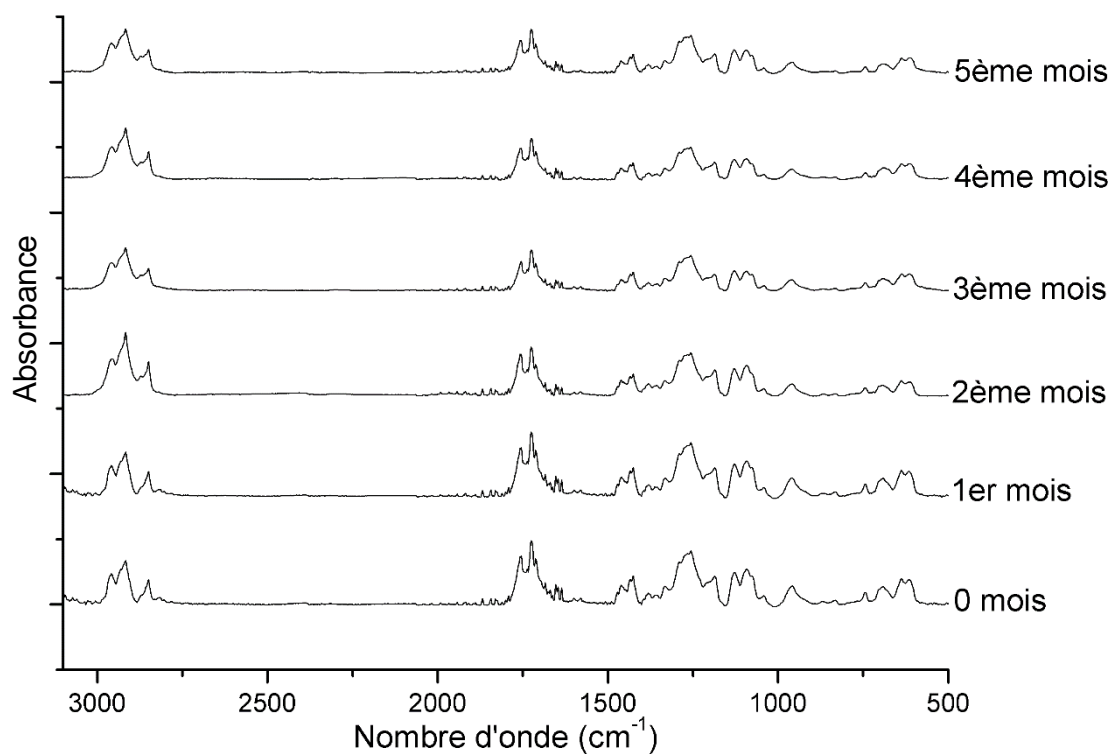


Figure V.15 : Spectres infrarouges du composite à 4% de jute après différents temps d'enfouissement dans le sol.

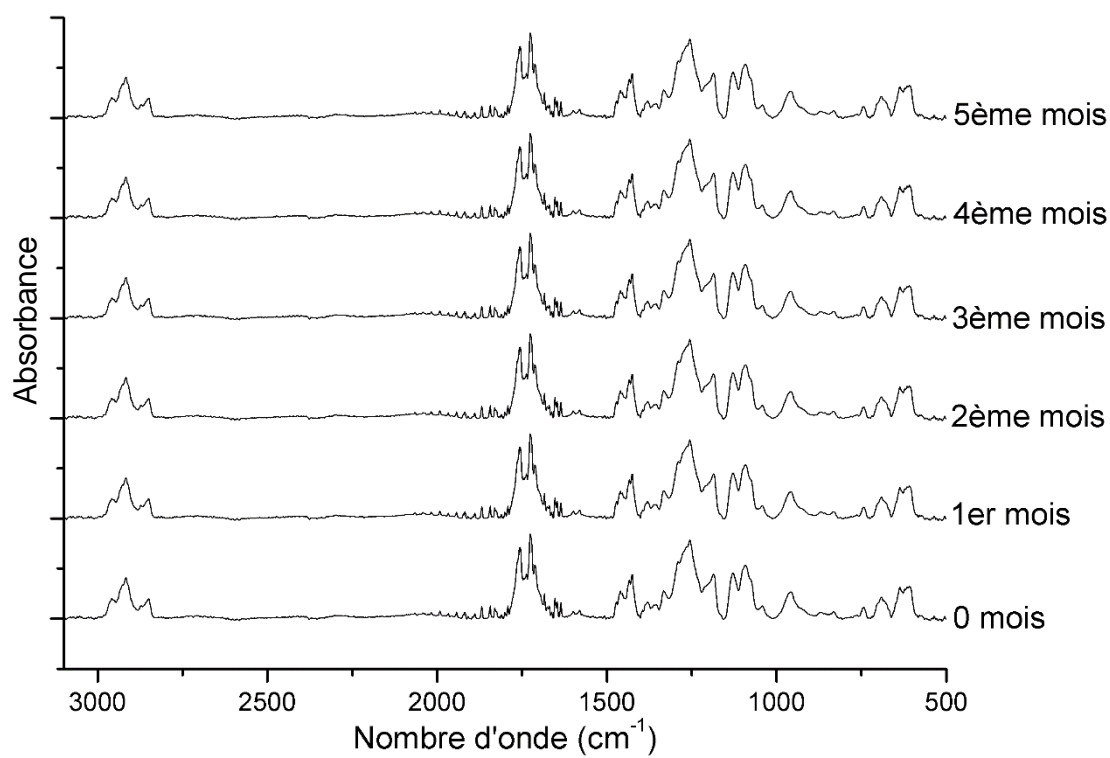


Figure V.16 : Spectre infrarouge du composite à 6% de jute après différents temps d'enfouissement dans le sol.

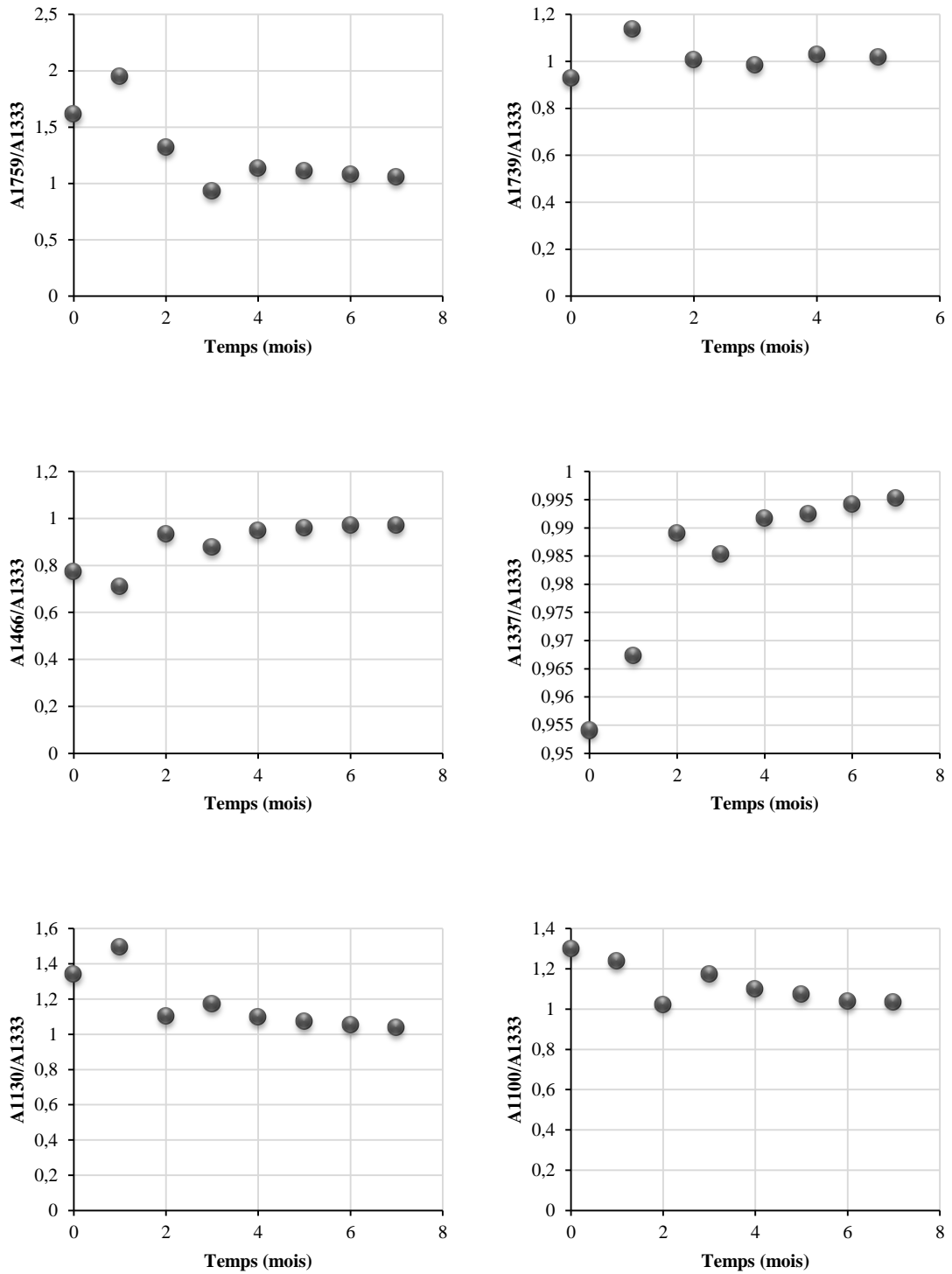


Figure V.17 : Rapports d'absorbances dans le cas du composite à 2% de jute.

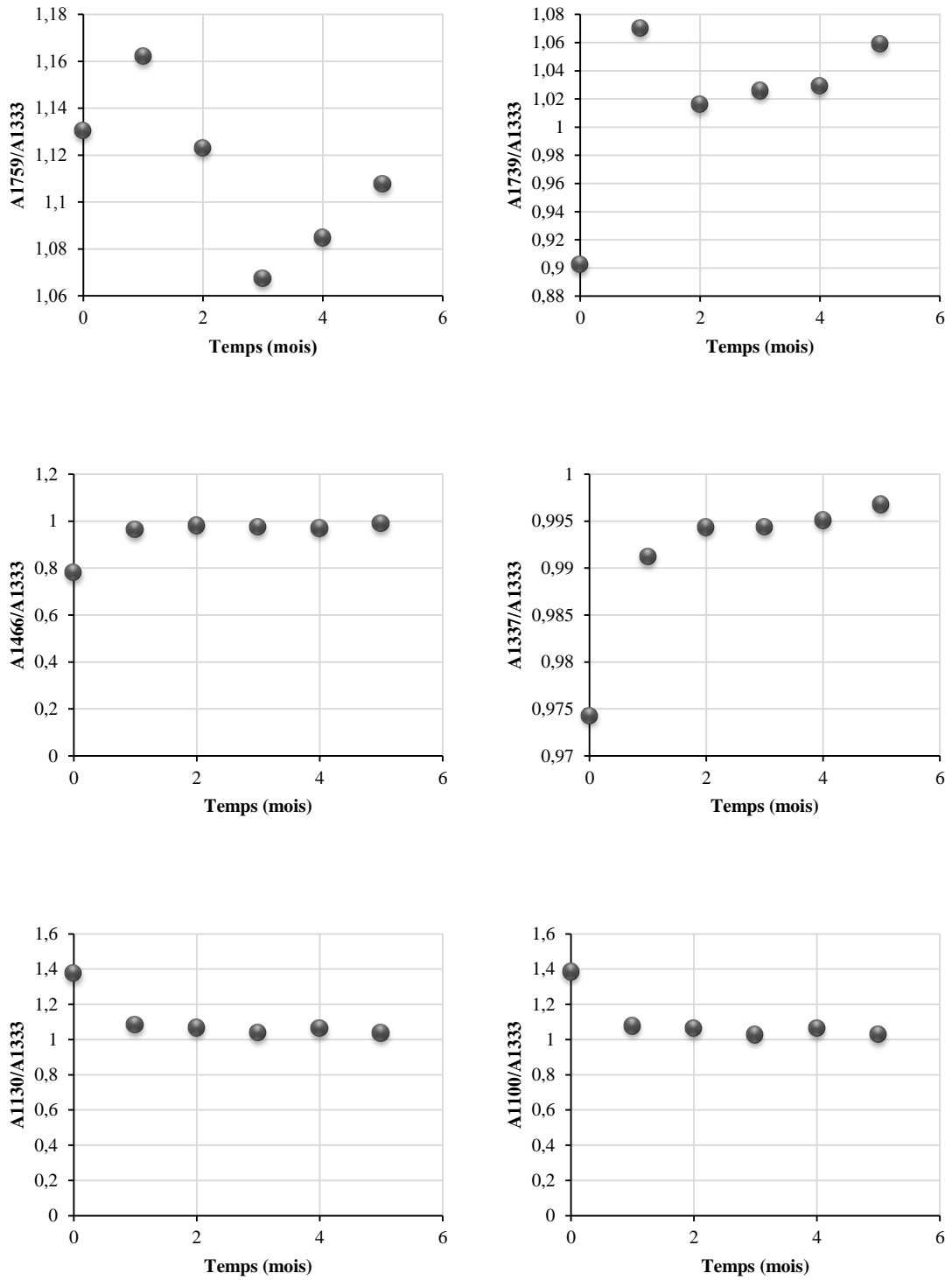


Figure V.18 : Rapports d'absorbances dans le cas du composite à 4% de jute.

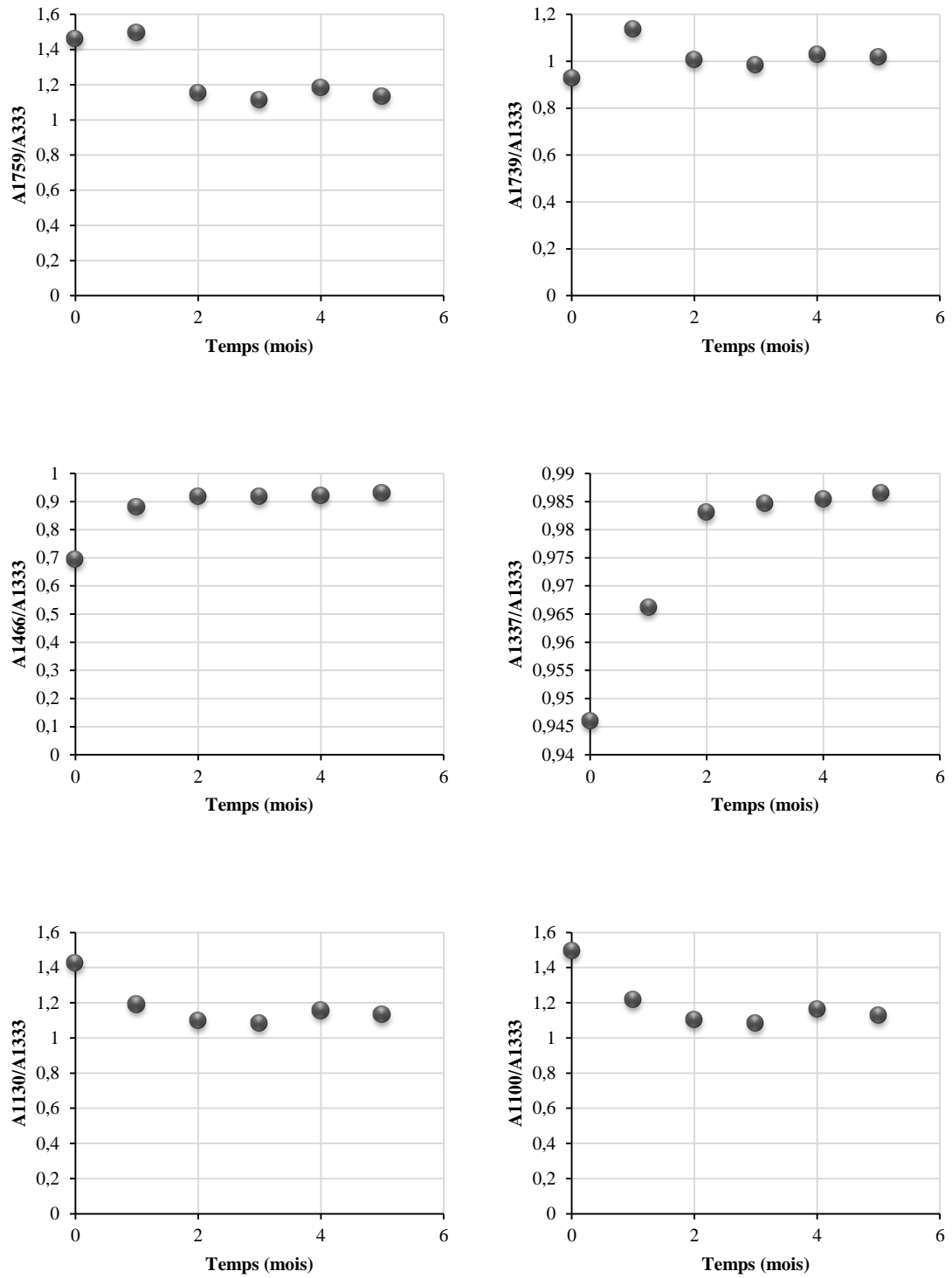


Figure V.17 : Rapports d'absorbances dans le cas du composite à 6% de jute.

V.4. CONCLUSION :

Les résultats ont montré que les mélanges compatibilisés PVC/PLA/AM (90/10/4 et 80/20/4) sont plus affectés par l'enfouissement dans le sol que le PLA seul. Pour les deux mélanges compatibilisés, des taux de variation de masse de l'ordre de -4 et -11% ont été obtenus au bout de 7 mois. Cette variation de masse est due à la migration et ou la biodégradation des additifs présents et du PLA comme l'ont montré les différentes caractérisations effectuées (micro-dureté, aspect et spectroscopie infrarouge).

En ce qui concerne les composites PVC/PLA/AM (90/10/4) renforcé par 2, 4, et 6% de fibre de jute, les résultats ont montré que c'est la première teneur en jute qui a affecté considérablement la perte de masse (-29%) au bout de cinq mois d'enfouissement, ce qui correspond à environ sept fois la perte de masse obtenue en l'absence de jute au bout de sept mois d'enfouissement.

Ces observations permettent de conclure que les composites renforcés par 2% de fibre de jute ont une aptitude à la biodégradation supérieure à celles des mélanges sans fibres et du PLA seul.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'idée adoptée pour ce travail était d'élaborer un biocomposite à base de polychlorure de vinyle (PVC), d'acide poly lactique (PLA) et de fibre de jute, d'analyser ses propriétés thermiques, mécaniques, morphologiques et étudier son comportement dans le sol au cours d'une période bien déterminée.

Notre objectif principal était d'élaborer un nouveau « biocomposite » permettant de répondre à la problématique d'élimination des déchets en tenant compte du coût élevé du PLA par rapport au PVC. Le pourcentage de PLA ne doit pas dépasser les 25% du poids du matériau.

L'étude par analyse enthalpique différentielle a montré la non compatibilité du PVC avec le PLA.

Une meilleure stabilité thermique a été observée dans le cas des différents mélanges PVC/PLA par rapport au PVC pur. La déshydrochloruration du PVC est retardée avec l'introduction du PLA.

Une meilleure compatibilité a été trouvée lors de l'introduction de l'AM en présence de DCP. Le module d'Young a augmenté avec l'incorporation du PLA, alors que la micro-dureté a montré une valeur optimale à 10% de PLA. Les observations microscopiques ont montré une dispersion uniforme du PLA dans le PVC confirmant l'absence de séparation de phase en présence d'AM.

La formation des AM-g-PVC a été confirmée par l'augmentation de la température de transition vitreuse du PVC.

Les mélanges compatibilisés ont montré une meilleure stabilité thermique par rapport aux mélanges non compatibilisés.

L'introduction de la fibre de jute a perturbé la matrice, les sites AM ont plus d'affinité pour les groupements hydroxyles présents sur la fibre que pour les groupes

carboxyliques ou chlorhydriques. La fibre a créé une décohésion entre les polymères constituant la matrice, d'où la diminution des propriétés mécaniques du composite.

Dans le sol, le composite PVC/PLA/AM renforcé par 2% de fibres de jute est plus affecté que le PLA seul ou les mélanges sans fibres.

Enfin, cette étude a permis de réaliser un nouveau biomatériau à base de mélange PVC/PLA/AM qui se bio-détérioré mieux que le PLA seul et un biocomposite dont les propriétés nécessitent d'être améliorées. Dans cet objectif, les perspectives suivantes pourraient être étudiées :

- Varier en augmentant le pourcentage AM/DCP.
- Traiter la fibre préalablement (traitement alcalin par exemple).
- Augmenter la durée de l'essai de vieillissement dans le sol.

BIBLIOGRAPHIE

- [01] F.P. La Mantia, R. Scaffaro, «Recycling polymer blends», *Polymer Blends Handbook part III*, Springer, Netherlands, pp.1885-1913, (2014).
- [02] K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research», *Biores. Technol.* 101,pp.8493-8501, (2010).
- [03] Y.N. Wang, Y.X. Weng, L. Wang, «Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites», *Polym. Test.* 36,pp.119-125, (2014).
- [04] M. Kowalczyk, E. Piorkowska, P. Kulpinski, M. Pracella, «Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers», *Composites Part A* 42, pp.1509-1514, (2011).
- [05] D.T.ViVi, «Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non», Thèse de doctorat, Université de Grenoble et université des sciences de hochiminh ville, (2011).
- [06] H.Demir, U. Atikler, D. Balkose, «The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption of polypropylene-luffa fiber composites», *Composites Part A* 37, pp.447-456, (2006).
- [07] L.Jayaraman, «Life cycle assessment of wood fiber reinforced PP composites», *J.Appl. Polym. Sci.*, 198, pp.168-177, (2008).
- [08] S.Y. Chang, H. Ismail, Q. Ahsan, «Effect of maleic anhydride on kenaf dust filled polycaprolactone/thermoplastic sago Starch composites», *BioResources* 7 (2), pp.1594-1616, (2012).
- [09] A. Bourmaud, S. Pimbert, «Investigation on mechanical properties of poly(propylene) and poly(lactic acid) reinforced by miscanthus fibers», *Composites Part A* 39,pp.1444-1454, (2008).
- [10] T. Patricio, P. Bartolo, «Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process», *Procedia Engineering*, 59, pp.292-297, (2013).
- [11] M.A. Abdelwahab, A. Flynn, B. Chiou, S. Imam, W. Orts, E. Chiellini, «Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends», *Polym. Degrad. Stab.*, 97-9, pp.1822-1828, (2012).
- [12] Y. Weng, Y. Jin, Q. Meng, L. Wang, M. Zhang, Y. Wang, «Biodégradation behavior of poly(butylenesadipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions», *Polym. Test.*, 32-5, pp.918-926, (2013).
-

- [13] P. Choudhary, S. Mohanty, S.K. Nayak, L. Unnikrishnan, «Poly(L-lactide)/polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics», *J. Appl. Polym. Sci.*, 121(6), pp.3223-3237, (2011).
- [14] Y. Li, H. Shimizu, «Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): morphology and properties», *Eur. Polym. J.*, 45-3, pp.738-746, (2009).
- [15] A. Mohamed, S.H. Gordon, G. Biresaw, «Poly(lactic acid)/polystyrene bioblends characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and photoacoustic infrared spectroscopy», *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, pp.1689-1696, (2007).
- [16] H. Chen, M. Pyda, P. Cebe, «Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends» *Thermochim. Acta*, 492-1-2, pp.61-66, (2009).
- [17] B.G. Girija, R.R.N. Sailaja, G. Madras, «Thermal degradation and mechanical properties of PET blends», *Polym. Degrad. Stab.*, 90-1, pp.147-153, (2005).
- [18] D. Cossement, R. Gouttebaron, V. Cornet, P. Viville, M. Hecq, R. Lazzaroni, «PLA-PMMA blends: A study by XPS and ToF-SIMS», *Appl. Surf. Sci.*, 252-19, pp.6636-6639, (2006).
- [19] A. Gajria, V. Davé, R.A. Gross, S.P. McCarthy, «Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate)», *Polymer*, 37-3, pp.437-444, (1996).
- [20] K.S. Anderson, S.H. Lim, M.A. Hillmyer, «Toughening of polylactide by melt blending with linear low density polyethylene», *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(14), pp.3757-3768, (2003).
- [21] M. Bijarimi, S. Ahma, R. Rasid «Mechanical, Thermal and Morphological Properties of PLA/PP Melt Blends» *International Conference on Agriculture, Chemical and Environmental Sciences (ICACES'2012)* Oct. 6-7, Dubai (UAE) 2012.
- [22] K. S. Anderson, M. A. Hillmyer, «The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends», *Polymer*, 45(26), pp.8809-8823, (2004).
- [23] Y. F. Kim, C. N. Choi, Y.D. Kim, K. Y. Lee, M. S. Lee, «Compatibilization of immiscible poly(l-lactide) and low density polyethylene blends», *Fib. Polym.*, 5(4), pp.270-274, (2004).
-

- [24] J.B. Lee, Y.K. Lee, G.D. Choi, S.W. Na, T.S. Park, W.N. Kim, «Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid) and polycarbonate blends», *Polym.Degrad. Stab*, 96, (4), pp.553-560, (2011).
- [25] D. Wu, Y. Zhang, L. Yuan, M. Zhang, W. Zhou, «Viscoelastic interfacial properties of compatibilized poly(ϵ -caprolactone)/polylactide blend», *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, 48, (7), pp.756-765, (2010).
- [26] Y. Feng, Y. Hu, J. Yin, G. Zhao, W. Jiang, «High impact poly(lactic acid)/poly(ethylene octene) blends prepared by reactive blending», *Polym. Eng. Sci.*, 53,(2), pp.389-396, (2013).
- [27] Y. Saeki, T. Emura, «Technical progresses for PVC production», *Prog. Polym. Sci.*, 27, pp.2055-2131 (2002).
- [28] G. Akovali «Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC)», Woodhead publishing Limited, pp. 23-53, (2000).
- [29] F. Riaz, A. Vashist, S. A. Ahmad, S. Ahmad, S.M. Ashraf «Compatibility and biodegradability studies of linseed oil epoxy and PVC blends», *Biomass and Bioenergy*, 34, pp. 396-401, (2010).
- [30] G. Das, N. K. Bordoloi, S. K. Rai, A. K. Mukherjee, N.Karak «Biodegradable and biocompatible epoxidized vegetable oil modified thermostable poly(vinyl chloride): Thermal and performance characteristics post biodegradation with *Pseudomonas aeruginosa* and *Achromobactersp*», *J. Haz. Mat.*, 209-210, pp.434-442, (2012).
- [31] D. Broun, «Thermal degradation of poly (vinyl chloride)», Deutsches Kunststoff-institut, Darmstadt West Germany (1983).
- [32] W.H. Starnesjr, «Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)», *Prog. Polym. Sci.*, 2, pp.2137-2170, (2003).
- [33] T. Kamo, Y. Kondo, Y. Kodera, Y. Sato, S.Kushiyama, «Effects of solvent on degradation of poly (vinyl chloride)», *Polym. Degr.Stab.*, 81,pp.187-196, (2003).
- [34] H. Utschick, M. Ritz, H.J.Mallon, M.Arnold, W. Ludwing, A. Kettrup, G. Mattuschek, J. Cyrus, «Investigation on the thermal degradation of post chlorinated poly vinyl chloride», *Thermochimi la Acta*, n° 234 (1994) 139-151.
-

- [35] B. Iván, J.P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdős, T.T. Nagy, B. Turcsányi, «Degradation of PVCs obtained by controlled chemical dehydrochlorination», *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21,(8), pp.2177-2188, (1983).
- [36] G. Pritchard, «Plastics Additives: A-Z References», Chapman & Hall London, UK, (1998).
- [37] M. Carrega, «Matériaux industriels, Matériaux polymères», DUNOD, Paris, (2000).
- [38] G. Davis, «Characterization and characteristics of degradable polymer sacks», *Mat. Charact.*, 51, (2-3), pp.147-157, (2003).
- [39] D. Briassoulis, «An Overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films», *J. Polym. Env.*, 12, pp.65-81, (2004).
- [40] R. Chandra, R. Rustgi, «biodegradable polymers», *Prog. Polym. Sci.*, 23, pp.1273-1335, (1998).
- [41] H. Askanian, «Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites», Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2012).
- [42] G. Wypych, «PLA poly(lactic acid)», *Handbook of polymers*, Elsevier, pp. 436-440, (2012).
- [43] Y. Cha., C. G. Pitt, «The biodegradability of polyester blends. Biomaterials», 11, (2), pp.108-112, (1990).
- [44] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, «Polylactic Acid Technology», *Adv. Mat.*, 12, 23, pp.1841-1846(2000).
- [45] S. Dutkiewicz, D. Grochowska-Łapienis, W. Tomaszewski, «Synthesis of poly(L+) lactic acid) by polycondensation method in solution», *Fibers & Textiles, Eastern Europe* October / December, 11, 4 (43) (2003).
- [46] S. Caillol, «Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères potentiellement auto associatifs», Thèse de doctorat, université Bordeaux 1, (2002).
- [47] S. Solorsky, «Developpement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites», Thèse de doctorat, université Lille 1, (2006).
- [48] Z. Saadi, «Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères», Thèse de doctorat, université du Maine (2008).
-

- [49] D. Wyart, «Les polymères biodégradables», AM3579, Traité plastiques et composites, technique de l'ingénieur, Paris, (2000).
- [50] Y. Weng, L. Wang, M. Zhang, X. Wang, Y. Wang, «Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil», *Polym. Test.* 32, pp.60-70 (2013).
- [51] I. Vroman, L. Tighzert, «Biodegradable Polymers», *Materials*, 2, pp. 307-344 (2009).
- [52] B. Imre, B. Pukanszky, «Compatibilisation in bio-based and biodegradable polymer blends», *Eur. Polym. J.*, 49, pp.1215-1233.
- [53] Z. Yin-Chen, W. Hong-Yan, Q. Yi-Ping, «Morphology and properties of hybrid composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and Bamboo fiber», *Biores. Technol.*, 101, pp.7944-7950 (2010).
- [54] T. Gerard, «Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)», Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines, Paris (2013).
- [55] M. Sheth, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross, S. P. McCarthy, «Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol)», *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, pp.1495-1505, (1997).
- [56] A. M. Gajria, V. Dave, R. A. Gross, S. P. McCarthy, «Miscibility and Biodegradation of Blends of Poly (lactic acid) and Poly (vinyl acetate)», *Polymer*, 37 (3), pp.437-444, (1996).
- [57] H. Ohme, S. Kumazawa, J. Kumaki, «Heat-resistant poly(lactic acid)-polyacetal blend with good processability, mechanical strength, and transparency for plastic moldings, Films, and fibers», WO 2003014224 A1, Toray Industries, Inc., Japan, (2003).
- [58] G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, D. Shen, «Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate)», *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 41,(1), pp.23-30, (2002).
- [59] Y. Li, H. Shimizu, «Improvement in toughness of poly(L-Lactide) (PLLA) through reactive blend-ing with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): morphology and properties», *Eur. Polym. J.*, 45, 3, pp.738-746, (2011).
- [60] M. E. Broz, D. L. VanderHart, N. R. Washburn, «Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends», *Biomaterials*, 24, (23), pp.4181-4190, (2003).
-

- [61] N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J. R. Sarasua, «Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends», *Polym. Eng. Sci.*, 46, (9), pp.1299-1308 (2006).
- [62] T. Semba, K. Kitagawa, U. S. Ishiaku, M. Kotaki, H. Hamada, «Effect of compounding procedure on mechanical properties and dispersed phase morphology of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends containing peroxide», *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, (2), pp.1066-1074, (2007).
- [63] C. L. Simoes, J. C. Viana, A. M. Cunha, «Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends», *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, (1), pp.345-352, (2009).
- [64] L. Jiang, M. P. Wolcott, J. Zhang, «Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *Biomacromolecules*, 7, (1), pp.199-207 (2006).
- [65] S. Y. Gu, K. Zhang, J. Ren, H. Zhan, «Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *Carbohydr. Polym.*, 74, (1), pp.79-85 (2008).
- [66] F. Signori, M. B. Coltelli, S. Bronco, «Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing», *Polym. Degrad. Stab.*, 94, (1), pp.74-82, (2009).
- [67] J. T. Yeh, C. H. Tsou, C. Y. Huang, K. N. Chen, C. S. Wu, W. L. Chai, «Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, (2), pp.680-687 (2010).
- [68] G. X. Chen, H. S. Kim, E. S. Kim, J. S. Yoon, «Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) blends», *Polymer*, 46, (25), pp.11829-11836, (2005).
- [69] G. X. Chen, J. S. Yoon, «Morphology and thermal properties of poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) compounded with twice functionalized clay», *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 43, (5), pp.478-487, (2005).
- [70] X. Ma, J. Yu, N. Wang, «Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends», *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 44, (1), pp.94-101 (2006).
-

- [71] T.Y. Liu, W.C. Lin, M.C. Yang, S.Y. Chen, «Miscibility, thermal characterization and crystallization of poly(L-lactide) and poly(tetramethyleneadipate-co-terephthalate) blend membranes», *Polymer*, 46, (26), pp.12586-12594, (2005).
- [72] K.S. Anderson, K.M. Schreck, M.A. Hillmyer, «Toughening polylactide» *Polym. Rev.*, 48, (1), pp.85-108, (2008).
- [73] A. Bezazi, A. Belaadi, M. Bouchak, F. Scrapa, K. Boda, «Novel extraction techniques, chemical and mechanical characterisation of *Agave americana* L. natural fibers», *Composites, Part B*, 66, pp.194-203 (2014).
- [74] M.N. Khan, J.K. Roy, N. Akter, H.U. Zaman, T. Islam, R.A. Khan, «Production and properties of short jute and short E-glass fiber reinforced polypropylene-based composites», *Op. J. Compo. Mat.*, 2, 40-47 (2012).
- [75] Xue Li, Lope G.Tabil, Satyanarayan Panigrahi, «Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review», *J. Polym. Environ.* 15, 25-33(2007).
- [76] D. Nabi Saheb, J. P. Jog, «Natural Fiber Polymer Composites: A Review» *Adv. Polym. Technol.*, 18, 4, pp.351-363 (1999).
- [77] S.H. Lee, S. Wang, «Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent», *Composites, Part A*, 37, pp.80-91 (2006).
- [78] M.C. Girard, C. Walter, J.C. Remy, J. Berthelin, «Sol et environnement», Dunod, Paris, 2ème édition, (2011).
- [79] R. Chemlal, «Traitement d'un sol contaminé par le gasoil à l'aide d'un procédé biologique», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (2005).
- [80] Encyclopédie, «Encarta 2008».
- [81] Fiche technique du PLA, NatureWorks LLC, USA
- [82] S. Matassi, «Synthèse et caractérisation de nanomatériaux à base de polymères amorphe et semi-cristallin», Thèse de magistère USTHB (2011).
- [83] M. Fontanile, Y. Gnanou, «Structure moléculaire et morphologie des polymères», *Techniques de l'ingénieur*, A3042, pp.1-27, (1995).
- [84] J. Liu, G. Chen, J. Yang, L. Ding, «Thermal stability of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxide nanocomposites», *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, pp.2058-2064, (2010).
-

- [85] H. E. H. Meijer, L. E. Govaert, «Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties», *Prog. Polym. Sci.*, 30, pp.915-938, (2005).
- [86] Q. Zeng, W. Xu, A. Yu, D. R. Paul, «Quantification of the interface interactions in polymer nanocomposites», *Mat. Sci. Forum*, 654-656, pp.2608-2611, (2010).
- [87] D. Kim, K. Seo, K. Park., «Polymer composition and acidification effects on the swelling and mechanical properties of poly(acrylamide-co-acrylic acid) superporous hydrogels», *J.Biomater. Sci.Polym.*, 15(2), pp.189-99, (2004).
- [88] Y. Suetsugu, «State of dispersion - mechanical properties correlation in small particle filled polymer composites», *Internation. Polym. Process.*, 5, 3, pp.184-190, (1990).
- [89] A. Flores, F. Ania, F.J. Balta-Calleja, «From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study», *Polym.* 50, pp.729-746, (2009).
- [90] S. Zebar-Nekkaa, «Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale», Thèse de doctorat université de Setif, (2007).
- [91] Bc. J.Matlakova, «Modification of PLA using reactive extrusion», Thèse de master, Brono university of technology, (2012).
- [92] M. H. Nasirtabrizi, Z. M. Ziaei, A. P. Jadid, L. Z. Fatin, «Synthesis and chemical modification of maleic anhydride copolymers with phtalimide groups», *Int. J. Ind. Chem.* (2013), <http://www.industchem.com/content/4/1/11>, pp. 1-8.
- [93] W.Y. Jang, B.Y. Shin, T.J. Lee, R. Narayan, «Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/Starch compatibilized blends», *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, (3), pp.457-464, (2007).
- [94] S.W. Hwang, S.B. Lee, C.K. Lee, J.Y.Lee, J.K. Shim, S.E.M. Selke, H. Soto-Valdez, L.Matuana, M. Rubino, R. Auras, «Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effect on physical and mechanical properties», *Polym. Test.*, 31, (2), pp.333-344, (2012).
- [95] N. Sombatsompop, K. Sungsanit, «Structural changes of PVC in PVC/LDPE melt-blends: effects of LDPE content and number of extrusions», *Polym. Eng. Sci.* 44, (3), pp.487-495, (2004).
- [96] J. Joshi, R. Lehman, T. Nosker, «Selected physical characteristics of polystyrene/high density polyethylene», *J. Appl.Polym. Sci.* 99, pp.2044-2051, (2006).
-

- [97] Z. Grigale, A. Dzene, «Biodegradable plasticized poly (lactic acid) Films», Scientific Journal of Riga Technical University, Mat. Sci. and Appl.Chem., (2010).
- [98] O. Montrikool, J.Wootthikanokkhan, V. Meeyoo, «Effects of maleic anhydride on degradation of PVC during pyrolysis», J. Analyt. Appl. Pyr. 73, (1), pp.77-84, (2005).
- [99] Y.A. Kayas, V.N. Bulmanis, S.A. Reikhsmane, M.G. Tsiprin, «Effect of modifying additions on the physico-mechanical properties based on polyethylene and wastes from linen yarn production», Mechani. Composi. mat., 33, 4, (1997).
- [100] Y. Tao, L. Yan, R. Jie, «Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites», Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19, pp.651-655, (2009).
- [101] A. C.Puitel, B. M. Tofanica, D. Gavrilesco, P. V.Petrea, «Environmentally sound vegetal fiber-polymermatrix composites», Cellulose Chem. Technol., 45, (3-4), pp.265-274, (2011).
- [102] A. Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, «Analysis method: migrability of PVC plasticizers», Polym. Test. 27, pp.221-233(2008).
- [103] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E.Nava-Saucedo, «Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques», Chemosphere 73, pp.429-442, (2008).
- [104] A. K. Matta, R. U. Rao, K. N. S. Suman, V. Rambabu, «Preparation and characterization of biodegradable PLA/PCL polymeric blends», Procedia Mat. Sci., 6, pp.1266-1270, (2014).
- [105] M. O. Boussoum, D. Atek, N. Belhanèche- Bensemra, «Interactions between poly(vinyl chloride) stabilized with epoxidised sunflower oil and food simulants», Polym. Degr. Stab. , 91, pp: 579-584, (2006).
- [106] C. C. Chen, J. Y. Chueh, H. Tseng, H. M. Huang, S. Y. Lee, «Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends», Bioma. 24, pp 1167-1173 (2003).
- [107] H. Tsuji, A. Mizuno, Y. Ikada, «Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone)», J. App. Polym. Sci., 70(11), pp 2259-2268 (1998).
- [108] M. Karamanlioglu, G. D. Robson, «The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil» Polym. Degr. Stab. 98, pp 2063-2071(2013).
-

ANNEXES

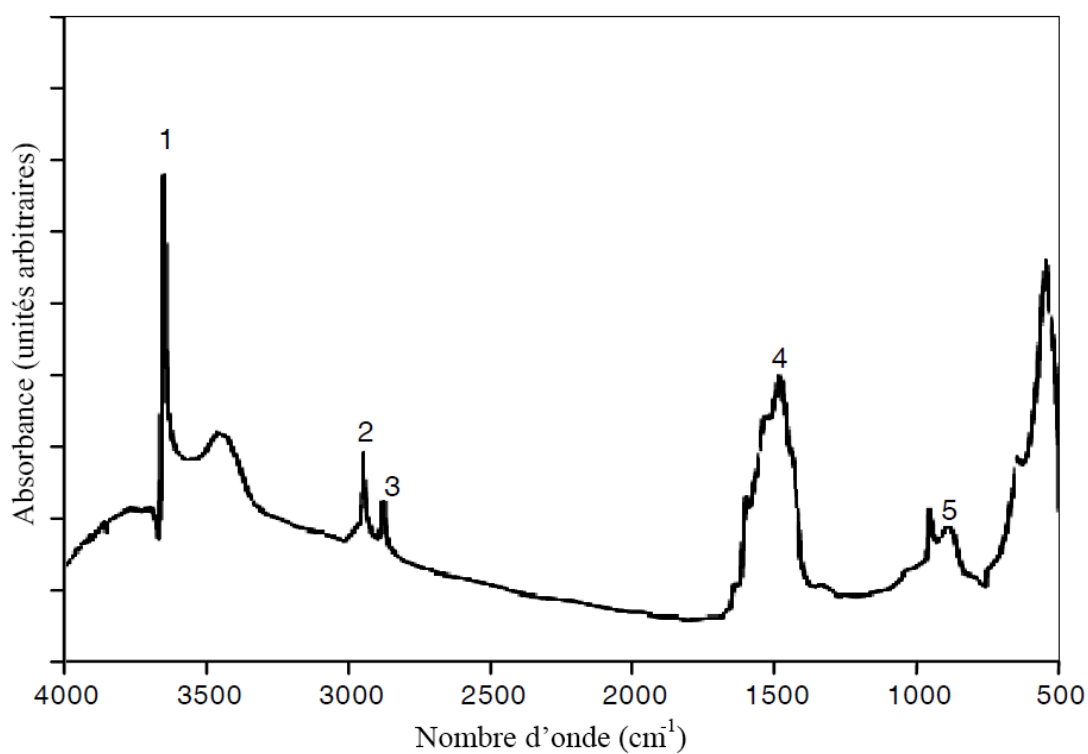


Figure A.1 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn.

Tableau A.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristiques
1	3640,71	Elongation de (O–H)
2	2916,5	CH (méthyle, méthylène)
3	2847,93	O–CH ₂
4	1538,01	Vibration de déformation de COO (ester)
5	874,06	(CH ₂) _n , n > 3

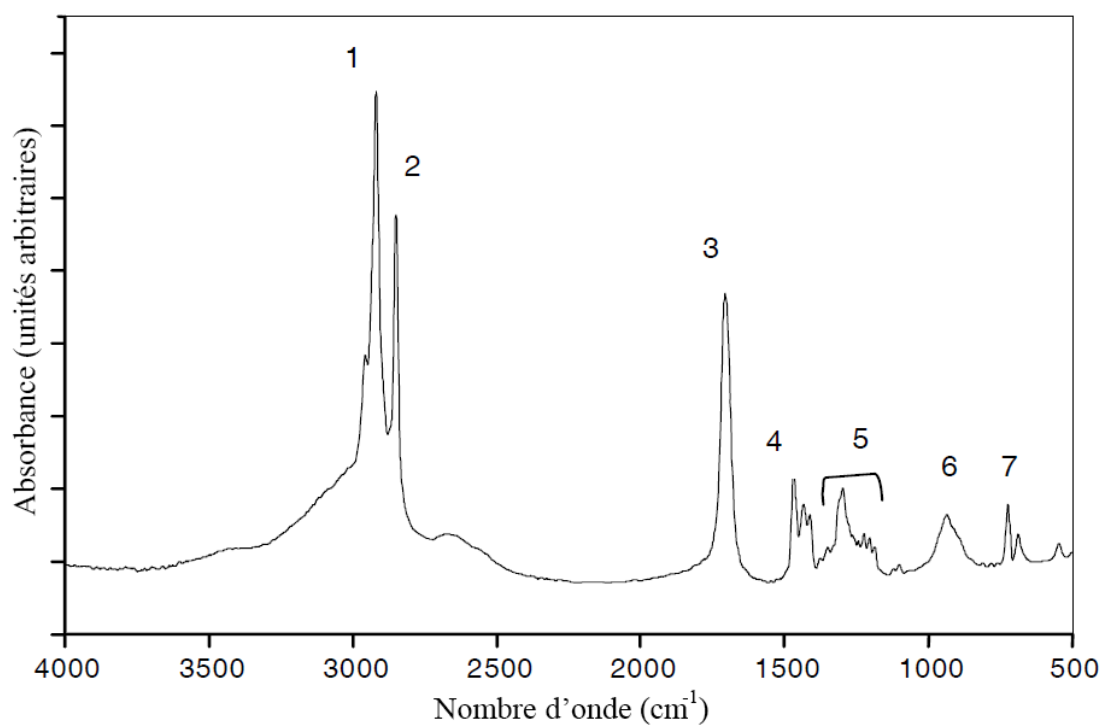


Figure A.2 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau A.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristiques
1	2956	OH
2	2919	C-H
3	1706	C=O (acidedimère)
4	1468	C-O , O-H
5	1434	CH ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O-H
7	724	(CH ₂) _n , n > 3

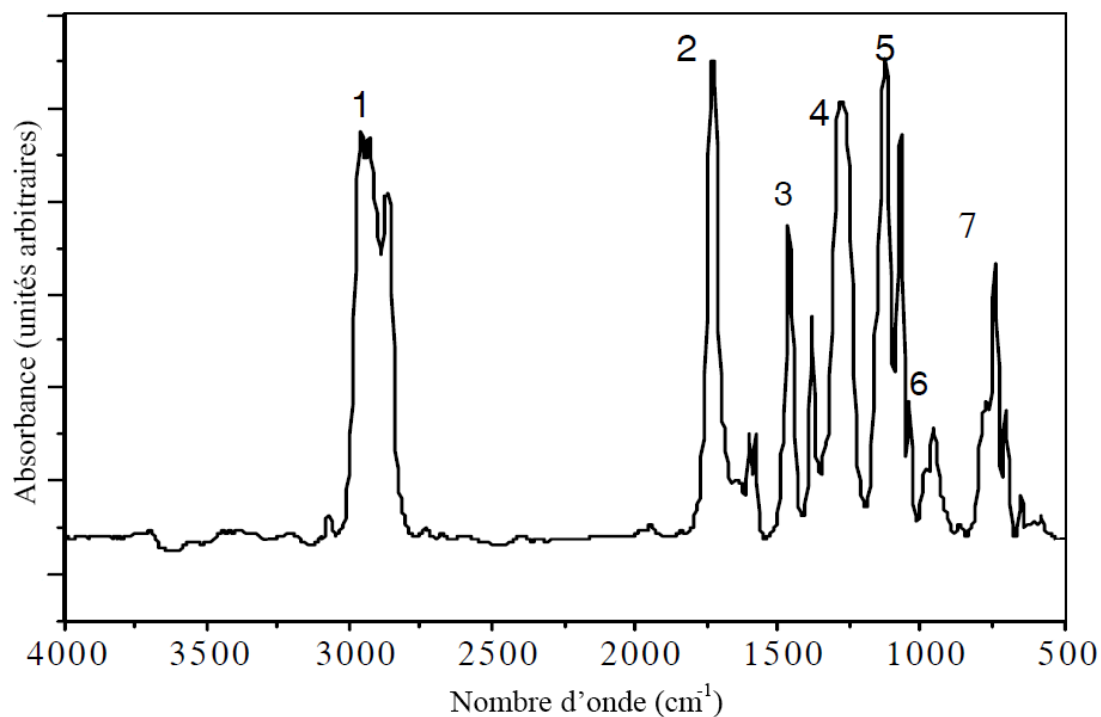


Figure A.3 : Spectre infrarouge du DOP.

Tableau A.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octylephtalate (DOP).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristiques
1	2937 - 2863	Elongation de C-H
2	1722	COO (ester)
3	1468 - 1384	Déformation -C-H (CH ₃ , CH ₂)
4	1271	Elongation -C-O
5	1121	Elongation -C-O
6	960	Déformation -CH=CHDéformation
7	742	(CH ₂) _n , n > 4

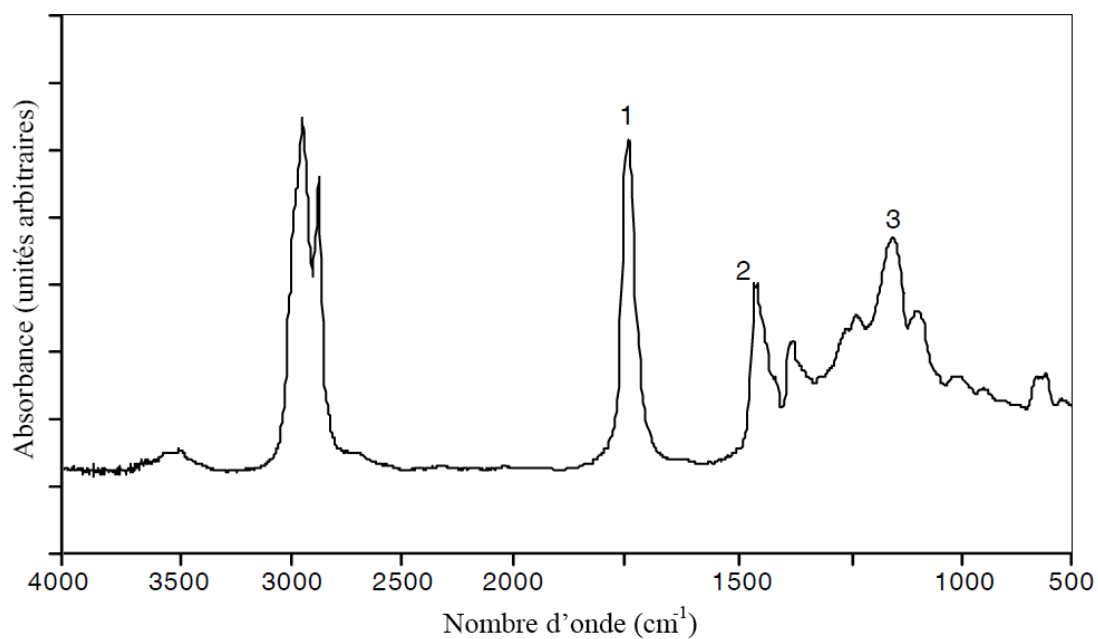


Figure A.4 : Spectre infrarouge de l' HSE.

Tableau A.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l' HSE.

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement caractéristiques
1	1739	C=O ester
2	1466	-CH (méthyle, méthylène)
3	1100	C-O-C ester

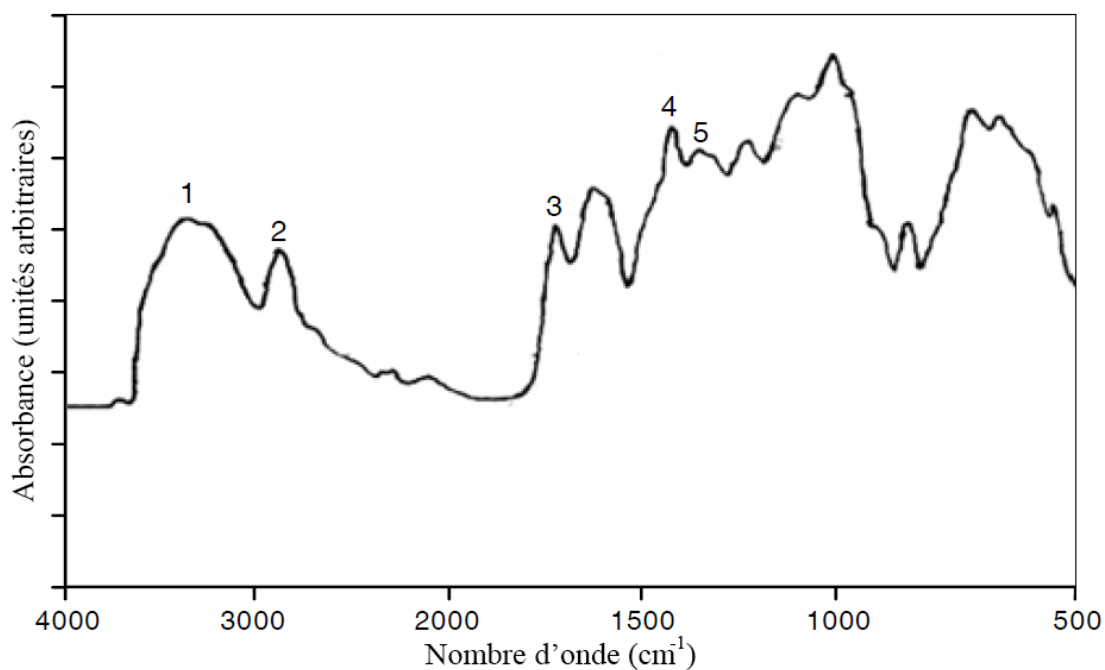


Figure A.5 : Spectre infrarouge de la fibre de jute.

Tableau A.5 : Groupements fonctionnels caractéristiques de la fibre de jute.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristiques
1	3350	O-H liaison H
2	2900	-CH (méthyle, méthylène)
3	1735	C-O liaison carbonyle
4	1455	C-H déformation
5	1370	C-H déformation assymétrique

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى تطوير وتحديد خصائص مواد مركبة جديدة على أساس خليط من كلوريد البولي فينيل (PVC) بوليمر غير قابل للتحلل، وحمض اللبنيك بولي (PLA) بوليمر قابل للتحلل كمصقوفة و نفايات الجوت كإلياف تحميل. أولاً، تم إعداد خليط من PVC/PLA وتحديد الخواص منها الحرارية (درجة حرارة التحول الزجاجي) والميكانيكية (اختبار الشد والصلابة) والمورفولوجية. تمت دراسة الثبات الحراري من خلال التحليل الوزني الحراري (TGA). وأظهرت النتائج أن هذه البوليمرات هي غير مندمجة وأن ادخال الـ PLA للـ PVC يزيد الاستقرار الحراري للخليط. ثم تم الدمج التفاعلي باستخدام أنهيدريد المالك (AM) وبيروكسيد الديكوميل (DCP) كبادئ. وجود AM حسن في تحضير الخلطات والتوافق بين البوليمرات الاثنتين. أظهرت الملاحظات المجهرية أن الـ PLA توزع بشكل موحد في مصقوفة PVC. استناداً إلى هذه النتائج تم إعداد مركبات حيوية من خلال صياغة PVC/PLA (90/10) المندمجة مع تغيير نسبة ألياف الجوت ثم تمت دراسة خواصها الميكانيكية. أخيراً، تم اختبار التحلل البيولوجي لهذه المواد المركبات الحيوية الجديدة في تربة حقيقية تحت الظروف الطبيعية لمدة ثمانية أشهر. وأظهر تحليل مورفولوجيا بواسطة المجهر الإلكتروني والتغيرات الهيكلية بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تطور فقدان كتلة من وقت الدفن وتحلل بعض المركبات.

الكلمات المفتاحية : PVC، PLA، ألياف الجوت، الدمج التفاعلي، الخصائص، biocomposites، التحلل، التربة.

Résumé :

Ce travail vise à élaborer et caractériser de nouveaux matériaux composites à base de mélanges de polychlorure de vinyle (PVC), polymère non biodégradable, et d'acide poly lactique (PLA), polymère biodégradable, comme matrice et les déchets de fibres de jute comme charge. En premier lieu, les mélanges à base de PVC/PLA ont été préparés et caractérisés en termes de propriétés thermique (température de transition vitreuse) et mécaniques (essai de traction et micro-dureté) et morphologiques. Leur stabilité thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats ont montré que ces polymères sont incompatibles. L'incorporation du PLA au PVC a augmenté la stabilité thermique des mélanges. La compatibilisation réactive a ensuite été réalisée à l'aide de l'anhydride maléique (AM) et du dicumyl peroxyde (DCP) comme amorceur. La présence de l'AM a amélioré la mise en œuvre des mélanges ainsi que la compatibilité des deux polymères. Les observations microscopiques ont révélé que le PLA est uniformément dispersé dans la matrice de PVC. Sur la base des résultats obtenus, des biocomposites ont été préparés à partir de la formulation compatibilisée PVC/PLA (90/10) en variant le pourcentage de fibres de jute et leurs propriétés mécaniques ont été caractérisées. Enfin, la biodégradabilité de ces nouveaux biomatériaux a été testée en sol réel dans des conditions naturelles pour une période de huit mois. L'évolution de la perte de masse en fonction du temps d'enfouissement, les analyses de la morphologie par microscopie électronique à balayage et des modifications structurales par spectroscopie infrarouge ont mis en évidence la biodégradation de certaines compositions.

Mots clés : PVC, PLA, fibres de jute, compatibilisation réactive, propriétés, biocomposites, biodégradation, sol.

Abstract :

This work focuses on the elaboration and characterization of new composite based on poly (vinyl chloride) (PVC) which is non biodegradable polymer and poly (lactic acid) (PLA) which is biodegradable polymer as a matrix and jute fiber as charge. First, the mixtures of PVC / PLA were prepared and characterized in terms of thermal properties (glass transition temperature), mechanical (tensile test and microhardness) and morphological. Their thermal stability was studied by thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that these polymers are incompatible. The incorporation of PLA in PVC increased the thermal stability of the mixtures. The reactive compatibilization was then carried out using maleic anhydride (AM) and dicumyl peroxide (DCP) as an initiator. The presence of AM improved the implementation of the mixtures and the compatibility of the two polymers. Microscopic observations showed that the PLA is uniformly dispersed in the PVC matrix. Based on the results obtained biocomposites were prepared from the compatibilized formulation PVC/PLA (90/10) by varying the percentage of jute fibers and their mechanical properties were characterized. Finally, the biodegradability of these new biomaterials has been tested in real soil under natural conditions for a period of eight months. The evolution of mass loss as a function of the time of burial, the analysis of the morphology by scanning electron microscopy and structural changes by infrared spectroscopy showed the biodegradation of certain compositions.

Key words : poly (vinyl chloride), poly (lactic acid), bioblends, biocomposites, biodégradation, compatibility, properties.