RÉPUBLIQUE ALGERIÉNNE DÉMOCRATIQUE

ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÈ YAHIA FARES DE MÈDÈA

FACULTÈ DES SCINCES

DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE



Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme de Master

Filière : Chimie
Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par

BELKHOUS Hicham et BENI AICHE Seddik

Thème

Élaboration et Caractérisation de Nanobiocomposites Polylactide/Cellulose

Soutenance à distance **Devant le Jury composé de :**

Mr. Abiza Amirouche	MAA	Univ. Y.F de Médéa	Président
Mr. Ouazib Farid	MAA	Univ. Y.F. de Médéa	Examinateur
Mme. AOUAT Tassadit	MCB	Univ. Y.F. de Médéa	Rapporteur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Nous remercions en premier lieu, le bon dieu qui nous a donné le courage et la patience pour parvenir à terme ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements et gratitude à notre encadreur Dr. T. AOUAT, de nous avoir encadrés et orientés tout au long de ce travail. Les critiques et les précieux conseils que nous avons eu durant le travail et pendant la rédaction.

Nous remercions Monsieur OUAZIB Farid et Monsieur ABIZA Amirouche, enseignants à l'université Y.F de Médéa, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ces travaux en acceptant d'en juger la qualité.

Nous remercions sincèrement nos parents, qui nous ont toujours accueillis aide et soutien.

Que toutes les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont aidé par leurs conseils, leur soutien et leur présence tout au long de ce travail en soient ici vivement remerciées.

Sommaire

Introduction générale.....1
Références bibliographiques
Chapitre I: Étude bibliographique..... **4**
Introduction 4
I.1.Généralités sur les biopolymères 4
I.1.1. Définition.....5
I.1.2. Classification des polymères biodégradables 6
a) Polymères issus d'agro-ressource.....6
b) Polymères issus des micro-organismes 7
c) Polymères issus de la biotechnologie 7
d) Polymères issus de la synthèse classique 7
I.1.3. Propriétés des biopolymères et leurs applications : 7
I.1.4. Avantages des biopolymères 8
I.1.5. Inconvénients des biopolymères 8
I.2. Généralité sur le polyacide lactique (PLA) 9
I.2.1. Synthèse du PLA 10
a) La polycondensation directe de l'acide lactique 10
b) Polymérisation par ouverture du cycle 10
I.2.2. Propriétés de PLA 11
a) Propriété mécanique 11
b) Propriété thermique 12
c) Biodégradation 12
d) Autres propriétés.....13
I.2.3. Application du PLA 13
II.1. Généralités sur la cellulose.....14
II.1.1. Structure de la cellulose 14
II.1.2. Morphologie de la cellulose. 15
II.2. Les nanocelluloses.....16
II.3. Extraction de la cellulose nanowhiskers : 17
II.4. Dimensions et morphologie des whiskers de cellulose : 18
II.5. Fonctionnalisation de la surface de nanocellulose 20
II.6. Demains d'applications des nanocellulose 22

II.7. Application des nanocelluloses dans le domaine de nanocomposites 22
II.7.1. Mise en œuvre des nanobiocomposites PLA/cellulose nanowhiskers par voie fondu 23
II.7.2. Mise en œuvre des nanocomposite PLA/cellulose nanowhisker par voie solution 23
Références bibliographiques
Chapitr II : Matériaux et Techniques Expérimentales 25
I. Matériaux utilisés 25
I.1. Poly (acide lactique) (PLA) 25
I.2. Charges cellulosique. 25
I.3. Autres additifs. 26
I.3.1. Chloroforme 26
I.3.2. Acide sulfurique 26
I.3.3. Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) 26
I.3.4. Polysorbate 80 (Tween 80) : 27
II. Préparation des Nanowhiskers de cellulose 27
II.1. Extraction des Nanowhiskers de cellulose 27
II.2. Traitement des whiskers de cellulose par les surfactants 28
III. Préparation des films nanocomposites. 28
IV. Méthodes de caractérisation 29
IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 29
IV.2. Détermination de la viscosité intrinsèque [η] : 30
IV.2.1. Détermination de la viscosité intrinsèque [η] 30
IV.2.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimètrique 31
Références bibliographiques
Chapitre III: Résultats et discussion 33
III.1. Caractérisation par spectroscopie (IR-TF) 33
III.1.1. Caractérisation des poudres cellulosique par (IR-TF) 33
III.1.2. Caractérisation des films de PLA par (IR-TF) 35
a) Effet de l'ajout de NCW sur la structure chimique du PLA 37
b) Effet du taux de charge cellulosiques sur la structure chimique du PLA 39
c) Effet de la modification des NCW sur la structure chimique du PLA 41
III.2. Mesure de la masse molaire viscosimétrique des films élaborés 42
Référence bibliographiques
Conclusion générale 45

Liste des figures

Figure I.1:Évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Biopastics, 2016 5
Figure I. 2 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable. 6
Figure I. 3 : Classification des polymères biodégradables. 7
Figure I. 4 : Structure chimique du PLA 9
Figure I. 5 : Les isomères de l'acide lactique et du lactide 9
Figure I. 6 : Principales méthodes de synthèse du PLA 11
Figure I. 7 : Structure chimique de la cellulose. 14
Figure I. 8 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique. 15
Figure I. 9 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose. 16
Figure I. 10 : Source des nanocelluloses (CNF, CNW) 16
Figure I. 11 : Représentation schématique du processus de l'hydrolyse acide de la fibre. 18
Figure I. 12 :Mécanisme d'hydrolyse acide de la fibre cellulosique. 18
Figure I. 13 : Clichés MET de suspensions diluées de nanocristaux de diverses fibres de cellulose. Tunicier (a), cellulose bactérienne (b), sisal (c) et ramie (d). 19
Figure I. 14 :Modifications chimiques de nanocellulose les plus renconterées. 21
Figure I. 15 : Stratégies de greffage de polymère : (a) Grafting to, (b) Grafting from 21
Figure II. 1: Structure chimique d'une cellulose microcristalline (MCC). 26
Figure II. 2: Formule chimique du CTAB 26
Figure II. 3: Formule chimique du Tween 80 27
Figure II. 4 :Montage expérimental de l' hydrolyse des Nanowhiskers de cellulose 28
Figure II. 5 :Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque [η] 31
Figure II. 6 :Viscosimètre capillaire de type Ubbelhode 32

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leus applications 8
Tableau I. 2 : Comparaison des propriètés du PLA à celles des polymères synthétiques..... 12
Tableau I. 3 : Temps de dégradation du PLA en fonction des condition environnementales.. 13
Tableau I. 4 : Dimensions de whiskers de cellulose issus de différentes sources**.**..... 19
Tableau II. 1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé**.**..... 25
Tableau II. 2 :Principales caractéristiques physico-chimiques de CTAB. 26
Tableau II. 3 :Principales caractéristiques du polysorbate 80. 27
Tableau II. 4 : Composition massique de chaque formulation (%)..... 29
Tableau III. 1: Résultats de mesure de la viscosité du PLA. 43

Liste des abréviations

- PLA : Polyacide lactique
- MCC: cellulose microcristalline
- NCW: Cellulose nanowiskers
- s-NCW : Cellulose nanowiskers modifiée par le CTAB
- t-NCW : Cellulose nanowiskers modifiée par le tween 80
- IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier
- CTAB : Cations n-hexadecyl triméthylammonium bromure
- T : Temps d'écoulement de la solution
- t_0 : Temps d'écoulement du solvant
- η_r :Viscosité relative
- η_{sp} :Viscosité spécifique
- η_{red} : Viscosité réduite
- η_{inh} : Viscosité inhérente
- η : viscosité intrinsèque
- M_v : Masse molaire moyenne

Introduction Générale

Introduction générale

L'importance commerciale des polymères a conduit à des applications intenses de ces derniers sous forme des composites dans divers domaines, tels que l'automobile, l'agriculture ou encore le secteur de l'emballage [1]. Cependant la majorité des matériaux utilisés dans l'élaboration de ces composites sont issus de ressources fossiles, que ce soit pour les renforts (fibres synthétiques de verre ou de carbone), ou bien les matrices en plastiques [2]. C'est pour cela qu'il est nécessaire de limiter la dépendance de ces matériaux composites envers ces ressources non renouvelables sur le plan économique mais également environnemental, et les remplacer par des matériaux biosourcés [3].

Les polymères biodégradables (biopolymères) qui ont fait l'objet de nombreuses recherches, apparaissent comme une alternative de plus en plus crédible pour répondre aux préoccupations environnementales, ils ont connu une croissance extensive dans des applications telles que les films emballages. Cependant, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes, tels que l'industrie automobile ou les propriétés mécaniques sont souvent recherchées [4]. Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont notamment l'incorporation de charges de taille nanométrique. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et le renfort de la charge sont appelés 'nano-biocomposites' [5].

Les 'nano-biocomposites' sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique. Au regard de la littérature, différents types de charges ont été utilisés comme renforts, à savoir les argiles [7], les nanotubes de carbone [8], les oxydes inorganiques (ZnO) [9] et, les nonocelluloses [10,11]. Ces nanocharges ont permis d'améliorer les propriétés et de développement de nouvelles fonctionnalités pour ces biopolymères. En substituant les nanocharges minérales par des whiskers de cellulose, ceci conduit à la synthèse d'un matériau nanobiocomposite totalement biodégradable et renouvelable [12].

Durant la dernière décennie, l'utilisation de cellulose nanowhiskers (NCW) dans des matrices polymères connaît une croissance continue [10]. Ceci est dû à la combinaison de leurs propriétés mécaniques impressionnantes avec leur dimension nanométrique et un facteur de forme élevé [13]. Par contre, la nature hydrophile de ces nanoparticules limite leur dispersion dans les polymères hydrophobes [14]. Ceci limite le choix de la matrice aux polymères

polaires hydrosolubles ou hydrodispersibles comme le Poly(oxyde d'éthylène)(POE) et l'alcool polyvinylique (PVA) [15]. De Plus, le caractère hydrophile de ces charges fait du milieu aqueux le milieu privilégié de leur mise en œuvre et restreint les procédés de préparation des nanobiocomposites à ceux impliquant les solvants comme la coulée/évaporation et notamment l'électrospinning [14]. Dans la littérature, un nombre important de travaux ont été rapportés dans la préparation de nanobiocomposites chargés par les whiskers de cellulose en voie solution [16-21].

De nos jours, le polyacide lactique (PLA) a suscité beaucoup d'attention dans la recherche des polymères biodégradable alternatifs. Le présent travail porte sur l'étude de nanobiocompostes à base du PLA renforcés par les nanocelluloses. Le choix s'est porté sur le système PLA/NCW dans le but d'élaborer de nanobiocomposites 100% biodégradables et de valoriser entre autres une source facilement accessible et inépuisable comme la cellulose.

C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail dont les principaux objectifs s'articulent autour de:

- Extraction de la cellulose nanowhiskers (NCW) à partir de la cellulose microcristalline (MCC) commerciale.
- Traitement physique des NCW extraites par deux surfactants à savoir, le CTAB et le Tween 80, afin de diminuer leur polarité et d'améliorer par conséquent leur dispersion dans la matrice PLA apolaire.
- Mise en œuvre des nanobiocomposites PLA/Cellulose par voie solution. Deux taux de charges sont étudiés, 2 et 4%
- Caractérisation des charges cellulosiques et étude des relations structure/propriétés des nanobiocomposites PLA/Cellulose préparés.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Dans ce chapitre deux sections peuvent être distinguées. La première comporte des généralités sur les biopolymères, leur classification et leurs domaines d'application. Il comporte également la présentation de la matrice le polyacide lactique utilisée dans cette étude, les méthodes de synthèse, les propriétés et divers domaines d'application du PLA. La seconde partie est consacrée aux généralités sur les nanowhiskers de celluloses (NCW) : les sources, procédé d'extraction et leurs applications dans le domaine de nanobiocomposites.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental suivi dans notre étude. Le procédé d'extraction des nanocelluloses et le mode d'élaboration des nanobiocomposites. Les différentes méthodes de caractérisation (IRTF, Test viscosimétrique) sont également présentées.

Le troisième chapitre de ce manuscrit, a pour objectif la présentation des différents résultats expérimentaux et la caractérisation des différentes charges et nanobiocomposites PLA/cellulose élaborés. Ceci permettra de faire une étude comparative entre l'ensemble des films et sélectionner ainsi la formulation optimale.

Enfin, une conclusion générale terminera cette étude avec quelques perspectives.

Références bibliographiques

[1] Z.Saadi , Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation,. Thèse Dr.Univ. Main U.F.R.(2008) .

[2] C.Gourier, Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique Polyamide-11 et renforcés par des fibres de Lin , Thèse Dr.Univ. Bretagne sud .(2016).

[3] A.L. Goffin, J.M.Raquez, E.Duquesne, G.Siqueira, Y.Habibi, A.Dufresne. From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites, Biomacromolecules 2011; 12: 2456–2465.

[4] H.Y.Yu, Z.Y. Qin, Y.N.Liu, L.Chen, N.Liu, Z.Zhou. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals, Carbohydr. Polym.89(2012) 971-978.

[5] D. Bondeson, K.Oksman, Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, Composites: Part A. 38 (2007)2486–2492.

[6] M.Farouk, S.Behloul, Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de PLA et de différentes nanocharges. Thèse Dr.Uni. Bejaia .(2011).

[7] S. Solarski, F. Mahjoubi, M. Ferreira, E. Devaux, (Plasticized) polylactide/clay nanocomposite textile: thermal, mechanical, shrinkage and fire properties, J. Mater. Sci. 42 (2007) 5105–5117.

[8] J. Bouchard, A. Cayla, E. Devaux, C. Campagne, Electrical and thermal conductivities of multiwalled carbon nanotubes-reinforced high performance polymer nanocomposites, Compos. Sci. Technol. 86 (2013) 177–184.

[9] M. Murariu, A. Doumbia, L. Bonnaud, A.-L. Dechief, Y. Paint, M. Ferreira, High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties, Biomacromolecules. 12 (2011) 1762–1771.

[10] M.J. John, R. Anandjiwala, K. Oksman, A.P. Mathew, Melt-spun polylactic acid fibers : effect of cellulose nanowhiskers on processing and properties, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 274–281.

[11] J.J. Blaker, K. Lee, M. Walters, M. Drouet, A. Bismarck, Aligned unidirectional PLA/bacterial cellulose nanocomposite fibre reinforced PDLLA composites, React. Funct. Polym. 85 (2014) 185–192.

[12] T.AOUAT, Nanobiocomposites à Base de Polylactides (PLA)/Whiskers de Cellulose: Elaboration, Propriétés Physiques et Dégradation. Thèse Dr. Uni. Béjaia.(2017).

[13] J. Goffin,. E. Raquez, G. Duquesne, From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites, Biomacromolecules. 12 (2011) 2456–2465.

[14] E. Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, D. Puglia, A. Terenzi, L.A. Berglund, Microstructure and

nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 2027–2036.

[15] M. Mariano, N. El Kissi, A. Dufresne, Cellulose nanocrystals and related nanocomposites : review of some properties and challenges, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 52 (2014) 791–806.

[16] P. Watthanaphanit, H. Supaphol, S. Tamura, Wet-spun alginate/chitosan whiskers nanocomposite fibers : Preparation, characterization and release characteristic of the whiskers, Carbohydr. Polym. 79 (2010) 738–746.

[17] E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez, J.M. Kenny, Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites, Carbohydr. Polym. 90 (2012) 948–956.

[18] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2535–2544.

[19] A.Pei, Q. Zhou, L.A. Berglund, Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA)-Crystallization and mechanical property effects, Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 815–821.

[20] M.K.M. Haafiz, A. Hassan, H.P.S.A. Khalil, M.R.N. Fazita, M.S. Islam, I.M. Inuwa, Exploring the effect of cellulose nanowhiskers isolated from oil palm biomass on polylactic acid properties, Int. J. Biol. Macromol. 85 (2016) 370–378.

[21] N. Lin, G. Chen, J. Huang, A. Dufresne, P.R. Chang, Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): a case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone, J. Appl. Polym. Sci. 113 (2009) 3417–3425.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I

Étude bibliographique

Introduction

Le terme «Nanobiocomposite » décrit un matériau biphasé, constitué d'une matrice polymère biodégradable et un renfort (minéral ou organique) d'une taille nanométrique. Les nanobiocomposites s'inscrivent, par rapport aux nanocomposites « classiques » à base de matrices polymères non dégradables, comme une nouvelle étape technologique basée sur l'éco-conception de matériaux à forte valeur ajoutée. Le développement de ces matériaux nanostructurés s'appuie principalement sur la très grande surface spécifique des nanocharges (plusieurs centaines de m^2 /g) générant une interface importante et ceci à de faibles taux de charges, généralement inférieurs à 5 % en masse. Cette interface contrôle en grande partie les propriétés globales du matériau, tels que l'augmentation du module d'Young, de la stabilité thermique ainsi que les propriétés barrière aux gaz. Toutefois, une bonne affinité polymère/nanocharge ainsi qu'une répartition homogène de la charge dans la matrice sont requises pour atteindre une amélioration significative des propriétés **[1,2].**

Une vaste gamme des nanobiocomposites ont été élaborés avec différentes matrices biopolymères, tels que le poly (ε-caprolactone) (PCL) **[3,4]**, le poly(acide lactique) (PLA) **[5, 6]**, les poly(hydroxyalcanoates) (PHA) **[7,8],** Amidon **[9,10]** et les polysaccarides **[1].**

Dans cette optique, ce chapitre consiste à traiter les différentes classes de biopolymères, principalement, le polyacide lactique (PLA), ainsi que les voies de synthèse et les propriétés du PLA. Les généralités sur la cellulose seront aussi abordées avant de s'intéresser plus particulièrement aux nanocellulose. De plus, les techniques d'élaboration des nanobiocomposites PLA/cellulose et leurs propriétés seront aussi explorées.

I.1.Généralités sur les biopolymères

Rencontrant une demande croissante de matériaux plus propres, l'industrie des bioplastiques connaît une croissance intéressante. Par bioplastiques, on entend polymères biosourcés et/ou biodégradables. Les raisons de ce succès sont multiples. Parmi elles, on peut citer :

- L'envolée des prix des énergies fossiles, notamment le pétrole

- La médiatisation et la préoccupation croissante vis-à-vis des problématiques de changement climatique.

Et donc, une bienveillance croissante de l'opinion publique vis à vis de ces matériaux «verts» entraînant un investissement dans ce secteur et une augmentation croissante de productions des bioplastiques **[11].** En effet, selon les dernières données d'European Bioplastics, la capacité mondiale de production de bioplastiques devrait passer de 4,2 millions de tonnes en 2016 à environ 6,1 millions de tonnes en 2021, comme l'indique la **Figure I.1**.

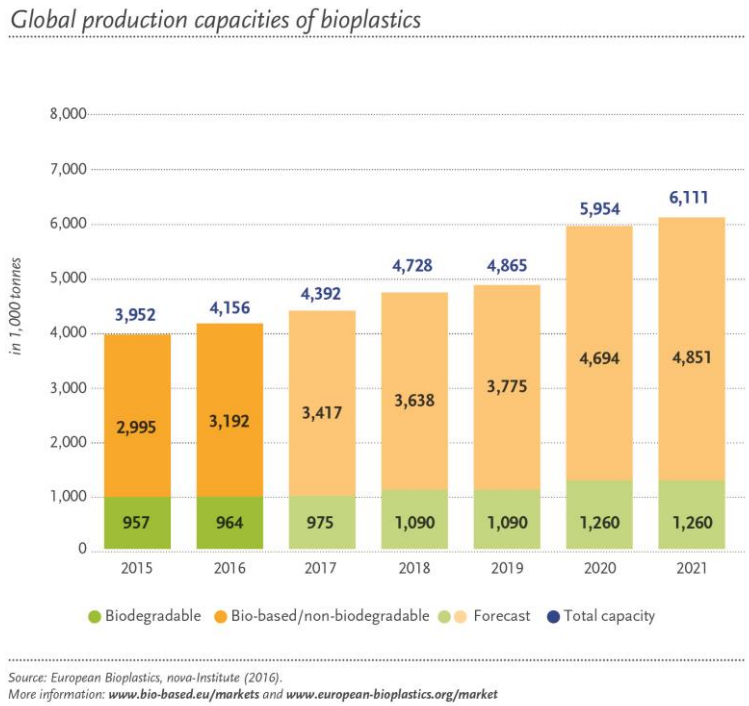


*Figure I.1:Évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Biopastics, 2016**[12].***

I.1.1. Définition

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes : l'origine biosourcée du matériau, (ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (biodégradable). Il regroupe 3 familles de polymères : les polymères biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradablesdes (PE biosourcés, des PET biosourcés, etc). et les polymères non-biosourcés mais biodégradables (PCL) [1**3**].

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau **[14]**.

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. Selon la norme NF EN 13432 **[15]**, la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO_2 et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse. La **Figure I.2** montre le cycle de vie d'un bioplastique

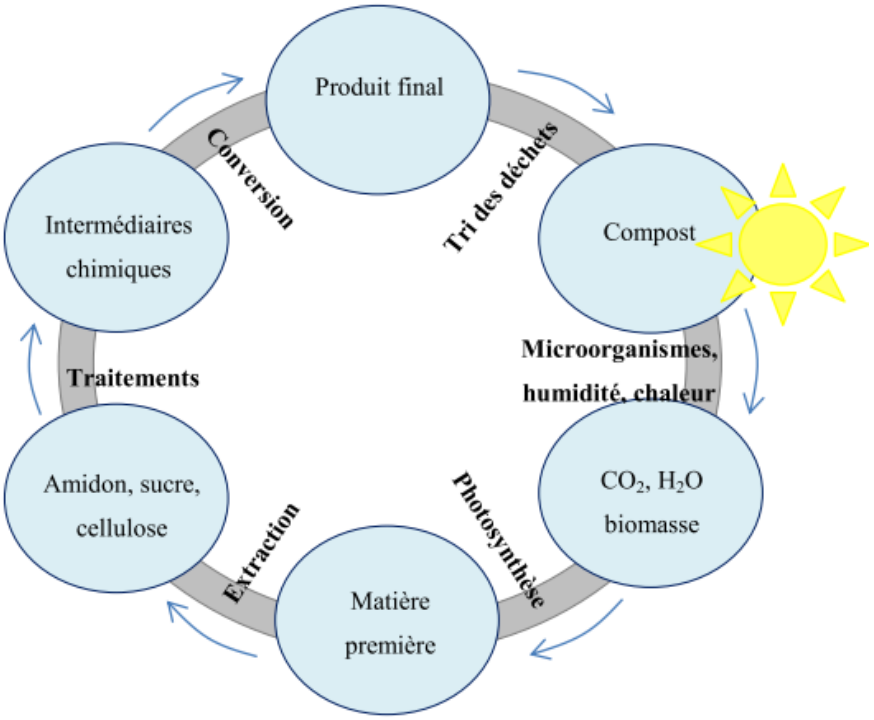


Figure I. 2 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable ***[14].***

I.1.2. Classification des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables diffèrent suivant leur nature chimique, leur mode de production ou leur mécanisme de dégradation. En conséquence, on trouve quatre grandes catégories (**Figure I.3**) **[11,16]** :

a) Polymères issus d'agro-ressource

Ils se forment à l'intérieur des cellules des végétaux par des mécanismes métaboliques complexes. Il s'agit principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine…). Ces polymères sont très abondants dans la nature et leur coût reste modéré**.**

b) Polymères issus des micro-organismes

Les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction. Il s'agit principalement de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA). Le problème de l'extraction du polymère rend son prix élevé et peu compétitif pour l'instant.

c) Polymères issus de la biotechnologie

Les polymères produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide (PLA).

d) Polymères issus de la synthèse classique

Les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit de polyesters tels que le poly (ε-caprolactone), les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatique.

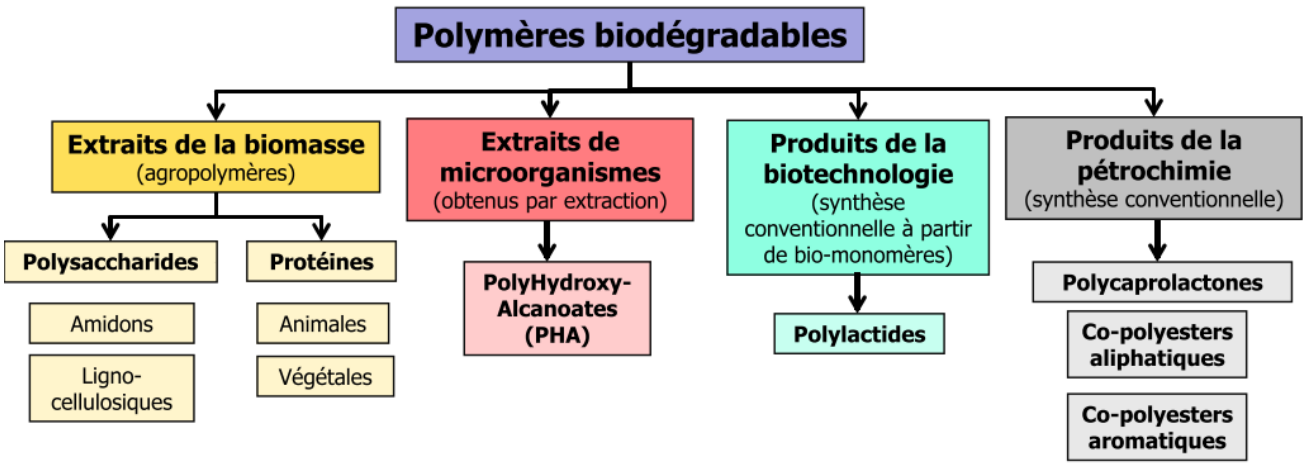


Figure I. 3 : Classification des polymères biodégradables ***[16].***

I.1.3. Propriétés des biopolymères et leurs applications :

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique, comme le montre le **Tableau I.1** ci-dessous :

Tableau I. 1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leus applications ***[17].***

Boipolymére	**Propriété particulaire**	**Application ciblées**
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité Sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactèriens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens(PHA)	Piézoélectriques, antioxdants, insolubilité dans l'eau	Médical, Emballage rigide

I.1.4. Avantages des biopolymères [18]

- Neutralité en termes de cycle CO_2.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, Injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

I.1.5. Inconvénients des biopolymères

- Propriétés physiques parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7.5 €/kg.

I.2. Généralité sur le polyacide lactique (PLA)

Le polyacide lactique est un polyester aliphatique linéaire, provenant de ressources renouvelables. Bien qu'il soit connu depuis plus d'un siècle, il a eu un intérêt commercial seulement au cours des dernières années, à la lumière de sa biodégradabilité **[19].** Sa structure chimique est donnée sur la **Figure I.4.**

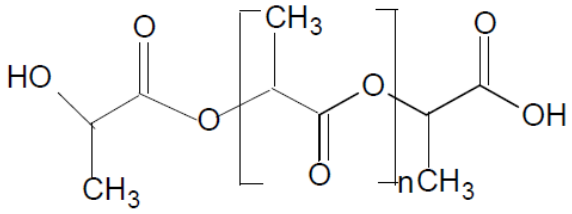


Figure I. 4 : Structure chimique du PLA

Le PLA provient de l'estérification de l'acide lactique (acide 2-hydroxy - propanoïque) obtenu lui-même par fermentation bactérienne de l'amidon ou par synthèse chimique. Récemment, la fermentation des sucres est le procédé le plus utilisé grâce à l'abondance de l'amidon **[20].** L'acide lactique existe sous deux formes différentes, Lacide lactique et D-acide lactique, si ce dernier est synthétisé par voie chimique, un mélange racémique (50% L et 50% D) est obtenu. L'acide lactique issu de la réaction de fermentation sera composé principalement de l'isomère L (> 95%) **[21].**

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes du PLA existent ; notamment, poly (L-lactide) (PLLA), poly (D-lactide) (PDLA) et poly (DL-lactide) (PDLLA) qui sont obtenus à partir de L-, D- et DL-acide lactique, respectivement, ou à partir de L, Llactide, D, D-lactide et D, L-lactide, respectivement. Les configurations optiques des énantiomères du l'acide lactique et du lactide sont présentées sur la **Figure I.5 [22].**

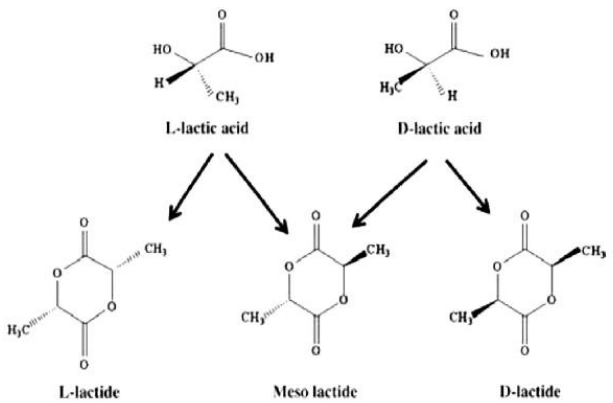


*Figure I. 5 : Les isomères de l'acide lactique et du lactide **[22]***

I.2.1. Synthèse du PLA

Le processus de polymérisation du PLA peut s'effectuer suivant deux schémas : par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique (**Figure.I.6**) :

a) La polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires.

Comme cela est généralement le cas pour des polymères synthétisés par polycondensation, les masses molaires obtenues pour ceux-ci sont faibles **[23]**. En plus, une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait qu'il génère de l'eau dont la présence dégrade le polymère en cour de formation **[24].** Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA.

b) Polymérisation par ouverture du cycle

Cette polymérisation consiste à l'ouverture de cycle (ROP) du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique, en présence d'un catalyseur métallique. L'octanoate d'étain de formule $Sn(Oct)_2$ est généralement le catalyseur utilisé pour ce type de réaction **[25].**

Toutefois, le procédé de polymérisation par ouverture de cycle du lactide est la technique la plus utilisée industriellement (Cargill Dow LLC), elle combine des avantages environnementaux et économiques considérables pour la synthèse du lactide et du PLA à l'état fondu. Elle permet d'obtenir des polymères de poids moléculaire élevé, de pureté très satisfaisante et à moindre coût **[26].**

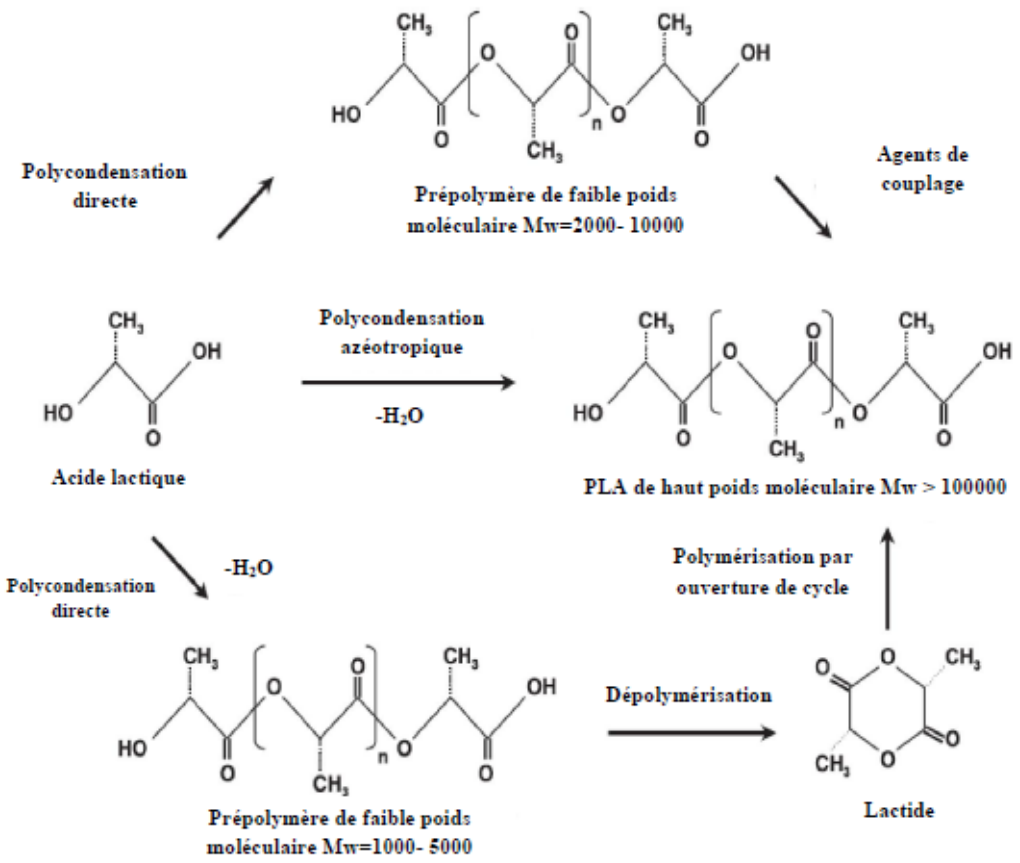


Figure I. 6 : Principales méthodes de synthèse du PLA ***[27]****.*

I.2.2. Propriétés de PLA

Les propriétés thermiques, mécaniques et la biodégradation du PLA dépendent largement de la teneur et la distribution des deux énantiomères D- et L- de l'acide lactique dans la chaîne polymère. Un PLA entièrement amorphe peut être fabriqué par l'inclusion d'une quantité relativement élevée de l'isomère D (>20%), tandis qu'un PLA hautement cristallin est obtenu lorsque la teneur en D est faible (< 2%) **[22, 27].**

Généralement, les grades du polyacide lactique (2002D, 3051D, 4040D, 6204D, 7001D, 302D…) disponibles dans le commerce sont des copolymères de polyacide L-lactique (PLLA) et polyacide D- lactique (PDLA).

a) Propriété mécanique

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée**.** Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu **[28]**. Avec un module

d'élasticité et une résistance à la traction élevés, ses propriétés peuvent être comparées à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PS ou le PET (**Tableau 1.2**).

*Tableau I. 2 : Comparaison des propriètés du PLA à celles des polymères synthétiques **[20].***

Propriétés	PLA	PS	PET
Densité	1,25	1,04	1,3
Température de fusion (°C)	170	150-	250
Température de transition vitreuse	55-60	100	80
Module d'Young (Gpa)	2,5-4,5	3-3,4	2,4
Contrainte à la rupture (Mpa)	40-60	40-60	59
Déformation (%)	3-6	1-4	13-16
Biodégradable	oui	non	non

b) Propriété thermique

La température de transition vitreuse (Tg), la température de fusion (Tf) et la une température de cristallisation (Tc) du PLA diminuent avec la diminution de la quantité de l'énantiomère L- dans le polymère. **L**e PLA énantiométriquement purs (PLLA et PDLA) procède une (Tg) d'environ 60°C, une (Tf) d'environ 152°C et une (Tc) de 110°C **[29].**

La cinétique de cristallisation du PLA est relativement lente, mais augmente avec la diminution de la masse molaire.

Le PLA est stable thermiquement jusqu'à 300°C. À des températures supérieures sa dégradation entraine la formation d'un résidu et des espèces volatiles tels que l'eau, CO, CO2, l'acétaldéhyde et de lactide ou d'oligomères cycliques.

c) Biodégradation

Le PLA se dégrade plus rapidement que les plastiques conventionnels tels que le PE et PS, que ce soit dans l'environnement ou en conditions de compost industriel. La dégradation se produit principalement par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales du PLA. Le taux de dégradation dépend de quelques paramètres tels que la taille et la forme de l'article, le ratio d'isomère, la température d'hydrolyse, l'humidité, la salinité et la présence ou l'absence d'oxygène (**Tableau I.3**)**[30].**

Tableau I. 3 : Temps de dégradation du PLA en fonction des condition environnementales

Température (°C)	Humidité relative de l'air (%)	La période nécessaire pour le début de la fermentation (mois)	Temps de dégradation totale (mois)
4	100	64	122
25	20	30	58
25	80	24	37
40	80	5,1	1
60	20	1	2,5
60	80	0,5	2

d) Autres propriétés

- Le PLA est caractérisé par ses excellentes propriétés optiques. En effet, le PLA est naturellement brillant, ce qui se traduit par des valeurs de brillance élevées jusque 90 à 20° et 130 à 60°. Cette caractéristique est très recherchée pour certaines applications, telles que les emballages alimentaires **[31].**
- Le PLA est complètement soluble dans le chloroforme et dans d'autres solvants organiques tels que le furane, xylène, acétone, toluène… etc et il est insoluble dans les autres tels que l'alcool **[24].**
- Le PLA possède de bonnes propriétés barrière aux graisses, huiles et aromes. Cependant, sa perméabilité au gaz et à l'humidité est similaire aux polyoléfines, ce qui le rend très sensible à l'hydrolyse et moins approprié à l'emballage des liquides.

I.2.3. Application du PLA

Le polyacide lactique est un polyester aliphatique biodégradable, biocompatible, biorésorbable et compostable issu de ressources renouvelables, ce qui le prédestine à de multiples applications à hautes valeurs ajoutées telles que le domaine chirurgical et biomédical (fils de suture, prothèse…) ainsi que le domaine pharmaceutique (matrice à libération contrôlée de principe actif) **[32].** Le PLA était jusque-là, réservé à ces domaines d'application en raison de son prix élevé. Cependant, les progrès récents dans les procédés de fabrication du polyacide lactique à faible coût, ont élargi son domaine d'application principalement à ceux d'emballages (gobelets, bouteilles, assiettes, barquettes, films) et de textiles **[28].**

Le PLA est également employé dans le domaine de l'électronique (housse et téléphone portable réalisés par Nokia et Samsung, boite de CD et de DVD), du transport (Toyota) ainsi que dans le domaine du bâtiment. Le plus grand producteur mondial de PLA, NatureWorks (U.S.A.) produit annuellement 14000 mégatonnes de PLA. L'entreprise produit principalement des produits utilisés dans : emballages, contenants, vêtements, fibres, etc. L'entreprise Purac (Pays Bas) limite quant à elle sa production au domaine biomédical et pharmaceutique **[33, 34]**

II.1.Généralités sur la cellulose

La cellulose est un polysaccaride qui est un des polymères naturels les plus répandus sur Terre. Ce polymère représente plus de 50% de la biomasse **[35].** Il est le composant principal des parois cellulaires des végétaux supérieurs (bois, coton, lin, chanvre...), d'autres organismes vivants (algues, champignons, animal marin), et peut également être produit par voie bactérienne **[36].** Il s'y trouve enrobé de l'hémicellulose, de la lignine, de la pectine, des cires et d'autres extractibles.

II.1.1. Structure de la cellulose

Chimiquement parlant, la cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités β-D-glucose reliées par des liaisons glycosidique β (1→4) (**Figure I.7**). L'unité de répétition, le cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glucosidique **[37].** De manière générale, la cellulose possède une structure dense et très organisée, pérennisée par sa structure chimique comportant des groupements hydroxyles qui favorisent l'établissement de liaisons hydrogènes intermoléculaires **[38].**

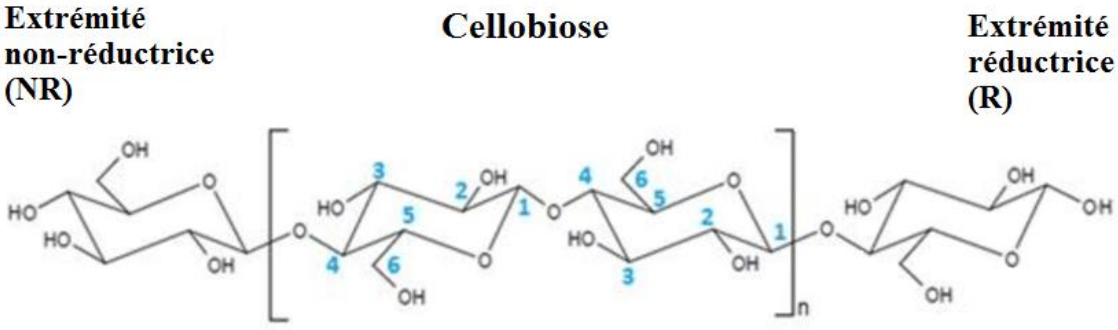


*Figure I. 7 : Structure chimique de la cellulose **[38].***

II.1.2. Morphologie de la cellulose.

La cellulose est une macromolécule fibrillaire hiérarchique possédant une structure qui évolue de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (**Figure I.8).**

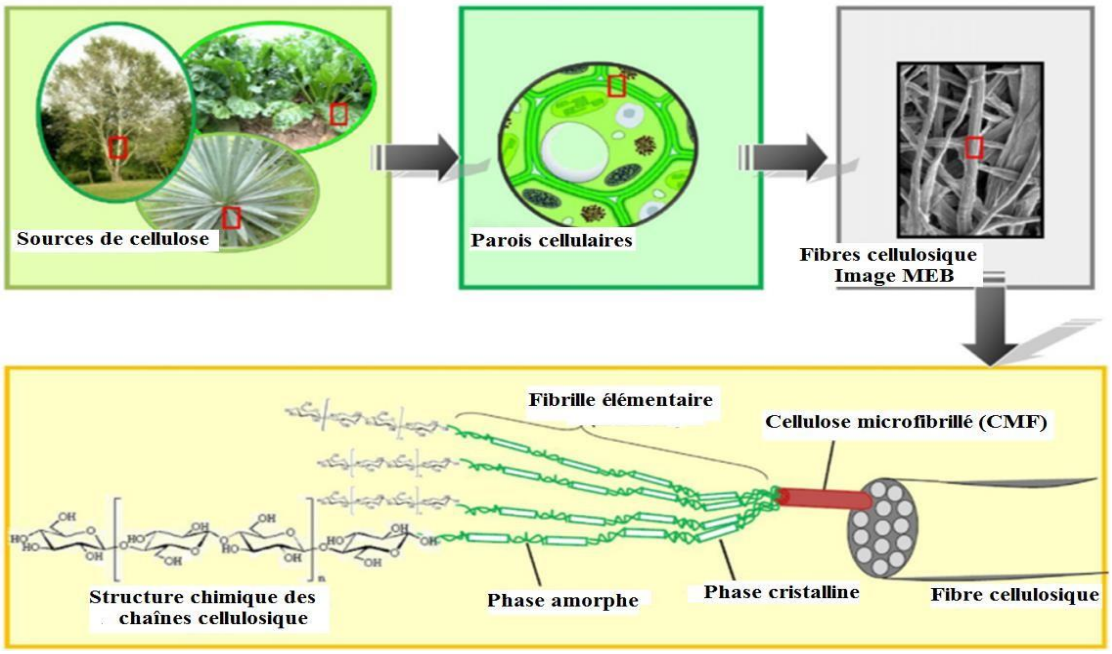


*Figure I. 8 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique **[39].***

La présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (**Figure I.9**). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5).

Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine **[36].**

Les fibrilles sont l'unité structurale de base de la fibre cellulosique. Elle se présente sous la forme de filaments résultant de l'assemblage parallèle des chaînes moléculaires par des liaisons hydrogène. Chaque fibrille peut être considérée comme un chapelet de cristallites de cellulose, liés le long de l'axe de la chaîne par des domaines amorphes **[39].** Ces fibrilles

s'assemblent dans des unités appelées cellulose microfibrillée (CMF) ou encore cellulose nanofibrillée (CNF) (**Figure I.8**).

Le diamètre de ces trois structures de base de la fibre cellulosique est de l'ordre de 5 nm, 20 à 50 nm et 5 à 20 µm pour, respectivement, la fibrille, la cellulose microfibrillée et la fibre de cellulose, tandis que leur longueur peut atteindre plusieurs dizaines de microns **[40,41].**

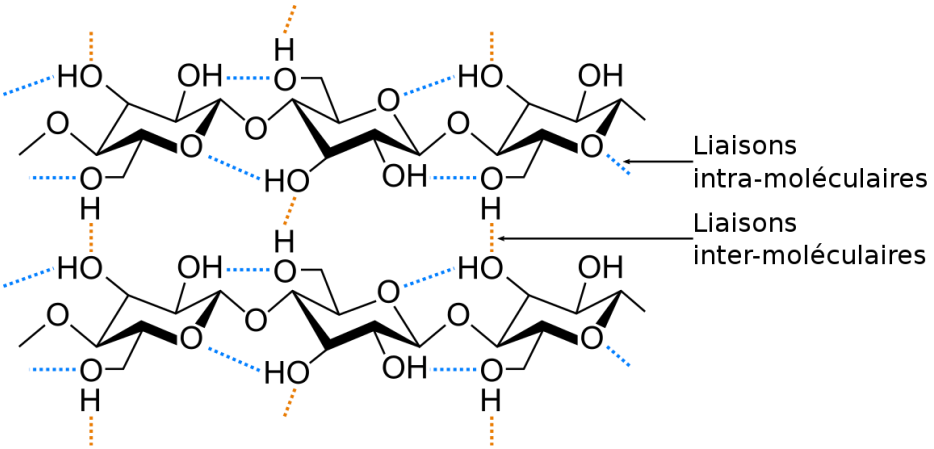


*Figure I. 9 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose **[35].***

II.2. Les nanocelluloses

La hiérarchie de la fibre cellulosique permet l'extraction de particules de taille nanométrique **[42].** La nanocellulose englobe principalement la cellulose nanofibrillée (CNF) appelée aussi cellulose microfibrillée (CMF) et la cellulose nanowhiskers (CNW) (**Figure I.10**) **[39, 40].**

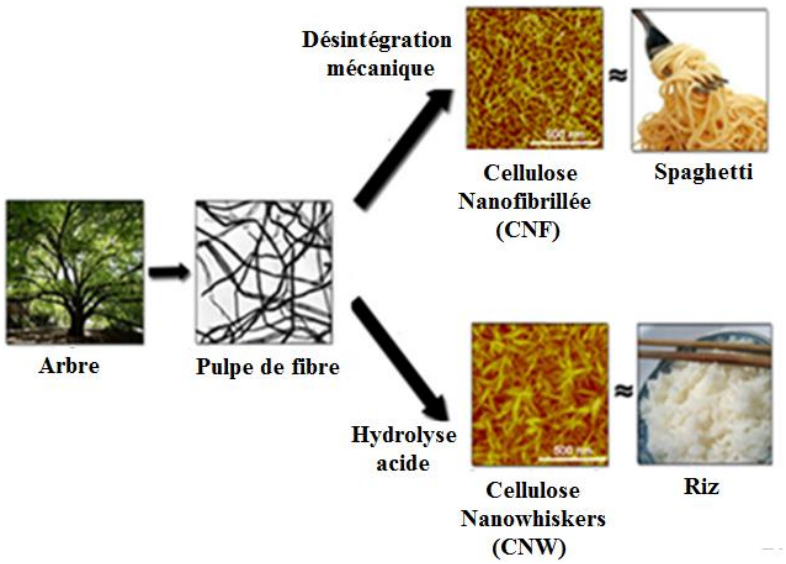


Figure I. 10 : Source des nanocelluloses (CNF, CNW)

La CMF est extraite par déstructuration chimique ou plus souvent par défibrillation mécanique de la pulpe de cellulose **[43].** Les CMF sont des filaments de structure semi-cristalline, longs et flexibles **[39].** Elles sont d'une structure enchevêtrée de fibrilles individuelles et des faisceaux de celluloses microfibrillées, ce qui rend la détermination de leur longueur difficile **[40].** Les CMF présentent une largeur de 10- 100 nm et une longueur de 0,5-10 µm.

La cellulose nanowhiskers (CNW) est extraite des pulpes cellulosiques ou de celluloses microfibrillées **[44].** Elle consiste en une sous-entité de microfibrilles de cellulose ayant des caractéristiques géométriques mieux définies. Elles sont plus courtes que les microfibrilles, mais de même largeur **[45].** Ces particules sont concédées comme des rigides fibrilles d'une cristallinité plus élevée que les CMF **[40].** Les CNW présentent une largeur de 3- 10 nm et un facteur de forme supérieur à 5.

II.3. Extraction de la cellulose nanowhiskers :

L'hydrolyse chimique est l'une des méthodes les plus utilisées pour la fabrication de nanocelluloses. En raison de la diversité de la cellulose, différentes sources ont été utilisées pour la préparation de ces nanoparticules par hydrolyse acide incluant par exemple : épi de maïs **[46],** celluloses bactériennes **[47],** bois **[48]**, sisal **[49],** coton **[50],** tuniciers **[51]** et cellulose microcristalline **[52].**

En conditions contrôlées, l'hydrolyse acide consiste en la rupture des liaisons glycosidique localisées en régions amorphes de cellulose laissant les segments microcristallins intacts, suivant le mécanisme illustré en **Figure I.11** et **Figure I.12 [45].**

Les principaux acides utilisés sont les acides chlorhydriques, phosphoriques, bromhydriques, nitriques, et un mélange d'acide chlorhydrique et organique **[39].** Néanmoins, l'acide sulfurique semble être l'amorceur le plus efficace pour l'obtention des suspensions colloïdales stables de nanocristaux individuels **[53].** D'où son utilisation intensive dans la littérature **[37,51, 54-59].** En effet, au cours de l'hydrolyse par acide sulfurique, des groupes acides esters de sulfate ($-OSO^{-3}$) se greffent à la surface des nanocristaux de cellulose par l'effet de l'estérification des groupes hydroxyles **[35,53].** Ces charges négatives à la surface des cristaux induisent des forces de répulsion qui facilitent leur dispersion et individualisation dans l'eau **[42,46].**

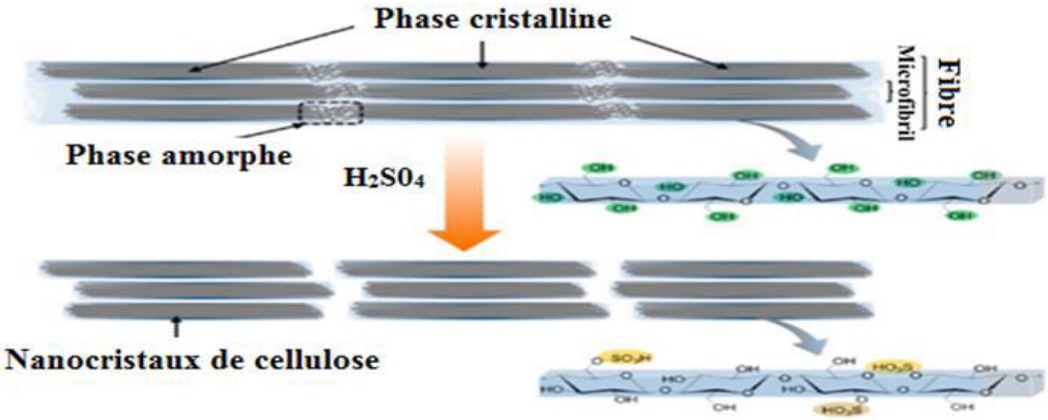


Figure I. 11 : Représentation schématique du processus de l'hydrolyse acide de la fibre ***[60].***

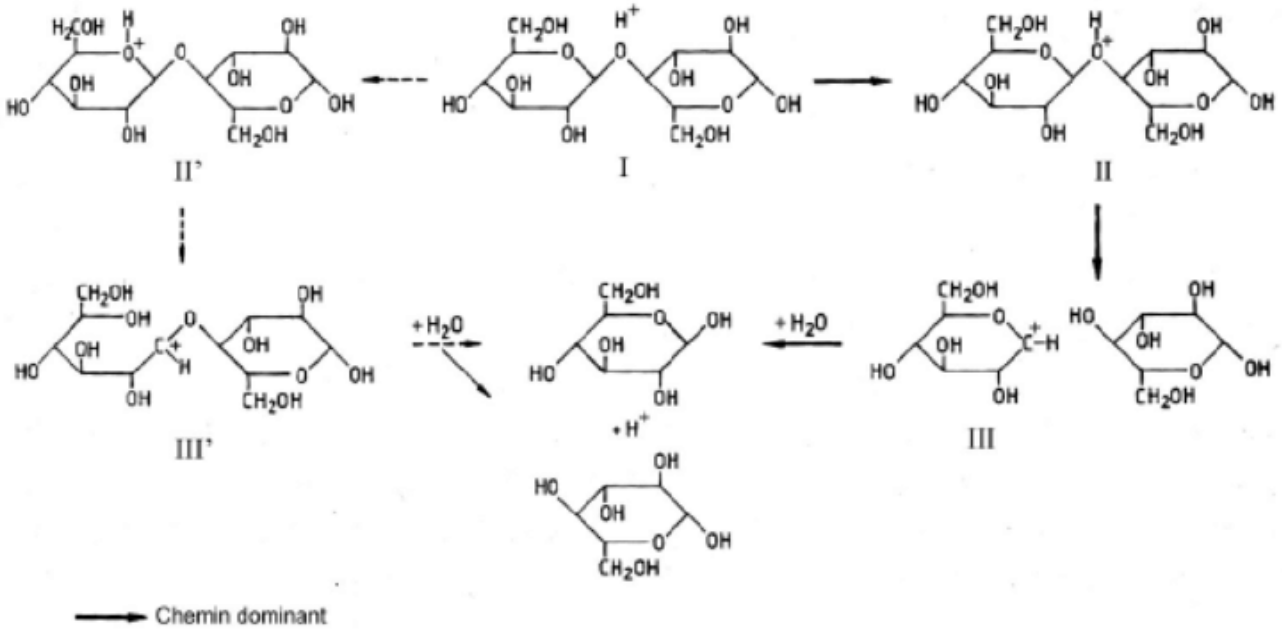


Figure I. 12 :Mécanisme d'hydrolyse acide de la fibre cellulosique ***[45].***

II.4. Dimensions et morphologie des whiskers de cellulose :

Les whiskers obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique présenteront des propriétés différentes en fonction du substrat cellulosique utilisé initialement. La principale différence s'observe au niveau de leurs dimensions et par conséquent, au niveau de leurs facteurs de forme (rapport longueur sur largeur) **[42].**

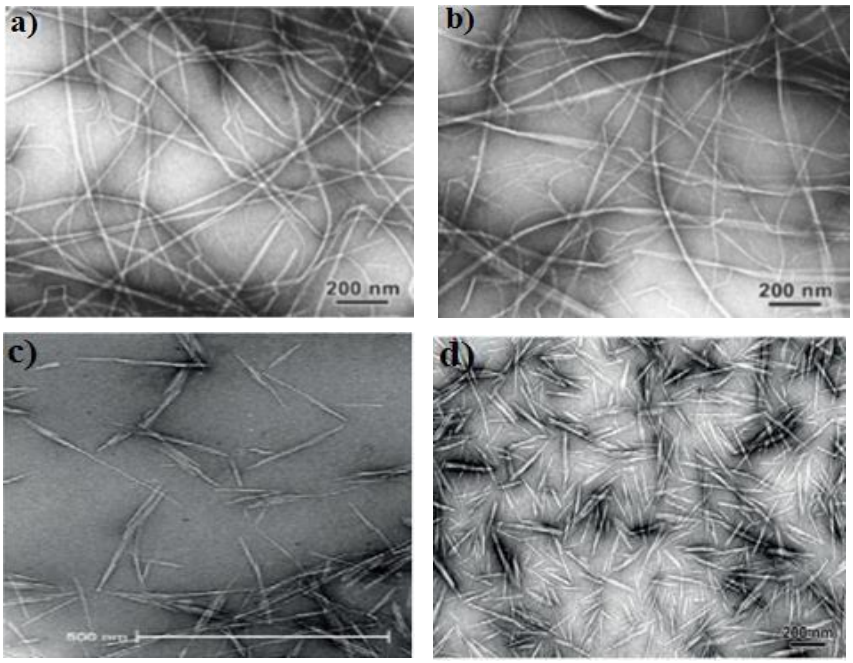


Figure I. 13 : Clichés MET de suspensions diluées de nanocristaux de diverses fibres de cellulose. Tunicier (a), cellulose bactérienne (b), sisal (c) et ramie (d) ***[36].***

Quelle que soit l'origine de la cellulose, les microcristaux préparés par hydrolyse présentent une forte polydispersité en longueur qui peut être attribuée à une distribution hétérogène des régions amorphes (**Figure I.13**) **[42].** Ainsi, les microfibrilles de la cellulose bactérienne d'algue (valonia) et du tunicier qui sont très cristallines (80 à 95 %) donnent des microcristaux de quelques micromètres et un facteur de forme de l'ordre de 70 **[35, 41],** tandis que le bois et le coton, qui présentent une cristallinité plus faible (60 à 70 %), donnent des microcristaux plus courts, de quelques centaines de nanomètres et un facteur de forme d'environ 10 **[61]**.

Tableau I. 4 : Dimensions de whiskers de cellulose issus de différentes sources ***[35].***

Source de la Cellulose	**Technique**	**Longueur**	**Dimensions Transverses**
Coton	MET	100-150 nm	5-10 nm
Bois	MET	180 ± 75 nm	3,5 nm
Tuniciers	MET	1 µm	10-20 nm
Bactéries	MET	1-2 µm	10 x 50 nm²
Valonia (algue)	MET	> 1 µm	10- 20 nm

II.5. Fonctionnalisation de la surface de nanocellulose

La cellulose possède certains inconvénients, il s'agit notamment de son caractère hydrophile élevé (non désirable pour certaines applications des composites), sa faible solubilité dans les solvants organiques, sa faible stabilité dimensionnelle, etc .... Pour pallier à de tels inconvénients, une modification contrôlée physique et/ou chimique de la structure de la cellulose est nécessaire **[62].**

La modification chimique de la surface des nanoparticules de cellulose implique évidemment les nombreux groupes hydroxyle de leur surface. Les modifications chimiques de surface les plus courantes des nanocellulose sont résumées sur la (**Figure I.14**) et elles peuvent être classées comme suit **[43, 63]** :

- La substitution de groupes hydroxyle avec des petites molécules. Citant à titre d'exemples le traitement avec des composés contenant des groupements méthanol, traitement à l'isocyanate, des dérivés de la triazine et la silylation. En pratique, les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles, dont le plus connu est l'acétate de cellulose (comme indiqué par des flèches rouges sur la **Figure I.14**) ;
- Le recouvrement physique (adsorption) de la surface de nanoparticules cellulosiques avec un agent tensioactif (surfactant);
- L'adsorption de charges électrostatiques négatives ou positives stables à la surface des charges cellulosique (traitement par des poly- électrolytes) ;
- Le greffage de polymères sur la base de la stratégie « grafting onto » avec différents agents de couplage (tel qu'indiqué avec des flèches bleues dans la **Figure I.14**) ;
- Le greffage de polymères basé sur l'approche « grafting from » avec une polymérisation radicalaire impliquant la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), la polymérisation radicalaire avec transfert d'atome (ATRP) et la polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électron (SET-LP) (comme indiqué par des flèches jaunes sur la **Figure I.14**).

Les méthodes de modification chimique permettent d'améliorer la dispersion de nanoparticules cellulosiques dans des milieux non polaires ou de faible polarité et de diminuer leur énergie de surface. Cependant, lors de la modification chimique de la cellulose il faut éviter les milieux gonflants et la dissolution des chaînes de surface modifiées dans le milieu

réactionnel. Ce procédé doit donc être doux pour préserver l'intégrité et la cristallinité de la nanoparticule **[63].**

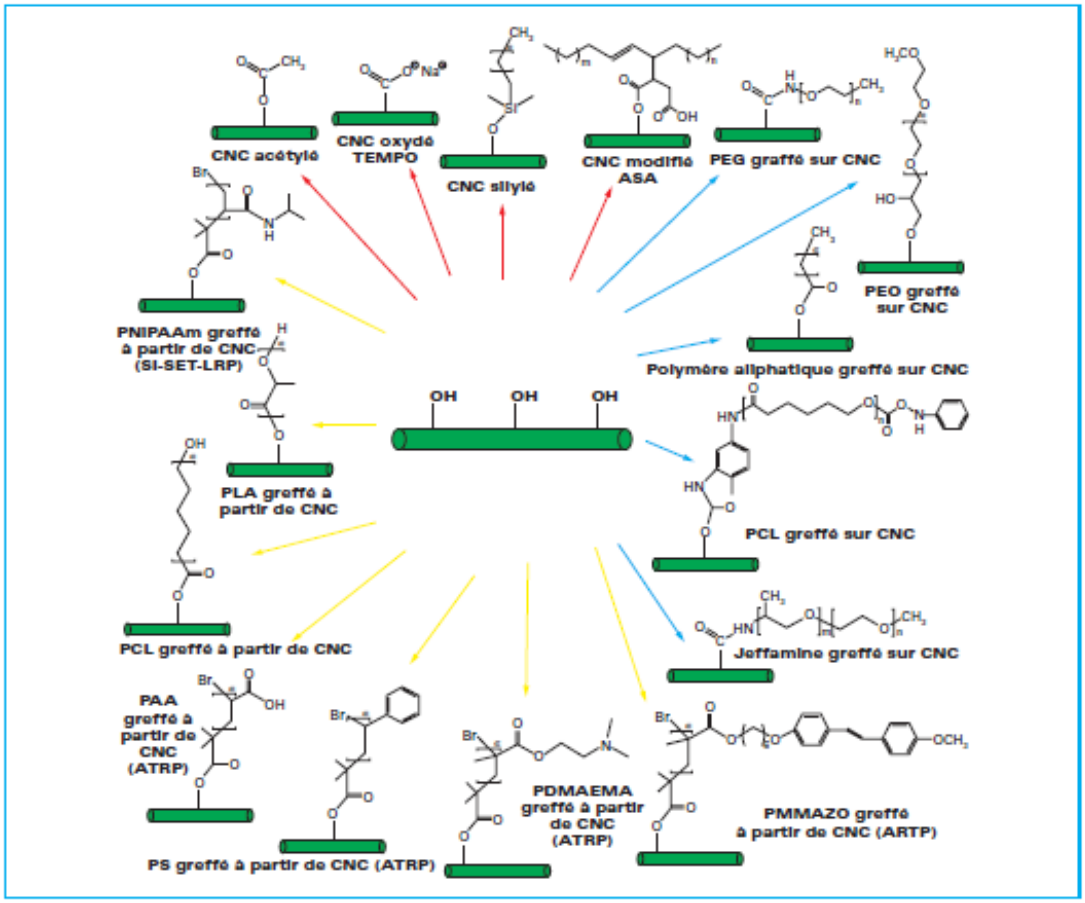


Figure I. 14 :Modifications chimiques de nanocellulose les plus renconterées ***[43].***

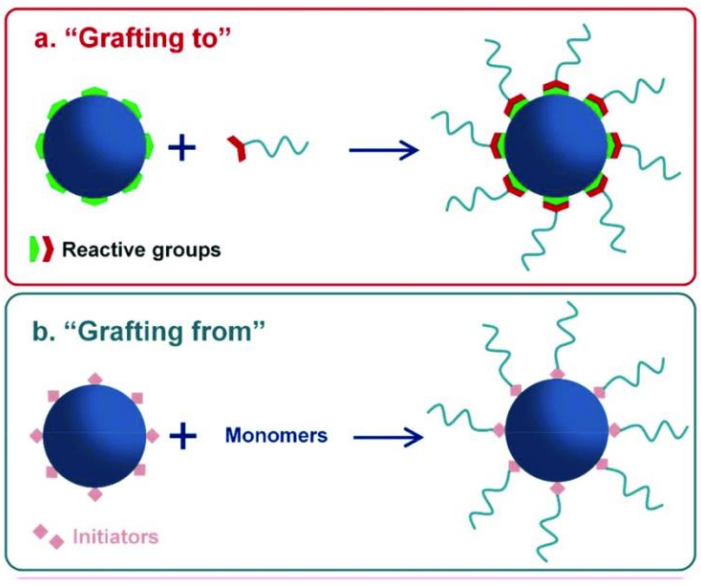


Figure I. 15 : Stratégies de greffage de polymère : (a) Grafting to, (b) Grafting from ***[64].***

II.6. Demains d'applications des nanocellulose

Les propriétés de la nanocellulose (propriétés mécaniques, rhéologiques, optiques, filmogènes) en font un matériau intéressant pour de nombreuses applications et présentant un fort potentiel pour une industrie émergente. Ci-dessous on citera les marchés potentiels pour la nanocellulose **[41]** :

- **Papier et carton** : des applications potentielles sont envisagées pour la nanocellulose dans le domaine de la fabrication de papiers et cartons. La nanocellulose devrait amé liorer la force de liaison entre fibres et ainsi induire un effet de renfort mécanique important sur ces matériaux.
- **Industrie alimentaire** : en raison du comportement rhéologique des gels de nanocellulose.
- **Électronique** : comme les films de nanocellulose sont transparents, légers et résistants, ils peuvent être utilisés à la place du plastique ou du verre.
- **Emballage** : la nanocellulose peut être utilisée dans les emballages fibreux, plastiques, complexes ou les mousses.
- **Revêtements** : les propriétés de stabilisation, épaississantes et iridescentes des nanocellulose peuvent également induire des applications dans ce domaine.
- **Détergent/émulsions** : la capacité des nanocellulose à s'autoassembler aux interfaces liquide, et d'établir des interactions avec les solvants est un facteur essentiel pour l'application de la nanocellulose dans la stabilisation d'émulsion inclut leur faible toxicité et leur biocompatibilité.
- **Biomédical** : cela est lié à ses remarquables propriétés mécaniques, sa fonctionnalité de surface et ses propriétés biologiques (biocompatibilité, biodégradabilité et faible toxicité).
- **Cosmétique :** grâce aux propriétés rhéologiques de ses dispersions. Les propriétés d'iridescence pourraient également être exploitées.

II.7. Application des nanocelluloses dans le domaine de nanocomposites

Parmi les applications potentielles des nanomatériaux cellulosiques, la classe des polymères nanobiocomposites présente un intérêt certain pour de nombreux chercheurs. Les propriétés mécaniques relativement élevées, les dimensions nanométriques et le facteur de forme élevé de la nanocellulose, en font un candidat idéal pour le renforcement de matériaux polymères **[36, 65].**

La première étude sur des nanobiocomposites renforcés par des nanocristaux de cellulose a été rapportée par Favier et al. **[66]** en 1995. Ces auteurs ont utilisé un copolymère de styrène et d'acrylate de butyle sous forme de latex avec des whiskers de tunicier. Ces auteurs ont constaté une amélioration spectaculaire du module de conservation lors de l'ajout de faibles quantités de whiskers de tunicier.

Le procédé d'élaboration des nanobiocomposites PLA à base de nanocellulose est primordial, car il conditionne l'état de dispersion des nanoparticules et gouverne la possibilité de formation d'un réseau continu de nanocristaux et donc les propriétés finales du matériau nanobiocomposite **[63].** Deux voies d'élaboration ont été envisagées : la voie "solvant" et la voie "fondu", mettant en œuvre des techniques conventionnelles de mélange des polymères à l'état fondu.

II.7.1. Mise en œuvre des nanobiocomposites PLA/cellulose nanowhiskers par voie fondu

Une technique de mise en œuvre industrielle est récemment utilisée pour la préparation de nanobiocomposites à base de PLA/CNW, tels que l'extrusion, le moulage par injection et le filage. Toutefois, les résultats rapportés en littérature sur les techniques d'élaboration de nanobiocomposites PLA/CNW par mélange fondu restent insuffisants. Ceci est attribué à des problèmes d'incompatibilité inhérente et de stabilité thermique du système polymère-charge cellulosique. De plus, le caractère hydrophile de la cellulose provoque une auto-agrégation irréversible au cours du séchage et lors du mélange avec la matrice PLA apolaire **[67].**

II.7.2. Mise en œuvre des nanocomposite PLA/cellulose nanowhisker par voie solution

Les méthodes de préparation des nanobiocomposites PLA renforcés par la cellulose nanowhiskers (PLA/CNW) sont principalement restreintes à des techniques en voie liquide. Initialement, ces matériaux ont été essentiellement mis en œuvre sous forme de films via le procédé de coulée/évaporation, au regard du nombre important de travaux rapportés dans ce contexte **[52, 68-72].**

La mise en œuvre des nanobiocomposites à base de matrice apolaire par voie de solution consiste à disperser les nanocristaux de cellulose dans un milieu organique adéquat (vis-à-vis de la matrice). Cas du PLA/nanocellulose, les CNW sont transférées de la suspension aqueuse vers le chloroforme soit par le procédé d'échange de solvants **[71]** ou par séchage de la suspension cellulosique, suivi de leur dispersion mécanique dans le chloroforme **[73].**

La bonne dispersion des CNW dans la matrice polymère est l'un des paramètres clés pour l'élaboration des nanobiocomposites hautement renforcés **[63]**. Dans la littérature, plusieurs

approches ont été utilisées afin d'assurer la bonne dispersion de ces charges dans le chloroforme et, par conséquent, dans la matrice PLA, comme la modification des CNW par des surfactants **[52,68,73]** ou par des chaînes longues **[72].**

Les procédés lents, comme la coulée/évaporation, conduisent aux matériaux présentant des performances mécaniques plus élevées en comparaison avec les techniques en « fondu » (lyophilisation/extrusion). En effet, au cours de l'évaporation du solvant, le réarrangement des nanoparticules est possible à cause du mouvement brownien dans la suspension ou la solution (dont la viscosité reste faible jusqu'à la fin du processus). Les nanoparticules ont suffisamment de temps pour interagir et se connecter pour former un réseau percolant qui est la base de leur effet de renfort **[42].**

Références bibliographiques

[1] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre, Nanocomposites polymères/silicates en feuillets, Tech. L'ingénieur. AM 5 205.(2010).

[2] D.Dupuis, O.Mathieu, .S Boucard, S.Jeol, Nanocomposites à nanocharges lamellaires, Tech. L'ingénieur. NM 3 055.(2007).

[3] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, Ph. Dubois, Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion, Polymer. 44 (2003) 2271-2279.

[4] L. N. Luduena, V. A. Alvarez, A.Vazquez, Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites, Mater. Sci. Engin A. 460(2007) 121-129.

[5] J. H. Chang, Y. U. An, D. Cho, E. P. Giannelis, Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II), Polymer. 44(2003) 3715-3720.

[6] M. Pluta, J. K. Jeszka, G. Boiteux, Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties, Europ.Polym. J. 43 (2007) 2819-2835.

[7] P. Bordes, E. Pollet, L. Averous, , Structure and Properties of PHA/Clay Nano-Biocomposites Prepared by Melt Intercalation, Macromol .Chem. Phys. 209(2008) 1473-1484.

[8] W. M. Choi, T. W. Kim, O. Park, Y. K Chang, J.W. Lee, Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)–organoclay nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 90(2003) 525-529.

[9] Y. L. Chung, S. Ansari, L. Estevez, S. Hayrapetyan, E. P. Giannelis, H. M. Lai, Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites, Carbohydr. Polym. 79(2010) 391-396.

[10] F. A. Aouada, L. H. C. Mattoso, E. Longo, New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch-montmorillonite nanocomposites, Indust.Crop. Produc. 34 (2011) 1502-1508.

[11] C . Jacquot, Vieillissement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle , Thèse Dr. Univ. Lorraine.(2013).

[12] Report European bioplastique, Bioplastics market data, (2019).

[13] I. Zembouai, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA) , Thèse Dr. Univ. Béjaia. (2014).

[14] M. Deroiné, Préparée Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin, Thèse Dr.Univ. Bretagne-Sud. (2014).

[15] NF EN 13432, Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation, Afnor, (2000).

[16] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, J. Macromol. Sci. 44 (2004) 231-274.

[17] H.Rabetafika, M. Paquot, P.Dubois, Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnologie. 10 (2006) 310-330.

[18] H. BEWA, Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II, ADEM, (2006)1-16.

[19] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Processing Technology for Poly(lactic acid), Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 820-852.

[20] L. Zaidi, Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites Polylactide /Argile dans Différents Environnements, Thèse Dr. Univ. Bejaia.(2012).

[21] I.Sodergard, M. Stolt, Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation with Composition, Prog. Polym. Sci. 27 (2002)1123-1163.

[22] M. S. Lopes, A. L. Jardini, R. M. Filho, Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering, J.Appl. Proc.Engineering. 42 (2012) 1402-1413.

[23] D. Garlotta, A literature review of poly(lactic acid), J. Polym. Environ. 9 (2001) 63-84.

[24] H. Lu, Processing and characterization of bio-based composites, Thèse Dr.Univ.Iowa State. (2014).

[25] F. Faure, V. Gagnaux, H. Baecher, V. Neuhaus, Microplastiques sur les plages et la surfaces du Léman , Bulletin de l'ARPEA. 49 (2013) 15–18.

[26] M. Zbyszewski, P. L. Corcoran, A. Hockin, Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, J. Gre. Lak.Res. 40(2014) 288–299.

[27] G. Castelan, Polymères biodégradables, Tech. L'ingénieur. BIO4150 V1 (2010) 1–18.

[28] J. M. Julien, Développement de polymères et composite alvéolaires bio-sources à base de poly (acide lactique), Thèse Dr. Univ. Lille. (2011).

[29] B.Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, Poly(lactic acid) fiber: An overview, Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 455-482.

[30] D. Wyart, Les polymères biodégradables, Tech. L'ingénieur. AM3579 (2007).

[31] C.Penu.M.Helou, Acide polylactique (PLA), Tech. L'ingénieur.AM3317 v 1.(2017).

[32] A.J.R, Lasprilla, G.A.R.Martinez, B.H.Lunelli, Synthesis and Characterization of Poly (latic Acid) for Use in Biomedical Field, J. Chem. Eng.Tran. 24 (2014) 321-333.

[33] L.Gélinas, Plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementalecomparativement aux plastiques pétrochimiques, Thèse Dr. Univ. Sherbrooke. (2013).

[34] D.Rutot, P. Dubois, Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain?, Chimie des matières renouvelables, (2004).

[35] B. Mabrouk, Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ, Thèse Dr. Univ. Grenoble. (2012).

[36] A.Dufresne, Nanoparticules cellulosiques : propriétés et applications à l'emballage Nanoparticules cellulosiques : propriétés et applications à l'emballage, Tech. L'ingénieur. RE350 (2013) 1–16.

[37] N. Joly, Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, Thèse Dr. Univ. Limoges. (2003).

[38] N. Claisse, Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée, Thèse Dr. Univ. Grenoble. (2013).

[39] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review, Carbohydr. Polym. 90 (2012) 735–764.

[40] S. Kalia, S. Boufi, A. Celli, S. Kango, Nanofibrillated cellulose : surface modification and potential applications, Colloid Polym Sci. 292 (2014) 5–31.

[41] Dufresne, Nanomatériaux cellulosiques, Tech. L'ingénieur. NM3490 (2015) 1–15.

[42] Dufresne, Les nanotechnologies dans l'industrie papetière, Tech. L'ingénieur. NM 3500 (2012) 1–13.

[43] Dufresne, Nanocomposites polymères à renfort cellulosique, Tech. L'ingénieur. NM3491 (2015) 1–14.

[44] H. Wei, K. Rodriguez, S. Renneckar, P.J. Vikesland, Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites, Environ. Sci. Nano. 1 (2014) 302–316.

[45] S. Berlioz, Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, Thèse Dr. Univ. Grenoble. (2007).

[46] H. Alves, W. Pires, F. Neto, N. Oliveira, D. Pasquini, Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites, Ind. Crop. Prod. 44 (2013) 427–436.

[47] M. Martínez-Sanz, A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron, Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers, Carbohydr. Polym. 85 (2011) 228–236.

[48] P.B. Filson, B.E. Dawson-Andoh, Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials, Bioresour. Technol. 100 (2009) 2259–64.

[49] E.E.M. Ahmad, A.S. Luyt, Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of Poly(lactic acid)/Sisal whisker nanocomposites, Polym. Compos. 33 (2012) 1025– 1032.

[50] P. Ahlgren, Acid hydrolysis of some industrial pulps : effect of hydrolysis conditions and raw material, Cellulose. 12 (2005) 177–183.

[51] O. Van den Berg, J.R. Capadona, C. Weder, Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents, Biomacromolecules. 8 (2007) 1353–7.

[52] E.Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, D. Puglia, A. Terenzi, L.A. Berglund, Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 2027–2036.

[53] M. Mariano, N. El Kissi, A. Dufresne, Cellulose nanocrystals and related nanocomposites : review of some properties and challenges, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 52 (2014) 791–806.

[54] D. Pasquini, E.D.M. Teixeira, A.A.D.S. Curvelo, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber, Ind. Crops Prod. 32 (2010) 486–490.

[55] P.R. Chang, F. Ai, Y. Chen, A. Dufresne, J. Huang, Effects of starch nanocrystal-graft-polycaprolactone on mechanical properties of waterborne, J. Appl. Polym. Sci. 111 (2009) 619–627.

[56] A.Grza, Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016) 1–9.

[57] S.Y. Cho, H.H. Park, Y.S. Yun, H. Jin, Cellulose nanowhisker-incorporated Poly(lactic acid) composites for high thermal stability, Fibers Polym. 14 (2013) 1001–1005.

[58] J.H. Lee, S.H. Park, S.H. Kim, Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide, Macromol. Res. 21 (2013) 1218–1225.

[59] M. Roman, W.T. Winter, Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose, Biomacromolecules. 5 (2004) 1671–1677.

[60] R.M.A. Domingues, M.E. Gomes, R.L. Reis, The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies, Biomacromolecules. 15 (2014) 2327–2346.

[61] Chrat, D. Lachenal, A. Dufresne, Biorefinery in a kraft pulp mill : from bioethanol to cellulose nanocrystals, Cellul. Chem. Technol. 44 (2010) 59–64.

[62] A.Benkaddour, Productio de nonocellolose et modification chimique sa surface agents hydrophobes, Thèse. Dr. Univ. Québec. (2014).

[63] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals : chemistry, self-assembly, and applications, Chem. Rev. 110 (2010) 3479–3500.

[64] M.A. Macchione, C.Biglione. M. Strumia, Design, synthesis and architectures of hybrid nanomaterials for therapy and diagnosis applications, Polymers. 10 (2018)1-34.

[65] A.Goffin, J. Raquez, E. Duquesne, G. Siqueira, Y. Habibi, A. Dufresne, et al., From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites, Biomacromolecules. 12 (2011) 2456–2465.

[66] V. Favier, G.R.C.J.Y. Cavaille, H. Chanzy, A. D, Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers, Polym. Adv. Technol. 6 (1995) 351–355.

[67] D. Bondeson, K. Oksman, Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, Compos. Part A. 38 (2007) 2486–2492.

[68] E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez, J.M. Kenny, Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites, Carbohydr. Polym. 90 (2012) 948–956.

[69] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2535–2544.

[70] A.Pei, Q. Zhou, L.A. Berglund, Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA)-Crystallization and mechanical property effects, Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 815–821.

[71] M.K.M. Haafiz, A. Hassan, H.P.S.A. Khalil, M.R.N. Fazita, M.S. Islam, I.M. Inuwa, Exploring the effect of cellulose nanowhiskers isolated from oil palm biomass on polylactic acid properties, Int. J. Biol. Macromol. 85 (2016) 370–378.

[72] N. Lin, G. Chen, J. Huang, A. Dufresne, P.R. Chang, Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): a case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone, J. Appl. Polym. Sci. 113 (2009) 3417–3425.

[73] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2535–2544.

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

Matériaux et Techniques Expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de notre travail. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les différents procédés de mise en œuvre des nanobiocomposites. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude.

I. Matériaux utilisés

I.1. Poly (acide lactique) (PLA)

Le poly (acide lactique) utilisé dans cette étude est fourni par la société NatureWorks LLC (USA). Il est sous forme de granulé et connu sous la dénomination commerciale Ingeo™ biopolymer 7001D. Le PLA 7001D possède une masse molaire moyenne viscosimètrique de

L'ordre de 120 636 g/mol. Les principales propriétés de ce polymère, sont représentées dans le ci-dessous.

Tableau II. 1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé ***[1,2].***

Propriétés	Valeurs
Indice de fluidité (2,16 kg/210°C) (g/10min)	6
Densité (23°C) (g/ml)	1,24
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Température de fusion (°C)	145-160
Module d'Young (Gpa)	2,8
Allongement à la rupture (%)	3-6
Contrainte à la rupture (Mpa)	10-60

I.2. Charges cellulosique.

Dans ce travail, la cellulose microcristalline commerciale (MCC) a été utilisée directement comme charge dans la matrice PLA et également comme matière première pour l'extraction des whiskers de cellulose. Les MCC sont de référence Avicel PH 101 et proviennent de la société FMC BioPolymer (Philadelphia, U.S.A.). Ce grade a une densité apparente de 0,26-0,31g /ml, une teneur en eau de 3-5% et un diamètre des particules d'environ 75 µm **[3].** La structure chimique des MCC est représentée sur le **Figure II.1** ci-dessous :

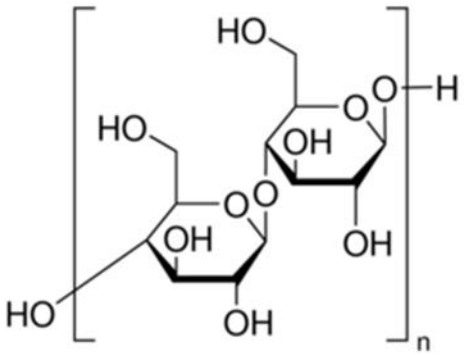


Figure II. 1: Structure chimique d'une cellulose microcristalline (MCC).

I.3. Autres additifs.

I.3.1. Chloroforme

Le chloroforme ($CHCl_3$) a servi de solvant pour la préparation des films de PLA vierge et de nanocomposites PLA/CNW, par voie de solution.

I.3.2. Acide sulfurique

L'acide sulfurique produit par Sigma-Aldrich (pureté 98%) a été utilisé pour l'extraction de la cellulose nanowhisker (CNW) à partir de la cellulose microcristalline (MCC).

I.3.3. Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)

Le bromure de cétyltriméthylammonium, ou CTAB est un tensioactif cationique, il est utilisé dans ce travail pour la fonctionnalisation des nanocelluloses. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, ses caractéristiques et sa formule chimique sont présentés ci-dessous :

Tableau II. 2 :Principales caractéristiques physico-chimiques de CTAB.

Propriétés	Valeur- unité
Masse moléculaire	346.45 g/mol
Température de fusion	240°C
Solubilité	55g/l à 20°C
Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)	10

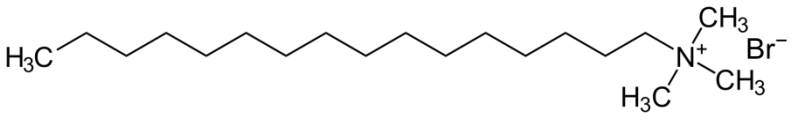


Figure II. 2: Formule chimique du CTAB

I.3.4. Polysorbate 80 (Tween 80) :

Le polysorbate 80 (Tween 80) est un tensioactif non ionique , il est utilisé dans la présente étude pour la modification des nanocellulose. Ce composé synthétique est un liquide jaune visqueux et soluble dans l'eau, ayant les caractéristiques suivantes : 1310 g/mol

Tableau II. 3 :Principales caractéristiques du polysorbate 80.

Propriétés	Valeur- unité
Masse moléculaire	1310g/mol
Masse volumique	Masse volumique
Solubilité dans l'eau	100 ml/L
Viscosité	300-500 centistokes (25°C)
Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)	15

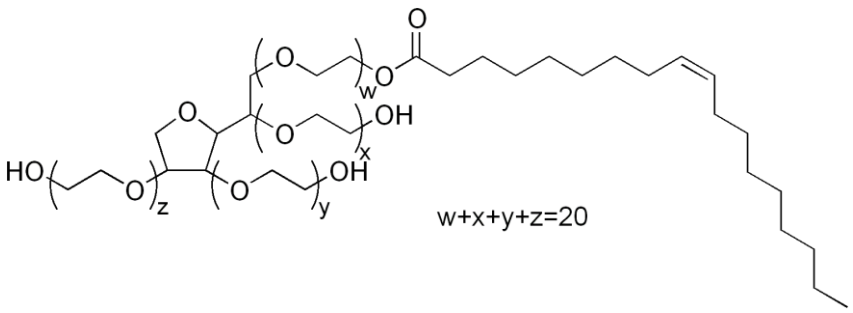


Figure II. 3: Formule chimique du Tween 80

II. Préparation des Nanowhiskers de cellulose

II.1. Extraction des Nanowhiskers de cellulose

Les whiskers de cellulose sont extraites de la cellulose microcristalline commerciale (MCC) par hydrolyse acide. La poudre des MCC est traitée par une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2S0_4) ayant une concentration de 9.1 mol/l. La suspension de concentration de 10 g/100 ml (MCC/Acide), est mise à la température de 44°C sous une forte agitation mécanique pendant 130min, en concordance avec la littérature **[4].** Après réaction, la suspension résultante est diluée avec de l'eau glacée et lavée par des centrifugations successives en utilisant Hettich Zentrifugen EBA20, 6,000 t/mn et pendant 10 min. Pour chaque cycle de centrifugation, le culot est séparé du sédiment et dispersé à nouveau en utilisant l'homogénéiser Ultra Turrax T18 **[5].** Enfin, la suspension résultante est mise dans des boîtes de pétri et laissée séchée à l'air libre afin d'obtenir des whiskers de cellulose en poudre.



Figure II. 4 :Montage expérimental de l' hydrolyse des Nanowhiskers de cellulose

II.2. Traitement des whiskers de cellulose par les surfactants

La modification des nanocellulose par les surfactants (CTAB ou tween 80) a été réalisée avec le même protocole expérimental :

La cellulose nanocristalline et le surfactant ont été mélangés avec une proportion massique de 1/4 **[6].** Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 24h, à température ambiante. La suspension obtenue est ensuite mise dans des boîtes de pétri et séchée dans l'étuve à 50°C pendant 24h. Finalement, le mélange a été broyé et tamisé pour obtenir la poudre de nanocellulose qui sera utilisée ultérieurement dans la préparation des films nanobiocomposites**.**

Remarque : Dans ce travail on notera :

- NCW, la cellulose nanowiskers
- s-NCW, la cellulose nanowiskers modifiées par le CTAB.
- t-NCW, la cellulose nanowiskers modifiées par le Tween 80.

III. Préparation des films nanocomposites.

Les films de PLA vierge et de nanocomposites PLA/cellulose (MCC ou CNW) ont été préparés par voie de solution.

Préalablement, le PLA et charges (MCC ou CNW) sous forme de granulés et poudre ont été étuvés (40°C, 48h) pour éliminer le maximum d'eau absorbée. Les mélanges PLA/charge à différentes compositions ont été préparés par la dissolution dans le chloroforme les différentes formulations (**Tableau II.4**). La concentration du PLA dans ces mélanges est de 2g/20 ml de chloroforme **[6].** Ces solutions sont mises sous agitation magnétique pendant 24 heures, à température ambiante. Les suspensions obtenues sont ensuite versées dans des boîtes de petri

et laissées à la température ambiante pendant 24h pour permettre l'évaporation totale du chloroforme. L'épaisseur des films élaborés est de l'ordre de 100µm.

Tableau II. 4 : Composition massique de chaque formulation (%)

Formulation	PLA %	MCC %	NCW %	s-NCW %	t-NCW %
PLA	100	0		0	0
PLA/MCC 2%	98	2		0	0
PLA/MCC 4%	96	4		0	0
PLA/NCW 2%	98	0	2	0	0
PLA/NCW 4%	96	0	4	0	0
PLA/s-NCW 2%	98	0	0	2	0
PLA/s-NCW 4%	96	0	0	4	0
PLA/t-NCW 2%	98	0	0	0	2
PLA/t-NCW 4%	96	0	0	0	4

IV. Méthodes de caractérisation

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, ceci est l'aspect qualitatif de l'analyse **[7].** Elle permet également une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber :

$$\boldsymbol{A = \varepsilon_{\nu} L . C}$$

Avec :

- C (en mol/ m^3) : concentration de l'espèce absorbante.
- L (en m) : longueur du trajet optique.
- ε_{ν} (en $mol^{-1}.m^2$) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle «SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400cm^{-1}. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films pour les nanocomposites PLA/cellulose élaborés et des pastilles en KBr pour les charges cellulosiques.

IV.2. Détermination de la viscosité intrinsèque [η] :

La viscosité d'un polymère en solution varie proportionnellement en fonction de sa concentration.

Nous avons donc utilise cette méthode d'analyse pour déterminer la masse molaire viscosimétrérique du PLA pur et des nanocomposite PLA/cellulose. Pour cela, on calcule la viscosité intrinsèque des différentes formulations et ce, en mesurant le temps d'écoulement «t_o » et «t», correspondent au solvant pur et aux différentes solutions polymères, respectivement, à travers un tube capillaire.

IV.2.1. Détermination de la viscosité intrinsèque [η]

D'après la loi de Poiseuille, le temps d'écoulement « t » d'une solution à travers le capillaire est proportionnelle à la viscosité η de cette solution, ce qui permet alors de définir **[8]** :

- La viscosité relative η_r par le rapport entre le temps d'écoulement de la solution avec une concentration donnée du polymère et celui du solvant pur :

$$\eta_r = t/t_o \quad (1)$$

- la viscosité relative est convertie en viscosité spécifique η_{sp} par l'équation suivante.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

- La viscosité réduite est définit comme étant le rapport entre la viscosité spécifique et la concentration de la solution polymère, elle a donc une dimension de l'inverse de la concentration.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (3)$$

- La viscosité inhérente est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_{inh} = \mathrm{Ln}\,\eta_r / c \quad (4)$$

- La viscosité intrinsèque est définit comme étant la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissout tend vers 0.

$$[\eta] = \lim_{c\to 0}(\eta_{sp}/c) \quad (5)$$

La viscosité intrinsèque [η] peut être déterminée graphiquement, en traçant les valeurs la viscosité réduite (η_{sp}/c) et/ou la viscosité inhérente ($\mathrm{Ln}\,\eta_r/c$) en fonction de la concentration « c » du soluté, ensuite on extrapole à la concentration nulle (**Figure II.5**)**[9].**

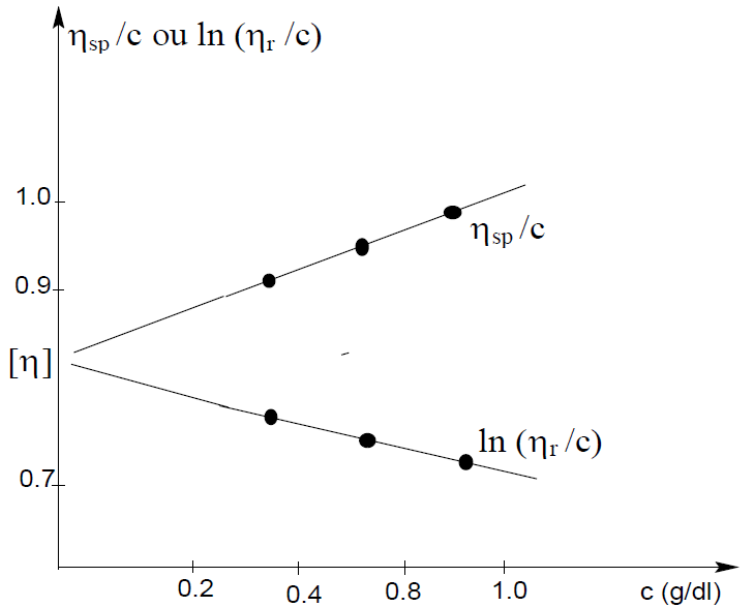


Figure II. 5 :Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque [η]

IV.2.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimètrique

La masse molaire moyenne viscosimètrique (M_v) de PLA pur et de nonocomposites PLA/callulose est déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque [η] dans l'équation empirique de Mark- Houwink Sakurada ci-dessous **[10] :**

$$[\eta] = K.[M_v]^a \quad (6)$$

Avec k = 1,31. 10^{-4} dl/g et a = 0,777 sont des constantes caractéristiques du couple « PLA - Chloroforme » à une température de 30°C **[11].**

En passant au logarithme népérien, on pourra alors déterminer la masse molaire,

$$Ln[\eta] = lnK + a\ lnM_v \quad (7)$$

Les mesures de la viscosité intrinsèque ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre capillaire de type **Ubbelhode**, placé dans un thermostat maintenu à une température de 30°C.

Les différentes solutions de PLA vierge et de nanocomposites PLA/cellulose ont été préparées à des concentrations variant de 0,2 à 0,6 g/dl, dans le chloroforme. Ces solutions ont été mises sous agitation mécanique dans des tubes à essai en verre pendant 24h à température ambiante.

Enfin, les mesures ont été effectuées on prélevant le temps d'écoulement d'un volume « V=20ml » de la solution polymère défini entre deux traits de repères situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.

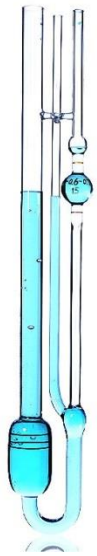


Figure II. 6 :Viscosimètre capillaire de type Ubbelhode

Références bibliographiques

[1] Fiche technique du PLA 7001D établie selon le fournisseur de NatureWorks (U.S.A).

[2] M. Subhan, Mechanical properties of PLA and flax fibres for natural fibre reinforced composites, Thèse.Dr. Univ. Indonésie, (2012).

[3] Fiche technique du Avicel ® PH 101 Microcrystalline Cellulose établie selon le fournisseur de FMC BioPolymer (U.S.A).

[4] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2535–2544.

[5] A. Ben Mabrouk, Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ, Thèse Dr. Univ. Grenoble. (2012).

[6] E. Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, A. Iannoni, E. Saino, L. Visai, Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 1596–1605.

[7] B.Tarablsi, Elaboration des nanocomposites photopolymères à base d'oxyde de fer et d'argile, Thèse.Dr. Univ.Mulhouse.(2008).

[8] H. Togrul, N. Arslan, Flow properties of sugar beet pulp cellulose and intrinsic viscosity–molecular weight relationship, Carbohydr. Polym.54 (2003) 63-71.

[9] R. Alitry, Mélanges de polymères à base de Poly (acide lactique) : Relation Structure/ rhéologie/ procédés de mise en forme, Thèse.Dr. Univ. Lyon.(2012).

[10] J. Brozek, V. Benesova, L. Malinova, R. Kalouskova, Stability of poly(L-lactic acid) in textile applications, Polym. Adv. Technol. 25 (2014) 934–939

[11] J.R. Dorgan, J. Janzen, D.M. Knauss, S.B. Hait, B.R. Limoges, M.H. Hutchinson, Fundamental solution and single-chain properties of polylactides, J Polym Sci Part B Polym Phys. 43 (2005) 3100–3111.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de PLA et du nanobiocomposite PLA/Cellulose, élaborés par voie solution.

Les techniques utilisées pour la caractérisation les différentes formulations élaborées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IR-TF) et les tests viscosimètre.

III.1. Caractérisation par spectroscopie (IR-TF)

III.1.1. Caractérisation des poudres cellulosique par (IR-TF)

Les spectres IR-TF des poudres cellulosiques sont collectés pour mettre en évidence les éventuels changements structuraux induits par le procédé d'hydrolyse acide et le traitement par les surfactants. Les spectres IR-TF des MCC, NCW, s-NCW et t-NCW sont présentés en **Figure III.1**.

L'analyse de la zone entre 4000-1500 cm^{-1}, révèle les principales bandes d'absorption caractéristiques des charges cellulosiques. Dans la région 3800-3000 cm^{-1}, on note une large et intense bande d'absorption attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) liés (Al-OH) **[1]** . Une autre bande d'absorption localisée à 2850 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de C-H des groupements CH_2 **[2]**. On note également l'apparition de deux bandes situées à 1440 et 1350 cm^{-1}, attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-H et, une autre à 1022 cm^{-1} correspondant à la déformation de C-O **[3]**.

La comparaison des spectres relatifs aux NCW, s-NCW et t-NCW par rapport à celui des MCC révèle quelques changements. Le spectre IR-TF des t-NCW confirme la présence du tensioactif tween 80 sur la surface des NCW. En effet, on note l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située à 1740 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) caractérisant les esters des polysorbates (tween 80). Par ailleur, sur le spectre relatif aux s-NCW on note l'intensification de la bande située à 2850cm^{-1}, attribuée à l'augmentation de la concentration des liaisons C-H des chaînes alkyles présentes dans le surfactant CTAB $[(CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]Br$. En plus de l'apparition de nouvelles bandes à 2910 cm^{-1} et 1470 cm^{-1}, attribuée aux vibrations de valence des groupes (CH_3-N) et (C-N) de l'alkylammonium (CTAB), respectivement.

En autre, des résultats notables sont à explorer dans la zone d'absorption 3800-3000 cm^{-1} **:** L'effet de l'hydrolyse acide (extraction) sur la structure chimique des MCC est mis en évidence en comparant le spectre des MCC à celui des NCW dans cette zone. On note que la bande d'absorption correspondant à l'élongation de groupement –OH des NCW est relativement moins intense que celle des MCC. Ces résultats suggèrent l'augmentation des liaisons hydrogènes intermoléculaire (OH-OH) après hydrolyse chimique. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique (facteur de forme) des charges cellulosiques après extraction (comme c'est expliqué dans la partie théorique). Les segments de cellulose de plus en plus proches l'une des autres auront plus de facilité à établir des liaisons hydrogène. Ce résultat confirme ainsi l'efficacité du procédé d'extraction utilisé.

En autre, on constate que les bandes d'absorption -OH dans les spectres des s-NCW et t-NCW sont moins intenses que celle des NCW. Ceci suggère que le traitement des NCW par les deux surfactants engendre une diminution des liaisons hydrogène intermoléculaire, améliorant de ce fait la dispersion de ces charges. En effet, les surfactants sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et l'autre hydrophile. La mise en contact de ces substances avec les NCW engendre l'établissement d'interactions physique électrostatique entre les têtes polaire des surfactants et les groupements OH des NCW. Ces surfactants peuvent induire le recouvrement des groupements OH des NCW et la diminution des liaisons hydrogène, améliorant ainsi la dispersion de ces charges.

Par ailleur, sachant que la bande d'absorption de –OH dans le spectre relatif à t-NCW est la plus faible que celles des s-NCW, NCW et MCC, on peut conclure que le traitement des NCW par le surfactant neutre tween 80 et le plus adéquat pour améliorer la dispersion de ces charges cellulosique.

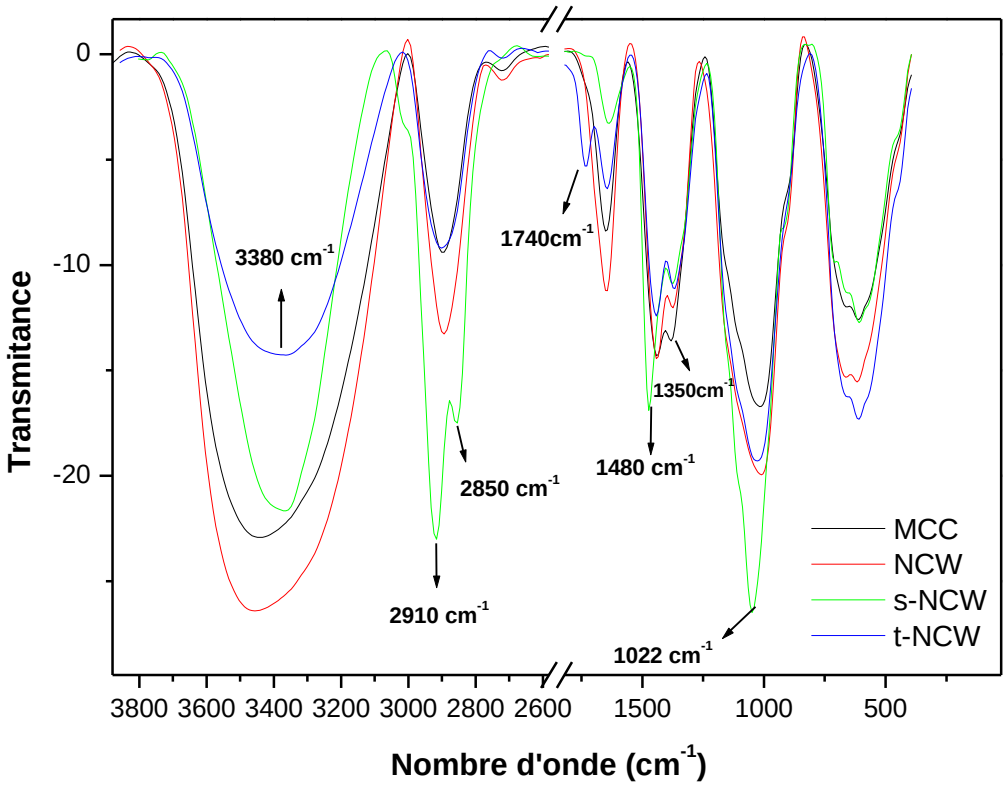


Figure III. 1 : Spectres IR-TF des MCC,NCW, s-NCW et t-NCW enregistrés dans l'intervalle 4000-500 cm^{-1}.

III.1.2. Caractérisation des films de PLA par (IR-TF)

Le PLA est un polyester aliphatique composé essentiellement d'unités subséquentes d'α-hydroxy-acide. Les spectres infrarouges des différents films ont été enregistrés afin d'évaluer l'impact de l'ajout des charges cellulosique (MCC, CNW, s-NCW, t-NCW) sur la structure moléculaire du PLA vierge. L'ensemble des spectres est représenté sur la **Figure III.2**.

En comparant le spectre relatif au PLA par rapport à ceux des nanobiocomposites on note que, l'ensemble des films comporte les signaux caractéristiques du PLA vierge à savoir :

- Dans la région 1500-500 cm^{-1}, on observe l'apparition d'une série de large bandes d'absorption centrées à 1450 et 1350 cm^{-1}, attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des groupements –CH et une autre série de large bandes à 1234 et 1134 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements C-O. Deux pics à 871 et 756 cm^{-1} sont également observés, ils correspondent aux vibrations de déformation des groupements –C-C-.

- Dans la région 1900-1600 cm^{-1}, on note une large bande d'absorption centrée à λ_{max}=1759 cm^{-1} correspondant à l'absorption des groupements carbonyle des esters du PLA.
- Dans la région 3100-2800 cm^{-1} on remarque l'apparition de deux pics situés à 3947 et 3993 cm^{-1}, attribués aux vibrations d'élongations des groupements -CH-.
- Dans la région 3600-3400 cm^{-1}, on constate une bande 'absorption centrée à λ_{max}=3504 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements alcools (-OH-).

Par ailleur, on note une diminution relativement faible des intensités des bandes de Nanobiocomposites par rapport à celle du PLA pur. Particulièrement, on constate l'apparition d'une nouvelle bande entre 3433-3150 cm^{-1} centrée à 3307 cm^{-1}, cette dernière et relative aux vibrations d'élongation des groupements -OH des charges cellulosiques. En revanche, les signaux caractérisant les groupements fonctionnels des surfactants, CH_3-N, C-N de CTAB et C=O du tween 80, ne sont pas détectés sur cette figure. Ceci peut s'expliquer par le recouvrement de ceux-ci par les bandes du PLA, en raison de faibles taux de charge utilisés (2 et 4%).Un phénomène similaire a été noté dans le film nanocomposite d'alginate renforcé par les NCW **[3]**.

Par ailleur, vu le nombre important des formulations (9), il nous est difficile d'analyser et tirer d'avantages conclusions à partir de cette illustration. Par conséquent, dans la partie suivante on va répartir les spectres correspondants aux films de tel sort à mettre en évidence les effets de l'hydrolyse acide des MCC (extraction), du taux de charge et du traitement aux surfactants sur composition chimique du PLA. En plus, Dans l'interprétation des spectres IR-TF, on s'est intéressé particulièrement au suivi de l'évolution des bandes caractérisant les groupements fonctionnels du PLA et des charges cellulosiques, à savoir le groupement carbonyles (-C=O, 1795 cm^{-1}) et d'alcool (- OH, 3800-3000cm^{-1}), respectivement.

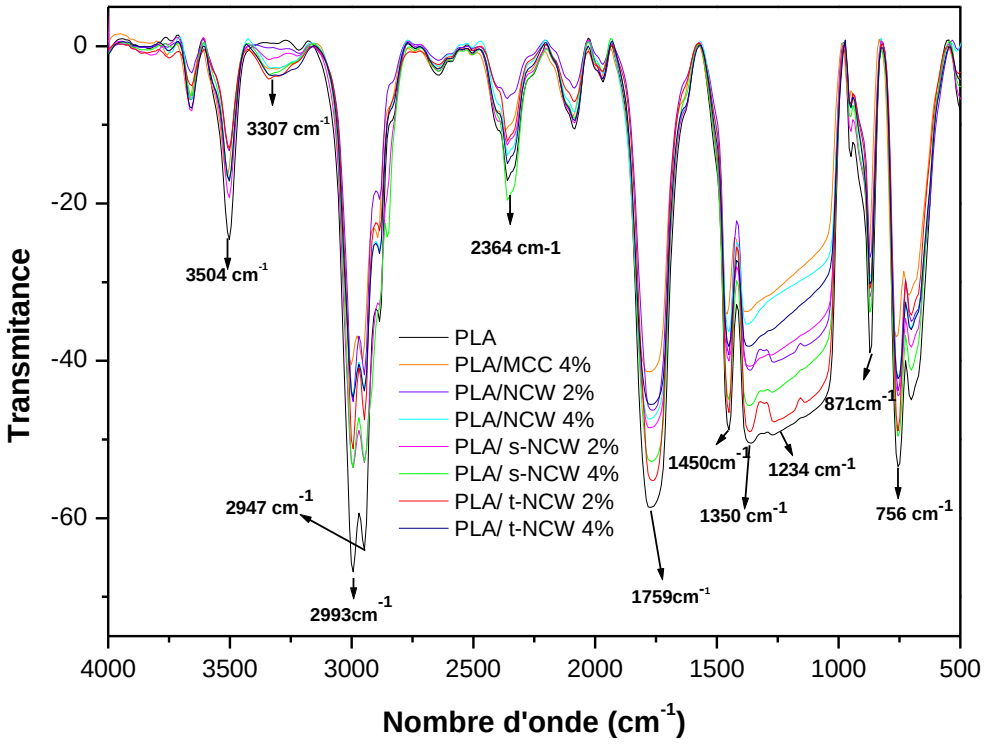


Figure III. 2 : Spectres IR-TF du PLA et de PLA Nanobiocomposites.

a) Effet de l'ajout de NCW sur la structure chimique du PLA

Les NCW ont été extraites des MCC commerciales par hydrolyse à l'acide sulfurique. L'efficacité de ce procédé a été mise en évidence en comparant les spectres correspondant aux films de PLA vierge, PLA/MCC 2% et PLA/NCW 2%. Les spectres IR-TF relatifs à ces formulations sont illustrés sur la **figure III.3 (a et b).**

La (**figure III.3.a**) montre que la bande située à 3502 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation des OH libres du PLA diminuée dans le spectre des PLA/NCW 2% comparée à celle du PLA/MCC 2% et du PLA. Ces résultats suggèrent une réactivité plus importante des OH du PLA avec les OH de NCW comparée à celle des MCC. Ces interactions peuvent être de type physique notamment des liaisons hydrogène.

Par ailleur, l'analyse de la (**figure III.3.b**) montre que la bande d'absorption des carbonyles du PLA, localisée à 1759 cm^{-1}, diminuée en présence des MCC et NCW. Ceci peut être attribué à l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements C=O du PLA et les OH des charges cellulosiques **[4]** . Particulièrement, on note que ce pic est moins intense dans le spectre relatif aux films de PLA/NCW 2% comparée à celui de PLA/MCC 2% et du PLA. Ce

résultats suggère que les NCW formes plus de liaisons hydrogène avec le C=O du PLA, par rapport aux MCC.

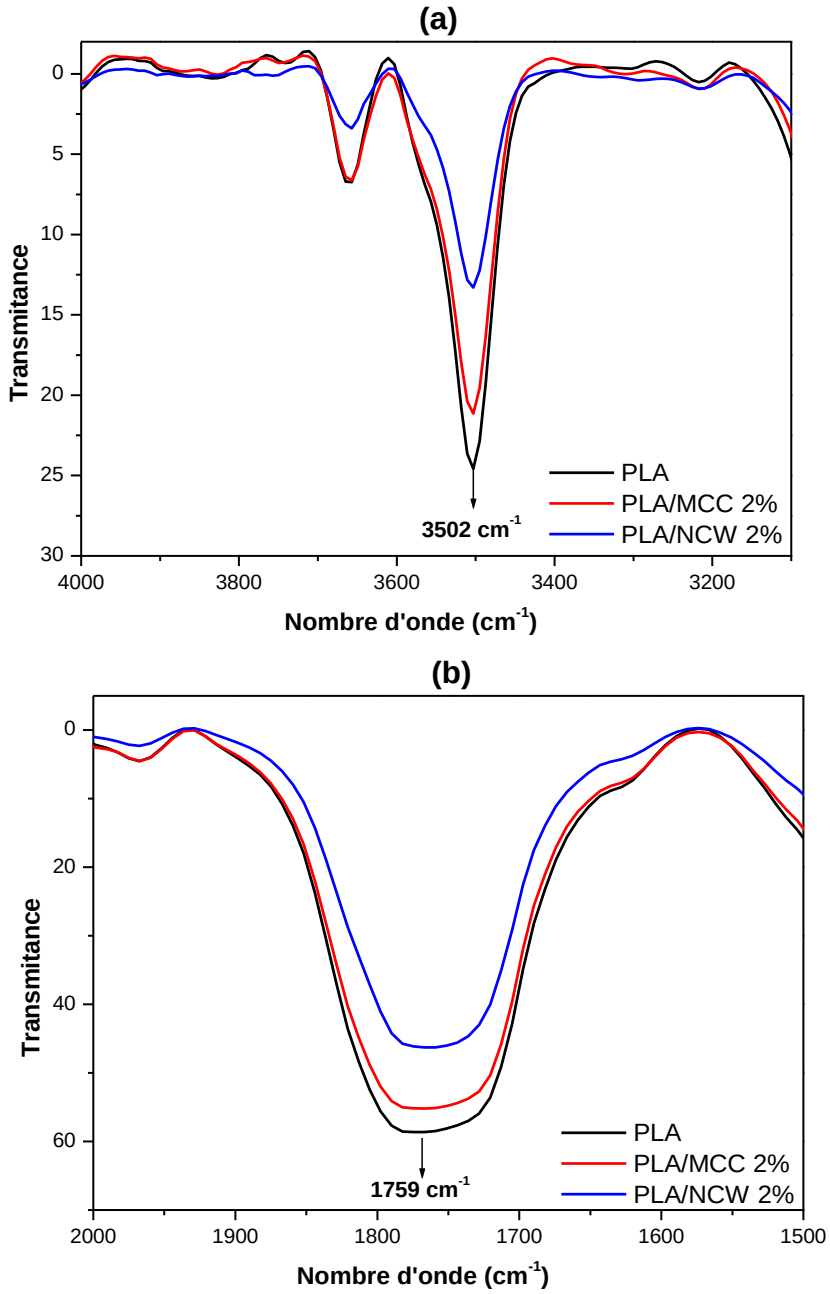


Figure III. 3 : Spectres IR-TF de PLA, PLA/MCC 2% et PLA/NCW 2%.

Les résultats de la (**figure III.3.a et b**) montrent une meilleur interactivité, par liaisons hydrogène, entre le PLA est le PLA/NCW 2% par rapport aux PLA//MCC 2%. Ceci met en évidence la bonne dispersion des whiskers de cellulose au sein de la matrice PLA comparée aux MCC. Autrement dit, la dispersion des charges cellulosique dans la matrice PLA est

favorisée plus à l'échelle nanométrique qu'à l'échelle micrométrique **[5,6].**Ces résultats confirme l'efficacité du procédé d'extraction utilisé.

En effet, les MCC sont une agrégation d'un nombre important de cristallites leurs dimensions sont d'un ordre micrométrique, ~ 1–200 µm **[7]**. L'hydrolyse des MCC par H_2SO_4 induit une bonne séparation et individualisation des whiskers de cellulose **[8,9].** Comme, le procédé d'hydrolyse consiste en la rupture des régions amorphes localisées en périphérie et au sein des microfibrilles de cellulose laissant les segments microcristallins intacts **[10].**

b) Effet du taux de charge cellulosiques sur la structure chimique du PLA

Dans ce travail deux taux de charge ont été étudiés à savoir le 2 et le 4%, et cela pour les systèmes PLA/MCC, PLA/NCW, PLA/s-NCW et PLA/t-NCW. Pour évaluer l'effet de ce paramètre sur la composition chimique du PLA nous avons pris à titre d'exemple la comparaison des spectres de PLA/s-NCW 2% et PLA/s-NCW 4% à celui du PLA vierge, illustrés en **(Figure III.4. a et b).**

On note sur la (**figure III.4. a**) que, le pic caractéristique de l'élongation de -OH **libre**s de la matrice PLA, située à 3502 cm^{-1}, se décale vers la zone 3400-3150 cm^{-1} dans le cas de nanobiocoposites (2 et 4%) et se superpose avec le pic OH de la cellulose. Par conséquent, on remarque dans cet intervalle l'apparition d'une bande assez large avec un pic maximum à 3307cm^{-1}, elle correspond aux vibrations d'élongation des OH **liés**. Ceci est probablement dû à l'établissement de fortes liaisons hydrogènes entre les groupements OH des NCW et les OH des extrémités de chaînes du PLA. Ces interactions ont comme conséquence l'affaiblissement des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires des chaînes PLA **[11].**

On note également (**figure III.4. b**) que le pic relatif aux OH liés (3307cm^{-1}) dans le film PLA/s-NCW 4% est plus intense que celui de PLA/s-NCW 2%. En se basant sur l'interprétation précédente, on peut suggérer que l'augmentation du taux de charges favorise l'augmentation des liaisons hydrogène NCW-PLA. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature **[3,12].**

En autre, l'analyse de la zone des carbonyles (**figure III.4. b**) révèle que, l'intensité de la bande centrée à 1759 cm^{-1} du PLA/s-NCW 2% est plus faible que celle du PLA/s-NCW 4% .Ceci suggère que la concentration des groupements carbonyle de la matrice PLA a diminuée en diminuant le taux de charge cellulosique. Des résultats similaires ont été trouvés dans ce travail **[13].** Ces résultats peuvent être attribués à l'établissement des liaisons hydrogène entre

le groupement C=O de la chaîne principale du PLA avec les groupements OH de la cellulose **[14].** Ces interactions sont d'autant plus importantes à 2% qu'à 4% de taux de charges, en raison de la meilleure dispersion à 2%. En effet, en augmentant le taux de charge (4%) , des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires sont susceptibles de s'établir entre les NCW favorisant ainsi leur agglomération **[5].**

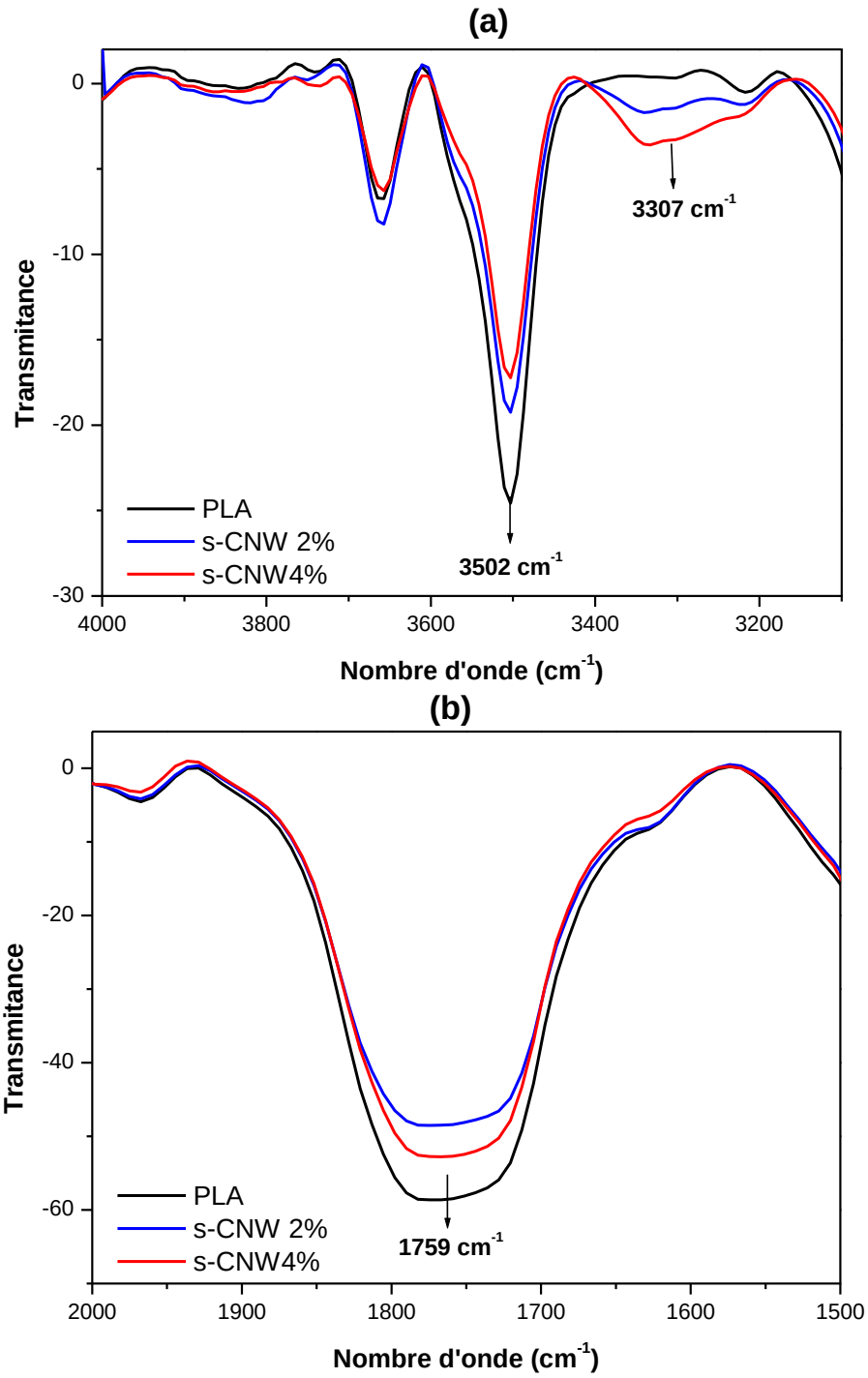


Figure III. 4 : Spectres IR-TF du PLA, PLA/s-NCW 2% et PLA/s-NCW 4%.

c) Effet de la modification des NCW sur la structure chimique du PLA

Dans le présent travail les NCW ont été traitées par le surfactant cationique CTAB et neutre tween 80 dans le but d'améliorer l'interactivité de ces charges polaire avec la matrice PLA apolaire. Pour évaluer l'efficacité de ce traitement les spectres IR-TF relatifs aux PLA sont comparés à ceux de PLA/NCW 2%, PLA/s-NCW 2%, et PLA/t-NCW 2%, les résultats correspondant sont illustrés sur la **(figure III.5. a.b)**

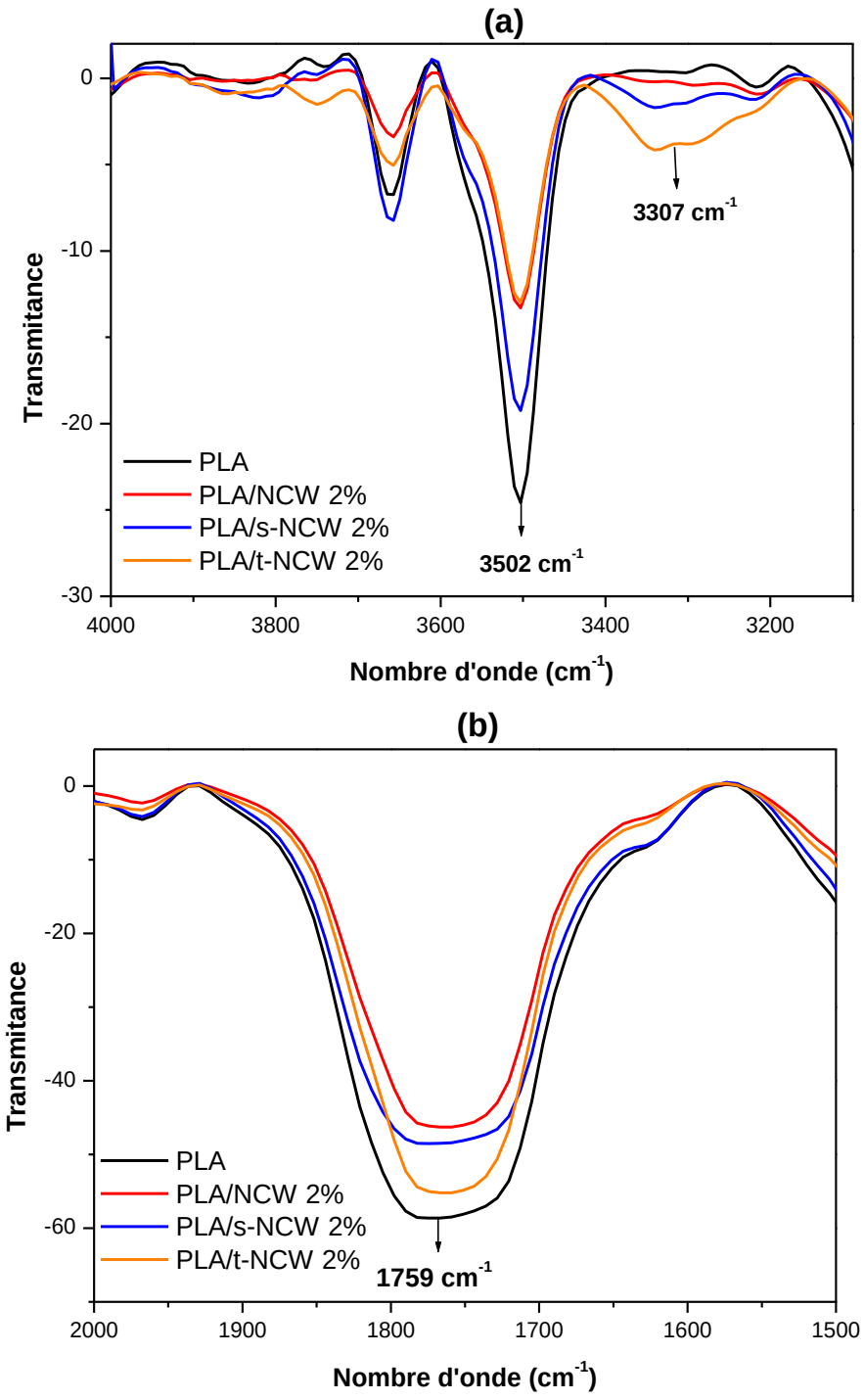


Figure III. 5 : Spectres IR-TF du PLA, PLA/NCW 2%, PLA/s-NCW 2% et PLA/t-NCW 2%.

On note sur la **(figure III.5. a)** que l'intensité des signaux relatifs aux groupements OH liés, centrée à 3307 cm^{-1}, augmente en présence des charges modifiées (s-NCW, t-NCW) en comparant à celle non modifiée (NCW). En effet, l'intensité de ce pic augmente par l'ordre croissant suivant : (PLA)-(PLA/NCW 2%) - (PLA/s-NCW 2%)- (PLA/t-NCW 2%). Ces résultats suggèrent l'augmentation des liaisons hydrogènes entre les OH libres du PLA (OH des bouts de chaînes) et les OH des charges modifiées notamment ceux des t-NCW. Ces résultats peuvent être attribués à l'amélioration de la dispersion des charges cellulosiques après le traitement aux surfactants, notamment les t-NCW, comme il a été démontré dans le paragraphe (III.1.1.) relatif à l'analyse des poudres cellulosiques par IR-TF.

L'analyse de la la **(figure III.5.b)** révèle que l'intensité du signal relatif au groupement carbonyle des films PLA/NCW 2% présente l'intensité la plus faible, implique des liaisons hydrogène entre le C=0 du PLA et OH des NCW plus importante. Ceci peut être à attribué à la concentration élevé des OH libre sur la surface des NCW non modifiés (polarité élevée). En revanche, on note que l'intensité de cette bande est relativement plus faible dans le cas des Nanocomposites à charge modifiées, notamment celle des PLA/t-NCW 2%. Ces résultats peuvent être attribués à la diminution de la réactivité des OH des s-NCW et particulièrement celle des t-NCW, en raison de la diminution de leur polarité après leur recouvrement par les surfactants CTAB et tween 80. Ces résultats suggèrent que l'interaction entre le PLA et t-NCW va être plutôt apolaire entre les chaînes alkyles hydrophobes de tween 80 et celles du PLA. Ces résultats peuvent induire la bonne dispersion des t-NCW au sein de la matrice PLA, autrement dit amélioration de la compatibilité entre t-NCW et le PLA de nature apolaire.

III.2. Mesure de la masse molaire viscosimétrique des films élaborés

La détermination expérimentale de la viscosité constitue l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. La masse molaire viscosimétrique du PLA vierge et des nanobiocoposites PLA/Cellulose a été déterminée en calculant la viscosité intrinsèque (η) des différentes formulations. Pour calculer la masse molaire viscosimétrique des **9 formulations** élaborées, nous avons suivi les trois étapes suivantes :

- Calcul de la viscosité inhérente. Le tableau ci-dessous est donné comme exemple.

Tableau III. 1: Résultats de mesure de la viscosité du PLA.

C(g/dl)	**t_o(s)**	**t(s)**	**Viscosité réduite $\eta_r = t/t_o$**	viscosité inhérente **Ln (η_r/C)**
0,2	14,93	17,03	1,140	1,741
0,3	14,93	18,31	1,226	1,408
0.4	14,93	19,54	1,308	1,185
0,5	14,93	20,63	1,381	1,017
0,6	14.93	22,3	1,493	0,902

- Tracer la viscosité inhérente (Ln η_r /c) en fonction de la concentration « c ». La viscosité intrinsèque [η] est ensuite déterminée en extrapolant à la concentration nulle (ordonnée à l'origine). La figure ci-dessous montre un exemple de la solution du PLA, pour ce cas la [η] = 2,0786 dl/g**.**

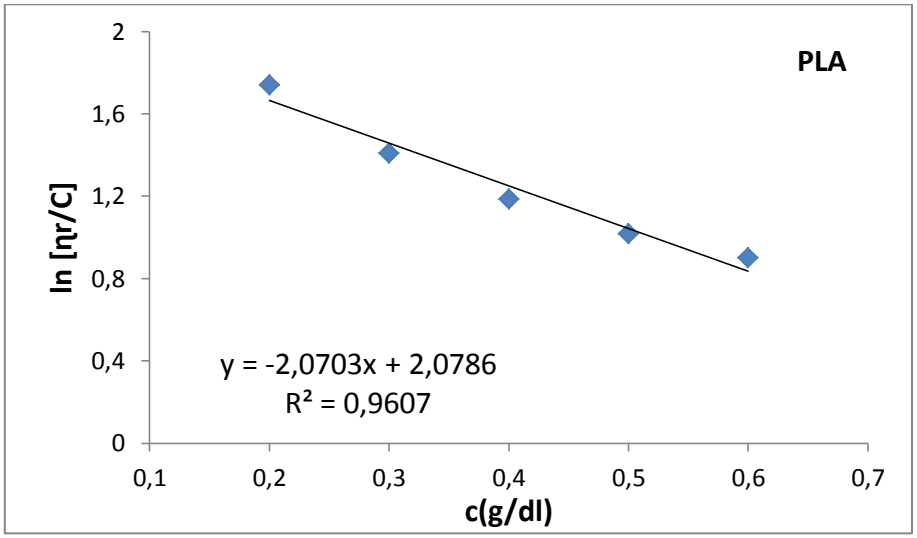


Figure III. 6 : Variation de la viscosité inhérente de PLA vierge en fonction de la concentration.

- La masse molaire moyenne viscosimètrique (M_v) est enfin déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque [η] dans l'équation empirique de Mark- Houwink. Les résultats trouvés pour l'ensemble des formulations sont illustrés sur l'histogramme ci-dessous :

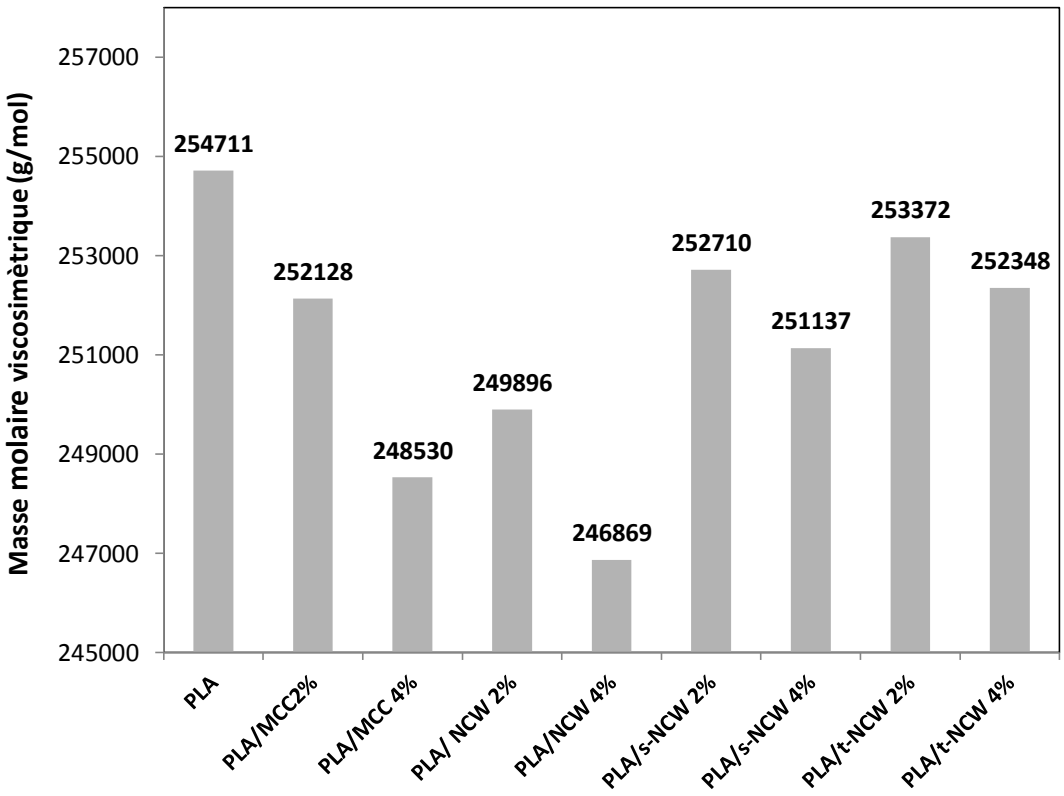


Figure III. 7 : Variation de la masse molaire viscosimétrique du PLA et des Nanobiocomposites PLA/cellulose.

On note sur cet histogramme que la masse molaire viscosimétrique du PLA diminuée après l'ajout de différentes charges cellulosique (MCC, NCW, s-NCW et t-NCW). Cela, est probablement dû à la faible adhésion interraciale entre la matrice PLA et les charges cellulosiques. Cette diminution est d'autant plus importante dans les systèmes PLA/MCC et PLA/NCW, que ce soit à 2 ou 4%. En revanche, une réduction relativement faible est enregistrée dans le cas des systèmes PLA/ s-NCW et notamment PLA/t-NCW, à 2 et 4% de taux de charge. Ces résultats suggèrent que l'incorporation des NCW modifiés (s-NCW, t-NCW) induit l'augmentation de la masse molaire viscosimétrique par apport au composite non comptabilisés. Cela est probablement dû à l'amélioration des interactions interfaciales entre la matrice PLA et les charges modifiées.

Référence bibliographiques

[1] M.K.M. Haa, A. Hassan, Z. Zakaria, I.M. Inuwa, M.S. Islam, Physicochemical characterization of cellulose nanowhiskers extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose, 113 (2013) 87–89. doi:10.1016/j.matlet.2013.09.018.

[2] C. Spagnol, F.H.A. Rodrigues, A.G.V.C. Neto, A.G.B. Pereira, A.R. Fajardo, E. Radovanovic, et al., Nanocomposites based on poly(acrylamide-co-acrylate) and cellulose nanowhiskers, Eur. Polym. J. 48 (2012) 454–463.

[3] T. Huq, S. Salmieri, A. Khan, R.A. Khan, B. Riedl, C. Fraschini, et al., Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film, Carbohydr. Polym. 90 (2012) 1757–1763.

[4] D. Chen, W. Zhen, Performance, interfacial compatibility testing and rheonaut technology analysis for simultaneous rheology and FTIR of poly(lactic acid)/modified saponite nanocomposites, Polym. Test. 100 (2021) 107232. doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107232.

[5] D. Bondeson, A. Mathew, K. Oksman, Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, Cellulose. 13 (2006) 171–180.

[6] T. Lu, M. Jiang, X. Xu, S. Zhang, D. Hui, J. Gou, et al., The effects on mechanical properties and crystallization of poly(L-lactic acid) reinforced by cellulosic fibers with different scales, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) 1–8.

[7] J.H. Lee, S.H. Park, S.H. Kim, Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide, Macromol. Res. 21 (2013) 1218–1225.

[8] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2535–2544.

[9] I. Kvien, B.S. Tanem, K. Oksman, Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy, Biomacromolecules. 6 (2005) 3160–3165.

[10] M.K.M. Haafiz, A. Hassan, Z. Zakaria, I.M. Inuwa, Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose, Carbohydr. Polym. 103 (2014) 119–125.

[11] C. Zhou, Q. Shi, W. Guo, L. Terrell, A.T. Qureshi, D.J. Hayes, et al., Electrospun bio-nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering by cellulose nanocrystals reinforcing maleic anhydride grafted PLA, Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 3347–3854.

[12] H. Yu, Z. Qin, Y. Liu, L. Chen, N. Liu, Z. Zhou, Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals, Carbohydr. Polym. 89 (2012) 971–978. doi:10.1016/j.carbpol.2012.04.053.

[13] N. Lin, G. Chen, J. Huang, A. Dufresne, P.R. Chang, Effects of polymer-grafted natural

nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): a case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone, J. Appl. Polym. Sci. 113 (2009) 3417–3425.

[14] C. Villegas, M.P. Arrieta, A. Rojas, A. Torres, S. Faba, M.J. Toledo, et al., PLA/organoclay bionanocomposites impregnated with thymol and cinnamaldehyde by supercritical impregnation for active and sustainable food packaging, Compos. Part B Eng. 176 (2019) 107336.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a permis de mettre au point des films Nanobiocomposites PLA/Cellulose à 2 et 4% en masse, préparés en voie solution. Au terme de ce projet, nous avons pu évaluer l'effet de différentes charges, MCC, NCW, s-NCW et t-NCW, sur la structure chimique et la masse molaire des films à base du PLA.

La première partie de notre travail a été consacrée à la préparation de différentes charges cellulosiques qui sont utilisées ultérieurement pour le renforcement de la matrice PLA. Dans un premier temps, les nanocellolose whiskers (NCW) ont été extraites à partir de la cellulose microcristalline (MCC) commerciales, par le procédé d'hydrolyse acide. La caractérisation par IR-TF de ces deux charges, à l'état de poudre, a révélé que les NCW présentent plus d'interactivité en terme de liaisons hydrogène intermoléculaires (NCW-NCW), que les MCC. Ce qui suggère l'augmentation de la surface spécifique des NCW après subissions de l'hydrolyse acide. Ce résultat confirme l'efficacité de procédé d'extraction adopté.

Ensuite, les NCW obtenues après extraction ont été sujets à une modification de type physique (surfactants) dans le but de réduire la polarité de ces charges, qui est l'une des propriétés intrinsèques des NCW. Deux types de surfactants ont été utilisés à savoir le cationique (CTAB) et le neutre (tween 80). L'analyse par IR-TF des NCW après modification (s-NCW, t-NCW) a montré l'amélioration de la dispersion de ces charge à l'issu de ce traitement, notamment pour celles modifiées par le tween 80 (t-NCW). Révélant ainsi l'effet favorable du traitement des NCW par le surfactant tween 80.

La seconde partie a été destinée à la préparation des films de PLA et des Nanobiocomposites PLA/cellulose. Dans cette partie, sont évalués les changements induits par l'ajout de différentes charges sur la structure des Nanobiocomposites élaborés. Les résultats de IR-TF de ces films montre une augmentation des interactions de type hydrogène entre OH du PLA et celui des charge modifiées, particulièrement celle de t-NCW. En autre, ils révèlent l'amélioration de la compatibilité entre la matrice PLA apolaire et les charges modifiées (notamment t-NCW), par rapport aux charges non modifiées (NCW).

Dans une autre section, les masses molaires viscosimètrique de l'ensemble des formulations ont été mesurées. Les résultats enregistrés ont montré que l'ajout des charges cellulosique (MCC, NCW, s-NCW, t-NCW) induit une diminution de la masse molaire par rapport à celle du PLA pur. Toutefois, cette réduction est moins importante avec l'incorporation des charges

modifiées (t-NCW), indiquant ainsi l'effet inhibiteur de ces dernières pour la dégradation de la matrice PLA. Ceci est dû à la diminution de la polarité de ces charges après leur traitement aux surfactants, induisant ainsi l'amélioration de la compatibilité inter-faciale (PLA)-(t-NCW).

À la fin de cette étude et à la lumières des résultats obtenus, nous proposons les perspectives suivantes :

- Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis, notamment l'aspect morphologique. Il convient de compléter l'étude avec la caractérisation des charges cellulosiques et des nanobiocomposites par MEB et/ou MET.
- Extraire la cellulose nanowhiskers à partir d'autres sources comme les algues ou le tunicier qui ont un facteur de forme conséquent.

Résumé

Dans ce travail, des films de PLA vierge et de Nanobiocomposites PLA/Cellulose à 2 et 4% en masse ont été préparés en voie solution. Les charges cellulosiques utilisées sont ; la cellulose microcristalline (MCC), les nanowhiskers de cellulose (NCW) et les nanowhiskers de cellulose modifiées par les surfactants CTAB et Tween 80 (s-NCW, t-NCW).

Les résultats de la caractérisation des poudres cellulosique et des nanobiocomposires par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), révèlent une réduction plus importante de la polarité des charges modifiées (s-NCW, t-NCW) par rapport aux non modifiées (MCC, NCW), induisant l'amélioration de leurs dispersion au sein de la matrice PLA apolaire. Par ailleurs, la mesure de la masse molaire viscosimètrique montre l'effet inhibiteur des charges modifiées (s-NCW, t-NCW) pour la dégradation de la matrice PLA.

Mots clés : Cellulose, Nanobiocomposites.

Abstract

In this work, the films of neat PLA and nanobiocomposites PLA / Cellulose loaded at 2 and 4wt.% were prepared in solution. The cellulosic fillers used are; the Microcrystalline Cellulose (MCC), Cellulose Nano-Whiskers (NCW) and Cellulose Nano-Whiskers modified with CTAB and Tween 80 surfactants (s-NCW, t-NCW).

The results of the cellulosic powders and nanobiocomposites characterization by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), reveal a greater reduction in the polarity of the modified charges (s-NCW, t-NCW) compared to unmodified ones (MCC, NCW), inducing the improvement of their dispersion within the non-polar PLA matrix. Furthermore, the viscosimetric molar mass measurement shows the inhibitory effect of the modified charges (s-NCW, t-NCW) for the PLA matrix degradation.

Keywords: Cellulose, Nanobiocomposites.

ملخص

في هذا العمل ، تم تحضير أفلام للبوليمرات النانوية المركبة PLA / السليلوز بنسبة 2 و 4 ٪ بالكتلة في محلول. الحشوات السليلوزية المستخدمة هي (MCC) ، السليلوز النانوي (NCW) ومخطوط السليلوز النانوية المعدلة باستخدام CTAB و Tween 80 (s-NCW، t-NCW).

تكشف نتائج توصيف مساحيق السليلوز و أفلام للبوليمرات النانوية المركبة بواسطة (IRTF) عن انخفاض أكبر في قطبية الشحنات المعدلة (s-NCW، t-NCW) مقارنةً بالغير معدلة ((MCC، NCW) ، مما يؤدي إلى تحسين توزيعهم داخل PLA غير القطبية. علاوة على ذلك، يُظهر قياس الكتلة المولية التأثير المثبط للشحنات المعدلة (s-NCW، t-NCW) لتدهور مصفوفة PLA.

الكلمات المفتاحية : السليلوز, البوليمرات النانوية المركبة.