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

ZITOUNI Ayoub
BRAHIM BOULARES Mohamed amine

Thème

Étude de la dégradation de biocomposites à base de Polylactides/Cellulose

Soutenu publiquement/ le 23/06 /2022, devant le jury composé de

Mme FARCH Sabrina	MCB	Univ. Y.F de Médéa	Président
Mme EULDJI Amel	MAA	Univ. Y.F. de Médéa	Examinateur
Mme MIMI Nassiba	MCB	Univ. Y.F. de Médéa	Co-rapporteur
Mme AOUAT Tassadit	MCB	Univ. Y.F. de Médéa	Rapporteur

Année universitaire : 2021/2022

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 nos encadreurs Mme. T. AOUAT et Mme N.MIMI 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 Mme ***FARCH Sabrine*** *et Mme* ***EULDJI Amel****, enseignantes à l'université Y.F de Médéa, pour l'intérêt qu'elles ont accordé à ces travaux en acceptant d'en juger la qualité.*

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

Résumé

Ce travail a permis de mettre au point des films de PLA pur et du Nano-biocomposites PLA-NC à 2% en masse, préparés en voie solution. L'étude a permis également de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu et la cinétique de dégradation de PLA et du PLA-NC en immersion dans l'eau de mer. Les résultats obtenus par suivi de l'absorption de l'eau, spectroscopie infrarouge et viscosimétrie ont indiqués un effet inhibiteur de la charge cellulosique (NC) dans le processus de diffusion de l'eau et de scission de chaines du PLA. De plus, ils ont mis en évidence l'effet catalytique de la température dans le processus de dégradation hygrométrique du PLA. Ces résultats suggèrent que le mécanisme de dégradation principal des films de PLA en immersion dans l'eau de mer est une hydrolyse chimique par scission de chaines.

Mots clés : Polylactide, Nanobiocomposite, Nanocellulose.

Abstract

In this work, the films of neat PLA and nanobiocomposites PLA-NC loaded at 2 wt.% were prepared in solution. The study also contributed to a better understanding of the mechanisms involved and the degradation kinetics of PLA and PLA-NC immersed in seawater. The results obtained by water absorption monitoring, infrared spectroscopy and viscometry indicated an inhibitory effect of the cellulosic charge (NC) in water's diffusion process and PLA chain scission. Moreover, they highlighted the catalytic effect of temperature in the PLA's hygrometric degradation process. These results suggest that the main degradation mechanism of PLA in seawater immersion is chemical hydrolysis by chain scission.

Keywords: Polylactide, Nanobiocomposite, Nanocellulose.

ملخص

في هذا العمل ، تم تحضير أفلام للبوليمرات النانوية المركبة PLA / *السليلوز بنسبة ٪ بالكتلة في محلو . ساهمت الدراسة أيضًا في فهم أفضل للآليات وحركية تدهور* PLA *و* PLA-NC *عند غمرهما في مياه البحر. أشارت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال مراقبة امتصاص الماء ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وقياس اللزوجة إلى تأثير مثبط للشحنة السلولوزية (*NC*) في عملية انتشار الماء وانفصال* PLA*. علاوة على ذلك ، سلطوا الضوء على التأثير الحفزي لدرجة الحرارة في عملية التحلل* PLA*. تشير هذه النتائج إلى أن آلية التحلل الرئيسية لأغشية* PLA *في الغمر في مياه البحر هي التحلل المائي الكيميائي عن طريق الانشطار التسلسلي.*

الكلمات المفتاحية : *PLA, البوليمرات النانوية المركبة, السليلوز النانوية*

Sommaire

Remerciements 1
Sommaire 3
Liste des figures 6
Liste des tableaux 8
Glossaire 9
Introduction générale 1
CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 3
I.GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES 3
I.1. Définition et classification des bios polymères. 4
I.2. Propriétés des biopolymères et leurs applications : 6
I.3. Avantages des biopolymères 6
I.4. Inconvénients des biopolymères 6
II. GÉNÉRALITÉS SUR LE POLYACIDE LACTIQUE (PLA) 7
II.1 Définition et structure chimique du PLA 7
II.2. Synthèse du PLA 8
II.2.1. Polycondensation 8
II.2.2. Polymérisation par ouverture du cycle 8
II.3. Propriétés du PLA 9
II.4. Application du PLA 10
III. GÉNÉRALITÉ SUR LA CELLULOSE ET NANOCELLOLOSE 11
III.1. Structure de la cellulose 11
III.2. Morphologie de la cellulose 11
III. 3. Les Nano-celluloses 13
III.3.1. Extraction de la cellulose nanowhiskers 13
III.3.2. Dimensions et morphologie des whiskers de cellulose 15
IV. GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉGRADATION DES POLYMÈRES 16
IV.1.Principaux types de vieillissement 16
IV.1.1. Dégradation physique 17
IV.1.1.1. Vieillissement physique sans transfert de masse 17
IV.1.1.2. Vieillissement physique avec transfert de masse 18
a). Perte d'adjuvants (plastifiants, stabilisants..etc) 18
b). Pénétration de solvants 18

IV.1.2. Dégradation chimique 19
IV.1.2. 1. Vieillissement photo-oxydatif 19
IV.1.2. 2. Vieillissement thermo-oxydatif 19
IV.1.2. 2. Dégradation chimique en milieu réactif 20
a) Hydrolyse enzymatique 20
a) Hydrolyse chimique 21
IV.1.3. Vieillissement biochimique 21
IV.2.Dégradation naturelle et accélérée 22
IV.3. Mécanisme de dégradation hygrothermique du PLA 22
CHAPITRE II:MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 24
I. Matériaux utilisés 24
I.1. Poly (acide lactique) (PLA) 24
I.2. Nanocellulose (NC) 24
I.3. Polysorbate 80 (Tween 80) : 25
I.4.Chloroforme 25
I.5. L'eau de mère 26
II. Élaboration des films de PLA 26
III. Dégradation hygrothermique des films de PLA 26
IV. Méthodes de caractérisation des films de PLA 27
IV.1. Suivi gravimétrique (absorption d'eau) 27
IV.2. Caractérisation par spectroscopie (IR-TF) 28
IV.3. Détermination de la masse molaire viscosimétrique 29
IV.3. 1. Détermination de la viscosité intrinsèque [η] 29
IV.3. 2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimètrique 30
IV.4. Microscopie électronique à transmission (MET) 31
IV.5. Caractérisation des films dégradés par microscopie optique 31
CHAPITRE III:RÉSULTATS ET DISCUSSION 33
I.CARACTÉRISATION DES FILMS DE PLA ET PLA-NC 33
I.1 Caractérisation par MET. 33
I.2 Caractérisation par spectroscopie (IR-TF) 35
I.2.1. Caractérisation de la poudre de Nano-cellulose par (IR-TF) 35
I.2.2. Caractérisation du film de PLA vierge par (IR-TF) 36
I.2.3. Comparaison des spectres (IR-TF) des films de PLA et PLA-NC 37

I.3 Caractérisation par viscosimètrie 37
II. ÉTUDE DE LA DÉGRADATION HYGROTHERMIQUE DES FILMS DE PLA 39
II.1. Suivi de l'absorption d'eau des films de PLA en immersion 39
II.1.1. Effet de l'ajout de NC sur l'absorption d'eau du PLA 39
II.1.2. Effet de la température sur l'absorption d'eau du PLA 41
II.2.Évolution de la structure chimique des films de PLA en immersion 41
II.2.1. Effet de la température sur structure chimique du PLA en immersion 42
II.2.2. Effet de l'ajout de NC sur structure chimique du PLA en immersion 43
II.3. Évolution de la masse molaire des films de PLA en immersion 44
II.4. Évolution de la morphologie des films de PLA en immersion 45
II.5. Mécanisme de dégradation des films de PLA 46
Conclusion générale 47
Référence bibliographiques 49

Liste des figures

Figure I.1:Évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Biopastics, 2016 4
Figure I. 2 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable 5
Figure I. 3:classement des principaux polymères biossourcés ou partiellement biossourcés selon leur origine et leur biodégradabilité 5
Figure I. 4 : Structure chimique du PLA. 7
Figure I. 5 : Les isomères de l'acide lactique et du lactide 7
Figure I. 6 : Schéma de synthèse de PLA. 8
Figure I. 7 : Structure chimique de la cellulose 11
Figure I. 8 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique 12
Figure I. 9 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose. 12
Figure I. 10 : Source des nanocelluloses (CNF, CNW) 13
Figure I. 11 : Représentation schématique du processus de l'hydrolyse acide de la fibre 14
Figure I. 12 :Mécanisme d'hydrolyse acide de la fibre cellulosique 14
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) 15
Figure I. 14 : Schéma de la pénétration de solvant dans un polymère 18
Figure I. 15 : Schéma du Mécanisme général de la thermo-oxydation et/ou de la photo-oxydation des polymères. 20
Figure I. 16 : Mode d'action d'une enzyme 21
Figure I. 17 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides. 21
Figure I. 18 : Schéma du mécanisme de la biodégradation 22
Figure I. 19 : Mécanisme d'hydrolyse du PLA. 23

Figure II. 1: Formule chimique du Tween 80 25
Figure II. 2: Le dispositif expérimental du vieillissement hygrothermique ; A) : naturel et B): accéléré. 27
Figure II. 3 :Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque [η] 30
Figure II. 4: Viscosimètre capillaire de type Ubbelhode 31

Figure III. 1: Image en MET du film de PLA vierge 34
Figure III. 2: Image en MEB du PLA-NC. 34
Figure III. 3 : Spectre IR-TF de poudre de Nanacelluloses modifiés par tween 80 (NC) 35
Figure III. 4 : Spectre IR-TF du film PLA vierge. 36
Figure III. 5 : Comparaison des spectres IR-TF du film PLA vierge et du PLA-NC. 37
Figure III. 6 : Variation de la viscosité inhérente du PLA-NC en fonction de la concentration. 38
Figure III. 7 : Évolution de l'absorption d'eau de PLA et du PLA-NC en fonction du temps.(a): 20°C, (b): 50°C 40
Figure III. 8 : Évolution de l'absorption d'eau de PLA et du PLA-NC en fonction du temps.(a): PLA , (b): PLA-NC 41

Figure III. 9 : Spectres IR-TF de PLA et du PLA-NC après 60 jours de dégradation au milieu marin..... 42
Figure III. 10 : Spectres IR-TF de PLA et du PLA-NC.(a): PLA , (b): PLA-NC..... 43
Figure III. 11 : Spectre IR-TF de PLA et du PLA-NC. (a): 20°C , (b): 50°C. 43
Figure III. 12 : Évolution de l'indice de scission de chaînes des films de PLA et PLA-NC en fonction du temps en immersion à 20 et 50°C. 45
Figure III .13 : Images en microscope optique des films de PLA avant et après 60 jours d'immersion à 50°C. 46
Figure III .14 : Images en microscope optique des films de PLA-NC avant et après 60 jours d'immersion à 50°C. 46

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leus applications 6
Tableau I. 2 : Comparaison des propriétés de différents PLA 9
Tableau I. 3 : propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels 10
Tableau I. 5 : Principaux types de processus de vieillissement..... 15
Tableau I. 6 : Classification des processus de vieillissement en fonction des principaux facteurs supposés..... 17

Tableau II. 1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé 24
Tableau II. 2 :Principales caractéristiques du polysorbate 80. 25
Tableau II. 3: Propriétés du chloroforme 26
Tableau II. 4: Propriétés de l'eau de mer utilisée. 26
Tableau II. 5 : Composition massique des formulations (%)..... 26

Tableau III. 1: Résultats de mesure de la viscosité du PLA-NC. 38
Tableau III. 2: Masse molaire viscosimétrique de PLA et du Nanobiocomposite PLA-NC. .. 39
Tableau III. 3: Évolution de la Masse molaire viscosimétrique des films de PLA et PLA-NC en fonction du temps en immersion à 20 et 50°C. 45

Glossaire

- PLA : Polyacide lactique
- PLLA: Poly(L-lactide)
- PDLA: Poly(D-lactide)
- MCC: cellulose Microcristalline
- CNW: Cellulose Nanowiskers
- WC : Wiskers de cellulose
- NC : Nanocellulose
- IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier
- 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
- IS : indice de scission de chaines
- λ (nm) : Longueur d'onde
- T_g : Température de transition vitreuse
- T_{cc} : température de cristallisation froide
- MET : Microscopie électronique à transmission
- CMF : Cellulose microfibrillée

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis la dernière décade, les polymères biosourcés et biodégradables font l'objet d'une intense activité de recherche. Aujourd'hui ces matériaux connaissent un essor considérable pour deux raisons à savoir la préservation de l'environnement et la gestion des ressources naturelles [1].

Les polymères biosourcés et biodégradables tels que le polylactide (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA) ou encore l'amidon plastifié (TPS) ont connu une croissance extensive dans des applications à courte durée de vie telles que les films emballages [2].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 [3]. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et le renfort de la charge sont appelés 'Nano-biocomposites' [4].

Les 'nano-biocomposites' sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère 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, les nanotubes de carbone et les oxydes inorganiques (ZnO). Ces nanocharges ont permis d'améliorer les propriétés et de développement de nouvelles fonctionnalités pour ces biopolymères.

En substituant les nanocharges minérales par des fibres végétales comme les fibre cellulosique on parviens à synthétiser des nano-biocomposites totalement biodégradable et renouvelable, appelés « **verts** » [5]. En effet, durant la dernière décennie, l'utilisation de Nano-cellulose (NC) dans des matrices polymères connaît une croissance continue .Ceci est dû à la combinaison de leurs propriétés mécaniques impressionnantes avec leur dimension nanométrique et un facteur de forme élevé [1].

Par ailleurs, le problème de durabilité à long terme des nano-biocomposites se pose souvent et le rapport durée d'utilisation / durée de vie doit être optimisé.

À l'heure actuelle, le comportement à long terme de ces nouveaux polymères en immersion en milieu marin est peu étudié dans la littérature. Il est primordial de maîtriser la durée de vie des matériaux mis sur le marché pour ainsi mieux contrôler leur fin de vie. Une

meilleure compréhension de leur comportement dans le temps est l'un des enjeux environnementaux et aussi sociétaux de demain. En effet, au regard de l'état actuel de nos océans, l'utilisation de polymères tels que le PLA ou les PHA permettrait également de réduire, in fine, la quantité de déchets durablement présents en mer..

Les travaux de ce mémoire portent donc sur l'étude du vieillissement de Nanobiocomposite PLA-NC immergés en milieu marin. Il s'agit de contribuer à la compréhension des mécanismes de dégradation de ces biopolymères en immersion dans le but de prédire leur durée de vie en milieu marin. La température est utilisée pour accélérer le vieillissement.

Les principaux objectifs de ce travail s'articulent autour de :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il rappellera dans un premier temps les enjeux du développement des biomatériaux, quelques définitions ainsi que les différentes propriétés de ces biopolymères. Des généralisées sur la matrice PLA et la charge Nanocellulosiques serons également abordées. En fin, les mécanismes physico-chimiques associés à la dégradation des polymères seront exposés

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes utilisés.

Le mode d'élaboration des nanobiocomposites ainsi que les différentes conditions de vieillissement en milieu marin seront également décrites. En fin, les techniques de caractérisation physico-chimique seront présentées

Le troisième chapitre de ce manuscrit, a pour objectif la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus. Dans un premier temps, les résultats de la caractérisation des films de PLA et du PLA-NC avant immersion seront présentés. Ensuite, l'influence du milieu d'immersion sur la cinétique et sur les mécanismes de dégradation du PLA sera étudiée.

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

Chapitre I

Étude bibliographique

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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 m2 /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 [6].

Une vaste gamme des nanobiocomposites ont été élaborés avec différentes matrices biopolymères, tels que le poly (ε-caprolactone) (PCL) , le poly(acide lactique) (PLA), les poly(hydroxyalcanoates) (PHA) , Amidon, et les polysaccarides.

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.

I.GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES

Le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années dans le but de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la diminution progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques [7].

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**.** 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**.

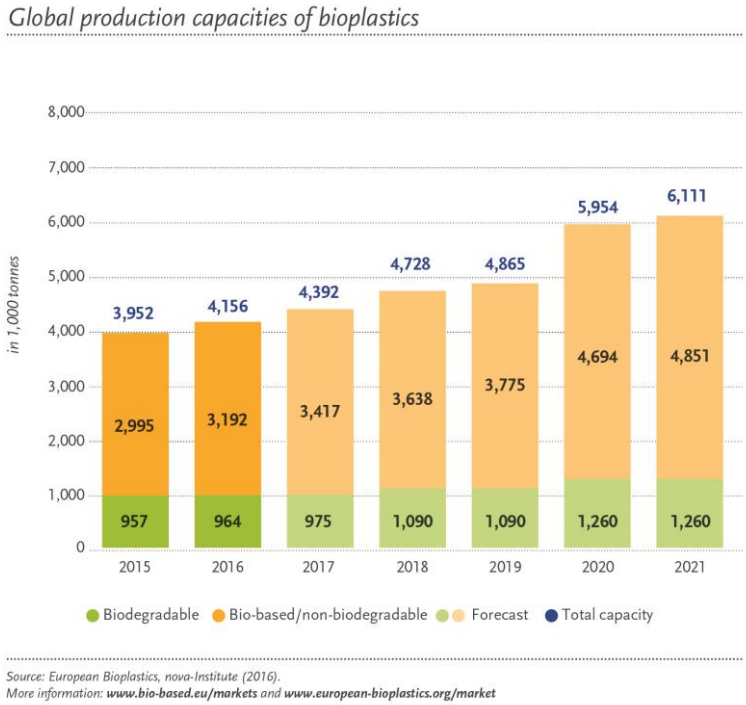


Figure I.1:Évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Biopastics, 2016 [8].

I.1. Définition et classification des bios polymères.

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 et les polymères non-biosourcés mais biodégradables (PCL) [9].

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.

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 [10]**.** 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

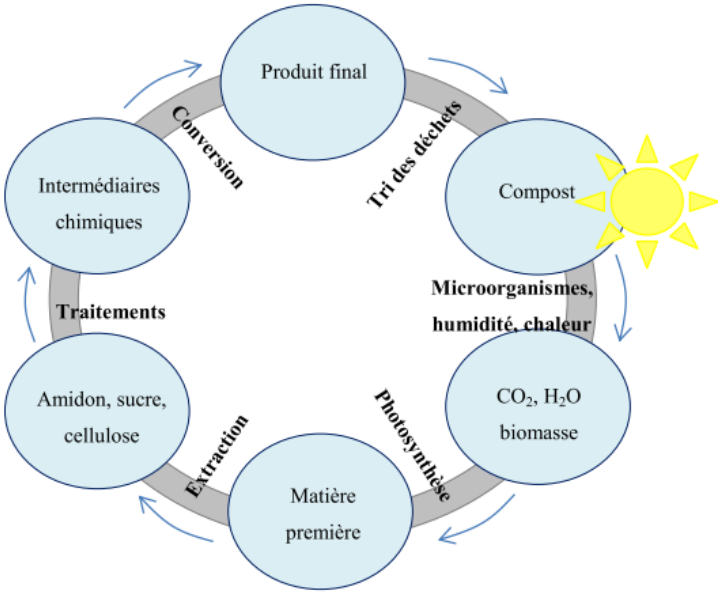


Figure I. 2 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable [11]

Les bioplastiques peuvent être catégorisés selon plusieurs méthodes. Ils peuvent entre autres être classifiés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs applications. Une classification selon l'origine des ressources (renouvelables ou non renouvelables) et la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable) est présentée par la **figure I.3** .

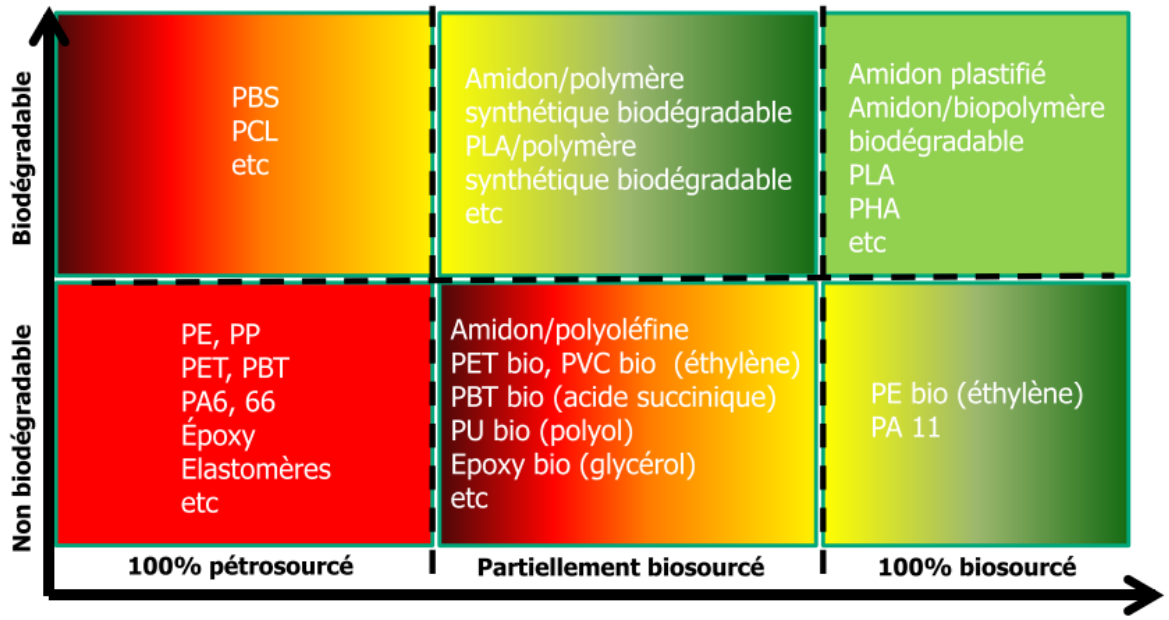


Figure I. 3:classement des principaux polymères biossourcés ou partiellement biossourcés selon leur origine et leur biodégradabilité[12] .

I.2. Propriétés des biopolymères et leurs applications :

Les plastiques biodégradables ou compostables confèrent des propriétés particulières à certaines applications et peuvent présenter des avantages spécifiques en termes d'utilisation ou de gestion des déchets. Ils sont déjà utilisés dans certaines applications, notamment dans les secteurs du médical, de l'emballage et de l'agriculture pour lesquels la dégradabilité peut être une qualité souhaitée. Comme le montre le ci-dessous :

Tableau I. 1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leus applications [10].

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.3. Avantages des biopolymères

- 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.4. 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.

II. GÉNÉRALITÉS SUR LE POLYACIDE LACTIQUE (PLA)

II.1 Définition et structure chimique du 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. Sa structure chimique est donnée sur la **Figure I.4.**

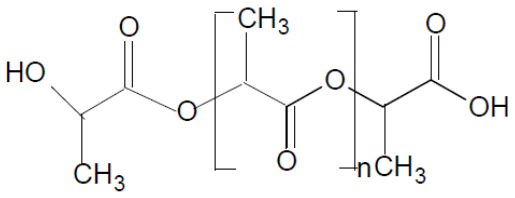


Figure I. 4 : Structure chimique du PLA [13].

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 [13]. L'acide lactique existe sous deux formes différentes, L-acide 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%)**.**

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). Les configurations optiques des énantiomères du l'acide lactique et du lactide sont présentées sur les figures ci-dessous [14] :

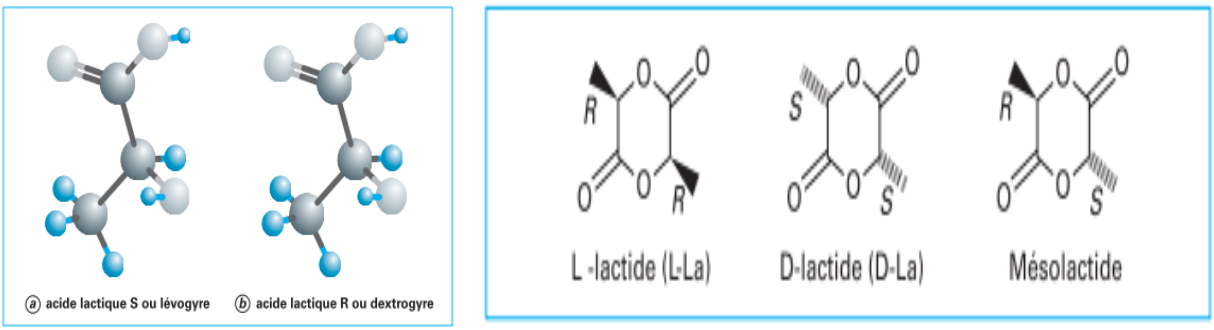


Figure I. 5 : Les isomères de l'acide lactique et du lactide

II.2. Synthèse du PLA

Le PLA est obtenu à partir de l'acide lactique par deux principales voies de synthèse, comme le montre la figure ci-dessous :

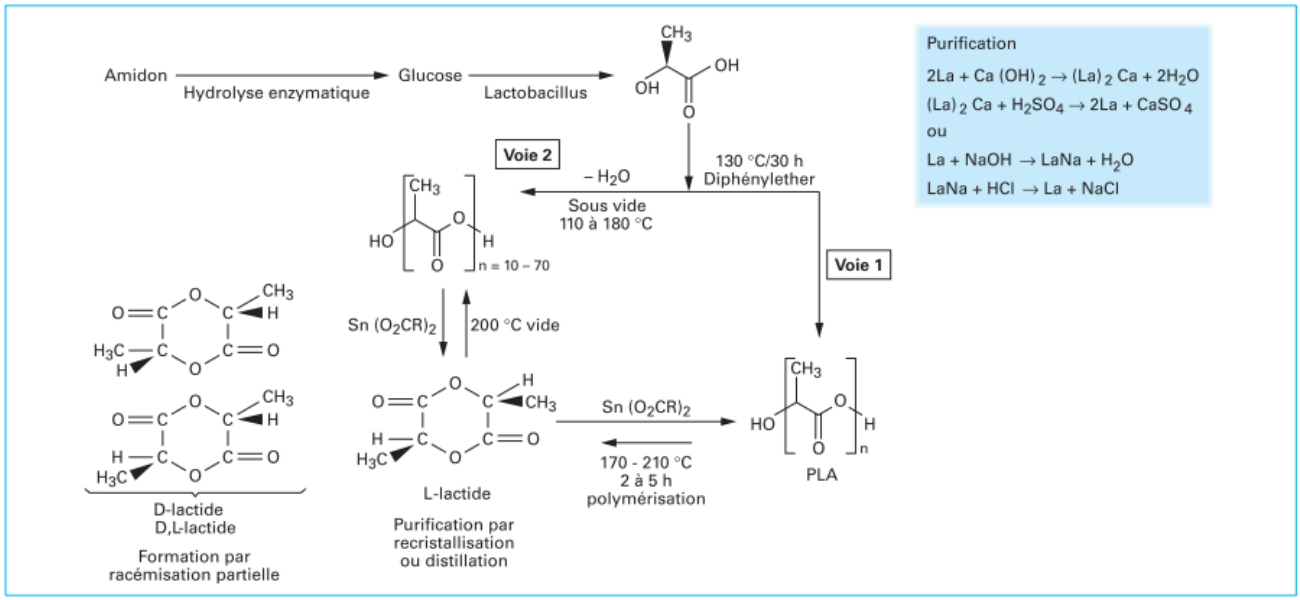


Figure I. 6 : Schéma de synthèse de PLA.[14]

II.2.1. Polycondensation

Comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20 000 g/mol. L'inconvénient majeur de la polycondensation (**figure 1.6. Voie 1**) réside dans la formation d'eau durant cette polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130 °C) par distillation azéotropique avec un solvant (le diphényléther, par exemple) et pendant un temps relativement long (30 h).

II.2.2. Polymérisation par ouverture du cycle

La Polymérisation par ouverture du cycle (POC) du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique (**figure I.6 .Voie 2**). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 h pour la polycondensation) et permet de synthétiser des polymères dont la masse molaire s'élève à plus de 100 000 g/mol. Par ailleurs, cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence de solvant.

Le procédé est développé industriellement par la société NatureWork LLC. Elle comprend deux étapes.

- La première étape consiste à la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique (octonoate d'étain Sn(O2Cr)2).
- La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octonoate d'étain).

II.3. Propriétés du 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 (**voir tableau I.2**)[15]:

- Le D, L-PLA est un polymère amorphe (D >20%). IL est biodégradable, est aussi biocompatible, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques (fils de sutures, implants, peau artificielle, système de libération de médicaments...).
- Le L-PLA est un polymère semi-cristallin (D < 2%). Ce type est préféré pour les applications où une force mécanique et une dureté élevée sont nécessaires, comme l'emballage, le transport, l'électronique et le textile.

Tableau I. 2 : Comparaison des propriétés de différents PLA [14]

Polymère	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)	Module de traction (MPa)	Module de flexion (MPa)
Acide polyglycolique PGA (*M* : 50 000)	35	210	nd	nd
Acides polylactiques PLA :				
– L-PLA (*M* : 50 000)	54	170	1 200	1 400
– L-PLA (*M* : 100 000)	58	159	2 700	3 000
– L-PLA (*M* : 300 000)	59	178	3 000	3 250
– D,L-PLA (*M* : 20 000)	50	–	nd	nd
– D,L-PLA (*M* : 107 000)	51	–	1 900	1 950
– D,L-PLA (*M* : 550 000)	53	–	2 400	2 350
Acier	–	1 400	200 000	nd
Os	–	–	18 000	nd

nd : non déterminé ; (–) : non applicable.
M : masse molaire en g/mol.

Le PLA est un thermoplastique transparent, à température ambiante, d'une masse volumique de 1,25 g/cm3. Il est d'une grande rigidité. Avec 3 500 N/mm2, le module d'élasticité du PLA est relativement élevé, comparé aux thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET). Le retrait (0,5 %) est dans la fourchette des matériaux amorphes. Le **tableau I.3** rassemble quelques propriétés physiques et mécaniques du PLA comparée aux polymères traditionnels.

Tableau I. 3 : propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels[16]

	PLA		**Polymères de commodité**		
	PLLA	**PDLLA**	**PET**	**PS**	**PP**
Module d'élasticité (MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture (MPa)	59		57	45	38
Élongation à la rupture (%)	4	8,5	300	3	400
Module en flexion (MPa)	3600	1950	2800	3250	150
Choc (J/m)	29		59	28	80

II.4. 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). 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 [17].

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 [18]**.**

III. GÉNÉRALITÉ SUR LA CELLULOSE ET NANOCELLOLOSE

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. 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. Il s'y trouve enrobé de l'hémicellulose, de la lignine, de la pectine, des cires et d'autres extractibles [19].

III.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 **.** 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 [20].

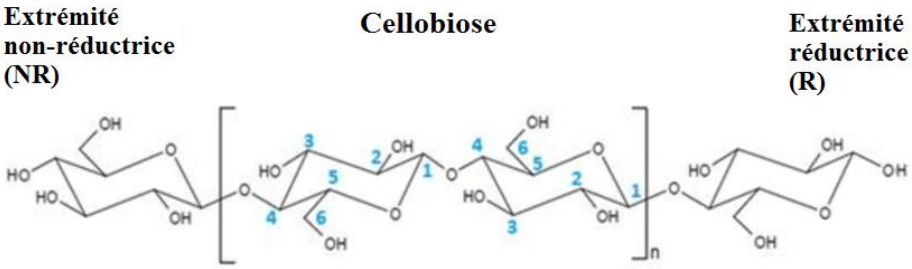


Figure I. 7 : Structure chimique de la cellulose

III.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).**

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 [21].

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**.** 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 [22].

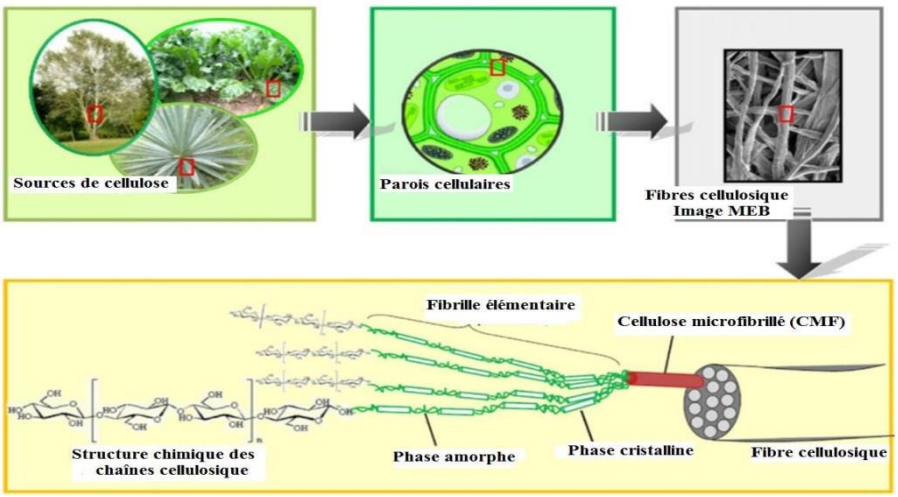


Figure I. 8 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique [23].

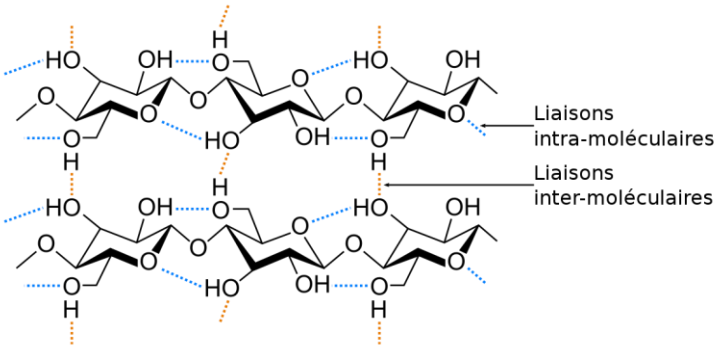


Figure I. 9 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose.

III. 3. Les Nano-celluloses

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**) [24].

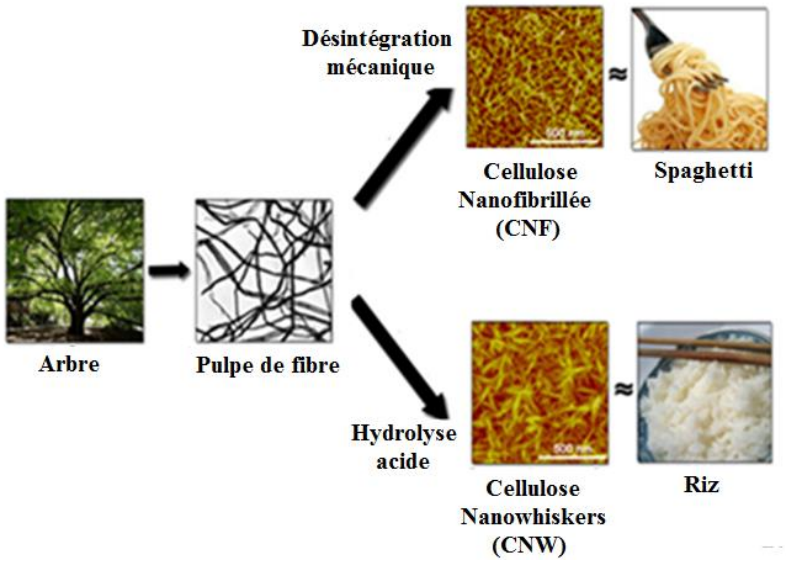


Figure I. 10 : Source des nanocelluloses (CNF, CNW)

La CMF est extraite par déstructuration chimique ou plus souvent par défibrillation mécanique de la pulpe de cellulose. Les CMF sont des filaments de structure semi-cristalline, longs et flexibles. Elles sont d'une structure enchevêtrée de fibrilles individuelles et des faisceaux de celluloses microfibrillées, ce qui rend la détermination de leur longueur difficile. Les CMF présentent une largeur de 10- 100 nm et une longueur de 0,5-10 µm [23].

La cellulose nanowhiskers (CNW) est extraite des pulpes cellulosiques ou de celluloses microfibrillées**.** 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. Ces particules sont concédées comme des rigides fibrilles d'une cristallinité plus élevée que les CMF. Les CNW présentent une largeur de 3- 10 nm et un facteur de forme supérieur à 5 [25].

III.3.1. 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 **,** celluloses bactériennes **,** bois, sisal, coton, tuniciers , et cellulose microcristalline [26].

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.**

Les principaux acides utilisés sont les acides chlorhydriques, phosphoriques, bromhydriques, nitriques, et un mélange d'acide chlorhydrique et organique. Néanmoins, l'acide sulfurique semble être l'amorceur le plus efficace pour l'obtention des suspensions colloïdales stables de nanocristaux individuels [27].

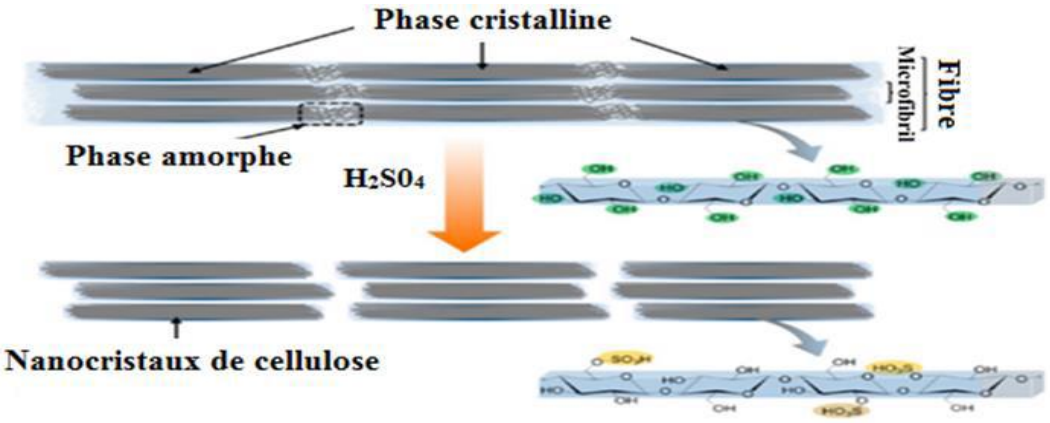


Figure I. 11 : Représentation schématique du processus de l'hydrolyse acide de la fibre [28].

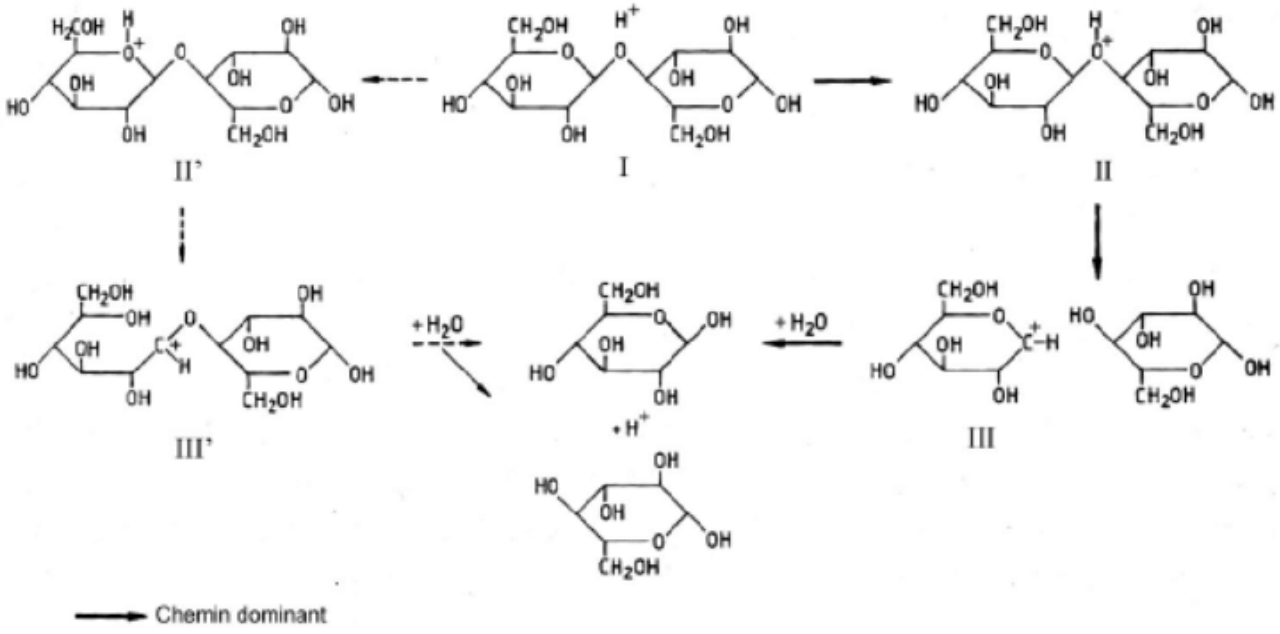


Figure I. 12 :Mécanisme d'hydrolyse acide de la fibre cellulosique [29]

III.3.2. 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) [25]**.**

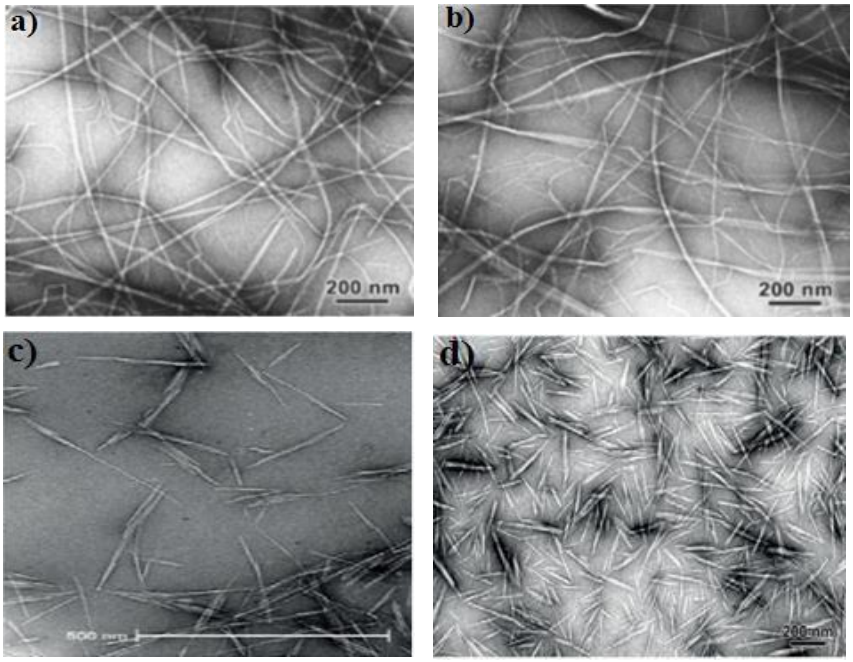


Figure I. 13 : Clichés MET de suspensions diluées de nanocristaux de diverses fibres de cellulose. Tunicier (a), cellulose bactérienne (b), sisal (c) et ramie (d) [21]

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.12**) . 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 , 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 [30].

Tableau I. 4 : Principaux types de processus de vieillissement [31].

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

IV. GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉGRADATION DES POLYMÈRES

Les polymères sont des matériaux au comportement très complexe, en raison de leurs longues chaînes moléculaires. Leurs propriétés sont directement dépendantes de leurs conditions de mise en œuvre, c'est-à-dire de leur histoire thermo-mècanique, et de leurs conditions d'utilisation (température, agents chimiques, radiations UV ...).

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits.

Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés. Des effets de cette dégradation découle la notion de « durée de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au-dessous duquel le matériau devient inutilisable.

IV.1.Principaux types de vieillissement

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parlera alors de couplage) [32]. Les principaux cas de figure rencontrés dans la pratique peuvent être classifiés selon le tableau ci-dessous :

Tableau I. 5 : Principaux type de processus de vieillissement [31].

Type de dégradation	Mécanisme de dégradation
Dégradation physique	– Absorption de solvants – Migration d'adjuvants – Relaxation structurale – Fissuration – Chocs thermique
Dégradation chimique	– Thermochimique – Thermo oxydatif – Photochimique (oxydatif au non), – Biochimique (biodégradation) – Radiochimique – Chimique en milieu réactif.
Dégradation Mécanique	– Fluage/relaxation – Fatigue – Usure

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation comme le montre le tableau ci-dessous:

Tableau I. 6 : Classification des processus de vieillissement en fonction des principaux facteurs supposés [32].

Facteur de dégradation / Type de vieillissement	Température	Oxygène	Ultra violet	Radiations ionisantes	Eau	Autres réactifs	Organismes vivants
Thermique	*	*					
Photochimique	*	*	*				
Radiolytique	*			*			
Radio-oxydant	*	*		*			
Hydrolytique	*				*	* (1)	
En milieu réactif	*					* (2)	
Biochimique	* (3)				*		*

(1) si le réactif est un acide ou une base, il s'agit toujours d'hydrolyse
(2) par exemple : sulfonation, halogénation, nitration...
(3) Optimum vers 27 °C.

IV.1.1. Dégradation physique

Le terme vieillissement physique englobe tous les processus conduisant à une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de la structure des macromolécules constituant le matériau [33].

Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique

IV.1.1.1. Vieillissement physique sans transfert de masse

Pour ce mode de vieillissement on peut distinguer trois cas :

- Vieillissement physique interne (relaxation structurale) causé par l'instabilité propre du matériau. La cinétique de ce phénomène ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T, contrainte σ) ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée.
- En en milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de **tension superficielle** à l'interface polymère liquide.
- Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle.

IV.1.1.2. Vieillissement physique avec transfert de masse

Les phénomènes de transport de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau, font essentiellement appel aux notions de diffusion, de gonflement et de plastification.

a). Perte d'adjuvants (plastifiants, stabilisants..etc)

La perte de l'adjuvant résulte de la migration de ces derniers hors du matériau ; les adjuvants sont susceptibles de disparaître de plusieurs manières : évaporation, extraction par un liquide, migration dans un autre polymère se trouvant en contact. La perte des adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc.)

b). Pénétration de solvants

Les solvants peuvent entrer dans l'édifice macromoléculaire et pour conséquence provoquer le **gonflement** et la **plastification** du polymère [34].

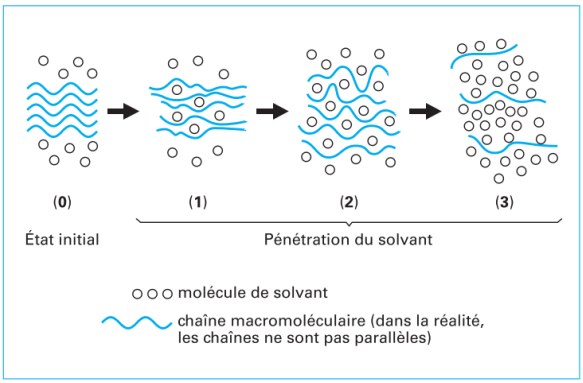


Figure I. 14 : Schéma de la pénétration de solvant dans un polymère [31].

- **La plastification** est le résultat direct de l'absorption du polymère. Les molécules de solvant s'intègrent dans le réseau et perturbent partiellement la cohésion mécanique du réseau assurée par les liaisons secondaires et conduisent à une mobilité moléculaire accrue [35]. Ce phénomène se traduit par un matériau plus ductile.
- **Le gonflement** du polymère s'accompagne de l'absorption du solvant et donc du gain de poids. Lors de la diffusion, les molécules de solvant s'insèrent progressivement entre les chaînes polymères, remplissant le volume libre [31]. L'expansion peut provoquer une relaxation de la contrainte résiduelle (favorisée par l'état plastifiant)

IV.1.2. Dégradation chimique

On appelle dégradation chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau (polymère ou ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interférent [36].

Les réactions intervenantes dans la dégradation chimique sont la coupure de chaînes statistiques, la dépolymérisation, la réticulation et l'oxydation.

IV.1.2. 1. Vieillissement photo-oxydatif

La photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à **l'air atmosphérique**. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et sont les groupements chromophores (Péroxydes, hydropéroxydes, groupements carbonyles, impuretés métalliques) qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères.

Le mécanisme de photo-oxydation des chaines de polymère se résume en trois étapes principales **(Figure I. 15)** :

- **Amorçage :** les radicaux libres sont formés par l'absorption de photons ;
- **Propagation** : Les radicaux primaires formés sur les chaines de polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire pour générer nouveau radical de polymère alkyle (P•).
- **Terminaison :** la réticulation est le résultat de la réaction de différents radicaux libres entre eux. Cette étape permet l'obtention des produits stables tels que des aldéhydes, cétones ou acides.

IV.1.2. 2. Vieillissement thermo-oxydatif

La thermo oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus dépend essentiellement de la température, il est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau [37].

La thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène. Le mécanisme de vieillissement thermo-oxydatif est illustré ci-dessous :

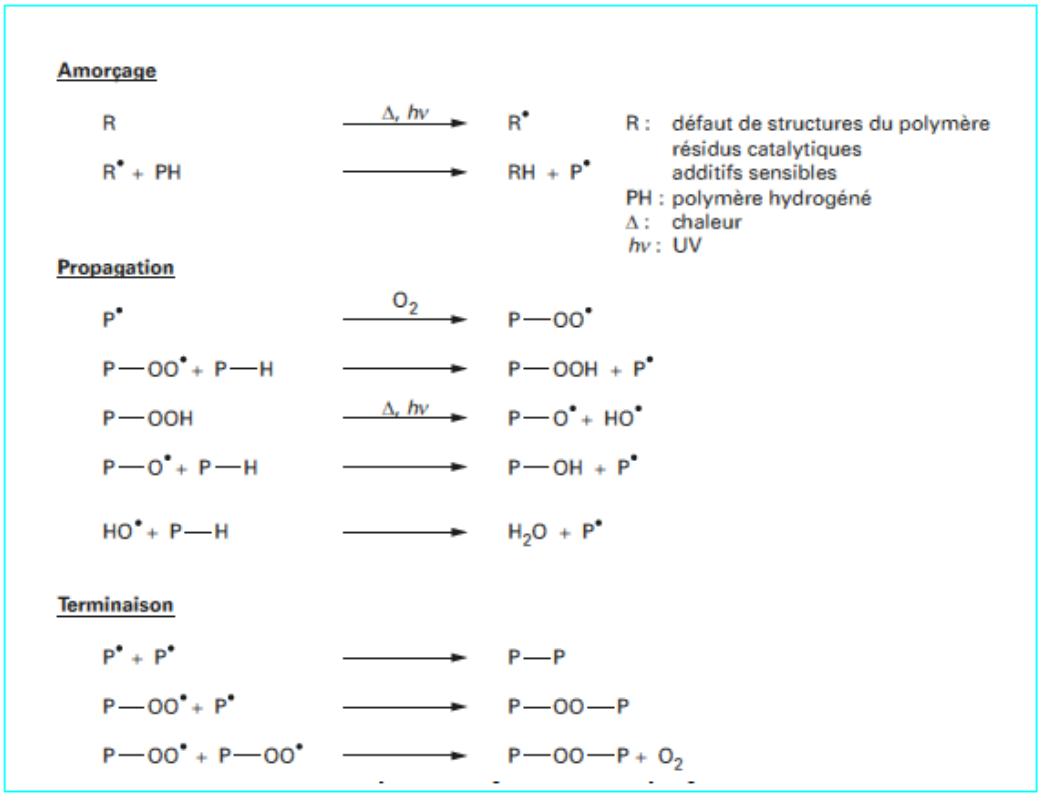


Figure I. 15 : Schéma du Mécanisme général de la thermo-oxydation et/ou de la photo-oxydation des polymères.

IV.1.2. 2. Dégradation chimique en milieu réactif

Dans un certain nombre de cas, les polymères sont, au cours de leur utilisation, en contact avec des gaz ou des liquides corrosifs avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en réaction.

a) Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique peut se produire de plusieurs façons. Dans le premier cas, les endoenzymes provoquent un clivage aléatoire des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester, libérant des polymères de masse molaire plus faible. Le second cas correspond à l'action d'une exoenzyme qui hydrolyse spécifiquement la liaison ester située en bout de chaîne et libère le monomère. Dans ce cas, la masse molaire moyenne du polymère n'est que très peu affectée, alors qu'une perte de masse globale peut être observée [38].

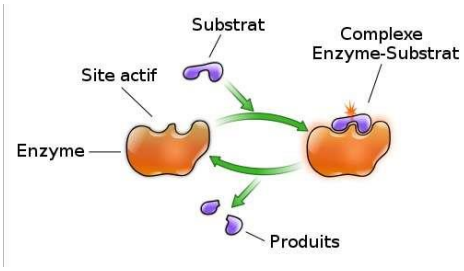


Figure I. 16 : Mode d'action d'une enzyme

a) Hydrolyse chimique [39]

La présence d'eau est le facteur de vieillissement majoritaire des polymères hydrolysables comme les polymères comportant le groupement ester et polyamides. Le mécanisme général de l'hydrolyse est donné en **figure I.17.**

La modélisation du comportement d'hydrolyse s'appuie sur deux types de courbe [40] :

- La courbe de prise de masse à l'état humide obtenue en pesant le matériau dès sa sortie de l'enceinte d'exposition ;
- La courbe de perte de masse obtenue après reconditionnement de l'échantillon dans son état initial (état séché) ;

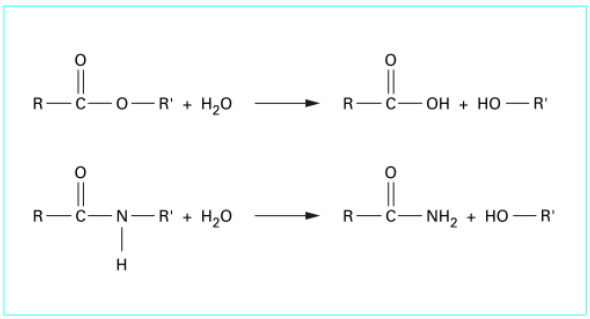


Figure I. 17 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [41].

IV.1.3. Vieillissement biochimique

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons, algues). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus (cellules des micro-organismes utilisent le matériel comme une source de carbone pour se développer).

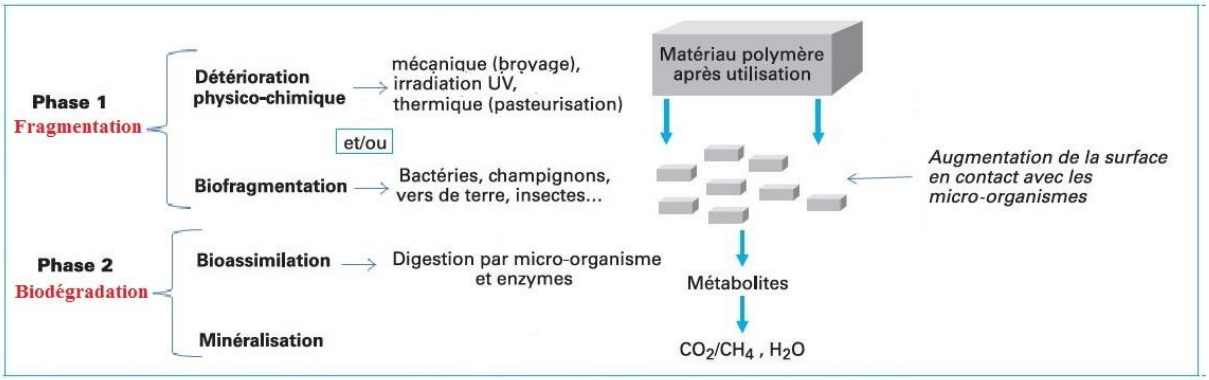


Figure I. 18 : Schéma du mécanisme de la biodégradation [10]

IV.2.Dégradation naturelle et accélérée

Les vieillissements naturels étant très souvent trop lents pour évaluer la résistance d'un matériau, il est nécessaire d'avoir recours à des vieillissements accélérés, pour pouvoir prévoir un comportement sur des échéances variées et avec des délais relativement courts et compatibles avec la phase de développement du matériau. Le vieillissement accéléré est utilisé pour contrôler des similitudes de comportement par rapport à du vieillissement naturel et pour permettre des extrapolations raisonnées [36]. Les expériences de ce type peuvent servir à :

- Une étude de mécanisme réactionnel ;
- Une comparaison de matériaux ;
- Une prévision des durés de vie.

IV.3. Mécanisme de dégradation hygrothermique du PLA

La compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des stratégies de stabilisation et prédire des durées de vie sur la base de tests de dégradation artificiels accélérés.

La Dégradation hygrothermique fait intervenir un solvant (généralement l'eau) à une température donnée. Le principal mécanisme de dégradation du PLA est l'hydrolyse, puisque celui-ci est très sensible à l'humidité en raison de la présence des liaisons esters dans ses chaînes macromoléculaires. L'hydrolyse du PLA se produit par scissions aléatoires des chaînes au niveau des liaisons esters, par fixation des molécules d'eau, produisant des oligomères de faible masse molaire qui peuvent être absorbés ou excrétés par le matériau [42] . L'hydrolyse du PLA conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool, comme le montre le mécanisme illustré sur la **Figure I.19** [43].

L'hydrolyse du PLA est un processus sélectif, il procède préférentiellement dans les régions amorphes plus accessibles à l'eau. Ce processus est cinétiquement gouverné par la diffusion de l'eau dans le matériau, par la réaction chimique de clivage et par la diffusion des produits de dégradation (acides carboxyliques, alcools ou oligomères) vers le milieu de dégradation. Généralement, la vitesse de diffusion de l'eau dans la matrice PLA est plus importante que la vitesse de son hydrolyse. Ce qui fait que la dégradation hydrolytique du PLA se produit principalement plus à son intérieur qu'à sa surface. En outre, quand les produits de dégradation sont retenus dans la matrice, ceci induit une augmentation localisée des groupements carboxyliques de bouts de chaînes susceptibles de catalyser la dégradation, phénomène appelé « dégradation autocatalytique » [44].

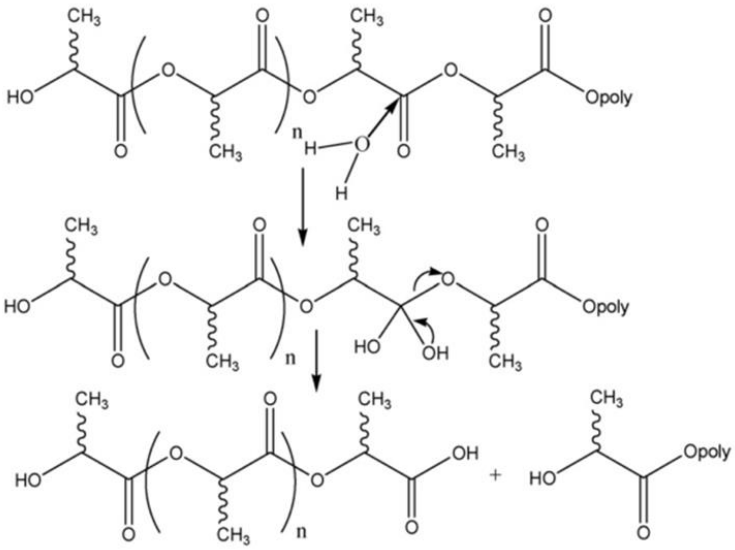


Figure I. 19 : Mécanisme d'hydrolyse du PLA.

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

CHAPITRE II

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre s'intéresse aux matériaux, procédés de mise en œuvre et de vieillissement utilisé au cours de ce travail. Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont également présentées. Ainsi, les changements induits par le procédé d'élaboration et de dégradation hygrothermique sur la morphologie, la structure chimique et la masse molaire des films PLA et PLA-NC ont été suivies par mesure Viscosimétrique, MEB, microscopie optique et IR-TF .

I. Matériaux utilisés

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

Le poly (acide lactique) utilisé dans cette étude est fourni sous forme de granulés par la société NatureWorks LLC (USA). Sa la dénomination commerciale est Ingeo™ biopolymer 7001D, spécialement conçu pour les machines de moulage par injection soufflage, pour la fabrication de bouteilles par exemple. La structure chimique du PLA est représentée dans le chapitre I **(figure I.4).** Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 1: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé [45].

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
% d'énantiomère D	4,4

I.2. Nanocellulose (NC)

Dans ce travail, pour renforcer la matrice PLA **nous avons utilisé des charges (NC) préalablement préparées dans le cadre d'un travail master.** Dans ce dernier, les

nanocelluloses ont été extraites de la cellulose microcristalline commerciale (MCC) par hydrolyse acide [46], puis modifiées physiquement par le surfactant tween 80.

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 [46]. La structure chimique des MCC est représentée dans chapitre I **(Figure I.7**).

I.3. 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. Les caractéristiques de tween 80 sont les suivantes :

Tableau II. 2 :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

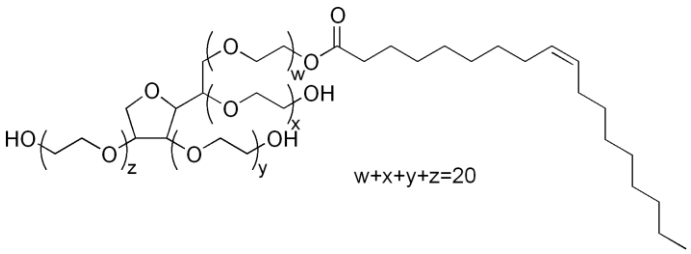


Figure II. 1: Formule chimique du Tween 80

I.4.Chloroforme

Le chloroforme ($CHCl_3$) a servi de solvant pour le PLA ; lors de la préparation des films PLA (voie solution) et, également dans les tests de viscosité. Le chloroforme fourni par BIOCHEM Chemopharma, possède les propriétés physico-chimiques illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II. 3: Propriétés du chloroforme

Pureté	99.8%
Masse molaire	119.38 g/mol
Densité	1,446 g/cm^3
Température d'ébullition	61,1°C

I.5. L'eau de mère

L'eau a été prélevée de la mer d'Elbedj à Tipaza. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 4: Propriétés de l'eau de mer utilisée.

PH	Conductivité	Densité
7,9	30 ms/cm	1,025 Kg/l

II. Élaboration des films de PLA

Les films de PLA pur et de nanocomposites PLA-NC ont été préparés par voie de solution. De ce fait, le PLA et NC sous forme de granulés et poudre ont été étuvés (40°C, 24h) pour éliminer le maximum d'humidité. Les films du PLA vierge sont préparés en mélangeant 2g de PLA avec 20ml de chlorofome [47]. Tandis que pour les films de PLA-NC, 0,02g de nanocellulose (NC) est ajouté à 2g de PLA dans 20 ml de chloroforme, formant ainsi un nanocomposite à **2%** de taux de charge **(Tableau II.5).**

Ces solutions sont mises sous agitation magnétique pendant 24 heures, à température ambiante. Les suspensions obtenues sont ensuite versées dans des boîtes de pétri 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. 5 : Composition massique des formulations (%)

Formulation	PLA (%)	NC (%)
PLA	100	0
PLA-NC	98	2

III. Dégradation hygrothermique des films de PLA

Le descriptif des méthodes expérimentales utilisées est très important pour la compréhension des phénomènes de vieillissement.

Les expériences ont été menées sur des films sous forme de disque d'un diamètre d'environ 9cm. Les échantillons ont été immergés dans deux cuves remplisses d'eau de mer, une contient les films de PLA vierge et l'autre les films de PLA-NC. Deux type de vieillissement ont été étudiés ; le naturel et l'accéléré :

- Pour le **vieillissement naturel**, ces cuves sont mises sur le toit du bâtiment.
- Pour le **vieillissement accéléré**, l'ensemble (deux bécher d'un 1L) est placé dans un bain thermostat à 50°C.

Ces essais de vieillissement ont été réalisés sur un période de 60 jours. Après chaque période d'immersion, les échantillons sont prélevés, lavés à l'eau distillée, et étuvé à une température de 60°C pendant 24h.

Remarque : La désignation qu'on a utilisé pour les formulations exposées à la dégradation hygrothermique est la suivante : **Nom de la formulation/ Jour/ Température,** par exemple :

- PLA exposé au vieillissement **N**aturel (20°C) pendant 60 jours : **PLA/60J/20°C**.
- PLA exposé au vieillissement **Accéléré** (50C) pendant 60 jours : **PLA/60J/50°C.**

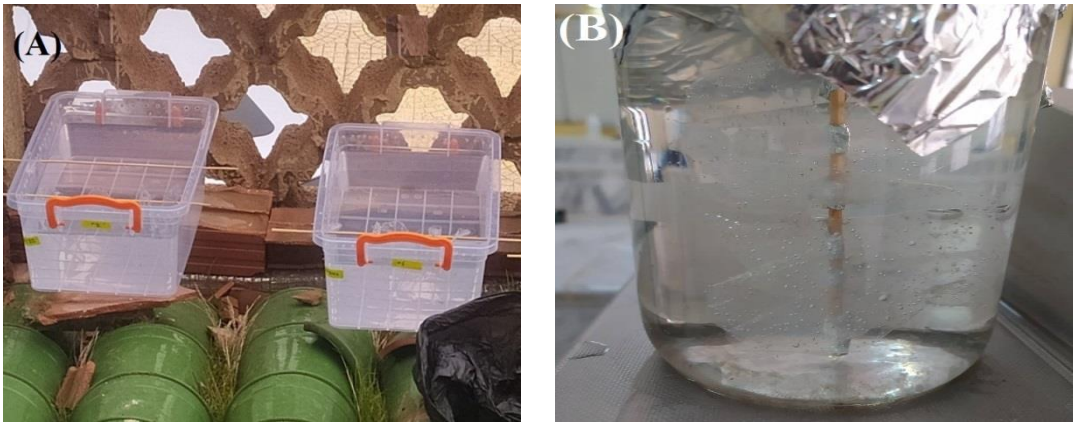


Figure II. 2: Le dispositif expérimental du vieillissement hygrothermique ; A) : naturel et B): accéléré.

IV. Méthodes de caractérisation des films de PLA

IV.1. Suivi gravimétrique (absorption d'eau)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au suivi gravimétrique des échantillons. Le suivi de l'absorption d'eau a été réalisé par pesée manuelle.

Après chaque prélèvement, les échantillons immergés sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée, essuyés de façon à retirer l'eau présente en surface et pesés à température ambiante sur une balance analytique Sartorius BP 210 S, avec une précision de 0,1 mg. Le pourcentage de gain à chaque instant t ($\mathbf{M_t}$) suite à l'absorption d'eau est déterminé par l'équation suivante [11] :

$$\mathbf{M_t}(\%) = \frac{\mathbf{W_t - W_0}}{\mathbf{W_t}} \mathbf{x100}$$

Où W_0 et W_t désignent, respectivement, la masse initiale du film avant immersion et la masse du film après immersion au temps **t**. Afin d'assurer la fiabilité des mesures, les pesées sont effectuées sur 7 films. L'absorption d'eau est alors déterminée à partir de la moyenne de plusieurs mesures consécutives qui montrent très peu de variation de masse.

IV.2. Caractérisation par spectroscopie (IR-TF)

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. Elle permet également une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber [46] :

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

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 échantillons à dégradation modérée (vieillissement naturel) et, des pastilles en KBr pour les films à dégradation poussée (vieillissement accéléré) et pour la poudre de cellulose (NC).

IV.3. Détermination de la masse molaire viscosimétrique

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-NC. 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.3. 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 [48]:

- 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 :

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

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

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

- 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.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \dots\dots (3)$$

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

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

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

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

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

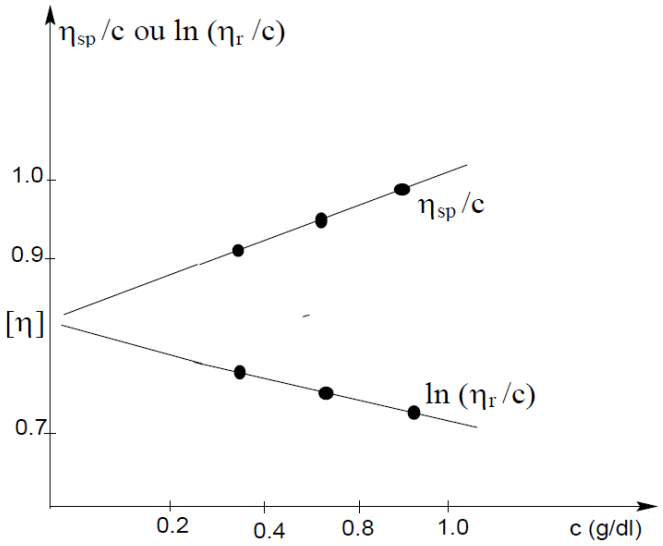


Figure II. 3 :Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque [η]

IV.3. 2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimètrique

La masse molaire moyenne viscosimètrique (M_v) de PLA pur et de nonocomposites PLA-NC est déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque [η] dans l'équation empirique de Mark- Houwink Sakurada ci-dessous [49]**:**

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

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 [50].

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

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

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-NC 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.

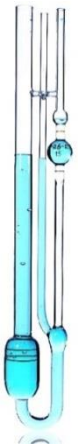


Figure II. 4: Viscosimètre capillaire de type Ubbelhode

Le processus de dégradation hygrothermique et sous irradiation gamma de l'ensemble des fils est suivi par le calcul de l'indice de scission de chaînes (IS) , selon la relation suivante [51] :

$$IS = [M_{v0}/M_v] - 1 \ldots\ldots\ldots (7)$$

Avec :

- $\overline{M}_{v0}$: Masse molaire moyenne en viscosité initiale.
- $\overline{M_v}$: Masse molaire moyenne en viscosité après dégradation.

IV.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie des films de PLA et PLA-NC est observée par MET sur des coupes transversales des films. Pour y parvenir, les échantillons sont coupés en lame mince (70 nm d'épaisseur) avec un ultra microtome de type Leica ultracut UCT à froid. Les lames minces sont transférées sur une grille en cuivre de mesh 200. L'observation des échantillons est faite sur le microscope Hitachi HF2000 (cathode froide, tension d'accélération 200 kV, résolution de 0,23 nm).

IV.5. Caractérisation des films dégradés par microscopie optique

La microscopie électronique à balayage est une méthode de production d'une image avec un signal détectable résultant de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon cible. Le principe du balayage consiste à sonder la surface de l'échantillon par une ligne continue et à transmettre le signal du détecteur à l'écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un

faisceau de lumière très fin pour balayer la surface d'un échantillon point par point. La microscopie électronique à balayage fournit des informations sur les caractéristiques microstructurales des matériaux

Chapitre III

Résultats et discussion

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre comprend deux parties essentielles. Dans la première, nous nous intéressons à la caractérisation des films de PLA et du nanobiocomposites PLA-NC élaborés par voie solution. Dans le second, nous étudierions la tenue au vieillissement hygrothermique de ces films dans un milieu marin, en conditions naturelles (20°C) et accélérées (50°C). Ainsi, l'effet des conditions climatiques sur la morphologie, la structure chimique et la masse molaire sera évalué.

I.CARACTÉRISATION DES FILMS DE PLA ET PLA-NC

Les techniques utilisées pour la caractérisation des films de PLA et du nanobiocomposite PLA-NC sont la Microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IR-TF) et la masse viscosimétrique.

I.1 Caractérisation par MET.

Les propriétés morphologiques des films préparés par voie solution dépendent fortement des propriétés intrinsèques du polymère et de la dispersion de charges.

L'observation du PLA vierge en MET (**figure III.**1) montre une morphologie lisse et régulière pour ce film.

Le cliché MET relatif au naobiocomposite PLA-NC (**figure III.2)** met en évidence la bonne dispersion des nanocellulose au sein de la matrice PLA. Ces résultats peuvent être attribués à l'amélioration des interactions entre la matrice PLA et les NC, notamment après la modification de la cellulose par le surfactant Tween 80.

Par ailleur, on note que les NC se distinguent clairement de la matrice PLA par leur blancheur et leur forme bâtonnet typique. La longueur et le diamètre moyen sont de l'ordre de 350 et 25 nm, respectivement, donnant un facteur de forme (L/D) de l'ordre de 14. Un résultat similaire a été rapporté par Qua et al. [52].

La bonne séparation et individualisation des nanocellulose est attribuée au procédé d'hydrolyse acide appliqué. En effet, ce procédé consiste en la rupture des régions amorphes

localisées en périphérie et au sein des microfibrilles de cellulose laissant les segments microcristallins intacts [53].

En autre, la forte dispersion en longueur des NC peut être attribuée à la distribution hétérogène des régions amorphes dans les microfibrilles de cellulose [19].

En conclusion, la taille nanométrique de nos charges cellulosique affirme l'appartenance des films de PLA élaborés à la gamme des matériaux nanocomposites.

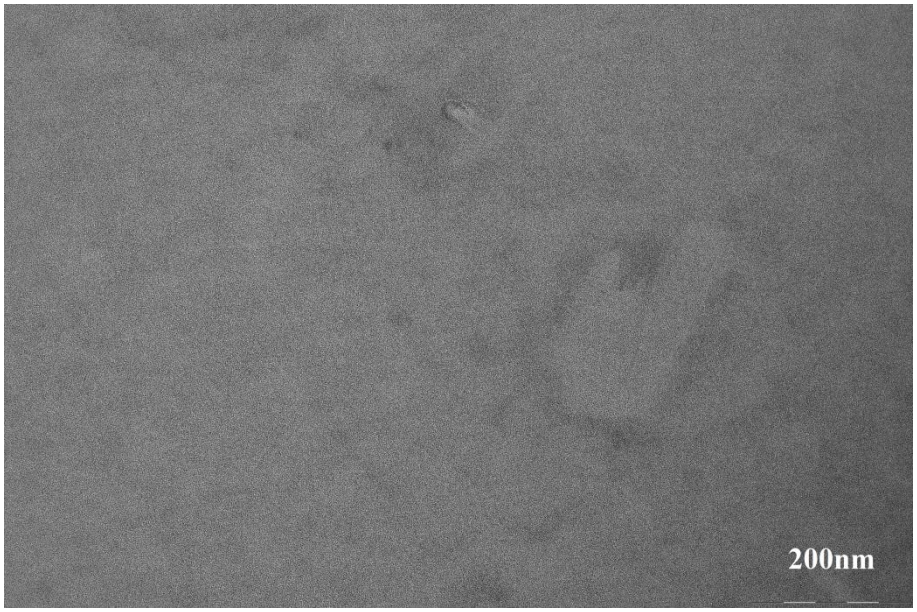


Figure III. 1: ***Image en MET du film de PLA vierge***

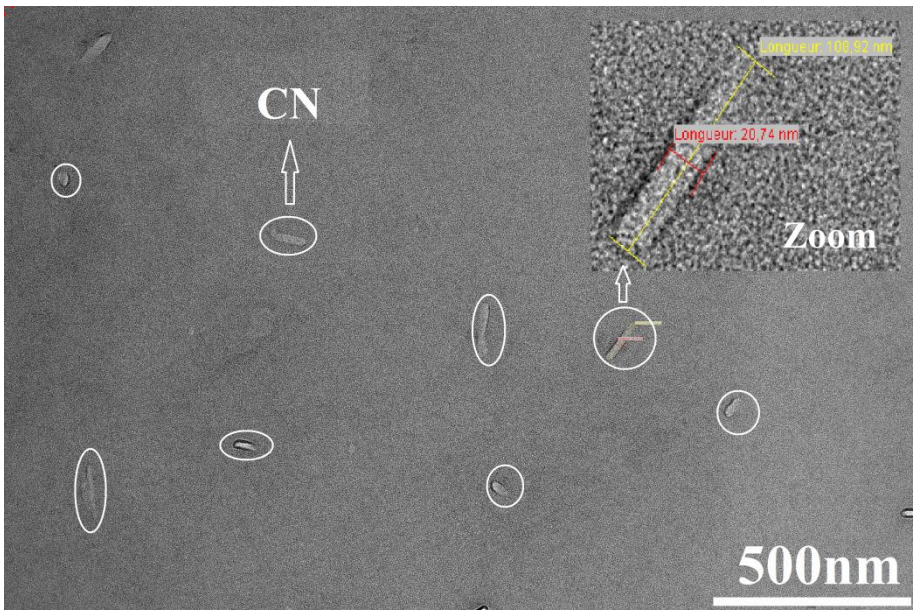


Figure III. 2: *Image en MEB du PLA-NC.*

I.2 Caractérisation par spectroscopie (IR-TF)

La spectroscopie IR-TF est une méthode non destructive pour l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux. Cette technique est utilisée dans le présent travail afin de mettre en évidence les éventuels changements structuraux induits par l'ajout de la charge cellulosique (NC) à la matrice PLA.

I.2.1. Caractérisation de la poudre de Nano-cellulose par (IR-TF)

Le spectre IR-TF des NC est présenté en **Figure III.3**. 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 centrée à 3340 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) **liés** (Al-OH) [54]. Une autre bande d'absorption localisée à 2900 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de C-H des groupements CH_2. De plus, un pic relatif à l'absorption de l'eau est détecté à 1640 cm^{-1}, indiquant l'interaction forte de l'eau avec la cellulose [55].

Par ailleur, on remarque l'apparition d'une bande situées à 1365cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation de la liaison C-H et, une autre à 1056 cm^{-1} correspondant à la déformation de C-O.

Remarque : la présence du surfactant tween 80 dans les Nano-cellulose (NC) est notée par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située à 1740 cm^{-1}. Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) caractérisant les esters des polysorbates (tween 80).

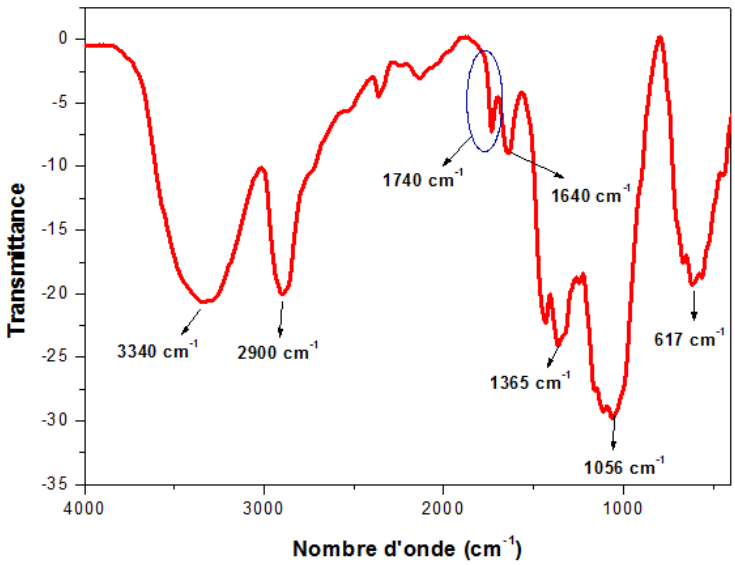


Figure III. 3 : Spectre IR-TF de poudre de Nanacelluloses modifiés par tween 80 (NC)

I.2.2. Caractérisation du film de PLA vierge par (IR-TF)

Le PLA est un polyester aliphatique composé essentiellement d'unités subséquentes d'α-hydroxy-acide. La structure moléculaire du PLA vierge est illustrée sur le spectre IR-TF représenté sur la **Figure III.4**.

Sur cette dernière on note les signaux caractéristiques du PLA vierge à savoir [9] :

- Dans la région 3600-3400 cm^{-1}, on constate une bande 'absorption centrée à λ_{max}=3505 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements alcools (-OH-) **libres**.
- Dans la région 3100-2800 cm^{-1} on remarque l'apparition de deux pics situés à 3948 et 2993 cm^{-1}, attribués aux vibrations d'élongations des groupements -CH-.
- Dans la région 1900-1600 cm^{-1}, on note une large bande d'absorption centrée à λ_{max}=1763cm^{-1} correspondant à l'absorption des groupements carbonyle des esters du PLA.
- 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 866 et 750 cm^{-1} sont également observés, ils correspondent aux vibrations de déformation des groupements –C-C-.

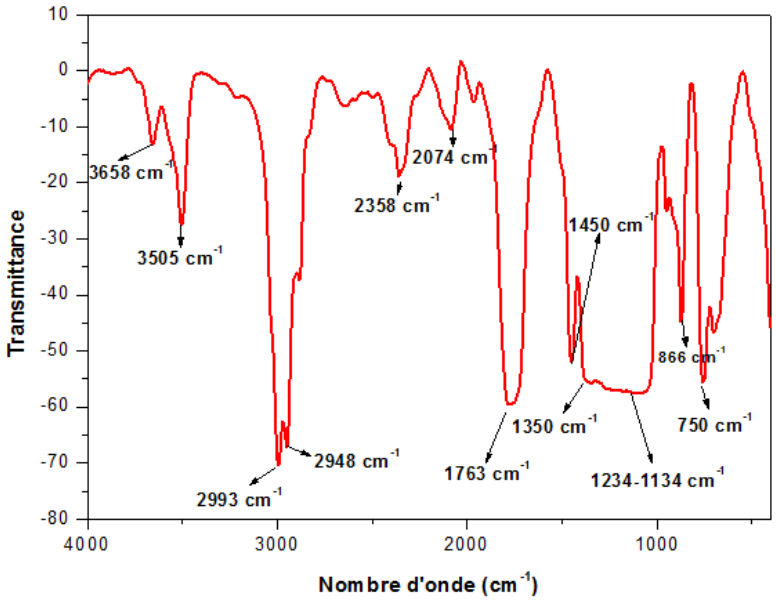


Figure III. 4 : Spectre IR-TF du film PLA vierge.

I.2.3. Comparaison des spectres (IR-TF) des films de PLA et PLA-NC

La **figure III.5** montre les spectres IR-TF de la matrice PLA et du Nanobiocomposite (PLA-NC) enregistrés dans la région *4000-400* cm^{-1}. Sur cette figure on constate une grande similitude des deux spectres, ceci peut être attribué au faible taux de NC ajouté au PLA (**2%**).

Néanmoins, la différence major entre les deux formulations réside dans la région 3900-3100cm^{-1}, représenté en ligne discontinué sur la courbe. Dans cette zone on note l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption centrée à 3340cm^{-1} pour le PLA-NC, correspondant aux vibrations d'élongation des **OH liés**. Cette bande d'absorption correspond au pic OH de la cellulose, comme il est illustré sur la **figure III.3**. Ces résultats Confirment la présence de la cellulose dans cette formulation.

Remarque : la bande d'absorption caractérisant l'ester du tween 80 à 1740 cm^{-1}(**figure III.3**), est recouverte par celle de l'ester du PLA (1763cm^{-1}).

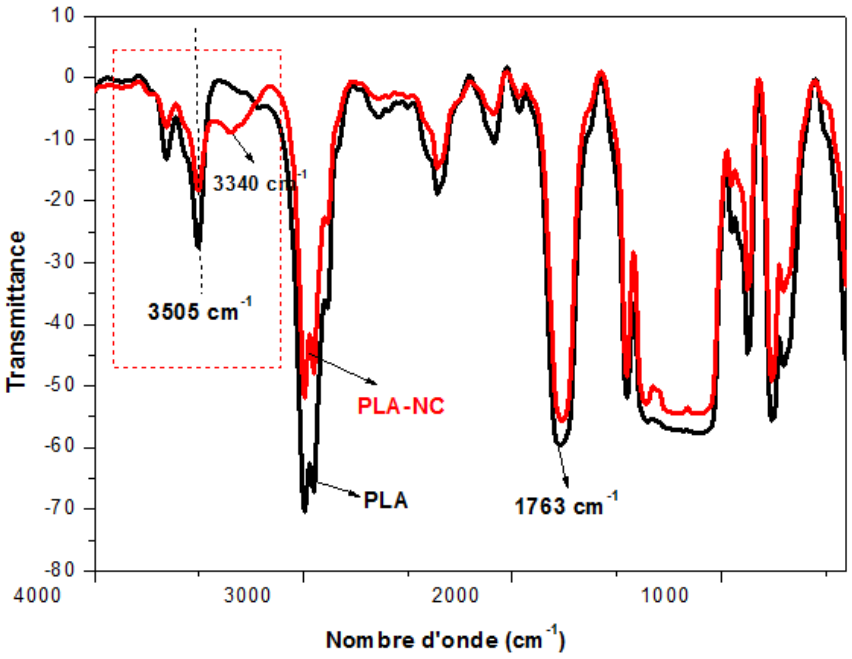


Figure III. 5 : Comparaison des spectres IR-TF du film PLA vierge et du PLA-NC.

I.3 Caractérisation par viscosimètrie

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 de PLA vierge et du nanobiocoposites PLA-NC a été déterminée en calculant la viscosité intrinsèque (η) des deux formulations.

Nous avons choisi la formulation PLA-NC pour illustrer les différentes étapes suivis pour la détermination de la masse molaire viscosimétrique des films élaborés, comme indiqué ci-dessous :

- Calculer la viscosité inhérente (**Tableau III.1**).
- Tracer la viscosité inhérente (Ln η_r /c) en fonction de la concentration « c » (**Figure III.6)**
- Déterminer la viscosité intrinsèque [η] en extrapolant à la concentration nulle (ordonnée à l'origine). Pour ce cas la [η] = 2,18 dl/g**.**
- Déterminer la masse molaire moyenne viscosimètrique (Mv) en remplaçant la viscosité intrinsèque [η] dans l'équation empirique de Mark- Houwink.

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

C(g/dl)	**t_o(s)**	**t(s)**	**Viscosité réduite $\eta_r = t/t_o$**	viscosité inhérente **Ln (η_r/C)**
0,2	15,39	18,50	1,20	1,79
0,3	15,39	19,00	1,23	1,41
0.4	15,39	19,70	1,28	1,16
0,5	15,39	20,16	1,31	0,96
0,6	15,39	21,33	1,39	0,84

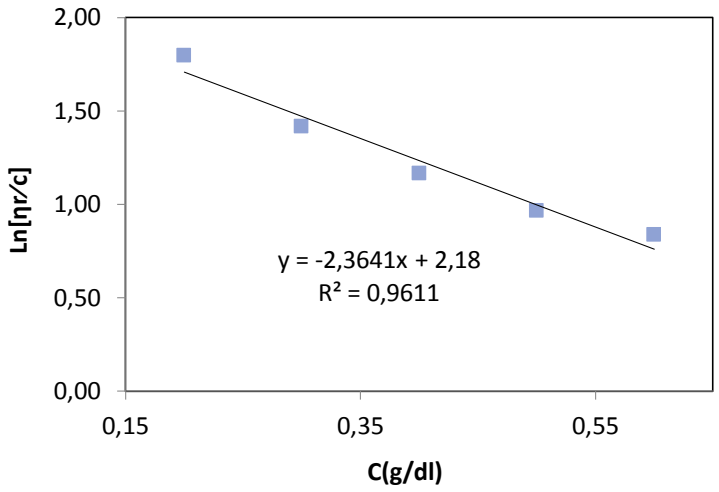


*Figure III. 6 : Variation de la viscosité inhérente du **PLA-NC** en fonction de la concentration.*

Les résultats de la masse molaire viscosimétrique trouvés pour les films de PLA et du PLA-NC sont illustrés sur tableau ci-dessous :

Tableau III. 2: Masse molaire viscosimétrique de PLA et du Nanobiocomposite PLA-NC.

Formulation	M_v (g/mol
PLA	284987
PLA-NC	270814

D'après le **tableau III.2**, on note que l'addition de la Nano-cellulose (NC) provoque une légère diminution de la masse molaire viscosimètrique. Cette diminution peut être due à l'augmentation de cisaillement lors de la mise en œuvre, en présence des NC.

II. ÉTUDE DE LA DÉGRADATION HYGROTHERMIQUE DES FILMS DE PLA

Les résultats présentés dans cette partie ont pour objectif de mettre en avant les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours du vieillissement des films de PLA et du Nanobiocomposite PLA-NC en immersion dans l'eau de mer. La cinétique de dégradation de ces deux formulations a été suivie par gravimétrique (absorption d'eau) et par viscosimétrie. Tandis que, les changements structuraux (atomique) et morphologique (macroscopique) ont été évalués par IR-TF et microscopie optique, respectivement.

II.1. Suivi de l'absorption d'eau des films de PLA en immersion

Dans cette section, afin de mieux appréhender les paramètres étudies dans ce travail, deux effets ont été dégagés à savoir ; l'effet de la température et l'effet de l'ajout de la Nano-cellulose (NC) sur le gain en eau de la matrice PLA.

II.1.1. Effet de l'ajout de NC sur l'absorption d'eau du PLA

Les **figures III. 7** montrent une comparaison de la cinétique d'absorption d'eau des films de PLA vierge et du PLA-NC.

Au vieillissement naturel (20°C) (figure III.7.a), on constate que la cinétique d'absorption d'eau est plus rapide est plus accentuée dans le cas du PLA vierge. En effet, un gain en eau considérable (12%) est acquis au bout de 10J pour le PLA pur, tandis que pour le PLA-NC le taux d'absorption d'eau reste relativement faible (2,5%) jusqu'au 22J. Ces phénomènes suggèrent que la présence de la NC inhibe la diffusion de l'eau au sein de la matrice PLA, malgré le faible taux de charge des NC dans la matrice PLA (2%).Cet effet barrière à l'eau peut être attribué à :

- La nature hydrophobe des NC modifiées. En effet, comme il est indiqué en **chapitre II** (Paragraphe **I.2**), les NC ont subi un traitement au surfactant (tween 80) afin d'améliorer la compatibilité de ces charges hydrophiles et la matrice PLA hydrophobe. Ce surfactant, qui a pour HLB =15 (voir **Tableau II.2**), a ainsi engendré un recouvrement des groupements OH des NC et diminué par conséquence leur affinité à l'eau.
- De plus, plusieurs travaux ont révélés que l'ajout d'une charge à une matrice donnée engendre un effet nucléant dans cette matrice (augmentation du taux de cristallinité) [46]. Ce phénomène peut induire une diminution de la mobilité moléculaire et réduisant par conséquence la diffusivité de l'eau au sein de cette matrice.

Au vieillissement accéléré (50°C) (figure III.7.b), on note que le comportement de PLA vierge et du PLA-NC vis-à-vis des conditions d'immersion est quasi-identique. Autrement dit, les deux formulations montrent une même cinétique d'absorption et un gain en eau très proche. Ces résultats suggèrent qu'à 50°C les NC ne présentent plus un effet d'inhibiteur à la diffusion de l'eau, comme à 20°C. En effet, l'augmentation de la mobilité moléculaire proche de la Tg fait que les NC soient enrobées (recouvertes) par les chaines de PLA, réduisant par conséquence leur effet hydrophobe.

Remarque

À 50°C, la cinétique d'absorption d'eau a été suivie jusqu'au **22 jours**, au-delà les formulations ont été sujettes à des fragmentations considérables, chose qui nous a empêchés de déterminer le taux d'absorption d'eau avec rigueur.

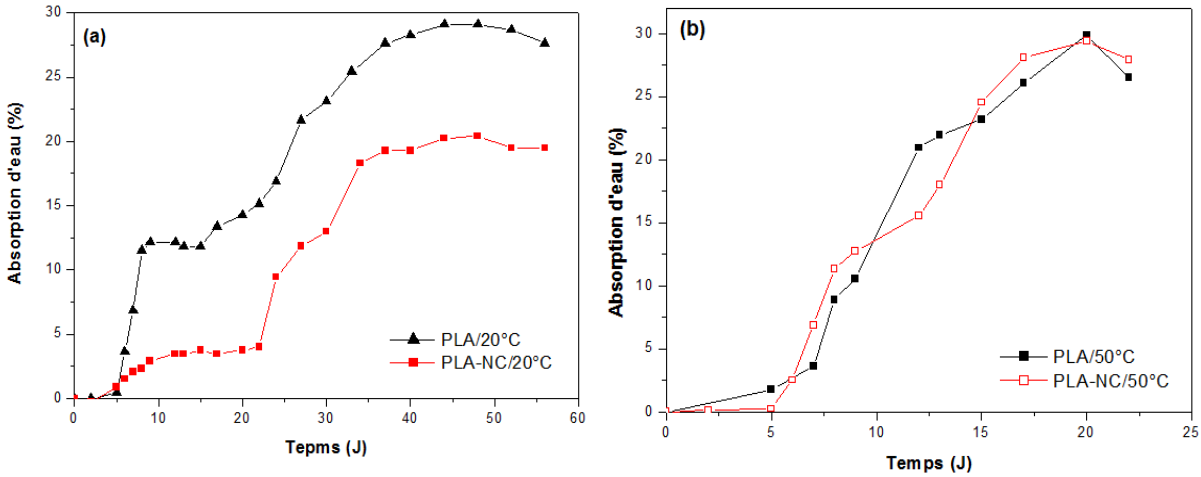


Figure III. 7 : Évolution de l'absorption d'eau de PLA et du PLA-NC en fonction du temps.(a): 20°C, (b): 50°C

II.1.2. Effet de la température sur l'absorption d'eau du PLA

Les **figures III. 8** montrent une comparaison de la cinétique d'absorption au vieillissement naturel (20°C) et accéléré (50°C) des films de PLA. On note que, soit pour le PLA **(figure III.8.a**) ou pour le PLA-NC **(figure III.8.b**), la cinétique d'absorption d'eau est plus rapide (5J) et plus accentuée en immersion à 50°C, par rapport à 20°C. Ces résultats peuvent être attribués à plusieurs phénomènes, à savoir :

- La création de microcavités dans le PLA, en immersion à 50°C, qui peuvent jouer le rôle des poches de stockage de l'eau [56]. Ces cavités peuvent être associées au phénomène de fissuration osmotique qui provoque la création d'un chemin de diffusion au sein du polymère [57].
- En immersion à 50°C, on peut aussi penser que à la proximité de ces températures de vieillissement avec la température de transition vitreuse du PLA (Tg ~ 55- 60°C) joue un rôle décisif sur l'accélération des phénomènes de diffusion. En effet, aux alentours de la T_g on assiste à une augmentation drastique de la mobilité moléculaire des chaînes ce qui peut faciliter la diffusivité de l'eau dans la matrice PLA (l'état caoutchoutique).
- Le processus d'hydrolyse, en produisant des groupements carboxylique et hydroxyle, augmente également l'affinité du polymère avec l'eau [58].

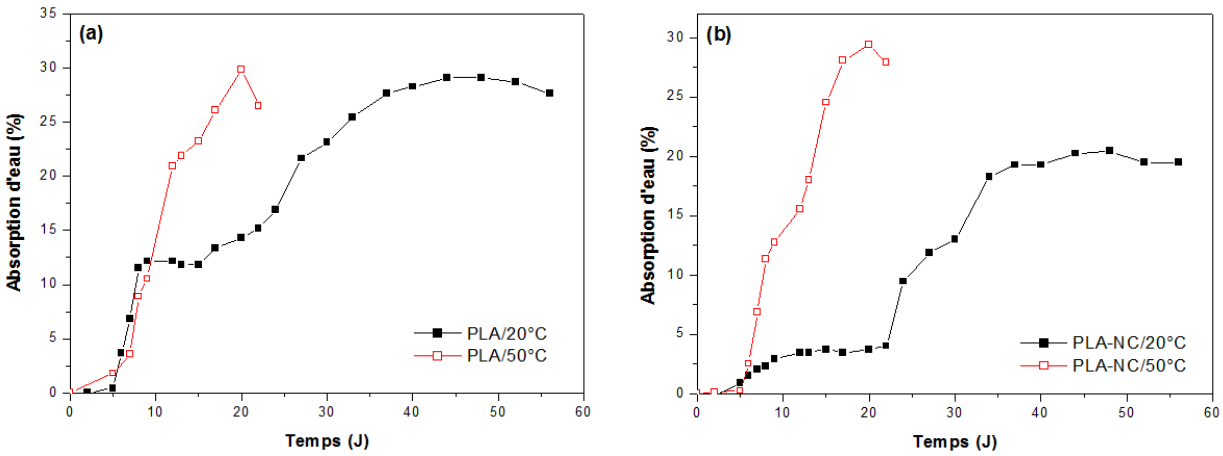


Figure III. 8 : Évolution de l'absorption d'eau de PLA et du PLA-NC en fonction du temps.(a): PLA , (b): PLA-NC

II.2.Évolution de la structure chimique des films de PLA en immersion

Les spectres IR-TF de PLA et du PLA-NC avant et après **60 jours** d'immersion dans l'eau de mer sont illustrés en **figure III.9**. Ces spectres montrent que la structure chimique du PLA évolué en fonction du temps d'immersion. On constate une diminution notable de l'intensité

de l'ensemble des bandes d'absorption pour les deux ; formulations et modes de vieillissements (naturel accéléré), indiquant de ce fait leur dégradation prononcée.

La dégradation de ces formulations est classée par ordre **croissant** comme suit :

PLA-NC/20°C ➡ PLA /20°C ➡ PLA-NC/50°C ➡ PLA /50°C

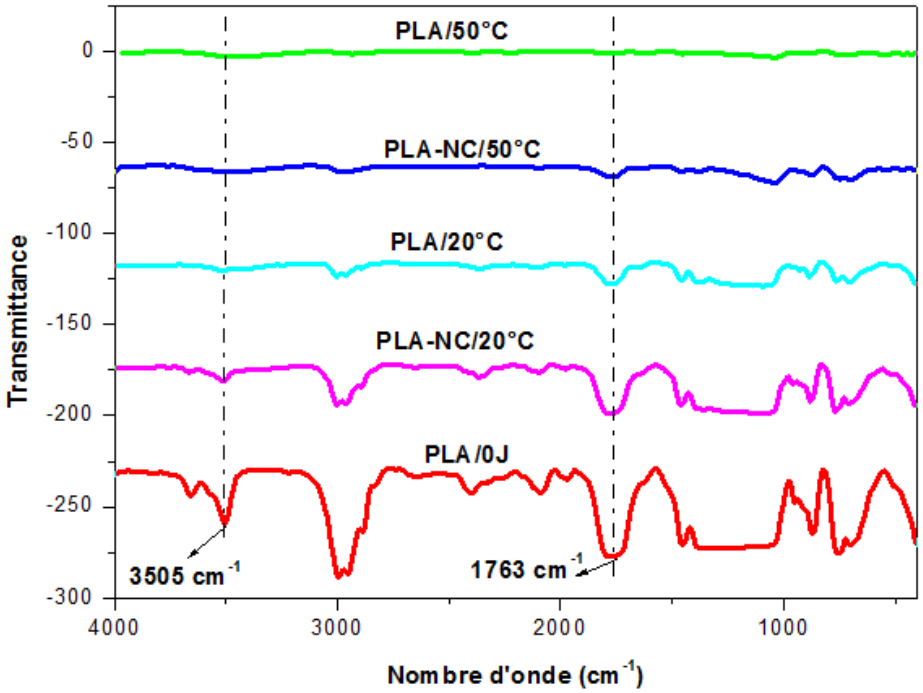


Figure III. 9 : Spectres IR-TF de PLA et du PLA-NC après 60 jours de dégradation au milieu marin.

Afin de mieux appréhender les changements structuraux engendrés par la dégradation on sait focaliser dans l'interprétation des spectres IR-TF sur la zone 4000-1500cm^{-1}(zone de diagnostique). Dans cette zone une attention particulière est donnée aux bandes caractéristique du PLA ; alcool et carboxylique des bout de chaine et ester de la chaine principale.

II.2.1. Effet de la température sur structure chimique du PLA en immersion

On constate sur la **figure III.10,** que la dégradation est plus intense à 50°C, soit pour le PLA (**figure III.10**. a) ou pour PLA-NC (**figure III.10**. b). En effet on note sur les deux figures, une réduction de l'intensité des pics à 1763 cm^{-1} lié aux groupements carbonyles du PLA et un élargissement de la bande dans la région 3750-3400 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des liaisons –OH des phénols et carboxyles. Ce résultat peut être attribué à la décomposition des fonctions esters du PLA par l'effet de l'hydrolyse pour former des alcools

et acide carboxylique. En effet, chaque hydrolyse entraine une coupure de chaine selon la réaction suivante :



.....(1)

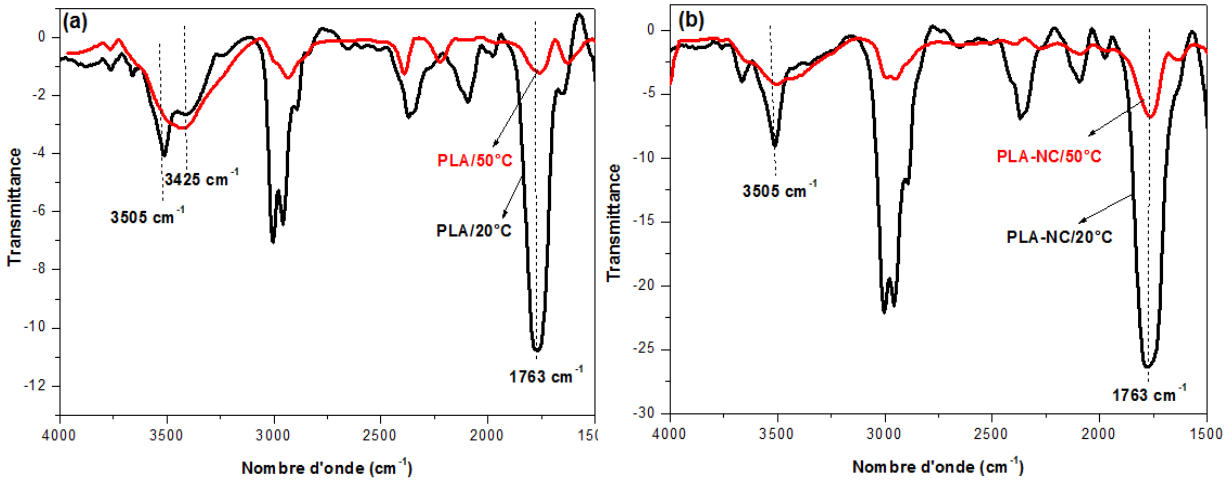


Figure III. 10 : Spectres IR-TF de PLA et du PLA-NC.(a): PLA , (b): PLA-NC

II.2.2. Effet de l'ajout de NC sur structure chimique du PLA en immersion

Les **figures (III.11**) montrent que l'intensité de la bande des ester (1763 cm^{-1}) est plus faible dans le cas du PLA vierge par rapport à celle du PLA-NC, soit à 20°C (**figure (III.11. a**) ou à 50°C (**figure (III.11.b**). Ces résultats sont dus à l'effet inhibiteur des NC pour la diffusion d'eau, en parfaite concordance avec les résultats de l'absorption d'eau précédents. En effet, selon la **réaction (1)** la décomposition de l'ester diminué en diminuant la quantité d'eau stockée.

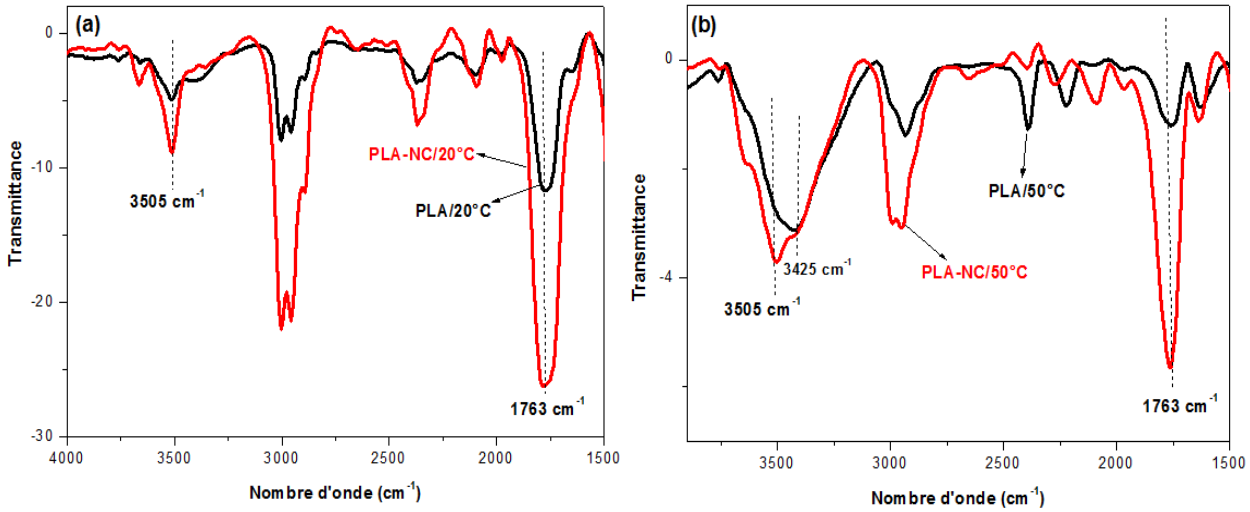


Figure III. 11 : Spectre IR-TF de PLA et du PLA-NC. (a): 20°C , (b): 50°C.

II.3. Évolution de la masse molaire des films de PLA en immersion

Lors d'un conditionnement accéléré, il est nécessaire de s'assurer de la prise en compte de tous les phénomènes et de leur cinétique. Dans la présente étude, la cinétique de dégradation hygrothermique de PLA pur et de PLA nanobiocomposites PLA-NC a été suivie par le calcul de l'indice de scission de chaînes (IS) en immersion dans l'eau de mer. Les résultats obtenus aux vieillissements naturels (20°C) et accéléré (50°C) sont illustrés en **Tableau III.3** et **Figure III.12**.

On constate une évolution ascendante des courbes IS pour l'ensemble des films à 20°C et 60°C, en fonction du temps d'exposition. Ces résultats suggèrent que le mécanisme de dégradation prédominant dans la matrice PLA et les deux nanobiocomposites est la scission de chaînes [5]. Par leur contact avec l'eau, les groupements esters du PLA réagissent avec les molécules d'eau, induisant le clivage des chaînes moléculaires et formant ainsi des segments de faibles poids molaires. La réduction de la masse moléculaire du PLA est généralement la conséquence systématique de son hydrolyse, comme il a été intensément rapporté en littérature [59].

L'élévation de la température est susceptible de gouverner le processus d'hydrolyse du PLA. En effet, on note sur la **figure II.12** que les films de PLA et PLA-NC sont plus vulnérables (faible) à l'hydrolyse à 50°C qu'à 20°C. En termes de valeurs, à 60 jours l'indice de scission de chaines (**IS**) enregistré pour le PLA est 0,095 à 20°C et 0,126 à 50°C, soit une augmentation de 1,32 fois. Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la température à tendance à accélérer le processus de dégradation hydrolytique du PLA. En effet, à 50°C on est proche de la T_g du PLA (60°C), d'où une mobilité des chaînes moléculaires et une diffusion d'eau plus importante, induisant ainsi une dégradation plus rapide à cette température [5].

Par ailleur, on note sur la **figure II.12** que les films de PLA-NC sont plus résistants à la dégradation hygrothermique que les films de PLA, soit à 20°C ou à 50°C. Par exemple, à T=50°C et t= 60 J, l'indice de scission de chaines (**IS**) déterminé pour le PLA est 0,126 tandis que celui du PLA-NC est 0,114. Sachant la relation reliant l'eau à la scission de chaine (**réaction 1**), ces résultats peuvent être attribués à l'effet inhibiteur des charges NC à la diffusion de l'eau, comme il a été prouvé précédemment.

Tableau III. 3: Évolution de la Masse molaire viscosimétrique des films de PLA et PLA-NC en fonction du temps en immersion à 20 et 50°C.

T(°C)	20°C				50°C			
Temps (J)	M_V (g/mol)		Indice de scission de chaines (IS)		M_V (g/mol)		Indice de scission de chaines (IS)	
	PLA	PLA-NC	PLA	PLA-NC	PLA	PLA-NC	PLA	PLA-NC
0	284987	270814	0,000	0,000	284987	270814	0,000	0,000
7	270218	261338	0,055	0,036	261291	251409	0,091	0,077
21	267986	258338	0,063	0,048	260007	248559	0,096	0,090
30	264719	256353	0,077	0,056	255879	246888	0,114	0,097
45	262776	253923	0,085	0,067	253844	243380	0,123	0,113
60	260333	252962	0,095	0,071	253041	243023	0,126	0,114

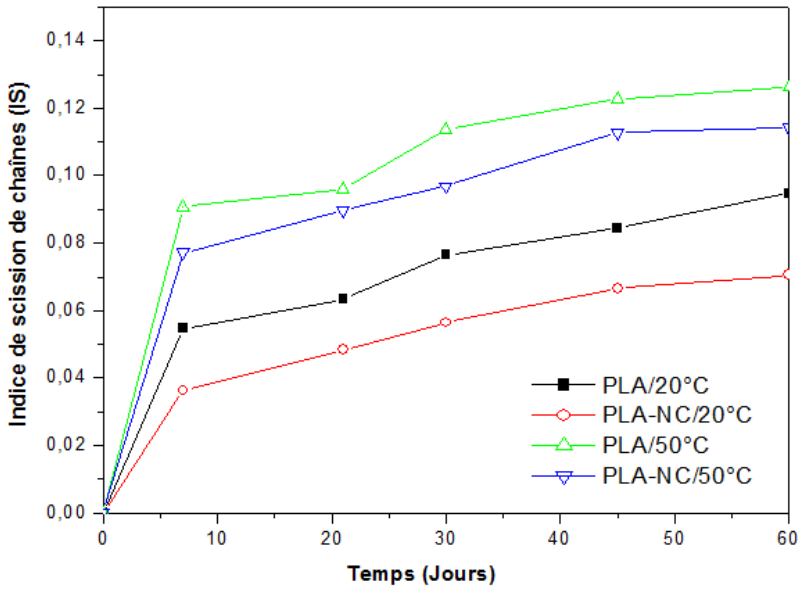


Figure III. 12 : Évolution de l'indice de scission de chaînes des films de PLA et PLA-NC en fonction du temps en immersion à 20 et 50°C.

II.4. Évolution de la morphologie des films de PLA en immersion

De la variation morphologique des d'échantillons, on peut vigoureusement juger leur degré de dégradation. Dans cette étude, les surfaces des films de PLA et PLA-NC, avant et après immersion à 50°C, ont été observées par la microscopie optique. Les images obtenues sont illustrées en **figures III.13 et 14**.

Ces figures mettent en évidence les conséquences macroscopiques de l'absorption d'eau. En effet, on note une fragmentation très poussée pour les deux formulations après 60 jours d'immersion dans l'eau de mer. Ces observations consolident l'ensemble des résultats obtenu précédemment.

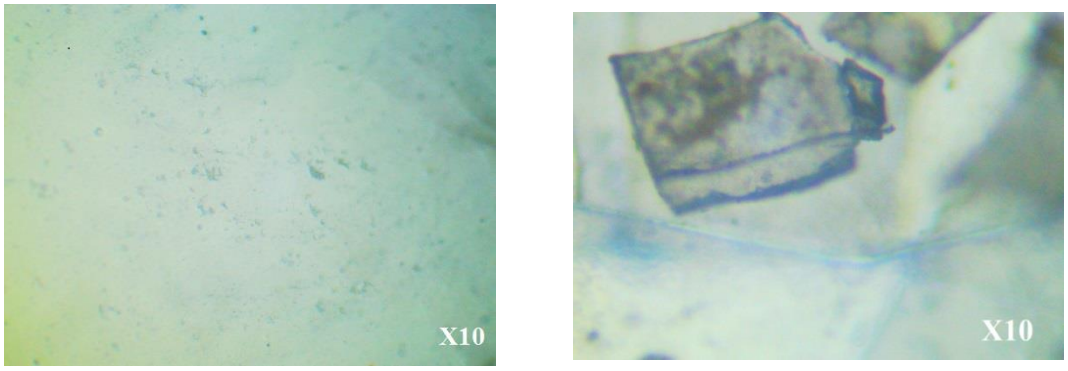


Figure III .13 : Images en microscope optique des films de PLA avant et après 60 jours d'immersion à 50°C.

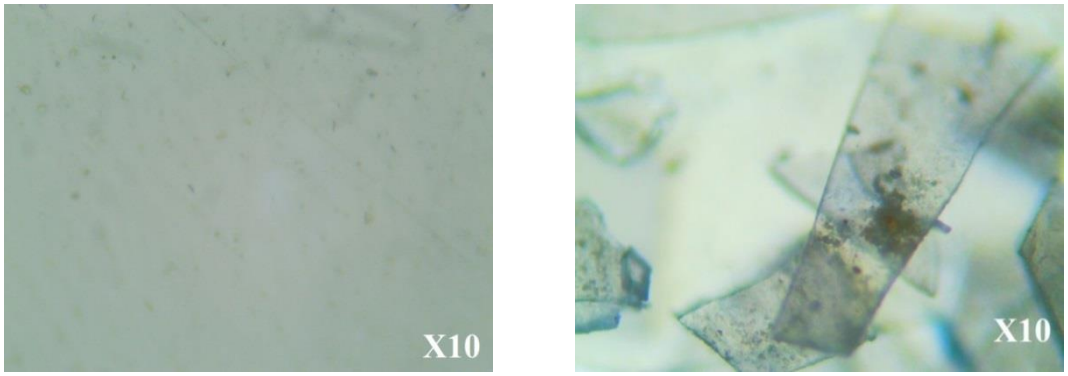


Figure III .14 : Images en microscope optique des films de PLA-NC avant et après 60 jours d'immersion à 50°C.

II.5. Mécanisme de dégradation des films de PLA

La compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des stratégies de stabilisation et prédire des durées de vie sur la base de tests de dégradation artificiels accélérés.

Dans cette étude les échantillons de PLA ont étés exposés dans l'eau de mer en conditions naturelles. Dans ce milieu, tous les types de vieillissements sont susceptibles d'avoir lieu ; dégradation photo-oxydante ou thermo-oxydante (soleil), hydrolyse ou physique (l'eau) ou biodégradation (algues, champignants, enzimes..). Toutes ces causes peuvent agir simultanément, voire en synergie (**couplage**) ce qui rend la détermination de mécanisme de dégradation plus délicat.

Dans ce travail, les résultats obtenus pour l'absorption d'eau sont en **parfaite harmonie** avec ceux de IR-TF et de la masse molaire viscosimétrique. En effet, de mêmes évolutions de la cinétique et de taux de dégradation sont enregistrées. Ces résultats suggèrent que le mécanisme de dégradation **principal** des films de PLA en immersion est une hydrolyse chimique par scission de chaines **(Voir figure I.19)**

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a permis de mettre au point des films de PLA pur et du Nano-biocomposites PLA-NC à 2% en masse, préparés en voie solution. L'étude a permis également de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu et la cinétique de dégradation de PLA et du PLA-NC en immersion dans l'eau de mer.

La première partie a été destinée à la préparation des films de PLA et des Nanobiocomposites PLA-NC. Dans cette partie, sont évalués les changements induits par l'ajout de la charge cellulosique NC sur la structure des Nanobiocomposites élaborés. L'observation des films élaborés par MET met en évidence une bonne dispersion et individualisation des NC au sein de la matrice PLA, indiquant ainsi la bonne compatibilité entre le PLA et les NC. En autre, cette analyse a révélé que la longueur et le diamètre moyen des NC est de l'ordre de 350 et 25 nm, respectivement, ce qui affirme l'appartenance des films de PLA-NC élaborés à la gamme des matériaux Nano-composites.

L'analyse par IR-TF des films a montré que l'ajout des NC n'affecte pas significativement la structure chimique du PLA. De même, le test de viscosité a montré que les masses molaires viscosimétriques de PLA et du PLA-NC sont proches. L'ensemble de ces résultats a été attribué au faible taux de NC dans la matrice PLA (2%).

La deuxième partie est consacrée à l'étude des changements induits par la dégradation hygrothermique naturelle à 20°C et accélérée à 50°C sur la structure, la masse molaire et sur la morphologie de PLA et des Nano-biocomposites PLA-NC.

- Les résultats de l'IR-TF des films, avant et après 60 jours d'immersion, ont montré une nette diminution de l'intensité de l'ensemble des bandes d'absorption, indiquant ainsi un changement conséquent de leur structure chimique en exposition dans l'eau de mer. Cette diminution est plus notable en immersion à 50°C et en absence de NC (pour le PLA vierge).
- Même tendances ont été constatés lors du suivi de l'absorption d'eau au cours de l'immersion. Une absorption d'eau plus intense du PLA comparée au PLA-NC et, plus accentuée à 50°C qu'à 20.
- Les tests de viscosité ont également révélés que les indices de scission de chaines (IS) du PLA sont plus importants que ceux du PLA-NC. De plus, la scission de chaine est plus accentuée à 50°C qu'à 20°C.

Les résultats de la **deuxième partie** sont en parfaite concordance et synergie. En effet, ils ont tous indiqués un effet **inhibiteur** de la charge cellulosique (NC) dans le processus de diffusion de l'eau et de scission de chaines. De plus, ils mettent en évidence l'effet **catalytique** de la température dans le processus de dégradation hygrométrique du PLA. Ces résultats suggèrent que le mécanisme de dégradation **principal** des films de PLA en immersion dans l'eau de mer est une hydrolyse chimique par scission de chaines.

Enfin, les résultats obtenus au cours de ce travail laissent entrevoir les perspectives suivantes :

- Utilisation de Nanocellulose (NC) extraite à partir d'autres sources comme les algues ou le tunicier qui ont un facteur de forme conséquent, dans le but d'améliorer les propriétés des films nanobiocomposites.
- Réaliser d'autres essais de dégradation hygrothermique dans les mêmes conditions opératoire, mais à des températures autres que le 20 et 50°C, dans le but d'établir une modélisation pour ce processus de dégradation.

Référence Bibliographiques

[1] 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.

[2] J.-L. Halary, L. Avérous, M.-E. Borredon, S. Bourbigot, B. Boutevin, E. Al, Matériaux polymères et développement durable, L'Actualité Chim. Société Chim. Fr. (2010) 41–53.

[3] F. KHALIL, Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: Influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles Composition, (2015) 198.

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

[5] A. TASSADIT, Nanobiocomposites à Base de Polylactides (PLA)/Whiskers de Cellulose: Èlaboration, Caractérisation des Propriétés Physico- Mécaniques et Dégradation, Université de Béjaia, 2017.

[6] J. Gloaguen, J. Lefebvre, Nanocomposites polymères/silicates en feuillets, Tech. L'ingenieur. NM 3 050 (2007).

[7] F. WALHA, Elaboration de mélanges à base de Bio- polymères : Etude des corrélations entre Structure, Propriétés et Transformation, Université de Lyon, 2021.

[8] European Bioplastics, Www.europeanbioplastics.org. .

[9] Z. IDRIS, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Université de Béjaia, 2014.

[10] G. Castelan, Polymères biodégradables, Tech. L'ingenieur. BIO4150 V1 (2010).

[11] M. Deroine, Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin, Université de Bretagne, 2014.

[12] M. Khadidja, Élaboration Et Caractérisation Des Composites À Base De Polylactide Renforcé De La Bentonite, Université de Tlemcen, 2019.

[13] I.S.M.A. Tawakkal, M.J. Cran, J. Miltz, S.W. Bigger, A Review of Poly(Lactic Acid)-Based Materials for Antimicrobial Packaging, Antimicrob. PLA Packag. Mater. 79 (2014).

[14] G. Castelan, Polymères biodégradables, Tech. L'ingenieur. BIO 4 150 (2007).

[15] M. Savioli Lopes, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications, Procedia Eng. 42 (2012) 1402–1413.

[16] L. Zaidi, Etude de la durabilité de matériaux nanobiocomposites polylactide/argile dans différents environnements, Université de Béjaia, 2012.

[17] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions, Packag. Technol. Sci. 20 (2007) 49–70.

[18] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 9 (2010) 552–571.

[19] A. Ben Mabrouk, Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ, Université de Sfax, 2012.

[20] N. Claisse, Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée, Université de Gronoble, 2012.

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

[22] A. Dufresne, Nanomatériaux cellulosiques, Tech. L'ingénieur. NM3490 (2015).

[23] 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.

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

[25] A. Dufresne, Les nanotechnologies dans l'industrie papetière, Tech. L'ingénieur. NM 3500 (2012).

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

[27] 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.

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

[29] S. Berlioz, Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, Université de Grenoble, 2007.

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

[31] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, Tech. L'ingénieur. COR 108 (2002).

[32] E. Richaud, J. Verdu, VieiIlissement chimique des polymères Mécanismes de dégradation, Tech. L'ingénieur. AM 3 151 v (2012).

[33] C. Jacquot, Vieillissement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study, Lorraine, 2014.

[34] N. Mati-baouche, Conception of thermal insulators based on sunflower stem and polysaccharidic binder., Université de Blaise Pascal, 2015.

[35] V. Berthé, L. Ferry, J.C. Bénézet, A. Bergeret, Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior, 95 (2010) 262–269.

[36] B. Mortaigne, Vieillissement des composites-mécanismes et méthodologie d'étude, Tech. L'ingénieur. AM 5320 (2013).

[37] J. Verdu, Différents types de vieillissement chimique des plastiques, Tech. L'ingenieur. AM 3 152 (2012).

[38] T. Sauvageon, Optimisation d'une hydrolyse enzymatique dans le processus de transformation de matériel ligno-cellulosique en bioéthanol, Université du Chili, 2012.

[39] B. Mortaigne, Vieillissement des composites Évolution des propriétés et modélisation, Tech. L'ingenieur. AM 5 321 (2012).

[40] É. Nationale, M. Ensam, Vieillissement des composites Évolution des propriétés et modélisation, Tech. L'ingenieur. AM 5 321 (2012).

[41] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères Cinétique de dégradation, Tech. L'ingenieur. AM 3 152V2 (2015).

[42] H. Antheunis, J. Van Der Meer, M. De Geus, W. Kingma, Improved mathematical model for the hydrolytic degradation of aliphatic polyesters, Macromolecules. 42 (2009) 2462–2471.

[43] T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi, Progress in polymer science melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 99–124.

[44] E. Castro-aguirre, F. Iniguez-franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)-mass production, processing, industrial applications, and end of life, Adv. Drug Deliv. Rev. 107 (2016) 333–366.

[45] Fiche technique du PLA 7001D, Nature Works (U.S.A).

[46] T. Aouat, M. Kaci, E. Devaux, C. Campagne, A. Cayla, L. Dumazert, et al., Morphological, Mechanical, and Thermal Characterization of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Multifilament Fibers Prepared by Melt Spinning, Adv. Polym. Technol. 37 (2018) 1–13.

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

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

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

[50] 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.

[51] C. Remili, Etude du vieillissement et recyclage de nanocomposites Polystréne/Montmorillonite, Université de Béjaia, 2011.

[52] E.H. Qua, P.R. Hornsby, H.S.S. Sharma, G. Lyons, R.D. Mccall, Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers, J. Appl. Polym. Sci. 113 (2009) 2238–2247.

[53] A. Dufresne, Polysaccharide nanocrystal reinforced nanocomposites 1, Can. J. Chem. 86 (2008) 484–494.

[54] 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.

[55] 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.

[56] N. Jiang, T. Yu, Y. Li, T.J. Pirzada, T.J. Marrow, Hygrothermal aging and structural damage of

a jute/poly (lactic acid) (PLA) composite observed by X-ray tomography, Compos. Sci. Technol. 173 (2019) 15–23.

[57] A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre. Partie I., Rev. Des Compos. Des Matériaux Avancés. 18 (2008) 17–31.

[58] E. Richaud, J. Verdu, D. Ingénieur, P. Émérite, Techniques de l ' Ingénieur Vieillissement chimique des polymères Physicochimie de la stabilisation, 33 (2013).

[59] G. Gil-Castell, J. Badia, T. Kittikorn, Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites, Polym. Degrad. Stab. 132 (2016) 87–96.