

Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non

Vi Vi Do Thi Do Thi

▶ **To cite this version:**

Vi Vi Do Thi Do Thi. Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non. Alimentation et Nutrition. Université de Grenoble; Université des Sciences Naturelles d'Ho Chi Minh Ville, 2011. Français. NNT : 2011GRENA012 . tel-00652477

HAL Id: tel-00652477

https://theses.hal.science/tel-00652477

Submitted on 15 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE et DE L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES DE HOCHIMINH VILLE

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

DO THI Vi Vi

Thèse dirigée par **Anne-Cécile GRILLET** et **HA THUC HUY**
codirigée par **Laurent DUCLAUX**

préparée au sein du **LCME et** du **Laboratoire des Polymères**
dans **l'École Doctorale SISEO**

Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non

Thèse soutenue publiquement le **20 juillet 2011**,
devant le jury composé de :

M. VO-HUU Thao, assistant-prof., Univ. Polytechnique HCMV (Rapporteur)
Mme Anne BERGERET, prof., Ecole des Mines d'Alès (Rapporteur)
Mme DIEP THI My Hanh, maître de conf., Univ. Sci. Nat. HCMV (Membre)
M. HA THUC Huy, prof., Univ. Sci. Nat. HCMV (Membre)
Mme Anne-Cécile GRILLET, maître de conf., Univ. Savoie (Membre)
M. Laurent DUCLAUX, prof., Univ. Savoie (Membre)

Remerciements

D'abord, je voudrais remercier ma famille pour leur soutien et leurs encouragements pour poursuivre la thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Mme Anne-Cécile Grillet, M. Ha Thuc Huy et M. Laurent Duclaux, mes directeurs de thèse, pour m'avoir confié ce travail. Je leur suis très reconnaissante pour la qualité des nombreux conseils, leur attention, et bien évidement pour les connaissances et leur expérience de la recherche qu'ils ont su me transmettre, et qui j'en suis sûre me seront bénéfiques dans les années futures; en particulier Anne-Cécile pour ta profonde gentillesse, et les discussions.

Un grand merci également à Mme Diep Thi My Hanh pour m'avoir permis d'utiliser les bambous du musée écologique du bambou au village de Phú An (province de Bình Dương) au Vietnam, ce qui a grandement facilité mon travail.

Je remercie la Région Rhône-Alpes qui m'a accordé son soutien financier tout au long de ce travail et m'a ainsi permis de réaliser cette thèse en cotutelle.

J'exprime mes sincères remerciements aux personnes de l'école des Mines d'Alès : Mme Anne Bergeret pour m'avoir permis de faire des manips; M. Robert Lorquet pour l'utilisation de la malaxeur et son aide; et les autres techniciens, notamment Sylvain et Benjamin.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans l'aide de toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour analyser mes échantillons. Je remercie donc M. Marc.Longerey et M. Thai (analyses DMA) et Aurelie Taguet (ATG). Je remercie également les sociétés Métravib et TA instrument qui ont accepté de faire des essais complémentaires en DMA.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail : Mme Anne Bergeret et M. Vo Huu Thao pour avoir été les rapporteurs, Mme Diep Thi My Hanh pour avoir été l'examinateur.

Je n'oublie pas bien évidemment de remercier mes amis qui m'ont toujours suivi avec intérêt et m'ont apporté leur aide.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont permis de traverser cette longue période à l'Université de Savoie et à l'Université d'Hochiminh Ville.

Sommaire

Remerciements 2

Sommaire 3

Introduction générale 7

CHAPITRE I : Les fibres de bambou 10
I. Bibliographie 11
1. Présentation des fibres naturelles 11
2. Composition chimique du bambou 13
2.1. La cellulose 14
2.2. L' hémicellulose 16
2.3. La lignine 17
2.4. Les pectines 18
2.5. Cires 19
3. Structure et morphologie du bambou 19
4. Propriétés des fibres 20
5. Méthodes d'extraction des fibres 21
5.1. Procédé mécanique 21
5.1.1. La méthode manuelle 21
5.1.2. Méthode par laminage ou pressage 21
5.1.3. Explosion à la vapeur 21
5.2. Procédé chimique 22
6. Modification des fibres naturelles 22
6.1 Traitement à la soude 23
6.2. Traitement par les silanes 26
6.3. Acétylation 27
6.4. Addition d'un compatibilisant 28

II. Matériaux et méthodes 29
1. Matériaux 29
2. Appareillages 30
2.1. Extraction des fibres 30
2.2. Caractérisation des fibres 31
3. Méthodes expérimentales 32
3.1. Extraction des fibres de bambou 32
3.2. Caractérisation chimique des fibres 32
3.3. Modification de la surface des fibres 35
3.3.1. Traitement par la soude 35
3.3.2. Traitement par des silanes 35
3.3.3. Traitement par l'acide acétique 36
3.3.4. Traitement par le chlorure d'acétyle 36

III. Traitements et caractérisations des fibres de bambou 36
1. Dimensions des fibres 36
1.1. Influence de la méthode d'extraction 36
1.2. Influence du type de bambou 37
1.3. Influence du temps de broyage 38
2. Caractérisation mécanique des fibres de bambou 39

3. Composition chimique du bambou 39
4. Modification de la surface des fibres 40
4.1. Traitement à la soude 40
4.2. Traitement par l'amino-silane 45
4.3. Traitement par l'acide acétique ou par le chlorure d'acétyle 47
4.4. Analyse thermique ATG 49

IV. Conclusion 51

CHAPITRE II : Composites à matrice polypropylène et renfort fibres de bambou 53
I. Bibliographie 53
1. Les matériaux 53
1.1. Le polypropylène 53
1.2. La montmorillonite 55
1.3 Les monoglycérides 58
2. Les composites polypropylène / fibres naturelles 59
2.1. Influence des fibres et de leur taux sur les propriétés des composites 61
2.2. Influence des agents de couplage et des compatibilisants 63
2.3 Influence de la taille des fibres 64
3. Composites polymères/fibres naturelles/argile 64
3.1 Intercalation/exfoliation de la montmorillonite 65
3.1.1 Différents états d'intercalation des molécules dans l'argile 65
3.1.2. Comment intercaler/exfolier l'argile 67
3.2. Propriétés des composites polymère/argile/fibre 70
3.2.1. Macro-nano composites à base de fibres végétales et d'argile 70
3.2.2. Macro-nano composites à base de fibres classiques et d'argile 72
3.2.3. Macro-nano composites à base de farines végétales et d'argile 73

II. Matériels et méthodes 73
1. Produits et appareillage 73
2. Procédés de mise en œuvre 74
2.1. Fabrication des composites 74
2.2. Fabrication des composites à macro et nano renforts 75
3. Caractérisation des composites 75
3.1. Essais de traction 75
3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 76
3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 76
3.4. Analyse mécanique dynamique (DMA) 76
3.5. MEB 76

III. Composites polypropylène/fibres de bambou 77
1. Influence de la taille des fibres 77
1.1. Propriétés mécaniques en traction 78
1.2. Décomposition thermique 79
1.3. Cristallinité 80
1.4. Conclusion 83
2. Influence du traitement chimique des fibres sur les différentes propriétés des composites 83
2.1. Cristallinité 84
2.2. Propriétés mécaniques en traction 85
2.3. Dégradation thermique 88
2.4. Détermination des conditions optimales de traitement par les silanes (alcoxydes de silicium fonctionnalisés) 90

2.5. Conclusion sur l'influence des traitements chimiques des fibres 91
3. Influence de la quantité de fibres sur les différentes propriétés des composites 91
3.1. Cristallinité 92
3.2. Caractéristiques mécaniques 93
3.3. Stabilité thermique 94
3.4. Propriétés viscoélastiques 95
3.5. Morphologie 97
3.6. Conclusion 100

IV. Composites macro-nano polypropylène-argile-fibres de bambou 100
1. Intercalation de la montmorillonite par le monoglycéride 101
2. Caractéristiques mécaniques 103
3. Stabilité thermique 104
4. Cristallinité 105
5. Propriétés viscoélastiques 106
6. Conclusion 107

V. Conclusion sur les composites PP/bambou 107

Chapitre III : Composites à matrice amidon/polyvinylalcool et renfort fibres de bambou 109
I. Bibliographie 109
1. Polymère biodégradable 109
1.1. Introduction 109
1.2. Classification des polymères biodégradables 110
1.3. Critères d'utilisation des polymères biodégradables 110
1.4. Les applications 111
2. L'amidon 112
2.1. Introduction 112
2.2. L'amidon thermoplastique (TPS) 114
2.2.1. Influence de l'ajout d'un plastifiant 115
2.2.2. Influence de l'utilisation d'un agent de couplage 117
3. Le polyvinylalcool 117
4. Mélanges PVA/amidon 119
5. Composites amidon/ PVA/ fibre et amidon/ PVA/ fibre /argile 120
5.1. Influence des fibres 120
5.2. Influence de l'argile 121

II. Matériels et méthodes 122
1. Produits 122
2. Procédés de mise en œuvre 122
2.1. Fabrication des mélanges PVA/amidon et des composites PVA/amidon/fibres 122
2.2. Fabrication des composites à macro et nano renforts 123
3. Caractérisation des composites 123
3.1. Traction, analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle à balayage, microscopie électronique à balayage 123
3.2. Analyse mécanique dynamique (DMA) 123

III. Mélanges amidon/PVA 124
1. Influence de la quantité d'eau 124
2. Influence de l'agent de couplage 125
2.1. Influence du taux d'agent de couplage 125
2.2.1 Caractéristiques mécaniques 126

2.2.2 Stabilité thermique 127
2.2. Influence de la nature de l'agent de couplage 128
3. Influence de la quantité de PVA 130
3.1 Caractéristiques mécaniques 130
3.2. Stabilité thermique 131
3.3. Cristallinité 133
3.4. Propriétés viscoélastiques 134
3.5. Biodégradation 136
3.6. Conclusion 137

IV. Nanocomposites amidon/PVA/montmorillonite 138
1. Intercalation de la montmorillonite par le glycérol et par les mélanges amidon/PVA 138
2. Stabilité thermique 142
3. Cristallinité 143
4. Propriétés mécaniques en traction 144
5. Conclusion 145

V. Composites amidon/PVA/fibres de bambou 146
1. Stabilité thermique 146
2. Cristallinité 147
3. Propriétés mécaniques en traction 148
4. Morphologie 150
5. Conclusion 152

VI. Composites Amidon/PVA/fibres/argile 152
1. Intercalation de la montmorillonite 152
2. Résistance thermique et cristallisation 153
3. Propriétés mécaniques 155
4. Absorption d'eau 156
5. Biodégradabilité 158
6. Conclusion 160

VII. Conclusion sur les composites à matrice PVA/Amidon 160

Conclusion générale - Perspectives 163

Références 166

Annexe 182

Introduction générale

Les avantages les plus importants des polymères sont la facilité de mise en œuvre, la productivité et la réduction des coûts. Pour de nombreuses applications, les propriétés des polymères sont modifiées en utilisant des renforts pour optimiser les propriétés mécaniques. Les matériaux polymères renforcés par des fibres synthétiques, comme les fibres d'aramide, les fibres de carbone ou les fibres de verres sont très utilisés dans divers domaines d'application, comme ceux de l'automobile, de la construction, de l'aéronautique, et des sports. Les fibres de verres sont les plus utilisées grâce à leur faible coût, leur facilité de production et leurs propriétés mécaniques spécifiques importantes. Cependant, le problème rencontré lors de l'utilisation de ces matériaux vient de leurs impacts négatifs pour l'homme et pour l'environnement (allergie de la peau, cancer pulmonaire…etc.).

Les composites renforcés de fibres naturelles ont donc attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité et leur disponibilité (par exemple le bambou se trouve en grande quantité au Viet Nam et dans les pays tropicaux), leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique, et leur capacité à être recyclé, etc. Ces avantages présentent de l'intérêt pour des applications dans divers domaines comme par exemple la vie quotidienne (mobilier, plancher, pots…), l'industrie automobile…, qui exigent des matériaux légers à haute performance, des possibilités de recyclage, le minimum d'impact sur l'environnement, et une réduction du coût de la matière.

Les fibres naturelles sont hydrophiles car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfines et ont une faible résistance à l'humidité. Ces deux caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. Il est alors nécessaire de les améliorer de façon à ne pas pénaliser les propriétés mécaniques. Un autre facteur important pour l'obtention de propriétés mécaniques élevées est la dispersion des fibres. Une mauvaise dispersion des fibres dans le matériau conduit à la formation d'amas de fibres ayant un potentiel de renforcement plus faible qu'une fibre seule.
Ces différents problèmes constituent les principales limites à l'utilisation de ces fibres comme renfort dans les polymères.

L'importance des interactions à l'interface entre la matrice polymère et les fibres a été largement reconnue dans l'amélioration de la stabilité hygrothermique et des propriétés mécaniques des composites naturels polymère renforcé de fibres. Une force appliquée directement à la matrice, sur la surface d'un composite, est transférée sur les fibres les plus proches et se propage de fibre en fibre via la matrice et l'interface. Si l'interface est mauvaise, une distribution efficace des forces

n'est pas atteinte et les propriétés mécaniques des composites sont altérées. Par contre, une bonne interface peut permettre que le composite ait la capacité de supporter la contrainte, même après que plusieurs fibres soient coupées parce que la force peut être transférée aux fibres non cassées.

Plusieurs études dans le passé ont déjà étudié les modifications des propriétés de surface des fibres de cellulose afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, qui améliore la qualité des composites. Des méthodes variées comme les traitements plasma, alcalin, thermique, greffage par copolymérisation, le traitement avec des silanes ou encore avec d'autres produits chimiques ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice. L'ensemble de ces études montre que l'adhésion entre les fibres et la matrice joue un rôle primordial sur les propriétés mécaniques du composite. Il est donc indispensable de connaître les interactions chimiques de surface entre les différents constituants des composites avant de pouvoir réaliser une caractérisation mécanique de l'ensemble.

Parmi les fibres naturelles, les fibres de bambou attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. En effet, un des avantages des fibres de bambou est que c'est une ressource abondante en Asie et en Amérique du Sud. On peut les trouver également en moins grande quantité sur les autres continents. De plus, sa croissance est très rapide, environ 20 cm par jour et 20 m en 6 mois. Il est mûr en 4 ans mais est utilisable après une année de croissance.

Les fibres de bambou peuvent être utilisées comme renforts pour certaines matrices polymères au lieu des fibres de verre. Les composites à partir des fibres de bambou sont principalement utilisés dans le domaine de la construction tels que les supports, clôtures, parements, etc. D'autres applications comprennent les infrastructures telles que des marinas, les transports avec des panneaux intérieurs d'automobile et des planchers de camion ou encore les utilisations comme des palettes, des jeux, etc.

Dans le but d'essayer de développer des applications pour les fibres de bambou Gai au Vietnam dans le domaine des composites, nous avons étudié la composition chimique et les caractéristiques de ce bambou, les techniques d'extraction des fibres de bambou, ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux composites renforcés par des fibres de bambou.

Ce travail de thèse est avant tout, une étude exploratoire qui s'inscrit dans le cadre d'un domaine de recherche, les composites à partir de fibre de bambou, dont le développement est assez récent et en pleine expansion. Deux matrices sont étudiées dans cette thèse : le polypropylène qui est utilisé pour les applications nécessitant un matériau avec une longue durée de vie, le mélange

amidon/PVA qui est utilisé pour les produits correspondant à des applications temporaires et ayant besoin de se dégrader rapidement.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre, consacré à l'étude des fibres, présente d'abord les méthodes d'extraction et de traitement des fibres. Il rassemble les résultats concernant la caractérisation chimique des fibres de bambou (morphologie, composition, etc.).

- Le second chapitre présente des composites à matrice polymère polypropylène renforcée par des fibres de bambou. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de différents paramètres comme le traitement des fibres, leur taux et leur taille sur la cristallinité du polypropylène ainsi que sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces composites.

- Le dernier chapitre porte sur des composites à matrice polymère amidon/PVA renforcée par des fibres de bambou. Il présente l'influence des fibres de bambou, des plastifiants, des agents de couplage et de l'ajout de montmorillonite sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces composites.

CHAPITRE I : Les fibres de bambou

Les fibres naturelles ont récemment attiré l'attention des scientifiques et ingénieurs en raison des avantages qu'elles fournissent par rapport aux fibres de renforcement classiques comme les fibres de verre. Le développement des composites comportant des fibres naturelles est donc un sujet d'intérêt depuis les dix dernières années. Ces fibres naturelles sont des fibres à faible coût et à faible densité et elles possèdent des propriétés spécifiques, par exemple elles sont biodégradables et non abrasives [1, 2].

Parmi les fibres naturelles, les fibres de bambou attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. En effet, un des avantages des fibres de bambou est que c'est une ressource naturelle abondante en Asie et en Amérique du Sud. On peut les trouver également en moins grande quantité sur les autres continents. Le bambou est l'une des dernières ressources végétales qui n'ait pas été massivement exploitée [3]. De plus sa croissance est très rapide.

Plus de 1200 espèces de bambou ont été identifiées dans le monde entier. Le bambou a une très longue histoire commune avec l'homme. C'est l'un des plus anciens matériaux de construction utilisé par l'homme. Il a été exploité pour des applications de la vie quotidienne et des applications industrielles. Dans les pays d'Asie, le bambou est utilisé pour les services ménagers tels que des conteneurs, des baguettes, des tapis tissés, des cannes à pêche, de l'artisanat, des chaises, etc. Il est également largement utilisé pour des applications dans le bâtiment, tels que les revêtements de sol et de plafond, les murs, fenêtres et portes, les clôtures ou encore les toits des logements (fermes, chevrons et pannes). Il est également utilisé comme matériau dans la construction des structures de

ponts, la réalisation d'échafaudage, etc. De plus il existe environ 35 espèces utilisées comme matière première pour l'industrie des papiers [4].

Dans le domaine des matériaux, les fibres naturelles (fibres de bambou, fibres de sisal…) sont utilisées pour renforcer de nombreux polymères comme le polypropylène (PP) [2, 5, 6 - 11], le polyacide lactique (PLA) [3], le polyéthylène (PE) [12], le caoutchouc [13, 14], les résines époxydes [15 - 17], etc.

Avant de réaliser des composites à partir des fibres naturelles et de caractériser leurs performances, nous nous sommes d'abord intéressés à la fibre de bambou elle-même, sa microstructure, sa composition chimique, sa stabilité thermique.

I. Bibliographie

1. Présentation des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges (Figure 1.1) [18, 19].

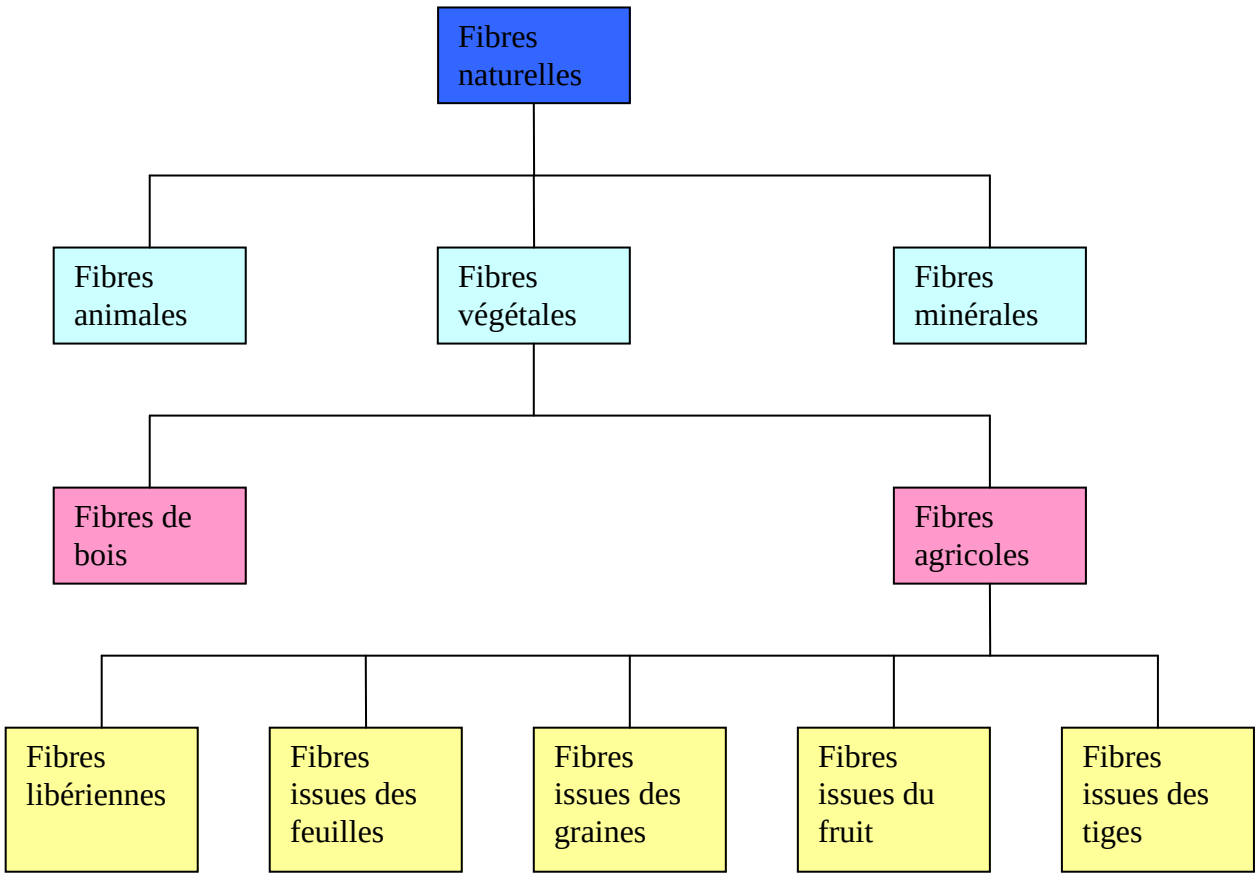


Figure 1.1: Classification des fibres naturelles [15, 19].

Les principales catégories de fibres agricoles sont :

- Fibres libériennes : extraites de la partie extérieure de la tige (lin, chanvre, jute, kénaf, ramie…)

- Fibres extraites des feuilles : fibres de sisal, de bananier, de palmier…

- Fibres extraites de poils séminaux des graines : fibres de coton, de kapok…

- Fibres extraites de l'enveloppe du fruit : fibres de coco…

- Fibres extraites des tiges ou des troncs : paille de blé, de riz, d'orge ou d'autres cultures telles que le bambou…

Les fibres naturelles contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine; il existe aussi, en faible proportion, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composées inorganiques. La proportion d'holocellulose (comprenant la cellulose et l'hémicellulose) et de lignine varie selon les fibres naturelles et l'âge de ces fibres. La composition dépend de la condition de croissance, de l'âge du végétal, des conditions climatiques et bien sûr de la nature des fibres [20].

La composition de certaines fibres naturelles est présentée dans le tableau 1.1.

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendre (%)
Fibres de tige :					
Bambou	46-58	20-22	16-20	8-10	-
Kénaf	37-49	15-21	18-24	-	2-4
Jute	41-48	21-24	18-22	-	0,8
Fibres d'écorce / libériennes :					
Fibres de lin	71	2,2	18,6-20,6	2,3	-
Kénaf	31-57	15-19	21,5-23	-	2-5
Jute	45-71,5	12-26	13,6-21	0,2	2-5
Chanvre	57-77	3,7-13	14-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-91	0,6-0,7	5-16,7	1,9	-
Fibres de feuillage :					
Abaca	56-63	7-9	15-17	-	3
Sisal	47-78	7-11	10-24	10	0,6-1
Henequen	77,6	13,1	4-8	-	-

Tableau 1.1 : Composition des fibres naturelles.

Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose (Figure 1.2).

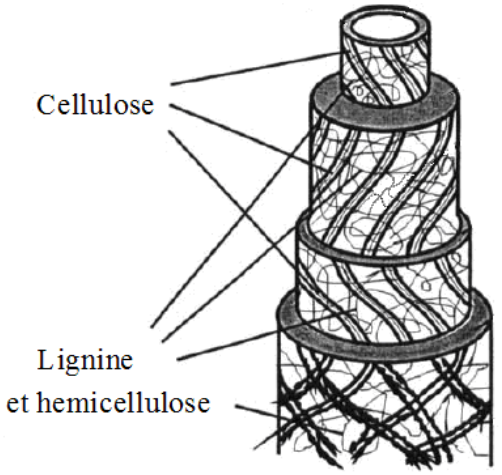


Figure 1.2: Structure du bois [18].

2. Composition chimique du bambou

Le bambou est une herbe dont le nom scientifique est Gramineae (Poaceae). Il fait partie de la sous-famille des Bambusoideae et de la branche des Bambuseae [21].

Il existe plus de 1200 espèces de bambou distribuées à travers le monde, mais principalement en Asie et en Amérique du Sud. Les bambous sont très faciles à cultiver, très appropriés pour les régions tropicales et subtropicales, ils poussent en touffes, ont une reproduction unisexuée et une durée de vie de 5 à 20 ans. Le bambou est l'espèce la plus ancienne et il fait partie des plantes les plus répandues et les plus utilisées dans le monde. Sa croissance est parmi les plus rapides : 20 à 60 cm par jour et 1 - 6 m en 1 an. Il est mûr en 4 ans, et utilisable après une année de croissance. La croissance naturellement rapide du bambou est un avantage pour sa culture et son utilisation sans influence négative sur l'écosystème [4].

L'étude des interactions entre les fibres de bambou et les composites nécessite de connaître la structure et la composition chimique des fibres. La composition chimique du bambou est similaire à celle du bois. Les principaux constituants des tiges de bambou sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, qui représentent plus de 90% de la masse totale. Une étude de la composition chimique de bambous âgés d'un, deux et trois ans indique que la teneur en holocellulose ne varie pas beaucoup avec l'âge du bambou [4].

Le bambou contient d'autres composants organiques, en plus de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Il contient environ 2 à 6% d'amidon, 2% de saccharide désoxydé, 2 à 4% de matières grasses, et 0,8 à 6% de protéines. Le bambou contient également des composants mineurs comme des résines, des cires, des tanins et des sels inorganiques [22]. Le bambou est connu pour être

sensible aux attaques de champignons et d'insectes mais la résistance du bambou à la moisissure, aux champignons et aux insectes est fortement associée à sa composition chimique [4].

2.1. La cellulose

La cellulose est un polymère naturel dont les molécules, formées de longues chaînes, sont constituées de D-anhydroglucopyranoses liés par des liaisons β-(1,4)-glycosidiques en position C_1 et C_4 (Figure 1.3). Le degré de polymérisation (DP) est d'environ 10 000, il varie selon l'espèce végétale. Chaque unité de répétition comporte trois groupes hydroxyles. Ces groupes hydroxyles et leur capacité à réaliser des liaisons hydrogène jouent un rôle majeur pour la cristallinité [19, 20, 23 - 26].

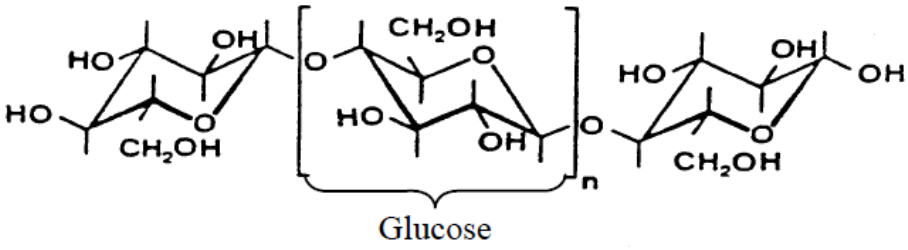


Figure 1.3 : Molécule de la cellulose.

Les chaînes de cellulose sont rassemblées en structures basiques appelées microfibrilles (Figure 1.4) qui ont des diamètres de 2 à 20 nm. Chaque microfibrille peut être considérée comme des chaînes de cristaux de cellulose liés par des domaines amorphes [25].

Contrairement aux autres composants des fibres qui possèdent une structure amorphe, la cellulose possède en effet une structure en grande partie cristalline. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer aux 75 GPa de la fibre de verre [20, 24].

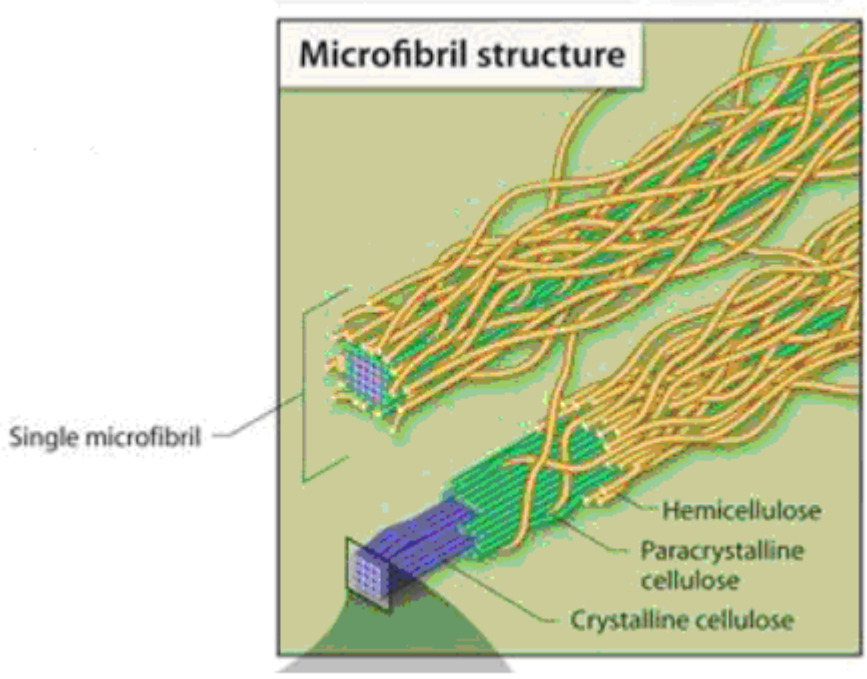


Figure 1.4 : Structure de la microfibrille de cellulose [25].

Les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité de liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Malgré la présence de groupements fonctionnels hautement réactifs que sont les hydroxyles, la cellulose réagit difficilement. Les interactions moléculaires inter- et intrachaînes sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs car la rupture de ces interactions est le préalable à toute

réaction. La cellulose n'est pas hydrosoluble mais est fortement hydrophile, propriété qui est à l'origine, pour les fibres exploitées, de leur grand confort en tant que fibres textiles. Dans les conditions normales d'utilisation, elle peut contenir jusqu'à 70% d'eau plus ou moins liée. Le remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques. Alors que la contrainte à la rupture des fibres de cellulose très cristalline peut atteindre 700 MPa à sec, elle peut perdre jusqu'à 30% de sa valeur en atmosphère humide.

La cellulose est résistante aux alcalins forts, mais est facilement hydrolysée par les acides[24].

2.2. L' hémicellulose

L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose. Elle comprend un groupe de polysaccharides composés d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones (un exemple est représenté Figure 1.5). L'hémicellulose forme la matrice de support des microfibrilles de cellulose [28]. L'hémicellulose diffère de la cellulose par trois aspects. Tout d'abord, elle est composée de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4-βD-glucopyranose. Deuxièmement, elle présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline. Enfin, à l'état naturel, elle a un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé. L'hémicellulose est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans les acides [19, 23].

L'hémicellulose a, de plus, une structure chimique très différente selon l'origine végétale, le type cellulaire, la localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus. Parmi les hémicelluloses les plus fréquentes de la paroi des cellules du bois se trouvent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. La classe d'hémicellulose la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (Figure 1.5). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [29].

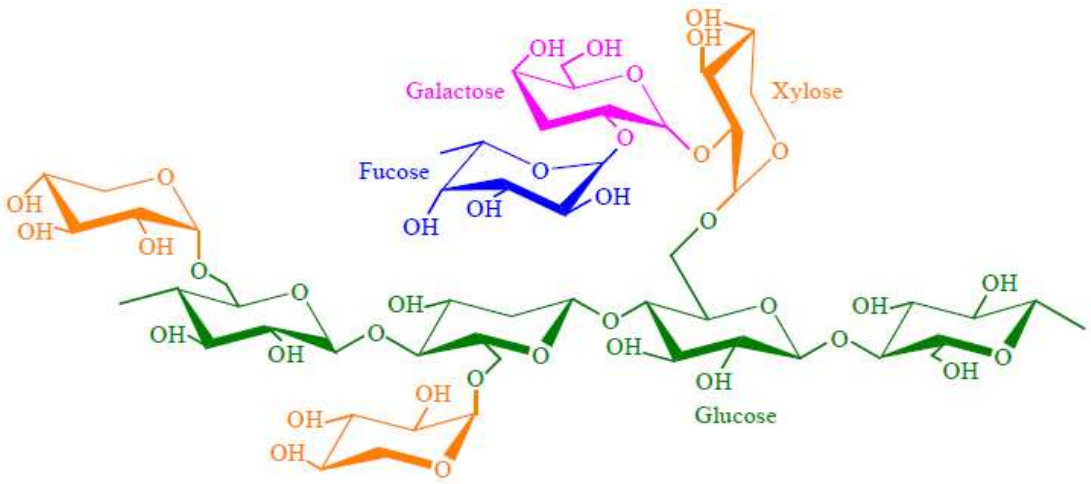


Figure 1.5 : Structure d'un type de xyloglucane [29].

2.3. La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente, après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre. Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. La lignine est une molécule à trois dimensions composée d'unités de phényle propane (Figure 1.6). Les unités primaires (monolignols) constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool *p*-coumarylique (Figure 1.7). Au cours du processus de lignification, des phénoloxydases végétales telles que les laccases interviennent et permettent la polymérisation des différentes unités élémentaires. Une fois synthétisée, la lignine s'associe avec les différents polysaccharides pour former une matrice constitutive de la paroi végétale [26].

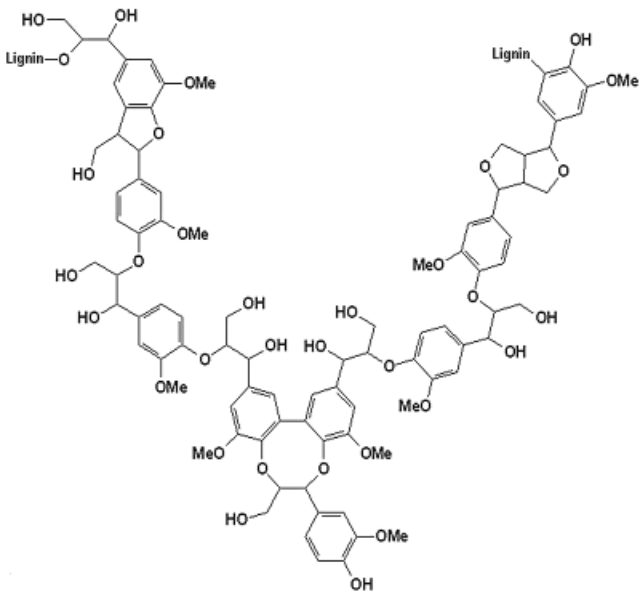


Figure 1.6 : Représentation schématique de la lignine [26].

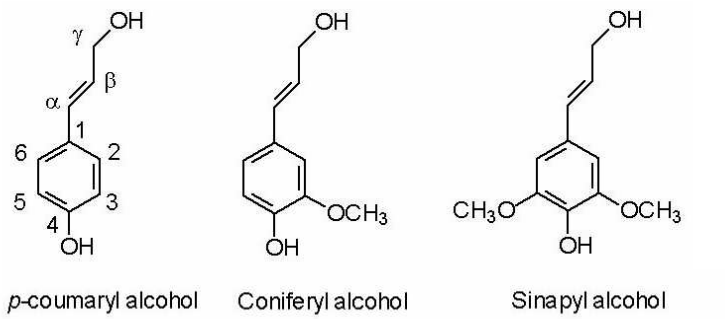


Figure 1.7 : Structure des précurseurs de la lignine.

La lignine est totalement amorphe et hydrophobe. Elle n'est pas hydrolysée par les acides, mais soluble à chaud dans la soude, facilement oxydée et facilement condensable avec du phénol [15,23].

2.4. Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides acides dont la chaîne principale est composée de monomères d'acide uronique liés en 1-4 (Figure 1.8) [29].

Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaînes latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (Figure 1.8). La macromolécule de pectine ressemble à un zig-zag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières. Elle procure une certaine flexibilité aux plantes [29].

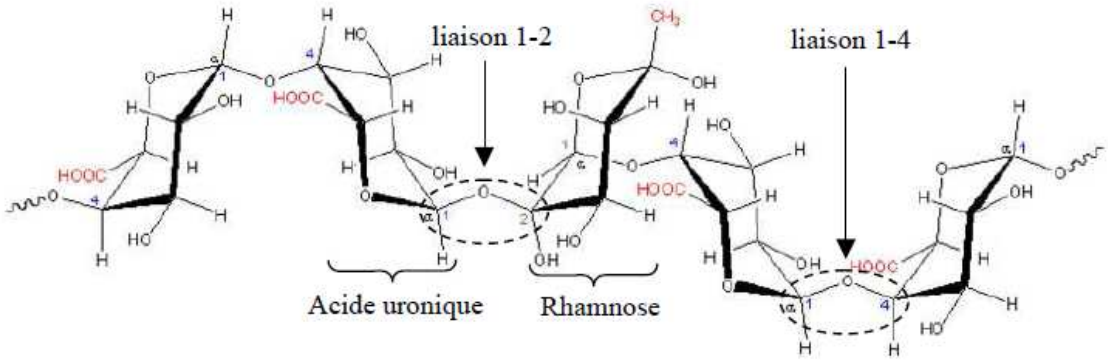


Figure 1.8 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose [29].

2.5. Cires

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraits avec des solutions organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'acide palmitique, l'acide oléagineux et l'acide stéarique [30].

3. Structure et morphologie du bambou

A l'échelle microscopique, l'architecture de ces fibres est complexe. Elles sont en fait constituées par des fibrilles, elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose (Figure 1.9). Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle grâce à des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, alliée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes inter- et intra-chaîne est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau.

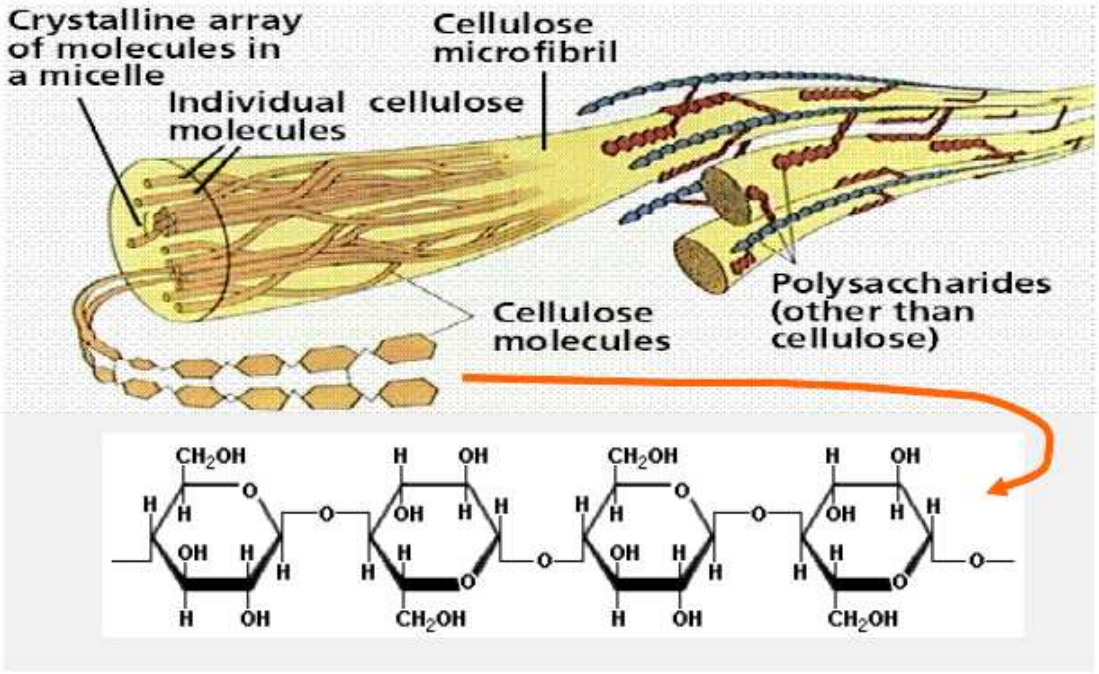


Figure 1.9: Les longues chaînes de cellulose sont reliées entre elles en paquets, appelés micro-fibrilles [15].

Une fibre naturelle se compose de plusieurs parois (Figure 1.10). Ces parois sont formées de microfibrilles cristallines (MFC) à base de cellulose reliées par la lignine et l'hémicellulose amorphe. Ces parois cellulaires diffèrent par leur composition (rapport entre la cellulose et la lignine/ hémicellulose) et par l'orientation des microfibrilles de cellulose [30].

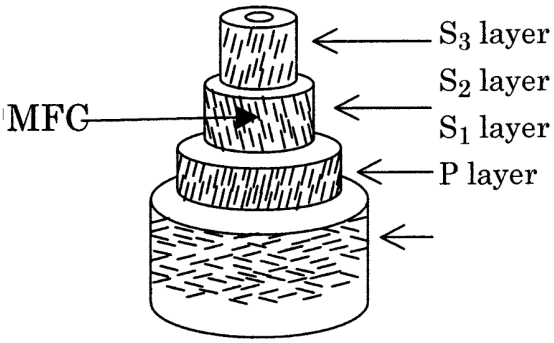


Figure 1.10 : Micro-structure de la fibre de bambou [5].

P= paroi primaire, S= paroi secondaire.

4. Propriétés des fibres

La structure, les dimensions des cellules, les défauts, et la composition chimique des fibres sont les principales variables qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres. En règle générale, la résistance à la traction et le module d'Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose.

Le tableau 1.2 présente les propriétés physiques des fibres naturelles les plus courantes [23].

Fibre	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élastique (GPa)	Déformation (%)	Densité (g/cm3)
La soie d'araignée	1300-2000	~30	28-30	1,3
Lin	500-900	50-70	1,5-4,0	1,45
Chanvre	350-800	30-60	1,6-4,0	1,48
Kénaf	400-700	25-50	1,7-2,1	1,3
Jute	300-700	20-50	1,2-3,0	1,3
Bambou	500-740	30-50	~2	1,4
Sisal	300-500	10-30	2-5	1,5
Fibre de coco	150-180	4-6	20-40	1,2
Fibre de verre	1200-1800	72	~2,5	2,5
Carbone	~4000	235	~2	1,4

Tableau 1.2 : Propriétés physiques des fibres naturelles.

Les fibres naturelles hydrophiles et le caractère hydrophobe de la plupart des polymères conduit à des difficultés de dispersion des fibres dans la matrice, ce qui perturbe les propriétés du composite résultant. Il s'agit d'un inconvénient majeur des composites renforcés par des fibres naturelles.

Un autre problème est que la température de traitement des composites est limitée à 200°C car les fibres végétales risquent de subir des dégradations à des températures plus élevées, ce qui limite le choix de la matrice.

Une autre restriction à l'exploitation des fibres naturelles pour des applications composites est la faible résistance microbienne et la sensibilité à la pourriture. Ces propriétés posent de graves problèmes durant le transport, le stockage, le traitement et la mise en œuvre des composites. L'hétérogénéité et les variations de dimensions et de propriétés mécaniques (même entre les plantes de la même culture) posent également un autre problème [23].

Mais il est clair que les avantages l'emportent sur les inconvénients. Pour améliorer la stabilité thermique, la compatibilité entre le polymère et les fibres naturelles, et ainsi améliorer les propriétés des composites, réduire la perméabilité à l'eau …, la surface des fibres peut être modifiée par des méthodes physiques ou chimiques.

5. Méthodes d'extraction des fibres

Il existe deux principales familles de procédés pour extraire les fibres de cellulose à partir du bambou : le procédé mécanique et le procédé chimique.

5.1. Procédé mécanique

5.1.1. La méthode manuelle

Tout d'abord, les zones contenant les nœuds et une très fine couche d'exoderme du bambou sont enlevés. Le reste est épluché pour avoir des morceaux de 0.5 à 1.5 mm d'épaisseur et 10 mm de largeur. Les morceaux sont conservés dans l'eau pendant trois jours afin de les ramollir. Ensuite, ils sont battus en douceur afin de détacher les fibres. Les amas de fibres résultants sont séparés à l'aide d'un couteau aiguisé et peignés. Ce processus est répété jusqu'à ce que les fibres soient le plus possible isolées les unes des autres. [31]

5.1.2. Méthode par laminage ou pressage

Le bambou est découpé en morceaux qui sont ensuite écrasés sous presse ou par laminage ou encore par combinaison des 2 traitements. Ceci est effectué plusieurs fois de suite jusqu'à ce que les fibres soient le plus possible séparées [3].

5.1.3. Explosion à la vapeur

Le bambou est tout d'abord divisé en plusieurs morceaux de longueur environ 1m qui sont mis dans une enceinte en présence de vapeur surchauffée à 175°C. La pression de vapeur est d'environ 0,7 – 0,8 MPa. Au bout d'une heure, la pression est ramenée très rapidement à la pression

atmosphérique. Des micro-explosions se produisent alors dans les cellules les plus fragiles du bambou. Ce cycle est répété une dizaine de fois (8-11 fois). Après le procédé d'explosion à la vapeur, les lamellles de bambou explosées sont lavées à grande eau de façon à finir de séparer les faisceaux de fibres qui comprennent plus de cent monofilaments [3, 5, 32].

5.2. Procédé chimique

La méthode chimique comprend la méthode « Degumming » (le bambou est immergé dans H_20_2 ou une solution alcaline forte) [31, 33]. La méthode chimique réduit juste un peu le diamètre de la fibre.

6. Modification des fibres naturelles

Les fibres de cellulose sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres. [2, 23, 34, 35]

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques, telles que l'étirage, le calandrage, le traitement thermique, le laser, les rayons gamma, les UV, plasma… modifient les propriétés structurelles et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères [23, 30, 36].

Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyl, d'isocyanate, de triazine ou d'imidazolidinone, ect [1, 2, 23, 30, 34].

La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice [30].

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

Les méthodes les plus fréquemment utilisées dans la littérature sont le traitement à la soude en premier lieu souvent suivi par une silanisation ou une acétylation ou encore l'addition d'un compatibilisant. Nous utiliserons donc ces méthodes pour traiter les fibres de bambou.

6.1 Traitement à la soude

Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [34, 35, 38]. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants : hémicellulose et lignine. La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D 1965) est la suivante : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques [23, 35].

Le traitement par la soude change la topographie de la surface les fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire car du fait de leur structure amorphe, ils conduisent à une résistance en traction plus faible [23, 38].

En plus, après le traitement à la soude, beaucoup de groupes –OH sont présents sur la surface des fibres (Figure 1.11) et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes, l'acide acétique…

L'effet de la soude sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, au cours de laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe. La cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin monoclinique de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques.

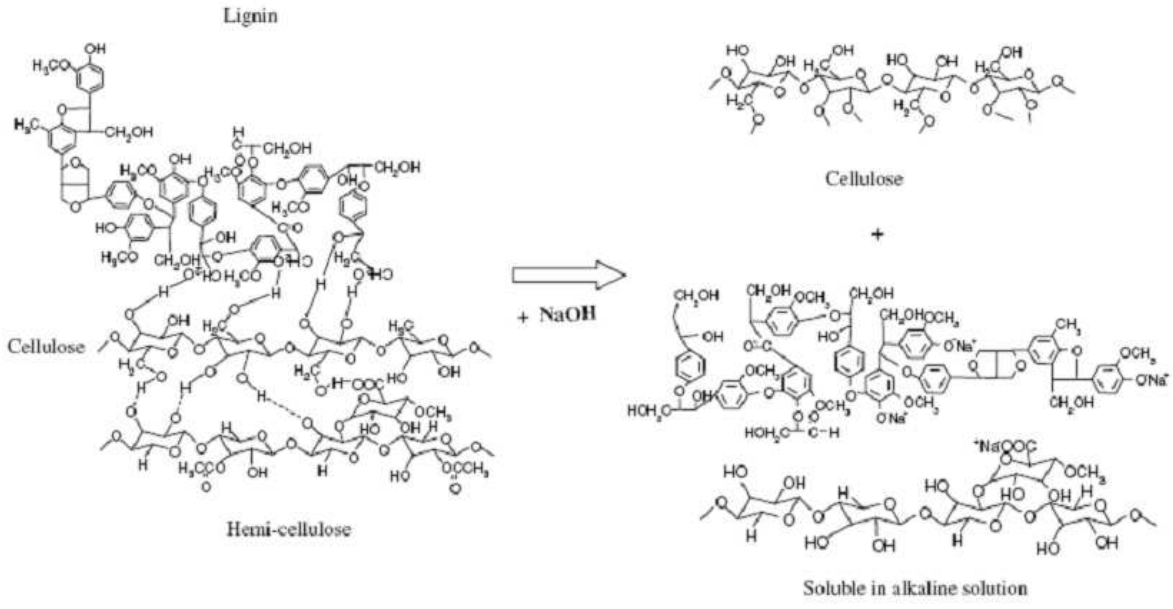


Figure 1.11 : Réaction de traitement par la soude.

Le type d'alcalin (KOH, LiOH, NaOH) et sa concentration influent sur le degré de gonflement, et donc le degré de transformation en cellulose-II. Des études ont montré que Na^+ a un diamètre favorable et est capable d'élargir l'espace entre les plans réticulaires et d'y pénétrer. Cela conduit à la formation d'un réseau Na-cellulose-I, réseau comportant des distances relativement grandes entre les molécules de cellulose. Les espaces créés sont remplis de molécules d'eau. Dans cette structure, les groupes -OH de la cellulose sont convertis en groupes -ONa, élargissant les dimensions des molécules. Des lavages ultérieurs à l'eau enlèveront les liaisons Na-ions et convertiront la cellulose en une nouvelle structure cristalline, la cellulose II [23] (Figure 1.12). La soude permet une transformation complète du réseau de cellulose I en cellulose II, contrairement aux autres solutions alcalines qui ne conduisent qu'à une transformation partielle du réseau.

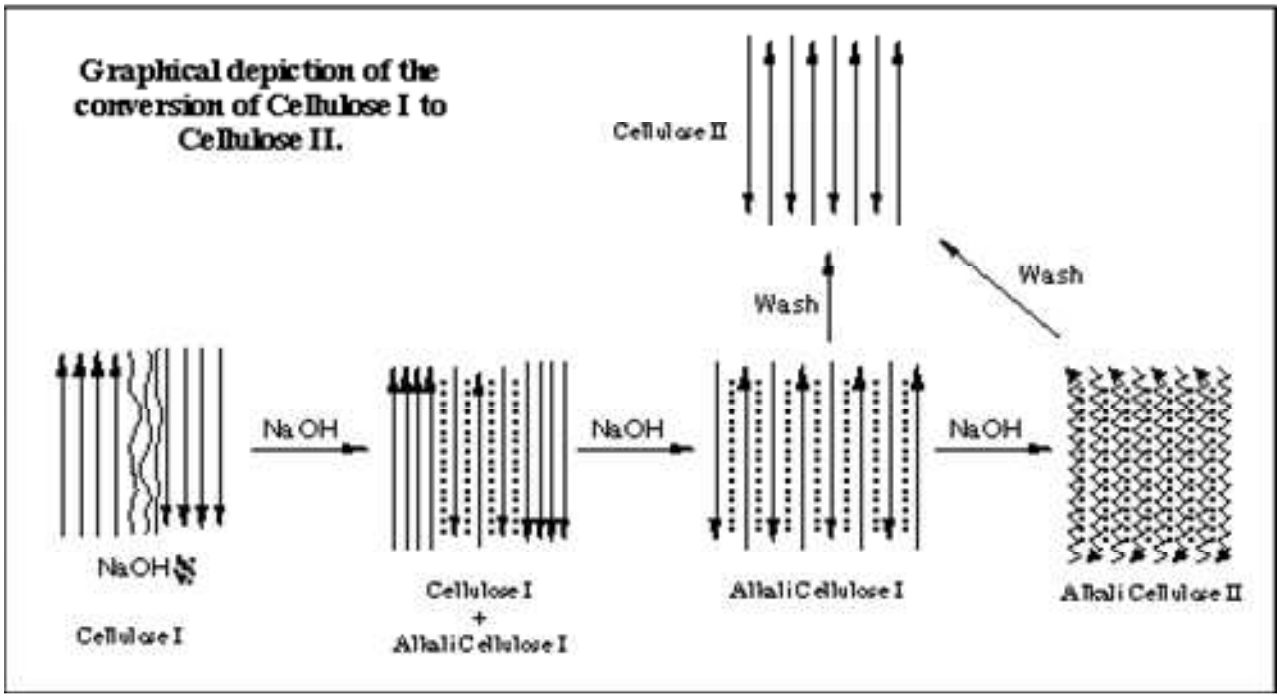


Figure 1.12 : La structure de cellulose I et cellulose II.

Quand les fibres de bambou sont traitées avec une solution de soude de concentration inférieure à 5%, la densité de la fibre de bambou augmente parce que la plupart de l'hémicellulose et la lignine est éliminée. Ceci permet un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et une augmentation de la densité. La diminution de la densité lorsque le traitement se fait avec des concentrations de soude supérieures à 5% serait due à la disparition progressive des autres matières sensibles aux alcalins, conduisant à la formation de microvides. Ces derniers ne peuvent plus être compensés par la réorientation et la recristallisation de la cellulose provoquées par le changement de structure [39].

Le traitement d'alcalisation influence les propriétés thermiques et physiques des fibres naturelles [15, 34, 38, 40 - 42]. Loan [15] ont étudié la modification de surface des fibres de jute. Ils ont

montré que le traitement à la soude (NaOH 1%, 4 heures) améliore la résistance de la fibre (Figure 1.13). A cause du traitement alcalin, l'hémicellulose et la lignine sont supprimées, la région interfibrillaire est moins dense et moins rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles se traduirait par un meilleur partage de la charge.

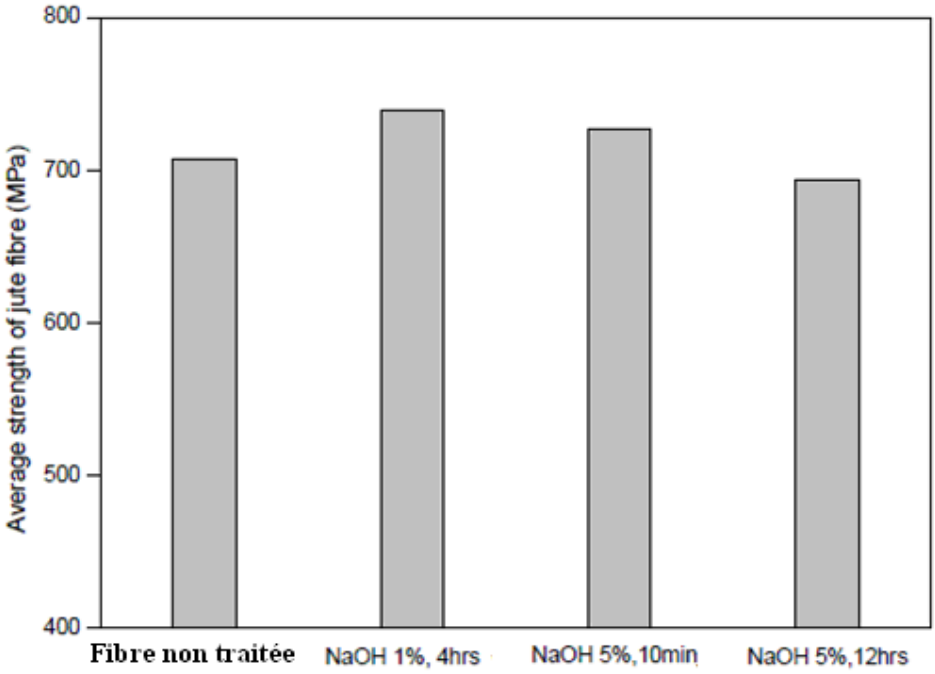


Figure 1.13 : Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude [15].

Des études sur la modification de surface des fibres du palmier à huile, réalisées par Sreekala et al. [34], montrent que le traitement avec la soude ou le silane améliore le module d'Young des fibres. Jacob et al. [14], Ray et al. [38, 40] et Mwaikambo [42] ainsi que Morrison et al. [43] observent également le même type de résultats sur d'autres fibres naturelles.

Il est rapporté que le traitement alcalin a deux effets sur la fibre: (1) il augmente la rugosité de surface, et (2) il augmente la quantité de cellulose exposés sur la surface de la fibre, augmentant ainsi le nombre de sites de réaction possible (groupes -OH) [44]. Par conséquent, le traitement alcalin a un effet durable sur le comportement mécanique des fibres, en particulier sur la résistance et la rigidité dé fibres.

Après le traitement avec la soude, les fibres sont souvent traitées par du silane, de l'acide acétique, etc, afin de modifier la surface des fibres pour permettre aux fibres de mieux adhérer à la matrice de polymère.

6.2. Traitement par les silanes

Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par R'-$Si(OR)_3$, est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère- fibres de bois. Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux. L'absorption de silane est très dépendante d'un certain nombre de facteurs, comme le temps d'hydrolyse, la fonctionnalité, la température et le pH. Les alkoxydes de silicium sont capables de former des liaisons avec les groupes hydroxyles. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre [23, 45]. La réaction chimique est décrite Figure 1.14.

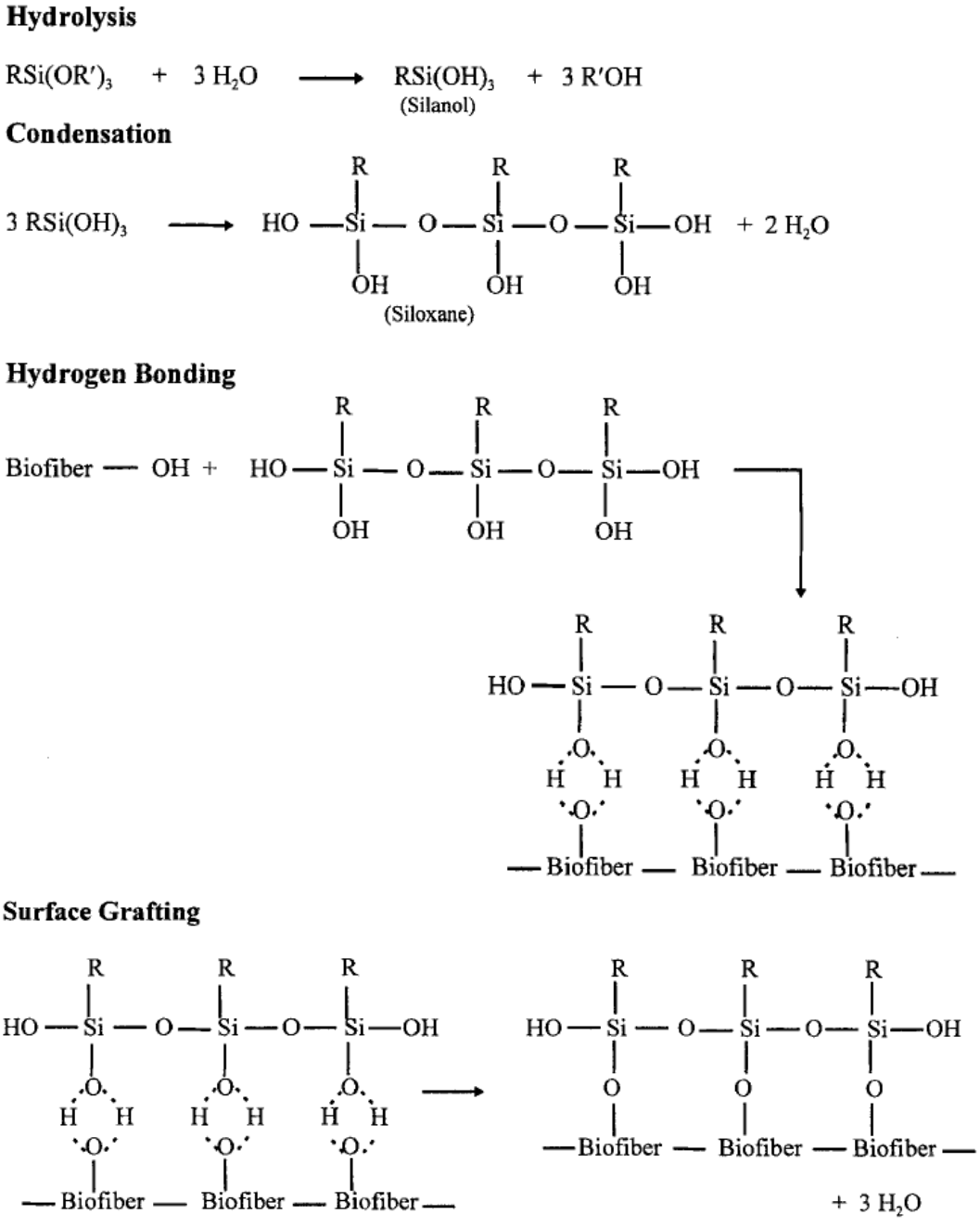


Figure 1.14 : Réactions chimiques du traitement par un alcoxyde de silicium fonctionnalisé [46].

Des solutions de silane dans un mélange d'eau et d'éthanol à une concentration de 0,033% ont été utilisées par Valadez et al. [47] pour traiter les fibres. Ils ont constaté que l'effet du traitement par le silane conduisait à une résistance en traction plus élevée que le traitement alcalin. Il a également été vérifié que l'interaction entre la fibre et la matrice HDPE (polyéthylène haute densité) est beaucoup plus forte lorsque la topographie de surface de la fibre est combinée avec une modification chimique de la surface de la fibre par un agent de couplage de type silane.

D'autres études, comme Demir [8] sur PP/fibre de luffa, Ichazo [9], Wu [10] et Coutinho [11] sur PP/fibre de bois, Colom [12] sur HDPE/fibre naturelle ainsi que George [16] sur époxy/fibre de lin mettent également en évidence que le silane augmente la compatibilité entre les fibres et la matrice.

Selon Nguyen Huy Tung et al. [5], lorsque la concentration massique de silane augmente de 0,5% à 1%, la résistance au cisaillement à l'interface est augmentée. Toutefois, aucune différence n'est observée lorsque la concentration de silane passe de 1% à 2%. Avec l'augmentation de la concentration de silane, les groupements alcoxydes réagissent avec les fibres de bambou et la surface est plus active. Mais, quand la concentration de silane est égale à 2%, la concentration de silane à la surface des fibres ne peut plus augmenter car la celle-ci est saturée, le silane n'améliore plus l'activation de surface. Une quantité de 1% silane est donc suffisante pour couvrir toute la surface des fibres de bambou.

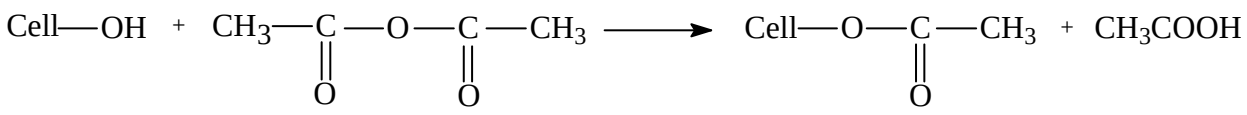
6.3. Acétylation

L'acétylation est une méthode plutôt attrayante pour modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe. Elle a été utilisée pour réduire le gonflement du bois dans l'eau et a été étudiée plus que toute autre réaction chimique des matériaux lignocellulosiques. Le principe de la méthode est de faire réagir les groupes hydroxyles (-OH) de la fibre avec les groupements acétyls (CH_3CO-), et donc de rendre ainsi la surface de la fibre plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques. L'acétylation du groupe -OH est représentée ci-dessous [2, 34, 35]:

Acétylation avec un catalyseur acide:

$$\text{Cell—OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{Cell—O—C(=O)—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Acétylation sans catalyseur acide:



Parce que l'acide acétique ne réagit pas suffisamment avec la cellulose, il est préférable d'utiliser l'anhydride acétique. Toutefois, l'anhydride acétique n'est pas un très bon agent de gonflement de la cellulose, alors pour accélérer la réaction, la cellulose est d'abord trempée dans l'acide acétique et ensuite traitée avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 h. Dans les composites renforcés par les fibres naturelles, l'acétylation des groupes hydroxyls gonfle la paroi des cellules végétales réduisant considérablement la nature hygroscopique des fibres de cellulose. Cela entraîne une stabilité dimensionnelle des composites, car aucune absorption d'eau ne peut conduire à un gonflement ou un retrait du matériau composite [35].

Rana et al. [48] ont étudié les propriétés thermiques et la morphologie de surface des fibres de jute acétylées. Les courbes d'analyse thermogravimétrique des fibres de jute acétylées montrent que la décomposition de l'hémicellulose a disparu, et que la perte de poids associée à l'étape principale de dégradation (373ºC) a augmenté. La température de décomposition principale a augmenté de 363 à 373ºC, indiquant que la stabilité thermique des fibres de jute acétylé est supérieure à celle des fibres non traitées. Les mêmes conclusions ont été faites par Albano et al. [49] lors de l'étude de l'acétylation des fibres de sisal.

D'après Bledzki [6], la résistance en traction des composites PP/fibre de lin augmente avec le degré d'acétylation. Après 18% d'acétylation, cette résistance diminue. Liu et al. [50] ont étudié également l'effet de l'acétylation dans des composites polystyrène/fibres naturelles (coton, rayonne, bois). Les résultats montrent que les fibres acétylées ont une meilleure résistance au cisaillement interfacial.

6.4. Addition d'un compatibilisant

Parmi les agents de couplage organiques, les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique sont les agents de couplage les plus utilisés pour les composites renforcés fibres de bois. L'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique ont deux groupements fonctionnels (ex : les groupes carboxylate -COO-), qui peuvent être liés aux fibres de bois par estérification et liaison hydrogène [20].

L'anhydride maléique est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone (-C = C-) et deux groupements carboxylates (-COO-). Cette structure augmente considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, résultant en une réaction ou une forte adhésion à l'interface (Figure 1.15) [20].

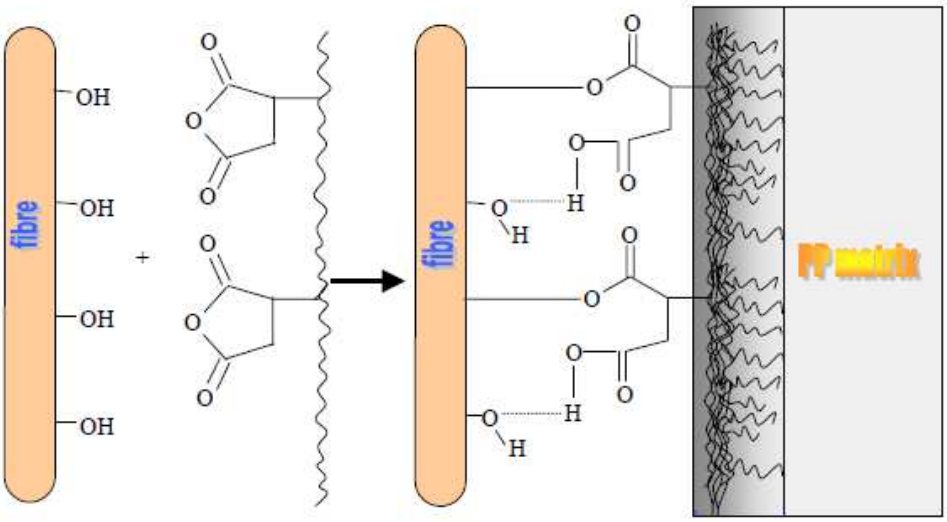


Figure 1.15 : Modification chimique de la cellulose pour compatibilisation avec la matrice PP [15].

Mohammad [20] a étudié des composites polypropylène/fibres de kraft (10 à 60% en poids de fibres) contenant du polypropylène modifié par l'anhydride maléique (MAPP) comme agent de couplage (1 à 4% en poids). Le résultat optimal est obtenu avec 50% en poids de fibres et 3% en poids de MAPP. La contrainte augmente avec la teneur en fibres jusqu'à 50% en poids de fibres, mais une diminution est observée pour 60% en poids de fibres, qui pourrait être due à l'augmentation de la viscosité, résultant en une mauvaise répartition des fibres. Le module d'Young augmente avec la teneur en MAPP jusqu'à 4% en poids, bien que la différence de module entre 3 et 4% en poids de MAPP soit minime. Il en est de même pour la contrainte. Par conséquent, 3% en poids de semble être la quantité optimale. L'augmentation de la contrainte et du module élastique des échantillons contenant du MAPP semble être due à une meilleure liaison interfaciale.

Kamaker et al. [51, 52] ont rapporté des résultats similaires. L'utilisation de 3% en poids de MAPP (6% en poids d'anhydride maléique) comme agent de couplage dans des composites jute/PP augmente les propriétés mécaniques. La résistance en traction est doublée, passant de 29,82 à 59,13 MPa et la résistance à la flexion augmente de 49,97 MPa à 87,66 MPa pour une teneur de 50% en poids de fibres.

Des résultats similaires sont observés par Khalid et al. [53] sur des composites PP/ fibres extraites du fruit du palmier à huile et par Loan[15] sur des composites PP/fibres de jute.

II. Matériaux et méthodes

1. Matériaux

Le bambou sélectionné pour cette étude fait partie de l'espèce des bambous Gai. C'est l'un des bambous les plus répandus au Vietnam et sa teneur en cellulose est élevée. Les bambous Đằng

Ngà (Figure 1.16), Mỏ Đá et Phú Thọ (sous-espèces du bambou Gai) âgés d'environ 3 ans sont récoltés au musée écologique du bambou au village de Phú An (province de Bình Dương) au Vietnam.



Figure 1.16 : Le bambou Đằng Ngà.

Les produits utilisés pour les traitements et caractérisations des fibres sont les suivants : le 3-aminopropyl triéthoxysilane (pureté 99%) de formule $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (d= 0.946 g/mL à 25°C), le chlorure d'acétyle (pureté 98%) de formule CH_3COCl (d=1.104 g/mL at 25°C), tous deux de la compagnie Sigma Aldrich.

2. Appareillages

2.1. Extraction des fibres

Les fibres ont été extraites au Laboratoire des Polymères de l'Université des Sciences Naturelles au Vietnam à l'aide des 2 appareillages suivants :

- une presse de marque Koréa de 10000N/m^2.

- une machine de laminage avec un espacement entre rouleaux d'environ 3 à 4mm (Figure 1.17).



Figure 1.17 : Photographie de la machine de laminage.

2.2. Caractérisation des fibres

Les caractérisations par spectrométrie infrarouge (IR) ont été réalisées sur un spectrophotomètre de marque Nicolet 380 (Thermo electron corporation, USA). Les fibres ont été broyées avec du KBr à même proportion (échantillon : KBr = 2 mg : 100 mg) et ensuite pressées (567 Kbar) sous forme de pastille. Les spectres infrarouge ont été réalisés entre 400 et 4000 cm^{-1}.

La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler les principales différences entre les fibres traitées et non traitées, et alors de fournir des informations sur l'efficacité de modification chimique.

L'analyse thermogravimetrique (ATG), a été réalisée à l'aide d'une thermobalance mise au point au Laboratoire de Chimie Minérale et Environnement. Elle permet d'analyser des échantillons de masse importante (m < 100 g) avec une bonne sensibilité (0,1 mg), de la température ambiante jusqu'à 1600°C. Toutes les caractérisations ont été menées sur des échantillons fibreux avec une vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à 700°C, sous air. Cette méthode permet de déterminer la température de dégradation des matériaux.

Microscopie électronique à balayage (MEB) : Le microscope à balayage électronique - LEICA (Stereoscan 440) a été utilisé dans la présente étude pour l'observation de la surface des fibres.

Essais de traction sur les bambous : Des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 110 mm de long, 1,5 mm de large et 0,5 mm d'épais découpées dans des morceaux de bambou. Ces essais ont été réalisés avec une machine de traction Qctech (Taiwan), à une vitesse de 1mm/min. 8 échantillons au moins ont été testés pour chaque mesure. Ces essais sont réalisés uniquement dans un but comparatif entre nos différentes sortes de bambou.

3. Méthodes expérimentales

3.1. Extraction des fibres de bambou

Les bambous sont tout d'abord coupés en morceaux de 10 à 15 cm de large, le nœud et le tégument sont éliminés (Figure 1.18). Puis, ces morceaux sont fendus en minces lamelles d'épaisseur de 1 à 3 mm (Figure 1.18). Les lamelles sont mises à macérer dans de l'eau pendant 72 heures pour gonfler. Après, les fibres de bambou sont extraites par deux techniques :

- pressage : les lamelles de bambou sont mises sous presse pendant 30 secondes. Les fibres sont ensuite séparées à la main les unes des autres.

- laminage : les lamelles de bambou sont laminées avec une vitesse de rotation de 60 tours/min, l'espace entre les deux rouleaux étant de 0,1mm. Chaque lamelle, est laminée plusieurs fois de suite soit parallèlement, soit perpendiculairement aux fibres.

Les fibres de bambou sont ensuite séchées au soleil pendant 48 heures, puis dans un four à 80 - 85°C avant incorporation dans les polymères. Après extraction, les dimensions des fibres sont mesurées par tamisage et microscopie. Les dimensions des fibres de bambou peuvent être encore réduites par broyage à l'aide d'un moulin à café.

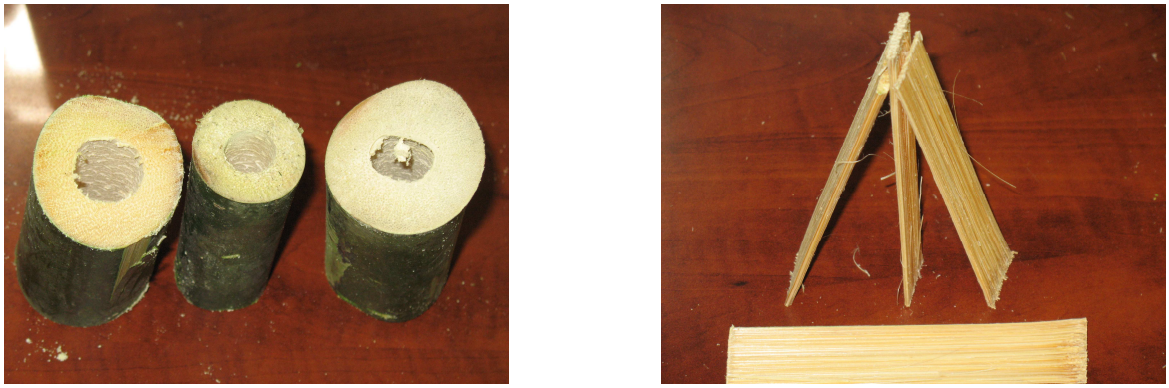


Figure 1.18 : Photographies des morceaux de bambou.

3.2. Caractérisation chimique des fibres

Afin de connaître la composition chimique du bambou, une succession d'extractions a permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau (graisses et cires, pectines,

hémicelluloses et lignines). Les pourcentages en cires et graisses, ainsi que ceux en pectines, hémicelluloses et cellulose ont pu ainsi être calculés.

Tous les tests ont été effectués selon les procédures décrites dans la littérature [4, 54] qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) (Tableau 1.4). Une solution de toluène est utilisée au lieu d'une solution de benzène. Les références précises des normes suivies pour chaque propriété chimique sont présentées dans le Tableau 1.3 et chaque protocole est décrit dans cette partie. Chaque test est effectué 3 fois (toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

Propriété	**Norme**
Solubilité alcool-toluène	ASTM D 1107-56 (Reapproved 1972)
Solubilité dans l'eau chaude	ASTM 1110-56 (Reapproved 1977)
Lignine	ASTM D 1106-56 (Reapproved 1977)
Holocellulose	ASTM D 1104-56 (Reapproved 1978)
Alpha-cellulose	ASTM D 1103-60 (Reapproved 1978)
Teneur en cendres	ASTM D 1102-84 (Reapproved 1990)

Tableau 1.3 : Normes suivies pour l'analyse chimique.

3.2.1. Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène

Ce traitement sert à retirer les graisses et les cires. 2,000g de fibres séchées sont traitées par 100 ml de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1:2) dans un erlenmeyer sous agitation et à reflux à 80°C pendant 8 heures afin d'éliminer les graisses et les cires. Puis, le résidu est filtré et séché dans un dessiccateur à 100°C jusqu'à poids constant.

% de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène = $(W_1 – W_2)/W_1*100$

W_1 et W_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

3.2.2. Solubilité des fibres dans l'eau chaude

Ce traitement est utilisé pour enlever la pectine et quelques autres substances inorganiques. 2,00 g de fibres séchées sont traitées deux fois par 100 ml d'eau à reflux à 85°C pendant 3h. Puis, le résidu est filtré et lavé à l'eau, séché dans un dessiccateur à 100°C. Après séchage, le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres.

% de produits solubilisés dans l'eau chaude = $(W_1 – W_2)/W_1*100$

W_1 et W_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

3.2.3. Teneur en cendre des fibres

2,00 g de fibres séchées sont chauffées jusqu'à 600°C pendant 8h dans un four, puis refroidies jusqu'à température ambiante. Le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres.

% Cendre = $(W_2 – W_1)*100$

W_1 et W_2 étant les masses des fibres de bambou avant et après traitement.

3.2.4. Teneur en lignine

1,00 g de fibres de bambou récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont agitées dans une solution de H_2SO_4 à 75% pendant 2h (tous les % utilisés pour les solutions dans cette étude sont des % massiques). Puis 560 ml d'eau sont ajoutés pour réduire la teneur en acide à 3% et la solution est chauffée à ébullition et à reflux pendant 4h. Le résidu est ensuite filtré et lavé avec 500 ml d'eau, séché à 100°C et pesé. La lignine étant insoluble dans l'acide sulfurique à 75%, ce résidu est constitué essentiellement de lignine.

% Lignine = $W_2/W_1*(100 – W3)$

W_1 et W_2 étant les masses des fibres de bambou avant et après traitement. W3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

3.2.5. Teneur en Holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose)

2,00 g de fibres de bambou récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont mises dans une fiole contenant 150 ml d'eau distillée, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g d'hypochlorure de sodium ($NaClO_2$). Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à 70°C – 80°C durant 5 heures sous agitation. Chaque heure, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de $NaClO_2$ sont ajoutés. Au bout de cinq heures, la fiole est placée dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint 10°C.

Le contenu de la fiole est ensuite filtré. Le résidu est lavé avec 500 ml d'eau distillée (le résidu change alors de couleur et vire du jaune au blanc). Le résidu est ensuite séché à 100°C jusqu'à poids constant.

% Holocellulose = $W_2/W_1*(100 – W_3)$

W_1 et W_2 étant les masses des fibres de bambou avant et après traitement.

W_3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

3.2.6. Teneur en cellulose

3,00 g d'holocellulose séchée, obtenue à l'issu du test précédent, sont traitées par une solution de soude à 17,5% massique, pendant 30min. 50 ml d'eau distillée sont ensuite ajoutés et le

mélange est agité pendant 5 min. Puis, le résidu est filtré et lavé par une solution de soude à 8,3% puis par 40 ml d'acide acétique à 10% , par 1000 ml d'eau et enfin séché à 100°C jusqu'à poids constant.

% Cellulose $= W_2/W_1 * W_3$

W_1 et W_2 étant les masses des fibres de bambou avant et après traitement.

W_3 étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issu du test précédent.

3.3. Modification de la surface des fibres

Les fibres ont été modifiées selon les méthodes décrites ci-dessous (toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

3.3.1. Traitement par la soude

Les fibres sont immergées dans une solution de soude à 1% pendant une durée que l'on a fait varier entre 1 et 7 jours à température ambiante. Les fibres sont ensuite rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 10^{-2} mol/l d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de soude. Elles sont enfin lavées avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Les fibres sont ensuite placées dans une étuve à 80°C pendant 48h. Puis elles sont caractérisées par spectroscopie infra-rouge (IR).Les fibres traitées à la soude sont utilisées pour les traitements ultérieurs avec les silanes, l'acide acétique ou encore le chlorure d'acétyle.

3.3.2. Traitement par des silanes

Ce traitement se retrouve très souvent dans la littérature et les conditions sont assez similaires : 1% silane [5, 34, 45, 55, 56], 2% silane [5, 17]. Certains auteurs ont choisi des temps de traitement variés, par exemple de 45 min à 3h [15, 17, 34, 45, 56], d'autres ont testé des mélanges eau/éthanol à la place de l'eau [6, 64], ou encore des pH différents [17, 34, 45, 55].

Des essais ont été réalisés dans cette étude avec différentes combinaisons de conditions expérimentales (variations de pH, solvant ou temps) sans qu'aucune modification ne soit observée. Nous avons donc choisi les conditions les plus simples détaillées ci-dessous.

Le 3-aminopropyl triéthoxysilane est d'abord solubilisé dans l'eau, puis de l'acide acétique est ajouté jusqu'à obtenir un pH entre 2,9 et 4. Après 15 min d'hydrolyse du silane [8], les fibres de bambou sont ajoutées dans cette solution et y séjournent pendant 1h à température ambiante. Enfin, les fibres sont lavées par l'eau jusqu'à un pH de 7 pour supprimer l'excès de silane puis par l'éthanol et séchées à l'étuve à 80°C. Différentes concentrations de silane sont étudiées: 1%; 1,5%, 2% et 5%.

3.3.3. Traitement par l'acide acétique

Les fibres sont traitées avec une solution d'acide acétique pur, additionnée d'une goutte d'acide sulfurique, pendant 1 heure, à température ambiante, et ensuite lavées à l'eau distillée jusqu'à un pH de 9. Les fibres sont ensuite placées dans une étuve à 80°C pendant 48h [2, 35].

3.3.4. Traitement par le chlorure d'acétyle

Les fibres sont immergées dans le chlorure d'acétyle pur également pendant 1 heure. Ensuite, l'acétychloride en excès est éliminé par évaporation sous vide. Enfin, les fibres sont lavées à l'eau jusqu'à un pH de 7 et séchées à 80°C pendant 48h [2, 35, 57].

Tous les échantillons traités sont caractérisés par spectroscopie infra-rouge (IR) et ATG.

III. Traitements et caractérisations des fibres de bambou

1. Dimensions des fibres

1.1. Influence de la méthode d'extraction

Les dimensions des fibres de bambou Đằng Ngà ont été classées en fonction de la méthode d'extraction utilisée (Tableaux 1.4 et 1.5).

	Diamètre d (mm)	Long l (cm)
Laminage parallèle	0,5-1,7	3,0-4,5
Laminage perpendiculaire	0,8-2,6	0,5-2,0
Pressage	0,7-2,2	4,5-6,0

Tableau 1.4 : Diamètre et longueur des fibres de bambou Đằng Ngà selon la méthode d'extraction des fibres.

	Diamètre d d≤1,0 mm	Diamètre d 1,0<d≤1,5 mm	Diamètre d 1,5<d≤2,0 mm	Diamètre d d<2,0 mm
Laminage parallèle	27 %	70 %	3 %	0
Laminage perpendiculaire	15 %	49 %	16 %	10 %
Pressage	19 %	66 %	12 %	3 %

Tableau 1.5 : Répartition de la taille des fibres de bambou Đằng Ngà en fonction de la méthode d'extraction.

La méthode d'extraction par laminage parallèle semble donner la taille de la fibre la plus intéressante pour les composites en raison de son plus faible diamètre (Figure 1.19). Avec la méthode de laminage parallèle, le morceau de bambou doit supporter la sollicitation en pression et en déchirement le long de chaque fibre, tandis que dans le laminage perpendiculaire les sollicitations sont exercées perpendiculairement aux fibres et dans le pressage il n'y a pas de sollicitations de cisaillement. Le laminage parallèle permet donc de casser plus facilement les zones inter-fibres, les fibres sont mieux séparées les unes des autres, le diamètre est donc le plus petit. Le laminage perpendiculaire provoque une rupture des fibres dans leur longueur d'où l'obtention de fibres plus courtes, mais par contre les fibres sont moins bien séparées les unes des autres. Le laminage parallèle est donc la meilleure méthode de fabrication de fibres. Cette méthode est appliquée aux deux autres types de bambou (Mỏ Đá et Phú Thọ).



Figure 1.19 : Fibres obtenues par laminage parallèle (A) ou pressage (B).

1.2. Influence du type de bambou

Les Tableaux 1.6 et 1.7 rassemblent les dimensions et les quantités de fibres en fonction du type de bambou pour des fibres extraites par laminage parallèle.

Type de bambou	Diamètre (mm)	Longueur (cm)
Đằng Ngà	0,5 – 1,7	3,0-4,5
Phú Thọ	0,5 – 1,8	2,0-3,5
Mỏ Đá	0,7 – 1,8	1,5-3,5

Tableau 1.6 : Diamètre et longueur des fibres Đằng Ngà, Phú Thọ, Mỏ Đá extraites par laminage parallèle.

Type de bambou	Diamètre d <1,0 mm	Diamètre d =1,0-1,5 mm	Diamètre d =1,5-2,0 mm
Đằng Ngà	27 %	70 %	3 %
Phú Thọ	21 %	72 %	7 %
Mỏ Đá	20 %	69 %	11 %

Tableau 1.7 : Proportion de fibres obtenues pour chaque taille en fonction du type de bambou (extraction par laminage parallèle).

Après extraction par laminage parallèle, les fibres obtenues à partir du bambou Đằng Ngà sont les plus petites. En effet même si l'intervalle de répartition des diamètres et des longueurs des fibres semble assez similaire pour les bambous Phú Thọ et Đằng Ngà : ce dernier contient une plus grande quantité de fibres de diamètre inférieur à 1 mm. Le bambou Đằng Ngà semble donc le plus intéressant pour les composites.

1.3. Influence du temps de broyage

Afin d'éviter les enroulements et les coupures éventuelles des fibres lors de la mise en œuvre des composites à matrice thermoplastique, ce qui occasionnerait une hétérogénéité dans les dimensions des renforts du matériau et une modification de ses propriétés, les fibres sont broyées et tamisées. Différents temps de broyage sont étudiés et les résultats figurent dans le Tableau 1.8.

	Diamètre d(mm)			Longueur l(cm)		
Bambou Temps de broyage	Đằng Ngà	Phú Thọ	Mỏ Đá	Đằng Ngà	Phú Thọ	Mỏ Đá
10 s	0,5-1,0	0,5-1,0	0,7-1,3	2,0-4,0	1,5-3,0	1,5-3,5
20 s	0,5-0,8	0,5-0,9	0,6-0,9	1,5-3,5	1,0-3,0	1,0-3,0
30 s	0,4-0,7	0,4-0,7	0,4-0,8	0,5-2,0	0,5-2,0	0,5-2,0

Tableau 1.8 : Dimensions des fibres en fonction des différents temps de broyage.

Après 10 ou 20 secondes de broyage, on constate encore des différences de diamètre ou de longueur en fonction du type de bambou, tandis que après 30 secondes de broyage les dimensions des fibres sont identiques quelque soit le bambou. De plus, il semblerait que globalement, 10 ou 20 secondes de broyage permettent de réduire la longueur des fibres alors que 30 secondes permettent de diminuer à la fois le longueur et le diamètre.

2. Caractérisation mécanique des fibres de bambou

Bien qu'il existe de nombreux types de bambou, tous ne peuvent pas servir de renfort dans les polymères. Les bambous choisis doivent avoir de bonnes propriétés mécaniques (par exemple, module d'Young et contrainte élevés). Les propriétés mécaniques des fibres de chacun des types de bambou ont donc été déterminées (Tableau 1.9).

Type de bambou	Elongation à la rupture (%)	Module élastique (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)
Mỏ Đá	1,98	3829	49,5
Phú Thọ	1,92	2826	39,5
Đằng Ngà	1,92	3866	98,8

Tableau 1.9 : Caractérisation mécanique en traction des fibres des trois types de bambou.

Les propriétés mécaniques sont nettement plus élevées pour le bambou Đằng Ngà, aussi bien le module élastique que les propriétés à rupture. C'est également ce type de bambou qui présente le plus grand nombre de petites fibres. Nous avons donc choisi le bambou Đằng Ngà pour la suite de l'étude du fait des dimensions plus petites et de ses propriétés mécaniques en traction plus élevées.

3. Composition chimique du bambou

Afin de mieux comprendre les propriétés du composite renforcé par les fibres de bambou, il est nécessaire de déterminer la composition chimique de la fibre de bambou.

Nous avons donc extrait du bambou les cires, les graisses, les résines, les photostérols et les hydrocarbures non-volatils, par solubilisation dans un mélange éthanol-toluène, ainsi que les glucides de basse masse molaire, les sels et d'autres substances solubles dans l'eau.

Puis un traitement à l'eau chaude élimine les composants comme les composés inorganiques, les tannins, les gommes, les sucres, les amidons et colorants présents dans les bambous.

La lignine étant un composant ligneux insoluble dans l'acide sulfurique à 75%, un traitement des fibres débarrassée des cires avec cette solution permet de connaître la quantité de lignine (l'acide sulfurique à 75% brûle les hydrates de carbone : cellulose, hémicellulose et autres polysaccharide).

Les teneurs en holocellulose et cellulose sont également déterminées à l'aide des techniques décrites dans les paragraphes 3.2.5 et 3.2.6 de la partie Matériaux et méthodes de ce chapitre.

Enfin une calcination du bambou permet d'obtenir le taux de cendres du bambou. Celles-ci sont composées de minéraux inorganiques, principalement de silice, de calcium et de potassium.

Les résultats de l'analyse de la composition chimique des fibres de bambou Đằng Ngà sont présentés dans le Tableau 1.10.

Composant	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Cendre	Cires
Taux (%)	47,1	16,1	20,2	9,6	1,1	5,9

Tableau 1.10 : Composition chimique des fibres de bambou.

Les quantités de lignine ont également été déterminées pour les bambous Mỏ Đá et Phú Thọ. On obtient respectivement 25% et 30% de lignine. Ce taux étant supérieur à celui du bambou Đằng Ngà, on peut penser que leur quantité d'holocellulose doit être inférieure à celle de ce dernier. Ceci est en accord avec les propriétés mécaniques obtenues pour les différentes fibres, le taux de cellulose plus élevé du bambou Đằng Ngà pouvant être la raison de ses propriétés mécaniques supérieures à celle des autres bambous.

4. Modification de la surface des fibres

L'incorporation de fibres végétales dans une matrice nécessite une connaissance préalable de la réaction des fibres dans le milieu et également d'optimiser l'interface. Pour cela, différents traitements ont été étudiés.

4.1. Traitement à la soude

L'influence du traitement à la soude sur les fibres de bambou a été étudiée par spectrométrie infra-rouge et par microscopie optique ou électronique à balayage. Tous les résultats montrent que le traitement par la soude conduit à une solubilisation des parties amorphes de la fibre.

Les spectres infra-rouge obtenus après un temps de traitement variant entre 1 et 7 jours sont présentés Figures 1.20 et 1.21 et les bandes associées aux fonctions les plus fréquemment rencontrées dans l'étude des polysaccharides par spectrométrie infra-rouge sont rassemblées dans le Tableau 1.11.

Bande (cm^{-1})	Attribution majeure	Source
3125-3600	liaison O-H	Polysaccharides
2885	C-H (élongation symetrique)	Polysaccharides
2850	CH_2 (élongation symétrique)	Graisses
1730-1760	Groupe ester C=O (élongation symétrique)	Xylanes (hemicelluloses)
1630-1670	H_2O absorbée	Eau
1505	C=C cycle aromatique (élongation symétrique)	Lignines
1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Pectines, lignines, hemicelluloses, pectates de calcium
1375	Déformation dans le plan de groupe CH_2	Polysaccharides
1335	C-O cycle aliphatique	Cellulose
1240	Deformation des groupes acetyles (xylanes)	Lignine
1162	C-O-C (elongation antisymetrique)	Cellulose, hemicelluloses
895	Vibration des liaisons glycosidiques	Polysaccharides
670	C-OH de deformation	Cellulose

Tableau 1.11 : Principales bandes infrarouges observées dans les polysaccharides.

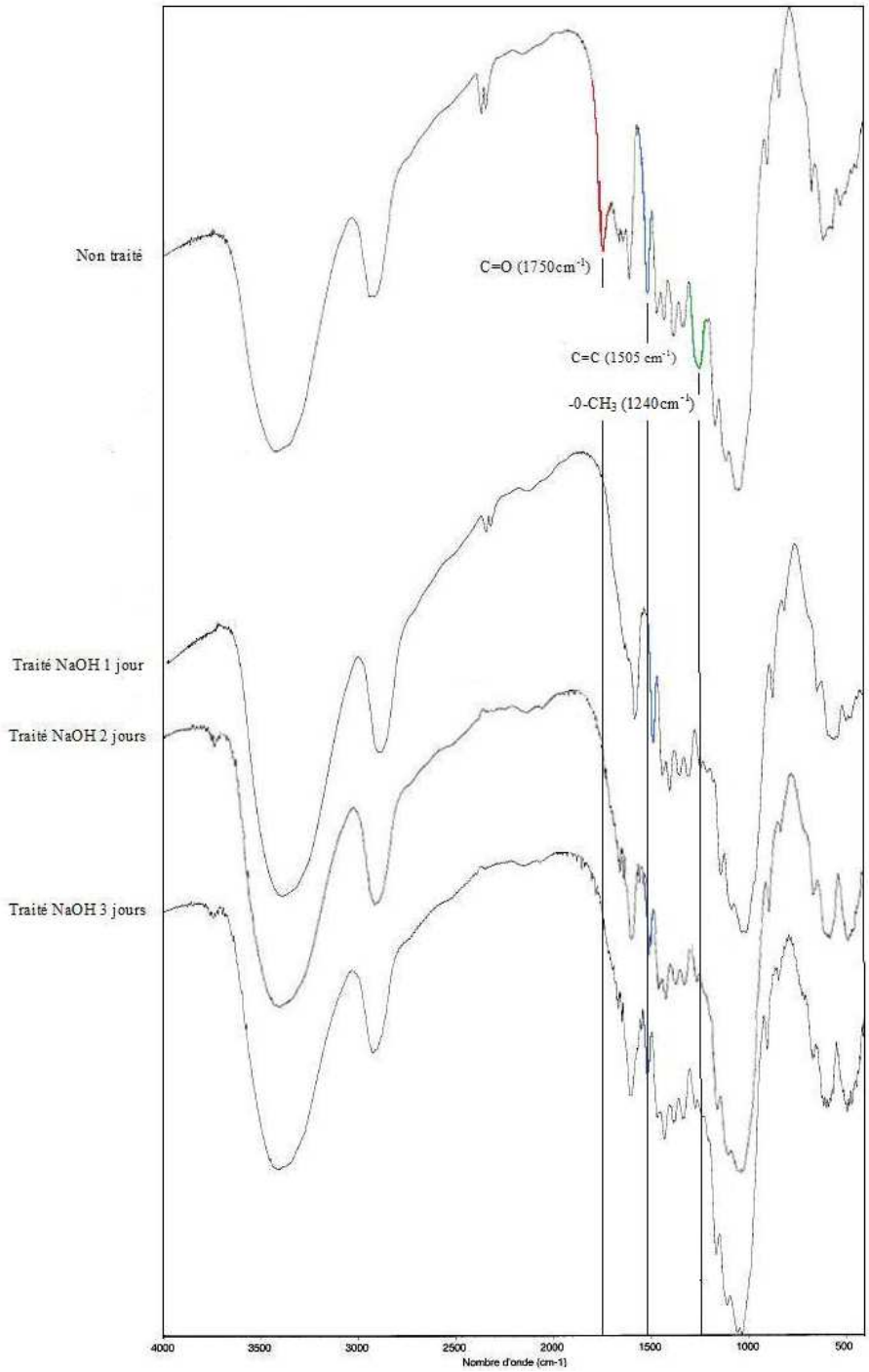


Figure 1.20 : Spectres IR des fibres de bambou non traitées et traitées avec la soude pendant 1, 2, 3 jours.

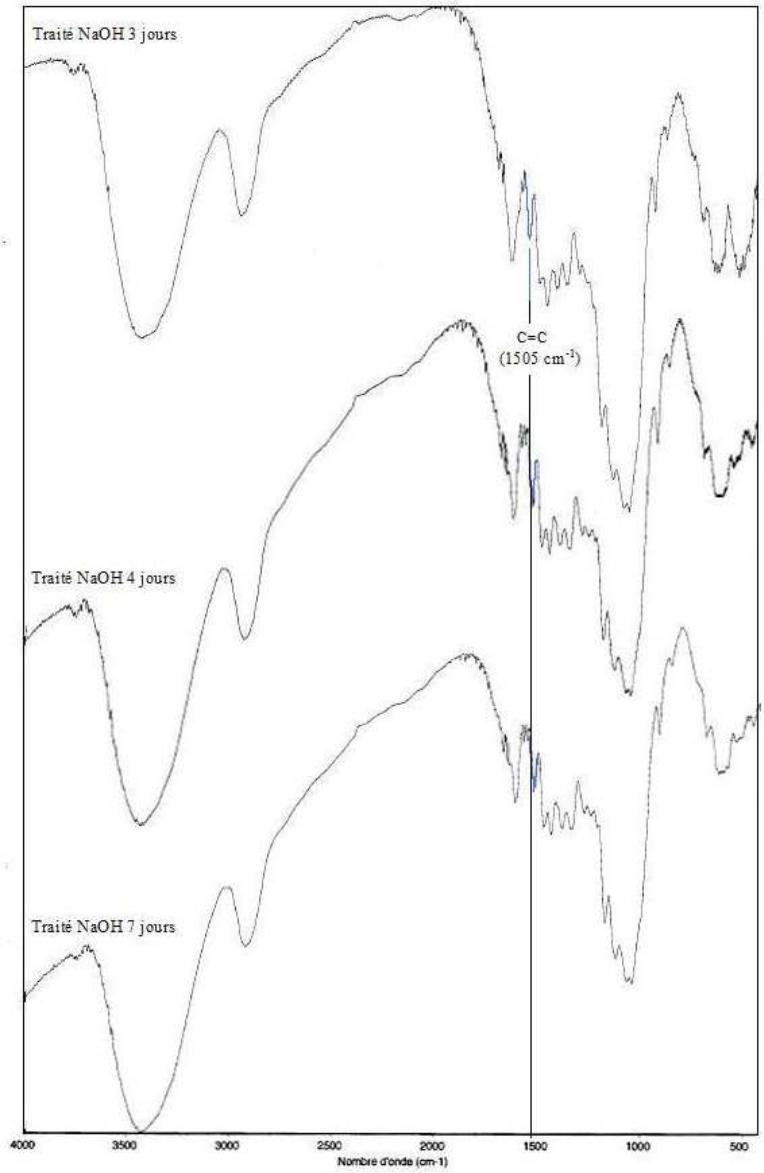


Figure 1.21 : Spectres IR des fibres de bambou traitées avec la soude pendant 4 et 7 jours.

Après 1 jour de traitement par NaOH, le pic correspondant aux groupements carbonyles C=O (1750cm^{-1}) n'est plus observé. Une explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères. Le pic à 1240cm^{-1} caractéristique du groupe -O-CH_3 de la lignine disparaît également, par contre l'intensité du pic à 1505 cm^{-1} caractéristique du groupe C=C diminue seulement un peu.

Il ne semble donc plus y avoir beaucoup d'hémicellulose et de lignine après seulement 1 journée de traitement avec la soude. Toutefois, les pics dus à la lignine faisant partie d'un groupe de pics assez touffu il est difficile d'affirmer que le pic a totalement disparu, il a peut être seulement diminué et se retrouve maintenant noyé dans le pied des pics adjacents.

Les changements morphologiques des fibres peuvent également être observés par microscopie électronique à balayage. La Figure 1.22 présente des images obtenues en microscopie

optique sur des fibres non traitées et des fibres traitées pendant 3 jours dans la solution de soude à température ambiante. On peut voir que les fibres non traitées présentent beaucoup plus de matières en surface. La surface des fibres a également été étudiée en microcopie électronique à balayage (Figure 1.22). La surface des fibres brutes est recouverte par les graisses, les cires ou encore des polysaccharides tels que les lignines, hémicelluloses ou pectines et donc beaucoup plus rugueuse. Que ce soit en microscopie optique ou électronique, les fibres traitées ont un diamètre inférieur aux fibres non traitées et leur rugosité de surface est réduite du fait de la dissolution partielle des parties amorphes des fibres.

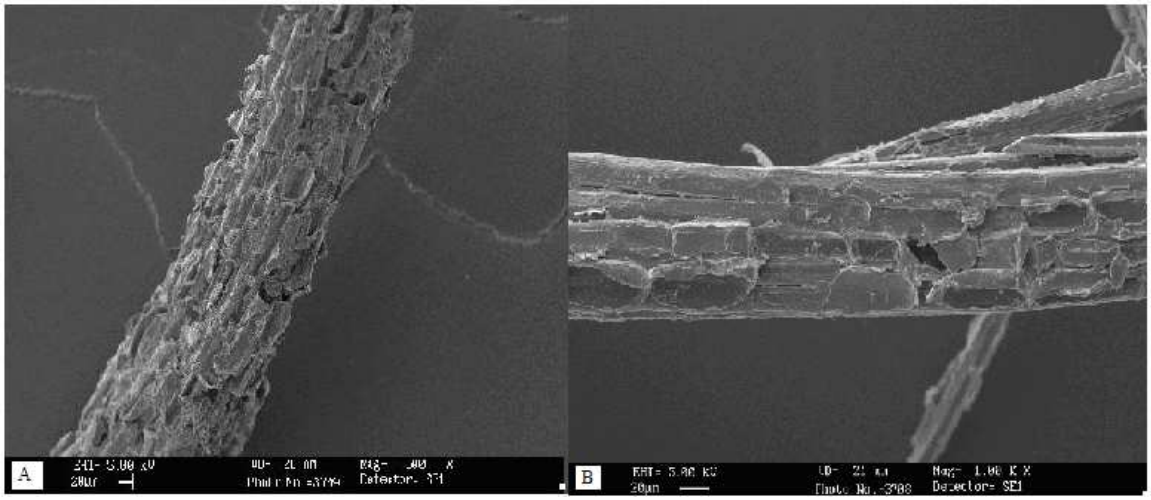


Figure 1.22 : Fibres non traitées (A) et traitées avec la soude (B) observées en microcopie électronique à balayage.

Après traitement par la soude et séchage, les fibres sont très souvent associées en paquets et sont difficiles à séparer les unes des autres, ce qui rend leur utilisation difficile pour les traitements ultérieurs ou en tant que renfort de polymères.

Un broyage a donc été réalisé après traitement par la soude et les dimensions des fibres ont été déterminées avant et après broyage (Tableaux 1.12 et 1.13). Les fibres étant assemblées en agglomérats après le traitement à la soude, il a fallu les séparer manuellement une à une pour déterminer leur taille après traitement.

Type de bambou	Diamètre (mm)
Đằng Ngà	0,4-1,1
Phú Thọ	0,4-1,1
Mỏ Đá	0,5-1,4

Tableau 1.12 : Dimensions des fibres de bambou après traitement par NaOH 1%.

Bambou Temps de broyage	Đằng Ngà	Phú Thọ	Mỏ Đá
10 s	0,4-0,8	0,4-0,8	0,5-1,2
20 s	0,2-0,6	0,2-0,7	0,3-1,0
30 s	0,1-0,6	0,1-0,7	0,1-0,9

Tableau 1.13 : Diamètre des fibres en mm après traitement par la soude 1% et broyage.

Tout d'abord, si on compare les dimensions des fibres après traitement à la soude avec celles des fibres avant traitement, on constate que le diamètre des fibres a diminué, ce qui confirme les observations en microscopie.

En fonction de la taille des fibres désirée pour la réalisation des composites on choisira le temps de broyage approprié.

4.2. Traitement par l'amino-silane

Les analyses Infrarouge ont été réalisées sur les fibres traitées avec des teneurs en silane de 1, 2 et 5 % et des temps de traitement de 1, 3, 5, 7 et 9 heures.

La figure 1.23 montre les bandes IR correspondant aux fibres après une heure de traitement par l'amino- silane 1%.

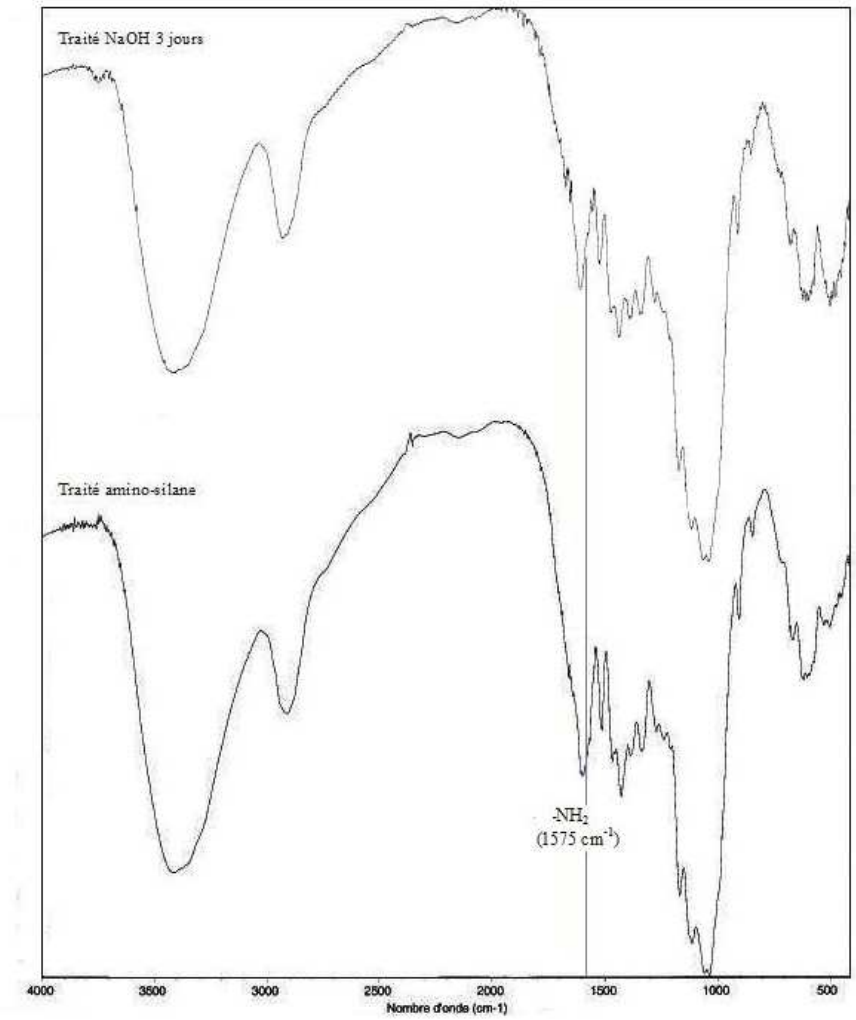


Figure 1.23 : Spectres IR des fibres avant et après traitement par l'amino-silane.

Dans la littérature [8, 17, 47, 58], les spectres IR des fibres traitées par des silanes (γ-aminopropyl triéthoxysilane, 3-aminopropyl triéthoxysilane et vinyltris 2-méthoxy-éthoxy silane) montrent des bandes d'absorption à 1190 et 1140 cm^{-1} qui sont attribuées à la liaison -Si-O-Si-. Les pics à 965 et 1200 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison Si-O-C- qui viendrait de la réaction entre le silane et les fibres. Les bandes d'absorption à 860 et 930 cm^{-1} correspondant à la liaison Si-OH- révèlent la présence de silane résiduel hydrolysé.

Les bandes à 1575 et 1484 cm^{-1} sont typiques des modes de déformation des groupes NH_2 [17, 58]. Le spectre IR des fibres traitées présente une bande à environ 1570 cm^{-1} plus grande que celles des fibres non traitées, ceci montre peut-être la présence de NH_2 à la surface des fibres.

Cependant, dans notre cas, la plupart des pics obtenus en infra-rouge sont identiques à ceux de la cellulose traitée par le silane ou non, et ceci quelque soit le temps de traitement (les spectres sont similaires pour les traitements d'une durée de 1, 3, 5, 7 et 9h) et la teneur en silane. Il est donc difficile de conclure concernant l'efficacité de ce traitement.

Des analyses élémentaires des composants de la fibre ont alors été réalisées pour essayer de déterminer si les fibres ont réagi avec l'aminosilane. Avant l'analyse élémentaire, les fibres sont traitées au silane puis lavées plusieurs fois à l'eau de façon à enlever le silane résiduel qui n'aurait pas réagi avec la fibre et enfin à l'éthanol pour améliorer le séchage. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.14.

% massique	Traitement avec NaOH	Traitement avec 1% de silane
Si (%)	0	1,26
N (%)	0,56	1,22
C (%)	44,78	45,58
H (%)	5,87	6,29

Tableau 1.14 : Analyse élémentaire des fibres traitées ou non par le silane.

La présence de Si et l'augmentation de la teneur en azote dans la composition des fibres montre qu'il y a de l'amino-silane à la surface des fibres.

4.3. Traitement par l'acide acétique ou par le chlorure d'acétyle

Les spectres IR des fibres traitées par l'acide acétique (Figure 1.24) et par le chlorure d'acétyle (Figure 1.25) montrent l'existence de pics situés à 1750 cm^{-1} (vibration CH_2), à 1375 cm^{-1} (vibration C-CH_3) et à 1235 cm^{-1} (vibration C-O). Ceci montre que les fibres ont réagi avec l'acide acétique ainsi qu'avec le chlorure d'acétyle.

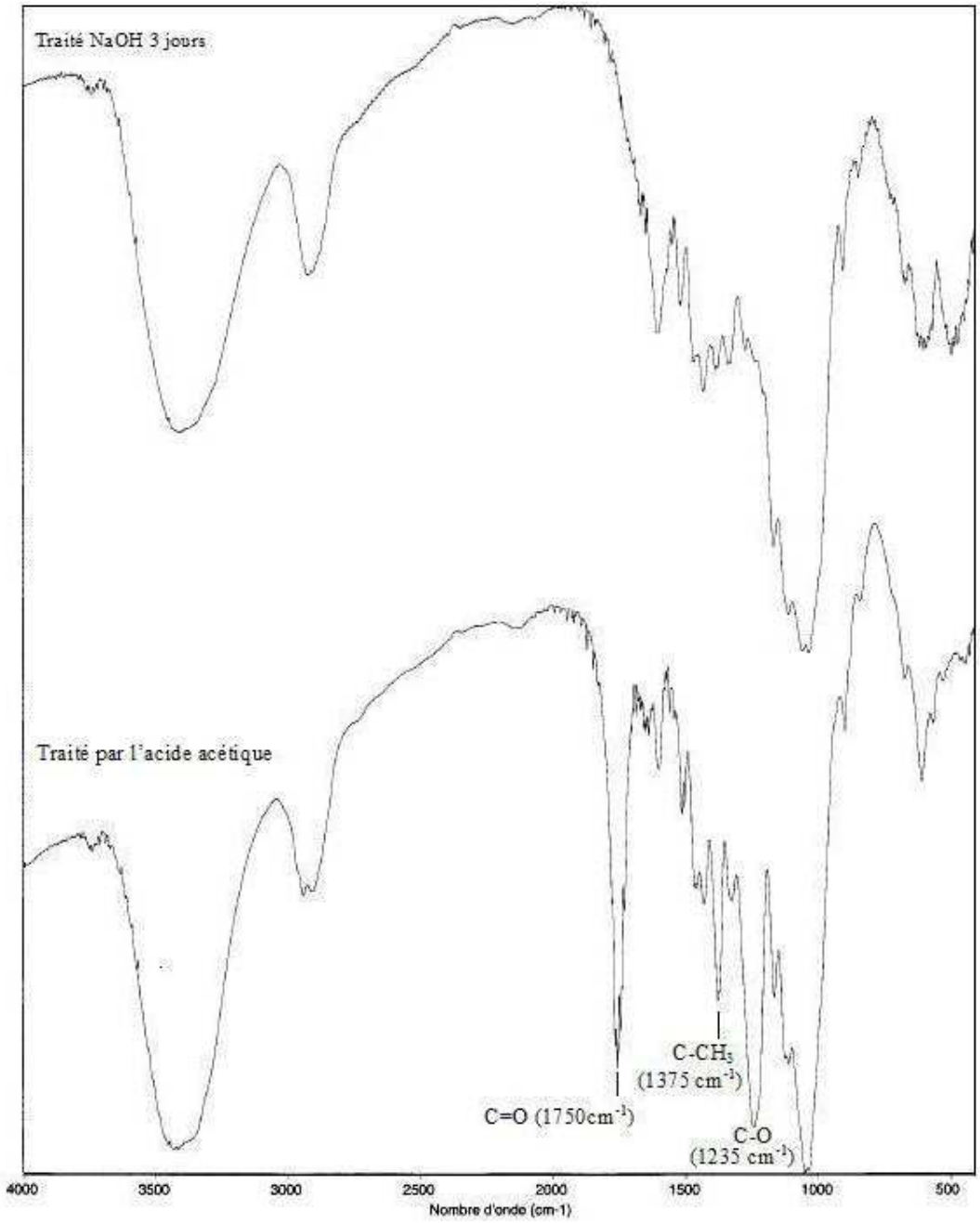


Figure 1.24 : Spectre IR des fibres traitées par l'acide acétique.

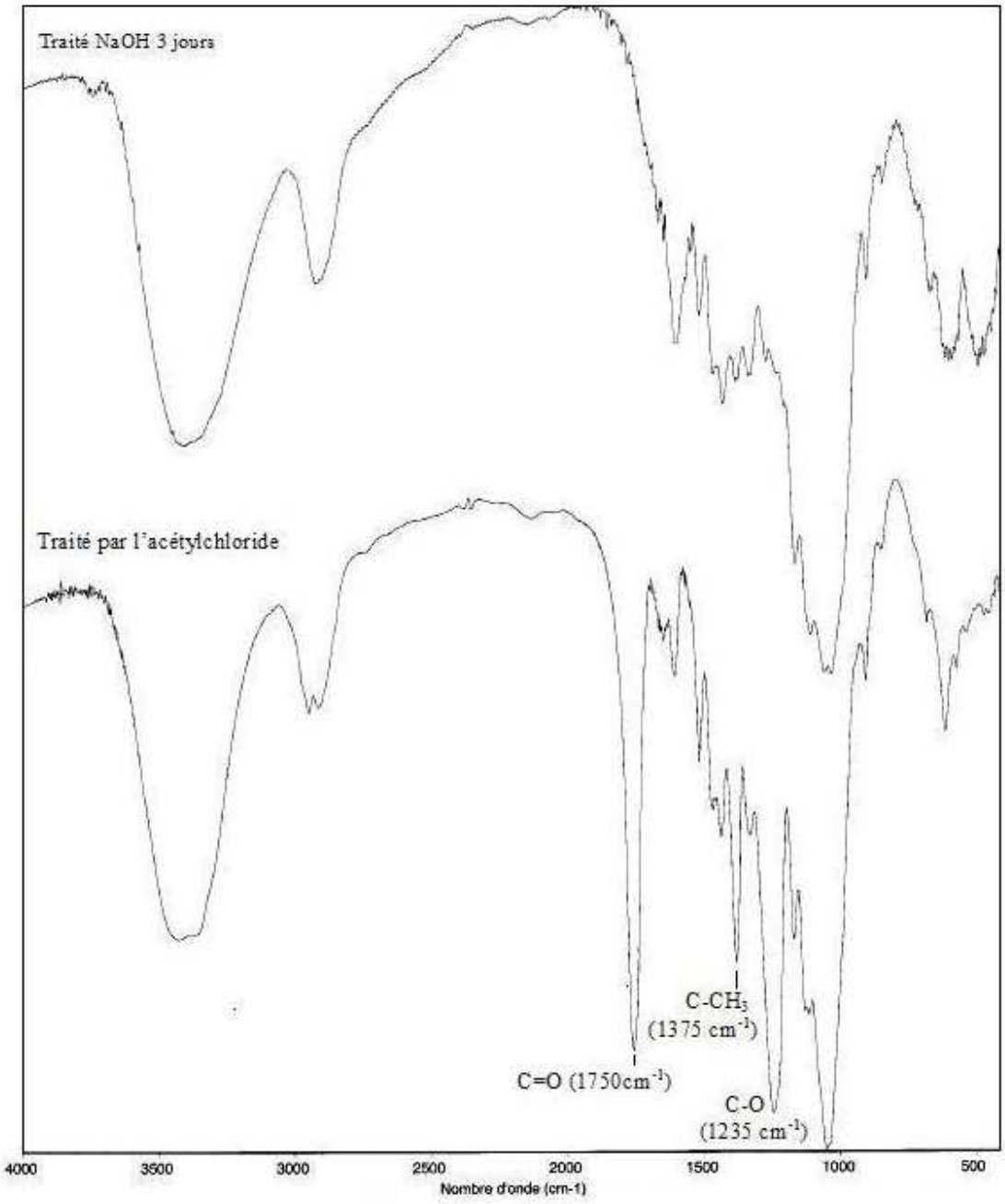


Figure 1.25 : Spectres IR des fibres traitées par le chlorure d'acétyle.

4.4. Analyse thermique ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de comparer l'influence des traitements sur la stabilité des fibres (Figure 1.26 et Tableau 1.1 en annexe).

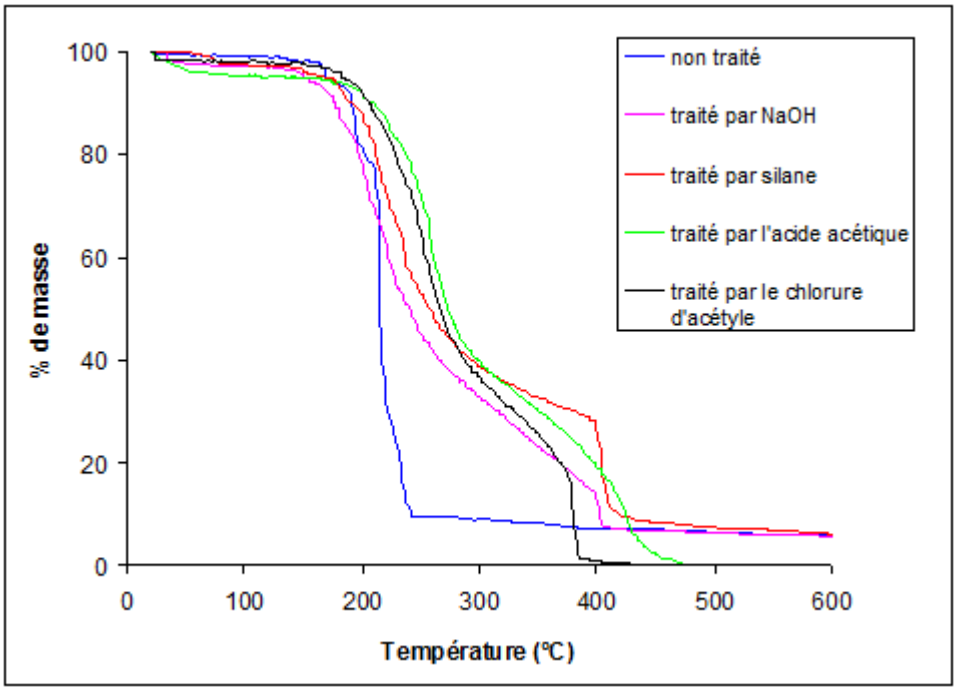


Figure 1.26 : Décomposition thermique des fibres par ATG.

Pour les fibres non traitées on constate une perte de masse d'environ 90% entre 200 et 250°C. Les nombreuses études de la littérature s'accordent pour dire que la cellulose se dégraderait entre 300 et 420°C [13, 15, 22], alors que les pectines et les hémicelluloses seraient dégradées entre 250 et 320°C [13, 15, 22, 59]. Albano et al. [49], Rosa et al. [60] ainsi que Ezekiel et al. [61] indiquent également que des ruptures de liaisons glycosidiques de la cellulose se produisent également à partir de 200°C. En ce qui concerne les lignines, il subsiste un désaccord au niveau de leur température de décomposition qui pourrait s'expliquer par la complexité de leur structure chimique. Pour certains auteurs les lignines se décomposeraient vers 200°C [59] et au-delà de 400°C [60, 62, 63], Yang et al.[22] accordent tout le monde en montrant que la lignine se dégrade sur une large gamme de température qui va de 160°C à 900°C.

Dans notre cas, pour la fibre non traitée il est difficile de distinguer les différentes étapes, toutefois les températures de décomposition sont plus faibles que celle indiquées dans la littérature. Cette différence provient peut être du fait que nous avons réalisé les décompositions sous air alors que dans la littérature elles se font sous atmosphère inerte. Mamleev et al. [64] ont montré que pour des températures inférieures à 300°C les réactions d'oxydation sont responsables de l'augmentation de la vitesse de perte de masse et de l'accélération de la dépolymérisation de la cellulose, tandis que pour des températures supérieures à 300°C la dégradation est indépendante des réactions d'oxydation (la vitesse de perte de masse est identique sous air et sous atmosphère inerte).

Les fibres traitées à la soude commencent à se décomposer à une température plus basse que les non traitées et à 250°C la perte de masse est d'environ 44,5%. Des résultats similaires figurent

dans la littérature [65] et les auteurs concluent que les fibres traitées à la soude perdent un peu de leur stabilité thermique. Par contre, à partir de 250°C, la vitesse de décomposition est très fortement ralentie par rapport aux fibres non traitées (environ 31% de perte de masse entre 250°C et 400°C) et vers 400°C, apparaît une nouvelle décomposition qui est cette fois ci très rapide. La décomposition à partir de 250°C pourrait correspondre à la cellulose tandis que la perte de masse subie auparavant pourrait être due à des restes d'hémicellulose et à la rupture des liaisons glycosidiques de la cellulose. Toutefois, d'après Mamleev et al. [64] ainsi que Scheirs et al. [66] cette rupture de liaisons ne conduirait pas à une perte de masse, celle-ci serait plutôt due à un phénomène de déhydratation de la cellulose. La décomposition à 400°C pourrait correspondre à la lignine qui n'aurait pas été enlevée totalement par le traitement à la soude.

Les fibres traitées au silane, à l'acide acétique et au chlorure d'acétyle ont le même comportement que les fibres traitées à la soude dans le cas de la première étape mais avec une décomposition qui démarre légèrement plus tard surtout dans le cas des traitements à l'acide acétique et au chlorure d'acétyle.

La deuxième étape de décomposition des fibres traitées à l'acide acétique est calquée sur celle des fibres traitées à la soude mais décalée vers les plus hautes température. Pour les fibres traitées avec le chlorure d'acétyle ou avec le silane, cette étape de décomposition démarre à une température presque similaire à celle des fibres traitées à l'acide acétique mais se déroule avec une vitesse plus élevée pour le chlorure d'acétyle et bien plus lente pour le silane (la perte de masse associée à cette décomposition est moindre pour les fibres traitées au silane). Il semble donc que les traitements à l'acide acétique et au chlorure d'acétyle augmentent la stabilité des fibres [49] car la température de décomposition est légèrement supérieure à celle des fibres traitées à la soude. Toutefois, le silane augmente encore plus la stabilité thermique de la cellulose car la température de décomposition est identique à celle des fibres traitées à l'acide acétique mais la vitesse de perte de masse est bien plus faible.

La vitesse de la dernière étape de décomposition est très rapide pour les fibres traitées au chlorure d'acétyle et au silane mais assez lente pour le traitement à l'acide acétique. Le traitement à l'acide acétique semblerait donc protéger un peu plus les fibres au cours de cette étape. De plus, les fibres traitées par l'acide acétique et le chlorure d'acétyle ne présentent pas de résidus après décomposition alors qu'il y a environ 6% de résidus à 600°C pour les autres. Leur décomposition conduirait donc uniquement à des produits volatils [49].

IV. Conclusion

Dans le but d'utiliser, pour des applications dans le domaine des composites, un bambou dont les origines sont clairement identifiées, nous avons utilisé les bambous Gai qui sont cultivés au

musée écologique du bambou à Binh Duong au Vietnam. Trois sortes de bambou parmi les bambous Gai ont été choisies comme Đằng Ngà, Phú Thọ et Mỏ Đá.

Tout d'abord, nous avons obtenu des lamelles de bambou Đằng Ngà, et puis nous avons utilisé trois méthodes pour extraire des fibres à partir des lamelles : la méthode d'extraction par laminage parallèle, laminage perpendiculaire, et pressage. Les résultats ont montré que les fibres de bambou produites par la méthode d'extraction par laminage parallèle ont le plus petit diamètre (0,5 – 1,7 mm) car la lamelle de bambou doit supporter la sollicitation en pression et en déchirement le long de chaque fibre.

Nous avons également utilisé cette méthode pour la fabrication de fibres de deux différents types de bambou (Mỏ Đá et Phú Thọ). Par rapport à ces deux types de bambou, les fibres de bambou Đằng Ngà ont le plus petit diamètre et la plus grande longueur. Les résultats en traction montrent aussi que les fibres de bambou Đằng Ngà ont le module et la contrainte à rupture les plus élevés. Sur la base des résultats ci-dessus, nous avons choisi les fibres de bambou Đằng Ngà pour fabriquer des composites.

Pour que les fibres de bambou soient efficaces en ce qui concerne le renforcement de la matrice polymère, il faut traiter les fibres avant leur utilisation. En utilisant les méthodes reportées dans la bibliographie, nous avons traité les fibres avec de la soude pour éliminer la lignine et l'hémicellulose, et donc augmenter le module des fibres. Les caractérisations ont montré que la plupart de l'hémicellulose et de la lignine est éliminée après 3 jours d'immersion dans la solution de soude à 1% à température ambiante.

Ensuite, la surface des fibres a été modifiée par l'amino-silane, l'acide acétique ou le chlorure d'acétyle pour rendre celle-ci compatible avec les polymères non-polaires tels que le polypropylène. Les résultats des caractérisations Infrarouge ont montré que les fibres ont effectivement été modifiées. De plus, les caractérisations par analyse thermogravimétrique ont montré que le traitement de surface augmente la stabilité thermique des fibres à haute température.

Ces modifications de surface jouent un rôle majeur dans la liaison entre la matrice et les fibres lors de l'élaboration de matériaux composites, et peuvent ainsi influencer considérablement leurs propriétés mécaniques. Le chapitre suivant de cette étude concerne la caractérisation mécanique et thermique des mélanges de polypropylène avec ces fibres traitées.

CHAPITRE II : Composites à matrice polypropylène et renfort fibres de bambou

I. Bibliographie

1. Les matériaux

1.1. Le polypropylène

Le polypropylène présente une importance majeure puisque sa production mondiale annuelle dépasse 10 millions de tonnes [27].

Parmi les thermoplastiques de consommation courante, le polypropylène (PP) possède des propriétés remarquables comme une faible densité, une bonne résistance à la flexion, à la rayure et à l'abrasion, la possibilité d'être stérilisé, etc. Cela permet au polypropylène d'être utilisé dans différents domaines, comme les emballages alimentaires, des pièces en plastique et des contenants réutilisables de différentes sortes, des pantalons et chemises thermiques de l'armée, du matériel de laboratoire, des composants automobiles, etc [20, 37].

Le polypropylène est l'un des polymères les plus polyvalents. Il est utilisé à la fois en tant que matériau massique et en tant que fibre [27]. Sous sa forme massique, il sert à fabriquer, par exemple, des boites pour aliments qui résistent au lave-vaisselle (du fait de sa température de fusion supérieure à celle du polyéthylène (160°C au lieu de 140°C), il résiste mieux aux températures du lave-vaisselle), les capsules de bouteilles de boissons, les tiges des stylos, les boîtes à bijoux, les boîtes de la bière, les flacons de médicaments, les films d'emballage, les tuyaux…

Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour les revêtements extérieurs parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il est hydrophobe. Il est aussi utilisé dans de nombreux secteurs tels que les matelas, les chaussures, les masques, les vêtements chirurgicaux et de laboratoire.

Avec tous les avantages décrits ci-dessus (auxquels on peut encore ajouter une haute stabilité thermique, une résistance aux substances chimiques, un prix peu élevé et la possibilité d'être recyclé) le polypropylène est un bon candidat comme matrice pour la production de composites thermoplastiques renforcés fibre naturelle. Toutefois, le principal inconvénient de l'utilisation des fibres naturelles pour renforcer le PP est leur caractère hydrophile qui abaisse la compatibilité avec le PP hydrophobe. Cette compatibilité entre les fibres naturelles et la matrice peut être améliorée par des modifications chimiques des fibres ou l'ajout de compatibilisants [70 - 72].

Selon la structure, il y a trois sortes de polypropylène : isotactique, syndiotactique et atactique. Le polypropylène le plus courant est isotactique (Figure 2.1); ceci signifie que les groupes méthyles sont tous du même côté de la chaîne. Mais on utilise parfois du polypropylène atactique

(les groupes méthyles sont placés alors au hasard de part et d'autre de la chaîne). Le polypropylène peut être formé de copolymères séquencés, qui contiennent des séquences polypropylène isotactique et des séquences polypropylène atactique dans la même chaîne de polymère, conduisant à un polymère caoutchouteux.

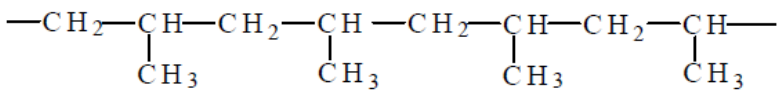


Figure 2.1: Structure chimique du polypropylène isotactique [15].

(dans le PP syndiotactique, les groupements CH_3 sont situés alternativement de part et d'autre de la chaîne, tandis que pour le PP atactique la répartition se fait de façon aléatoire).

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique ayant une température de transition vitreuse de -10°C. La plupart des polypropylènes commerciaux ont un taux de cristallinité compris entre 40 et 60% et une densité variant de 0,85 g/cm^3 à 0,95 g/cm^3 en fonction de leur cristallinité [20].

Les propriétés mécaniques du polypropylene isotactique sont présentées dans le tableau 2.1.

Propriété	Unité	Condition	Valeur
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	ASTM D638	34,5
E' (déterminé par DMA)	MPa	293 K, 30 Hz	1400

Tableau 2.1 : Les propriétés mécaniques du polypropylene isotactique [73].

Le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin qui peut cristalliser sous quatre formes différentes [57]:

- monoclinique (phase α),
- hexagonale (phase β),
- orthorhombique (phase γ),
- une phase smectique.

La forme cristalline α est stable et la plus couramment observée. La phase β est métastable et est habituellement générée par un agent de nucléation. La forme γ apparaît au cours des procédés par haute pression ou cisaillement. La forme smectique est rare et se produit au cours d'une trempe. Les sphérolites α fondent à une température de 165°C contre 154°C pour les sphérolites β. Cette différence permet d'identifier l'apparition des deux phases cristallines par des expériences de DSC. L'augmentation de la teneur en phase β provoque une diminution du module d'Young et de la

contrainte au seuil d'écoulement et une augmentation de l'allongement à rupture. Par conséquent, le module d'Young et la contrainte au seuil augmentent avec la teneur en phase α [57].

Si l'on considère maintenant les propriétés mécaniques dynamiques du polypropylène, le spectre de relaxation de ce dernier présente trois pics : la relaxation γ vers -80° C environ, la relaxation β située entre 8 et 12°C, et la relaxation α aux alentours de 70-100°C [71, 74, 75]. Ces relaxations sont causées par l'apparition des mouvements divers de la chaîne moléculaire. La relaxation γ est due à des mouvements très locaux de la phase amorphe [75], la relaxation β est associée à la transition vitreuse de la phase amorphe du PP (elle permet de déterminer la température de transition vitreuse pour une fréquence donnée) [71, 74] et la relaxation α est attribuéeà la phase cristalline [75].

1.2. La montmorillonite

Dans le domaine des matériaux composites, l'argile est utilisé comme renfort à l'échelle nanométrique pour la réalisation des nanocomposites. Ceux-ci comportent des renforts dont au moins une de leurs dimensions est de l'ordre du nanomètre tandis que les autres varient de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns [76].

Les propriétés des nanocomposites à base d'argile sont améliorées par rapport aux polymères vierges ou aux composites conventionnels à renfort à l'échelle micro et macro. Ces améliorations concernent notamment des modules élevés, une augmentation de la résistance mécanique et de celle à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz et de la flammabilité, et également une biodégradabilité plus facile pour les polymères biodégradables. [77]

Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Les deux grandes familles de phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) [27]:

- La famille des phyllosilicates 1:1 ou T:O
- La famille des phyllosilicates 1:2:1 ou T:O:T, qui comprend par exemple les smectites et les illites.

La substitution de certains cations des sites tétraédriques ou octaédriques par des espèces moins chargées conduit à un déficit de charge (z) qui doit être compensé par des ions extérieurs, positionnés entre les feuillets.

La montmorillonite appartient à la famille des smectites et possède une structure bidimensionnelle en feuillets de type 2:1 (Figure 2.2).

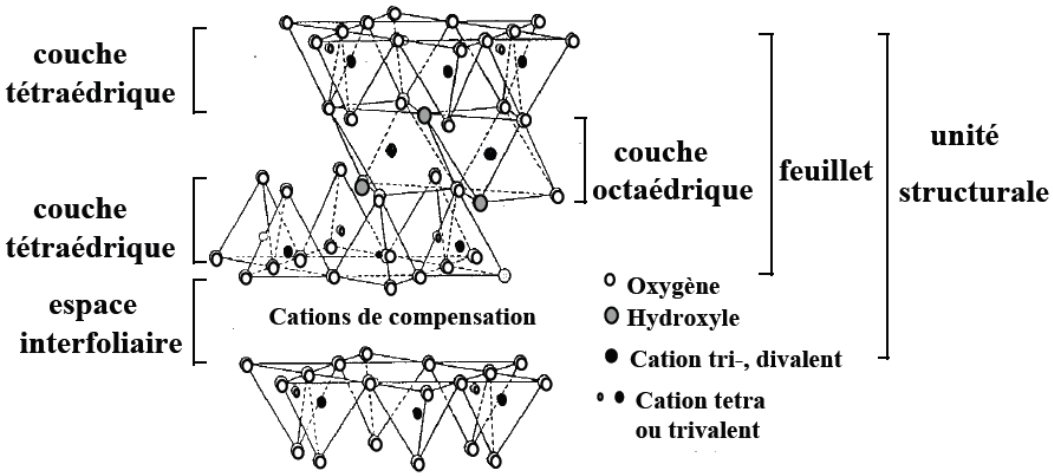


Figure 2.2: Structure de la montmorillonite [78].

Les atomes de silicium de la couche tétraèdrique s'organisent dans la montmorillonite selon un motif hexagonal planaire. Dans cet arrangement, chaque atome de silicium est tétra-coordonné, cela veut dire qu'il se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Pour être dans une configuration planaire régulière, chacun des tétraèdres partage les trois sommets de sa base avec trois tétraèdres voisins (l'oxygène apical -du sommet principal- étant non partagé). Cette couche tétraédrique peut être distinguée en trois plans atomiques parallèles : un plan formé par les atomes d'oxygène de la base des tétraèdres, un plan atomique de silicium et un plan d'oxygènes apicaux (Figure 2.3) [79, 80].

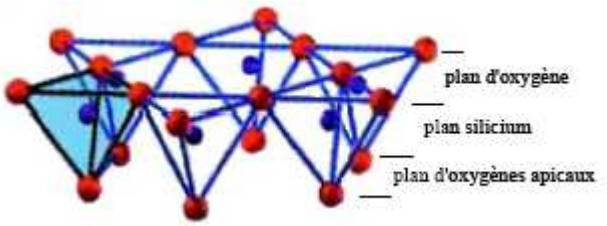


Figure 2.3 : Agencement des atomes dans la couche tétraétrique.

La couche octaédrique est également planaire. Elle est formée par un cation métallique hexa-coordonné (le cation occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets sont des anions

oxygènes ou hydroxyles). Dans cette configuration planaire régulière, chacun des oxygènes (ou hydroxyles) est partagé par trois octaèdres voisins, qui se trouvent ainsi liés par leurs arêtes. Comme décrit dans la figure 2.4, la couche est formée par l'empilement de trois plans atomiques parallèles : un plan cationique central encadré de deux plans d'atomes d'oxygène. [79, 80]

Dans les montmorillonites naturelles, le silicium ou des éléments trivalents (Al, Fe) occupent le centre des tétraèdres et des éléments trivalents (Al, Fe) et divalents (Mg, Ni, Co, Zn, ...) le centre de deux octaèdres sur trois. C'est pourquoi la montmorillonite est qualifiée de dioctaédrique. Un tel édifice est électriquement neutre. La substitution partielle de l'aluminium de la couche octaédrique par un élément métallique divalent lui confère une charge négative, compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire.

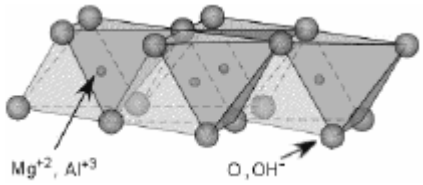


Figure 2.4 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique.

Dans la montmorillonite, les feuillets sont assemblés en particules primaires qui elles-même peuvent former des entités à l'échelle supérieure : les agrégats, de taille variant entre 1 µm et 30 µm (Figure 2.5). Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [27].

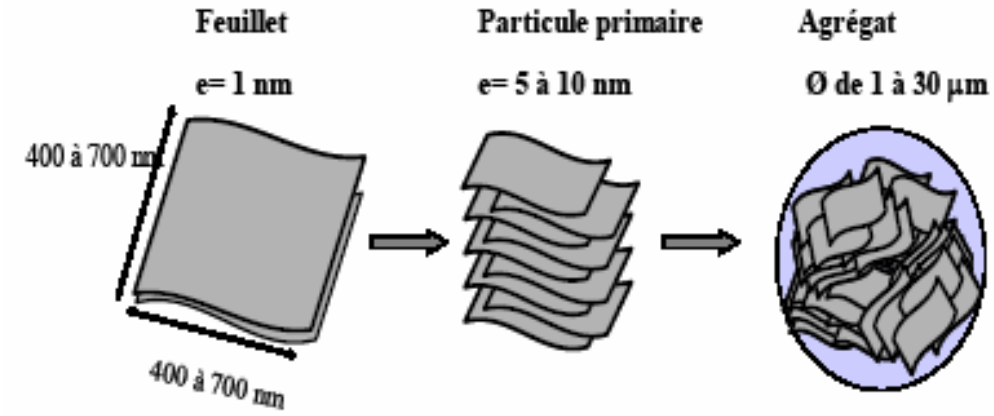


Figure 2.5 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [27].

1.3 Les monoglycérides

Comme on le verra dans les paragraphes suivants, les monoglycérides seront utilisés comme intercalant pour séparer les feuillets de la montmorillonite.

Les monoglycérides sont des molécules majoritairement présentes dans les graisses et les huiles. Ils sont formés de l'union d'un glycérol à un acide (le diglycéride est formé d'un glycérol lié à deux acides gras; le triglycéride est composé d'un glycérol lié à trois acides gras).

La réaction de formation d'un glycéride à partir du glycérol et d'un acide gras est une réaction de condensation entre les fonctions acide et alcool (Figure 2.6).

Le glycérol ayant trois groupements -OH, il peut donc fixer jusqu'à trois acides gras pour ainsi former un triglycéride ou triacylglycérol.

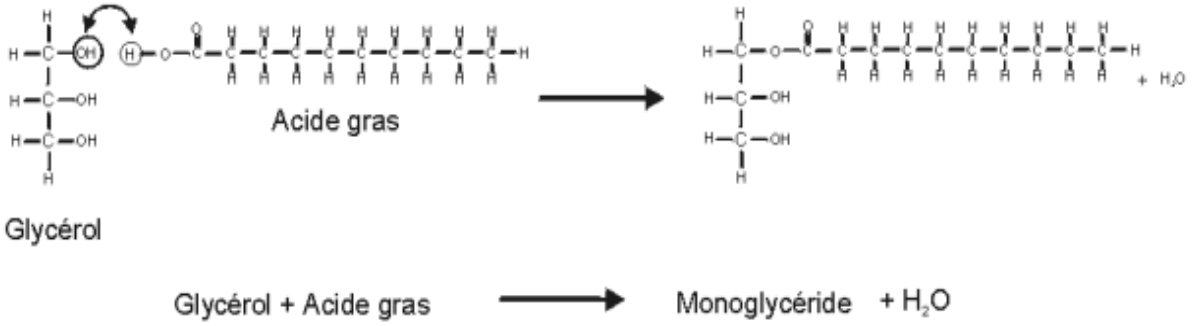


Figure 2.6 : Schéma de la formation d'un monoglycéride par réaction entre le glycérol et un acide gras.

Le monoglycéride a deux isomères (Figure 2.7):

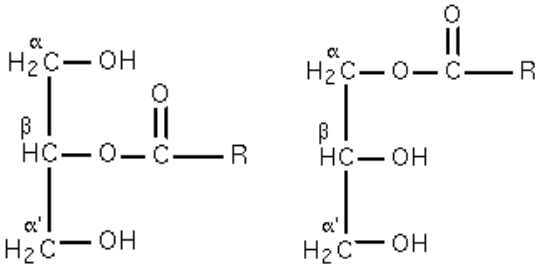


Figure 2.7 : Isomères des monoglycérides dans les huiles végétales naturelles.

Les monoglycérides peuvent être formés à la fois par la chimie industrielle et des processus biologiques. La source commerciale peut être d'origine animale (le gras de vache ou de porc) ou végétale (huile), et également d'origine synthétique. Ils sont souvent présents dans l'alimentation.

2. Les composites polypropylène / fibres naturelles

De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Ces technologies trouvent une application dans des domaines tels que l'industrie aérospatiale, la construction automobile, la fabrication d'appareils de plongée ou d'objets sportifs, ou des matériaux de construction légers, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion [29].

Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications. Un composite est un matériau qui essaie de combiner les propriétés de ses composants (généralement une matrice polymérique et un renfort) pour permettre d'améliorer certaines caractéristiques comme la résistance à la rupture, ou la rigidité, pour des composites à usages mécaniques. Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcées de fibres de carbone, de verre, ... Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole, tout en développant des composites à moindre prix [18, 81]. Le domaine des composites est vaste et ceux-ci peuvent être divisés en trois types. La figure 2.8 présente une classification schématique des matériaux composites. Nous y distinguons trois catégories principales : les composites renforcés par des particules, les composites renforcés par des fibres et les composites structuraux. Chacune de ces catégories se divise en au moins deux sous-catégories.

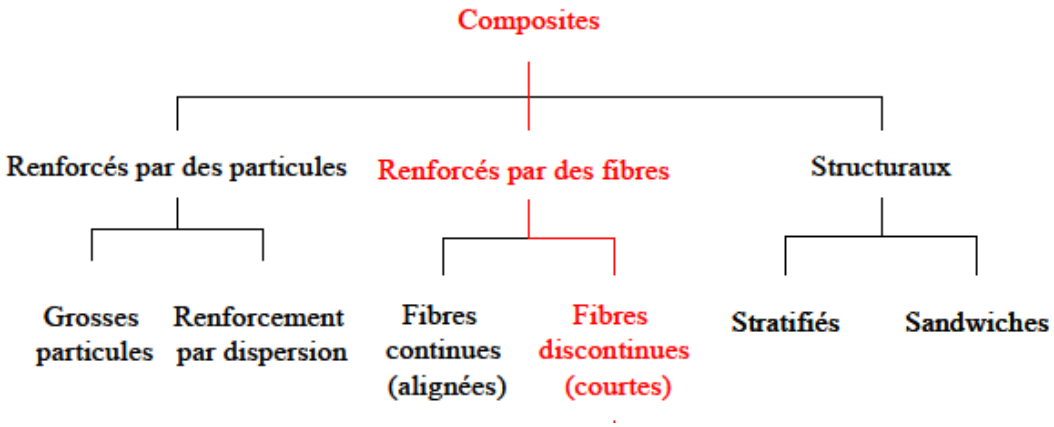


Figure 2.8 : Classification des différents types de composites [82].

Le type de composites que nous avons étudié est représenté par la branche rouge du schéma de la figure 2.8.

Les avantages et les inconvénients des fibres végétales en tant que renfort de matériaux polymères sont présentés Tableau 2.2 [8, 18, 29, 83].

Avantages	Inconvénients
- Faible coût.	- Absorption d'eau. - Pour des applications industrielles, nécessite de gestion d'un stock.
- Biodegradabilite.	- Fibres anisotropes. - Faible stabilite dimensionnelle.
- Neutre pour l'emission de CO_2.	- Renfort discontinu.
- Pas de residus après incinération.	- Faible tenue thermique (200 à 230°C max).
- Ressource renouvelable.	-Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, des conditions metéorologiques.
- Propriétés mécaniques spécifiques importantes (resistance et rigidité).	
- Non abrasif pour les outillages.	
- Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres.	

Tableau 2.2 : Avantages et inconvénients des fibres végétales dans les matériaux composites.

Des études ont montré que les composites à base de fibres naturelles sont bien plus respectueux de l'environnement que ceux à fibres synthétiques. Les composites à fibres naturelles utilisent, au cours de leur cycle de vie, 45% de moins d'énergie que les composites à fibre de verre, et conduisent à moins d'émissions atmosphériques [85]. La production des fibres naturelles a un impact environnemental plus faible que celles des fibres de verre : le taux de renfort en fibres naturelles plus élevé que pour les fibres de verre conduit à l'utilisation de moins de matériau polluant (polymère). Leur légèreté permet, notamment dans le secteur automobile, des économies de carburant et des émissions polluantes moindres, et enfin leur incinération permet de récupérer de l'énergie. Un autre point important est le potentiel de recyclage et de biodégradabilité des composites à fibres naturelles ainsi que le caractère renouvelable des fibres.

Plusieurs fibres végétales ont été étudiées pour renforcer les polymère comme par exemple le lin, le chanvre, le palmier, le jute, le bananier, le bambou, le coton, le bois, le jute, le kenaf, le chanvre, le sisal, l'ananas, le coco, etc [83, 86]. Les composites polypropylène renforcés fibres de

bambou sont connus pour avoir les propriétés suivantes : légèreté, bonne résistance aux agents extérieurs, esthétique et facilité de mise en œuvre et résistance moyenne, ce qui autorise leur utilisation dans les industries du meuble et de la construction.

Grâce aux avantages mentionnés ci-dessus, de nombreuses études ont été réalisées sur des composites PP avec plusieurs sortes de fibres naturelles : fibres de bambou [5, 88], fibres de luffa [8], fibres de jute [83, 86, 89 - 92], fibres de lin [6, 81, 90], fibres de bois [10, 11, 20, 93], fibres de sisal [59, 94 - 96], fibres d'abaca [90], etc.

S'il existe de nombreuses publications concernant les composites PP/fibres naturelles, celles concernant les composites PP/fibres de bambou sont très peu nombreuses. Nous avons choisi de cibler en priorité les travaux effectués sur les systèmes à base de PP/bambou en élargissant aux composites PP/fibres naturelles pour comparaison.

2.1. Influence des fibres et de leur taux sur les propriétés des composites

La plupart des travaux sur des composites PP/bambou concernent l'influence des fibres et de leur taux sur les propriétés mécaniques et sur la cristallisation.

Les auteurs s'accordent à dire que la quantité de phase cristalline augmente en présence de fibres [88, 97, 98]. Les fibres jouent donc le rôle d'agents nucléants du PP. Une augmentation de la vitesse de cristallisation a également été observée par Zhang et al. [98]. Mi et al. [88] ont mis en évidence l'apparition d'une phase cristalline supplémentaire en présence de fibres : il s'agirait de la forme cristalline β du PP. Les fibres seraient donc des agents nucléants non seulement de la forme cristalline α classique du PP mais également de la forme β. Par contre, aucune variation significative de la température de fusion du composite par rapport au PP pur n'est observée par Nayak et al. [97].

Si l'on considère maintenant les propriétés viscoélastiques dynamiques, l'ajout de fibres de bambou dans le PP conduit à une augmentation du module vitreux ainsi que de la température de la relaxation β associée à la transition vitreuse [97]. La rigidité de la matrice augmente avec l'incorporation des fibres qui permettent un transfert de contrainte entre la matrice et la fibre [99,100]. Dans le composite, la mobilité moléculaire du PP diminue du fait de la présence des fibres d'où l'augmentation de la température du maximum de la relaxation β.

L'intensité de tgδ est moins élevée pour les composites que pour le PP vierge du fait de la plus faible fraction massique [97].

L'ajout de fibres naturelles dans le PP conduit généralement à une augmentation du module d'Young et une diminution de la contrainte et de la déformation à rupture. Les propriétés mécaniques en fonction du taux de fibres de bambou ont été étudiées par Thwe et al. [99]. Aucune variation significative de la résistance en traction n'est constatée lorsque le taux de fibres de

bambou varie entre 10 et 30% massique, par contre celle ci diminue lorsque le taux de fibres augmente jusqu'à 40%. Cette diminution pourrait être attribuée à une faible adhésion entre la fibre et la matrice qui serait à l'origine de la formation de microfissures à l'interface. En effet un fort taux de fibres, par exemple fibres de bagasse [20] ou de bambou [99] conduit à la formation de plus de vides au cours de la mise en œuvre, provoquant la formation de microfissures lorsque le matériau polypropylène est soumis à un effort et donc une réduction de la résistance en traction.

Toutefois, le module d'Young montre un accroissement régulier, presque linéaire, avec l'augmentation du taux de fibres du fait d'une rigidité toujours plus élevée. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Nayak et al. [97] (composites PP/fibres de bambou/fibres de verre) et Okubo at al. [142] (composites PP/fibres de bambou) respectivement en analyse mécanique dynamique et essais de traction.

Quelque soient les fibres naturelles en renfort dans le PP, les résultats sont la plupart du temps similaires à ceux obtenus avec le bambou, à savoir une augmentation du module, une diminution de la résistance en traction et de l'intensité de la relaxation β ainsi qu'un rôle nucléant pour les fibres [68, 71, 74, 86, 90]. Dans certains cas, il y a apparition d'une phase transcristalline autour de la fibre qui augmenterait le transfert du cisaillement entre la fibre et la matrice [59, 74]. Quelques auteurs observent cependant, pour leurs composites, un comportement mécanique différent. En effet, Bledzki et al. [90], sur des composites PP/abaca, PP/lin et PP/jute, ont montré que les propriétés mécaniques s'améliorent jusqu'à 40% de fibres et se détériorent ensuite, probablement du fait d'une plus mauvaise distribution des fibres à taux élevé. D'après Hanafi et al. [101], la résistance mécanique du composite (caoutchouc naturel/fibres de bambou) diminue lorsque les renforts ont une forme irrégulière du fait d'un moins bon contact entre la fibre de bambou et la matrice et d'une plus grande difficulté pour la fibre de récupérer les contraintes transférées par la matrice. D'autres auteurs comme Vilaseca et al. [102] (fibre d'abaca/PP), Mutje et al. [103] (fibres de chanvre/PP), Mendez et al. [104] (pulpe de bois/PP) constatent également une augmentation du module avec la teneur en fibres ainsi qu'une diminution de la déformation à rupture mais dans leur cas la contrainte à rupture augmente aussi avec le taux de fibres. Ils attribuent ce résultat peu courant à un ancrage mécanique entre la fibre et la matrice et à un phénomène de diffusion du polymère dans la fibre mais aussi à la présence de transcristallinité.

Dans la plupart des cas, l'incorporation de fibres naturelles dans une matrice polypropylène conduit à une augmentation de la reprise d'eau ou d'humidité du fait de la forte hygroscopie des fibres végétales [71, 99, 105].

2.2. Influence des agents de couplage et des compatibilisants

Le compatibilisant le plus couramment utilisé dans les composites PP/fibres de bambou est généralement du polypropylène greffé anhydride maléique (MAPP). Mi et al. [88] ont réalisé des composites en utilisant comme matrice soit du PP, soit du MAPP. Il est clair que les fibres de bambou ont un rôle nucléant plus important dans le MAPP que dans le PP; en effet, la densité de nucléation du MAPP à la surface de la fibre est remarquablement plus élevée que pour le PP, du fait de l'augmentation de l'adhésion interfaciale entre la fibre et le MAPP. L'ajout d'une certaine quantité de MAPP dans une matrice PP produit le même effet [88, 97, 98].

La stabilité thermique des composites est également améliorée par l'ajout de MAPP dans la formulation (par rapport aux composites sans MAPP) [97].

Le compatibilisant a aussi une influence sur la reprise d'eau et conduit à une diminution de la sensibilité à l'eau du composite par rapport au même composite sans MAPP. Cette réduction peut être attribuée à une augmentation de l'adhesion interfaciale qui réduit l'accumulation d'eau dans les espaces interfaciaux et empêche l'eau de pénétrer dans les fibres [99].

Les propriétés mécaniques des composites PP/bambou en présence de MAPP ont été étudiées par certains auteurs explorant ce type de composites, soit par des essais mécaniques de traction ou flexion (module et caractéristiques à rupture), soit par l'intermédiaire de caractérisations viscoélastiques (module vitreux). Ainsi, Nayak et al. [97] ont montré une augmentation du module E' du composite lorsqu'on ajoute du MAPP dans la matrice. De la même façon, un accroissement du module et de la contrainte à rupture en traction en présence de MAPP est observé par Thwe et al. [99]. Ceci est dû à l'amélioration de la l'adhésion entre les fibres de renfort et le PP, conduisant à un transfert de contrainte plus efficace entre le bambou et le polymère. Le MAPP joue donc son rôle de compatibilisant : les groupements anhydride maléïque pouvant être fortement liés aux groupes -OH de la surface de la fibre de bambou tandis que l'autre extrémité de la molécule s'enchevêtre avec la matrice du fait de leur polarité similaire, résultant en une meilleure adhésion [99, 106]. La morphologie des constituants et les phénomènes de mouillage entre les deux surfaces doivent également être pris en considération pour une meilleure compréhension de l'effet du compatibilisant [99, 101].

Tung et al. [5], quant à eux, se sont penchés sur l'influence de différents agents de couplage silanes sur la résistance au cisaillement interfacial pour des composites MAPP/bambou. En fonction du procédé utilisé pour le traitement de surface, les fibres de bambou peuvent adsorber du silane [133]. Les fonctions amines des aminosilanes et les groupes CN des isocyanate silanes permettent une augmentation des interactions entre fibre et matrice, notamment par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ceci explique pourquoi l'utilisation d'amino- et d'isocyanate silanes conduit à une augmentation plus importante du cisaillement interfacial que d'autres traitements comme par exemple avec un méthacryloxy silane.

Comme mentionné précédemment dans l'étude de l'influence des fibres (partie 2.1), les auteurs ayant étudiés des composites PP renforcé par différents types de fibres naturelles observent des résultats similaires à ceux rapportés sur les composites PP/bambou, à savoir une amélioration des propriétés mécaniques [62, 86, 96, 99, 137], une amélioration de la stabilité thermique [80, 81, 106] et du rôle nucléant des fibres [59, 71, 81] et une diminution de l'absorption d'eau [6, 8, 23, 71, 102].

2.3 Influence de la taille des fibres

La résistance d'un composite renforcé par des fibres dépend du degré avec lequel une charge appliquée est transmise aux fibres. Ceci est fonction de l'amplitude de la liaison interfaciale fibre matrice (comme nous l'avons vu précédemment) mais aussi de la taille et de la forme des fibres.

Selon Thwe et al. [99], dans des composites PP/bambou-verre, l'accroissement de la longueur des fibres de bambou provoque une légère diminution de la contrainte à rupture en traction mais une augmentation du module d'Young. L'IFSS entre la fibre de bambou et une matrice MAPP diminue lorsque le diamètre des faisceaux de fibres augmente [5]. La forme de la section de ces derniers devient de plus en plus complexe lorsque le diamètre augmente conduisant à un contact imparfait entre la matrice et la fibre en plusieurs endroits causant une réduction de l'IFSS.

Pour des composites PP/sisal renforcés par des fibres courtes [107], il existerait une longueur critique de ces fibres requise pour un bon transfert des contraintes. Au dessous de cette longueur, la fibre soumise à une contrainte est déchaussée de la matrice et le composite se rompt pour de faibles charges. Pour des longueurs supérieures, l'application d'une contrainte conduit à la rupture des fibres (et non pas au déchaussement) d'où une résistance en traction plus élevée.

González et al. [105] ont étudié, pour des composites PLA/bambou, l'influence de la taille des fibres non seulement sur les propriétés mécaniques mais également sur l'absorption d'eau. 3 tailles de fibres ont été utilisées : farine (<150µ), fibres courtes (entre 150 et 500µ) et fibres longues (entre 150 et 1000µ). Aucune variation significative de module n'est observée, par contre la contrainte et la déformation à rupture sont augmentées mais uniquement quand on passe de la farine aux fibres courtes tandis que la résistance à l'impact augmente chaque fois que la longueur des fibres croît. En ce qui concerne l'absorption d'eau, une augmentation de la longueur des fibres conduit à une reprise d'eau plus élevée. En effet celle ci étant gouvernée par un processus de diffusion, une plus grande longueur de fibres facilite la pénétration d'eau dans le composite.

3. Composites polymères/fibres naturelles/argile

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à des composites originaux alliant des renforts macroscopiques (fibres naturelles) et des renforts nanoscopiques (montmorillonite). Nous

avons donc décidés de centrer la bibliographie sur ce type de composites même si il n'y a encore que très peu de travaux publiés sur ce sujet.

Pour que la montmorillonite puisse jouer son rôle de renfort il faut qu'elle soit à l'état de particules primaires ou encore mieux de feuillets. Il faut donc intercaler voire exfolier les feuillets.

3.1 Intercalation/exfoliation de la montmorillonite

3.1.1 Différents états d'intercalation des molécules dans l'argile

Selon la nature des composants utilisés (silicate lamellaire, cations organiques et matrice polymère) et la méthode de préparation, trois principaux types de composites polymère/argile sont obtenus quand l'argile est associée avec un polymère.

Lorsque le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate (Figure 2.9a), les propriétés du composite obtenu restent équivalentes à celles des microcomposites traditionnels. Un nanocomposite intercalé (Figure 2.9b) est un matériau dans lequel des molécules sont intercalées entre les feuillets de silicate, résultant en une morphologie multicouche bien ordonnée construite avec une alternance de couches de polymère et de couches d'argile. Quand les couches de silicate sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère, une structure exfoliée est obtenue (Figure 2.9c) [76, 77].

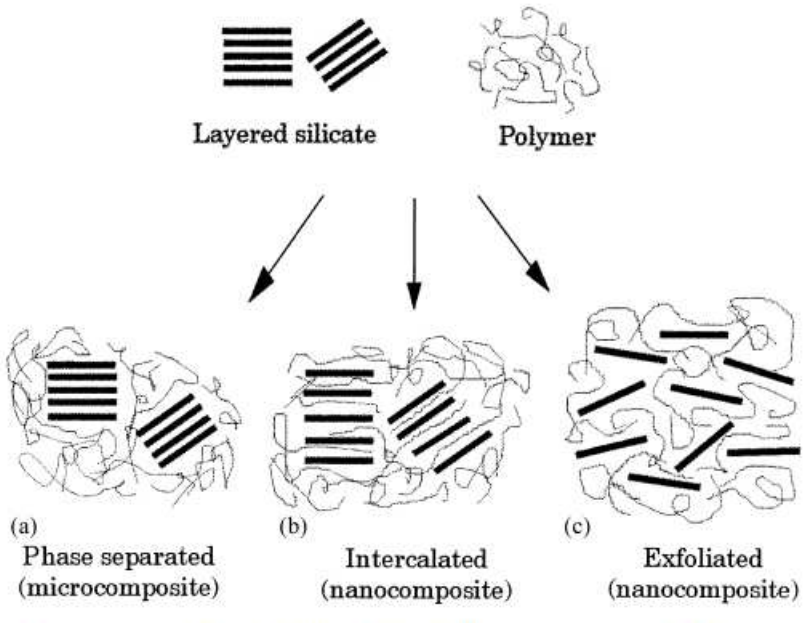


Figure 2.9: a) microcomposite, b) nanocomposite intercalé,
c) nanocomposite exfolié [76].

Dans beaucoup de cas, les structures microcomposite-intercalée et intercalée-exfoliée coexistent dans les matériaux. En général, la structure des nanocomposites est analysée par

diffraction des rayons X (DRX) (Figure 2.10) et microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 2.11) [77, 78].

La diffraction des rayons X est alors utilisée pour mesurer la distance entre les feuillets d'argile d encore appelée distance interfoliaire (Figure 2.10). Lorsque, dans le composite, cette distance est similaire à celle du phyllosilicate d'origine, l'argile est alors non-intercalée et le composite est défini comme étant un microcomposite, encore appelé système immiscible (Figure 2.10). Lorsque, dans le composite, cette distance est supérieure à celle de l'argile initiale, le composite est défini comme un nanocomposite intercalé. Enfin, si d ne peut pas être détectée par DRX, le composite est défini comme un nanocomposite exfolié.

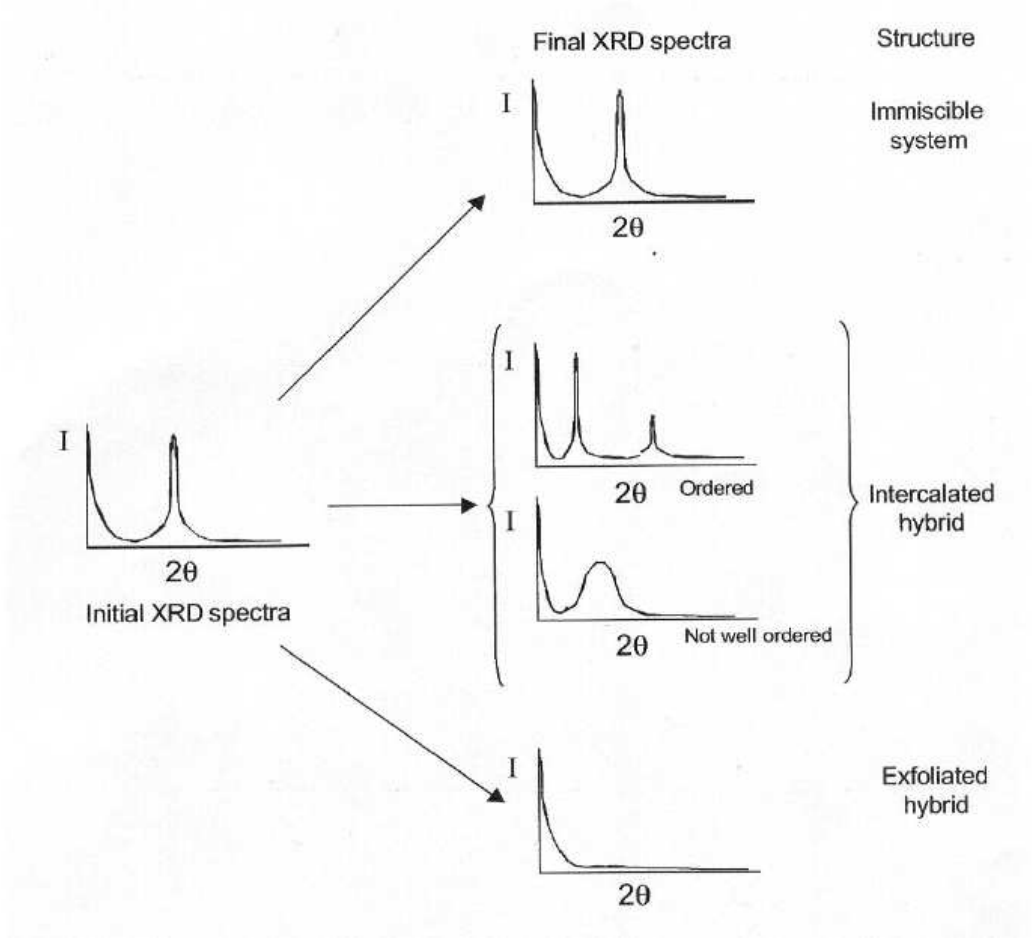


Figure 2.10 : Diffractogramme des différentes structures nanocomposites. [88]

Toutefois, du fait de la coexistence de plusieurs structures dans le composite, une simple analyse par DRX n'est pas forcément suffisante. Il est recommandé de combiner différentes méthodes d'analyse pour obtenir une description complète de la structure nanocomposite (par exemple DRX et TEM).

La microscopie électronique à transmission (MET) permet de visualiser directement l'état d'intercalation ou d'exfoliation de l'argile à l'intérieur de la matrice polymère et de mesurer

également la distance interfoliaire pour les différentes structures existantes dans le matériau (Figure 2.11) : structures intercalée, intercalée mais encore agglomérée, exfoliée.

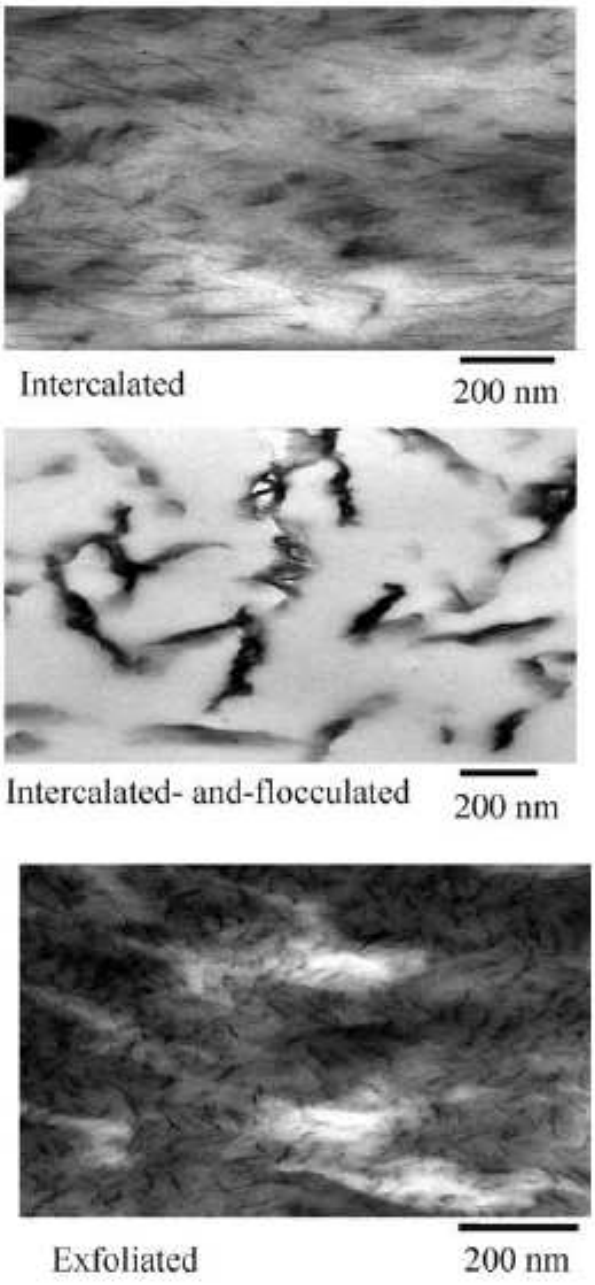


Figure 2.11: Image de nanocomposites à renfort argileux observés en MET [77].

3.1.2. Comment intercaler/exfolier l'argile

Les phyllosilicates ne sont compatibles qu'avec des polymères hydrophiles, tels le polyoxyde d'éthylène (POE) ou le polyvinylalcool (PVA). Pour les rendre compatibles avec d'autres matrices polymères, il faut convertir leur surface normalement hydrophile en une surface organophile, ce qui rend alors l'intercalation de polymères possible. En général, cela peut être fait par des réactions d'échange d'ions avec tensioactifs cationiques notamment des alkylammonium ou alkylphosphonium [76, 77].

Cette réaction d'échange d'ions est illustrée Figure 2.12. Une telle modification organique de l'argile sert à élargir les galeries de l'argile et, en même temps, à accorder les polarités de surface de l'argile avec la polarité du polymère. De cette manière, il est possible de favoriser l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries de silicate [108].

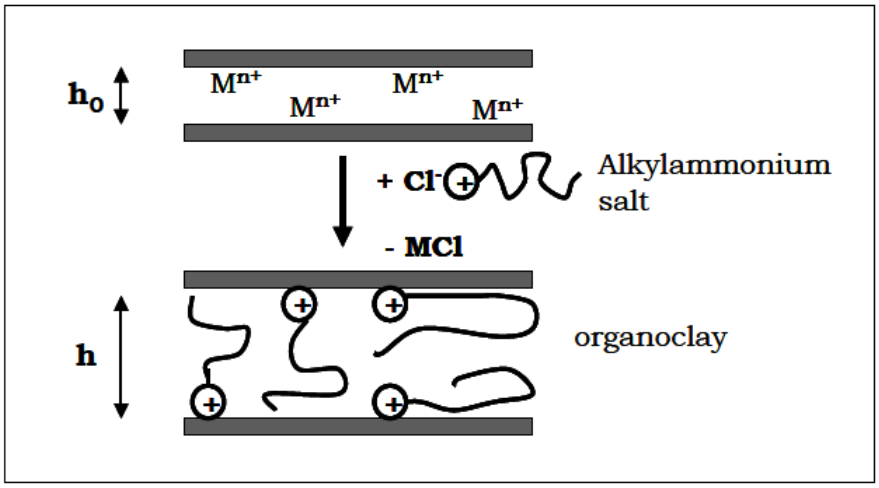


Figure 2.12 : Modification de l'argile par un échange d'ion (l'ion Mn^+ est remplacé par un ion alkyl-ammonium) [108]

Plusieurs stratégies ont été envisagées pour préparer des nanocomposites polymère/argile. Elles comprennent trois principaux processus qui s'effectuent généralement après avoir modifié l'argile par échange d'ion [76, 77].

- Intercalation en solution: le polymère s'intercale en présence d'un solvant qui peut faciliter l'exfoliation du silicate lamellaire (par exemple l'eau). Après évaporation du solvant, les feuillets se réassemblent prenant le polymère en sandwich pour former, dans le meilleur des cas, une structure ordonnée multicouche (Figure 2.13). [76, 77]

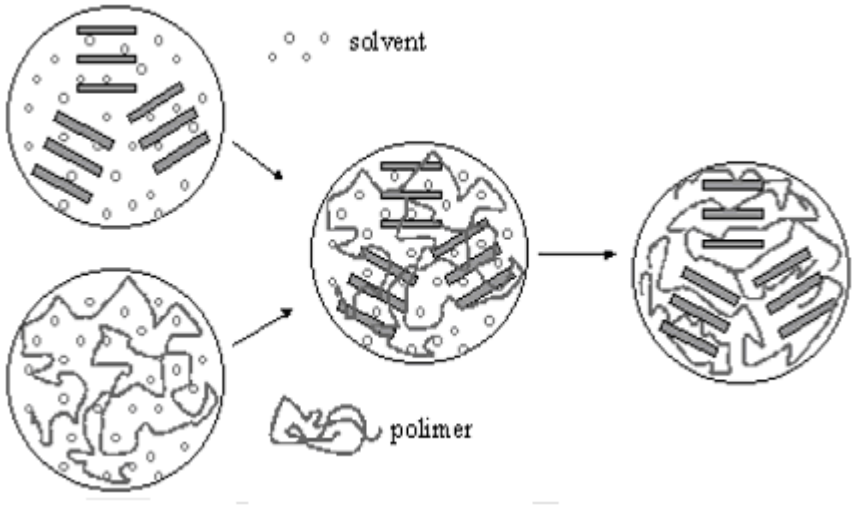


Figure 2.13 : Intercalation de polymère en solution [108].

- Intercalation avec polymerisation in situ: le silicate lamellaire est intercalé par le monomère liquide (ou une solution de monomère) et la polymérisation peut ensuite se produire entre les feuillets. La polymérisation peut être amorcée par la chaleur ou par rayonnement ou encore par un amorceur approprié (Figure 2.14) [76, 77].

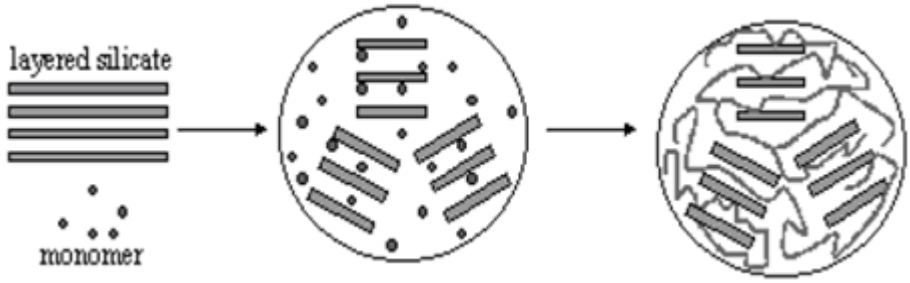


Figure 2.14: Intercalation avec polymerisation in situ [108].

- Intercalation par voie fondue: le silicate est mélangé avec le polymère à l'état fondu. Dans ces conditions et si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère, celui-ci peut se glisser dans l'espace intercalaire pour former un nanocomposite intercalé ou exfolié [76, 77] (Figure 2.15).

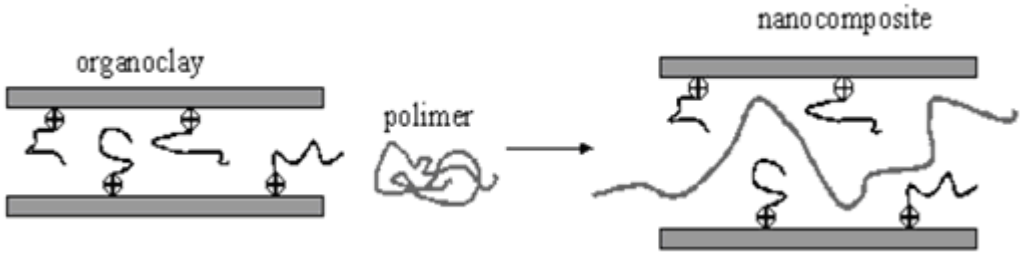


Figure 2.15: Intercalation en voie fondue [108].

Il est également possible de modifier la MMT par une intercalation directe de molécules non ioniques comme par exemple le PVA (poly(vinyle alcool)), le PEG (poly(éthylène glycol)) qui viennent solvater le cation interfoliaire ou encore des monoglycérides [79].

Selon les résultats obtenus par Ha Thuc [79] ainsi que d'autres résultats internes au laboratoire de polymères de l'Université des Sciences Naturelles[109], une structure exfoliée ou désordonnée peut être obtenue pour des taux de MMT modifiée par des monoglycérides inférieurs à 3 ou 5% dans une matrice PU. La résistance thermique et le module E' (DMA) des matériaux nanocomposites à base de PU/MMT modifié par les monoglycérides sont significativement améliorés par rapport au PU seul. En outre, l'absorption d'eau des nanocomposites diminue de façon non négligeable pour des taux de MMT modifiée de 3 et 5%.

3.2. Propriétés des composites polymère/argile/fibre

Dans les nanocomposites classiques, quelque soit le type de renforts et de matrice, le taux de renfort nécessaire à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques ou autres est faible, généralement entre 3 et 10 % [110, 111].

Par exemple, dans le cas de nanocomposites PP/MMT, une forte augmentation du module d'Young est obtenue pour de très petites quantités de renforts inorganiques (MMT <3% en poids), suivie par une augmentation plus faible jusqu'à 4% de MMT. Par contre la contrainte au seuil d'écoulement ne change pas significativement par rapport au polymère vierge et seulement une petite diminution de l'élongation à rupture est observée [111].

De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur des nanocomposites classiques et nous ne nous attarderons pas sur ce sujet. Généralement l'incorporation de nanocharges dans un polymère conduit à des propriétés mécaniques élevées, une résistance à l'humidité et au feu accrue par rapport aux composites fibreux. On peut donc supposer que en alliant un macrorenfort (les fibres) à un nanorenfort (l'argile), les propriétés apportées par les 2 renforts se combineront dans le matériau et créeront éventuellement une synergie. Cette idée commence à apparaître depuis les 5 dernières années mais encore peu de littérature existe sur ce sujet et encore moins sur des composites à fibres végétales.

3.2.1. Macro-nano composites à base de fibres végétales et d'argile

Des études sur l'ensemble des propriétés mécaniques des composites renforcés argile-fibres naturelles ont été menées par Mohan et al. [110] ainsi que par Kumar et al. [112].

Kumar et al. [112] ont testé des composites réalisés avec différents additifs plus ou moins amphiphiles tandis que Mohan al. [110] ont étudié l'influence du taux d'argile sur les différentes

propriétés du matériau. Dans les 2 cas, quelque soient les taux d'argile et l'additif utilisé le module de traction augmente lorsque de l'argile est ajoutée dans le système composite. Dans le cas des composites PLA/lin, le module est multiplié par un facteur compris entre 1,4 et 14 selon l'additif ajouté [112]. Pour les composites époxy/sisal l'augmentation du module est importante pour 1 et 3% d'argile mais ralentit pour 5% [110]. D'après les auteurs, l'accroissement du module est dû à une restriction de la mobilité des macromolécules du fait de l'intercalation/exfoliation de l'argile. Pour des teneurs de 5%, toute l'argile n'est pas intercalée et donc le module augmente moins rapidement. La déformation à rupture, quant à elle, diminue lorsqu'on ajoute de l'argile et particulièrement pour des taux supérieurs à 3% ce qui, d'après Mohan et al. [110], viendrait de l'agglomération de l'argile pour les taux les plus élevés. Kumar et al. [112] constatent également une diminution de la déformation à rupture variable selon l'additif ajouté. Cette diminution serait fonction de l'amplitude des interactions entre le PLA et les fibres en présence de MMT et de l'additif.

L'ajout d'argile conduit à une Tg qui augmente continuellement avec le taux de nanorenforts. Une même évolution est observée, toutefois de façon beaucoup plus modérée dans des composites renforcés par de l'argile non intercalée.

Les deux auteurs mettent également en évidence une diminution considérable de la reprise d'eau des composites en présence d'argile et donc une meilleure résistance à l'humidité. Par exemple, l'incorporation de 5% d'argile dans les composites époxyde/sisal divise par trois l'absortpion d'eau [110]. De ce fait, les propriétés mécaniques des macro-nano composites après exposition à l'humidité sont bien meilleures que celles des composites renforcés uniquement fibres végétales. Il en de même pour la résistance à l'usure, elle est augmentée par l'ajout d'argile et sa diminution après exposition à l'eau reste bien inférieure à celle observée pour le même composite sans argile.

En dehors de ces deux publications, d'autres auteurs se sont intéressés aux composites polymères/fibres végétales/argile mais pour des études plus ponctuelles [113, 114]. Hapuarachchi et al.[114] se sont penchés sur les problèmes d'amélioration de la résistance au feu des composites PLA/ mat de chanvre grâce à l'ajout de nanocharges type nanotubes de carbone et argile (dans ce cas là, les auteurs ont utilisé la sépiolite). L'association de ces deux nanocharges dans le composite soumis au feu forme une couche de résidu charbonneux en surface du matériau, isolant alors du feu l'intérieur du composite. Toutefois les auteurs notent que cette couche devrait être bien plus efficace dans le cas de composites élaborés à partir de tissus et non pas de mat. En effet, sous l'effet de la chaleur, le mat provoque la délamination du matériau et le feu reprend alors à l'intérieur même du composite.

Devant le peu de littérature concernant les macro-nano composites à fibres végétales nous avons élargi un peu de champ des recherches bibliographiques d'une part aux macro-nano

composites fibres classiques (verre ou carbone) afin de voir l'influence de l'association des deux échelles de renforts et d'autre part aux macro-nano composites utilisant de la farine végétale à la place des fibres.

3.2.2. Macro-nano composites à base de fibres classiques et d'argile

Dans ce cas là, les fibres utilisées sont soit des fibres de verre, soit des fibres de carbone.

Pour les composites polymère/fibres de verre/argile, la plupart des auteurs s'accordent sur une amélioration des propriétés mécaniques lorsqu'on introduit l'argile dans le composite [115 - 119], Lin et al. [116] ainsi que Clifford et al. [117] parlent même de synergie entre les 2 échelles de renforcement. La contrainte en flexion des composites verre/époxyde augmente lorsqu'on ajoute de la montmorillonite [115], il en est de même pour les composites polyamide 6/verre (le module augmente également) [118]. Ceci pourraitêtre lié à la présence des feuillets d'argile à l'interface entre la fibre et la matrice, les feuillets d'argile conduiraient à augmenter les propriétés interfaciales. D'après Bozkurt et al. [115], quand on ajoute de la MMT dans le composite, les mécanismes de fracture sont modifiés et indiquent qu'une interface plus forte est formée. Des études de la morphologie d'un macro-nanocomposite montrent également que l'argile est dispersée à la fois entre les faisceaux de fibres et à l'intérieur des interstices des filaments des fibres de verre [116].

Yoo et al. [119], quant à eux, se sont intéressés aux propriétés en traction et à l'impact. Ils ont constaté que la résistance en traction augmente aussi bien avec le taux de verre qu'avec le taux d'argile tandis que la déformation à rupture diminue. La résistance à l'impact augmente avec le taux de fibres de verre mais diminue avec le taux d'argile.

Lin et al. [116] et Shen et al. [118] ont également montré que les propriétés thermiques, et entre autres le temps d'ignition, augmente avec la quantité d'argile incorporé dans le matériau.

En ce qui concerne les composites polymère/fibres de carbone/argile [120-122], une augmentation de la résistance en flexion est observée pour 2% d'argile, l'interface fibre/matrice étant méliorée en présence d'argile. Toutefois, si le taux d'argile augmente encore la résistance en flexion diminue probablement du fait d'une dispersion des feuillets plus médiocre et de la possibilité plus élevée d'existence de vides dans le composite [121]. L'ajout d'argile dans le composite conduit également à une amélioration de la durée de vie en fatigue du composite ainsi que des propriétés mécaniques résiduelles après une période donnée de sollicitation en fatigue. L'argile permettrait aussi de retarder, voire de supprimer, l'apparition de la délamination [122].

Les caractéristiques physicochimiques des composites sont également modifiées par l'ajout d'argile. Zhou et al. [120] ont mis en évidence une augmentation de la température de transition vitreuse et de la température de décomposition thermique d'environ 5 à 6°C pour des composites époxy/carbone/argile.

3.2.3. Macro-nano composites à base de farines végétales et d'argile

La dernière famille de composites alliant diverses tailles de renforts comporte des farines végétales à la place de fibres [123 – 128]. Même si dans ce cas la différence de taille des renforts est moins grande (diamètre des farines entre 200 et 900 μm), les auteurs constatent à peu près les mêmes effets que dans le cas des fibres : principalement une augmentation des propriétés mécaniques et une diminution de la reprise d'eau. Toutefois, très souvent, cette amélioration des propriétés mécaniques n'est valable que pour de faibles taux d'argile (< 3 ou 5%). Au delà de ces taux, les propriétés mécaniques se détériorent. Ceci serait dû, selon les auteurs, à une agglomération de l'argile, une moins bonne exfoliation ou encore une migration de l'argile à l'interface entre les particules de bois et le polymère.

L'ajout d'argile conduit également, comme précédemment, à une réduction de l'absorption d'eau et du gonflement du fait de l'augmentation de la tortuosité et de la diminution des vides, créés par l'introduction des particules de bois, disponibles pour le stockage de l'eau (l'argile vient occuper ces vides) [123, 126]. Et bien sûr l'ajout d'argile contribue toujours à la nucléation de la phase cristalline et à une amélioration de la résistance thermique.

La fibre joue un rôle important dans la détermination des propriétés mécaniques des composites thermoplastique/fibres. Le facteur le plus important affectant les propriétés mécaniques des matériaux renforcés par des fibres est l'adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice. La qualité de la liaison interfaciale est déterminée par plusieurs facteurs, tels que la nature des fibres et des polymères, le taux de fibres, la procédure de traitement des fibres, et leur taille [5, 8, 97-99, 101,107]. Dans ce chapitre, nous allons donc étudier l'influence de la taille des fibres et de leur quantité, de leur traitement chimique, et de l'ajout d'argile dans le PP en supplément des fibres.

II. Matériels et méthodes

1. Produits et appareillage

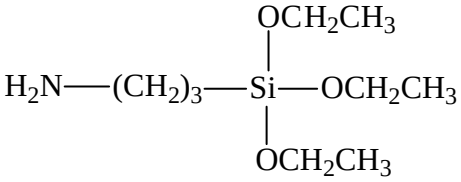
Le Polypropylène (PP) est un polypropylène isotactique fourni par la société APPRYL (France) sous forme de granulés. Sa masse molaire est d'environ 220537 g/mol et son indice de fluidité est de 40g/10min. Sa masse volumique est égale à 950kg/m^3. La température de fusion de ce polypropylène est de 163°C et sa Tg de 10°C.

Le polypropylène greffé anhydride maléique (MAPP), commercialisé par la société Dupont, a une température de fusion de 162°C et un indice de fluidité de 12 g/10 min.

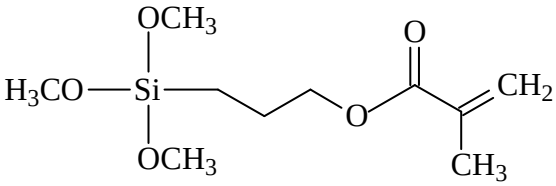
Le polyéthylène greffé anhydride maléique (MAPE) provient de la société Overac, il a une température de fusion de 124°C et un indice de fluidité de 1 g/10 min.

Les 3 alcoxydes de silicium fonctionnalisés utilisés dans cette étude sont commercialisés par la société Sigma Aldrich. Leurs formules sont présentées ci-dessous. Dans la suite de cette étude nous les nommerons « silanes » A, B et C.

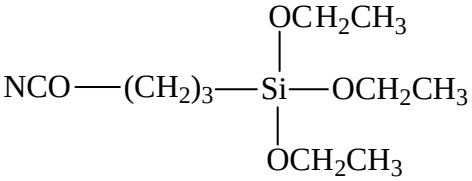
Silane A : 3-aminopropyl triéthoxysilane.



Silane B : 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate.



Silane C : 3-(triéthoxysilyl) propyl isocyanate.



Le chlorure d'acétyle provient également de la compagnie Sigma Aldrich.

Le monoglycéride stéaryl est fabriqué par la société Rikemal, Malaysia.

L'argile est de la Montmorillonite-Na N757 gracieusement fournie par la société Süd-chimie AG Business, France.

2. Procédés de mise en œuvre

Les composites ont été réalisés selon les méthodes décrites ci-dessous ((toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

2.1. Fabrication des composites

Le polypropylène est mélangé avec les fibres à 180°C dans un mélangeur interne (Haake Rheomix). La vitesse de mélange et le temps de mélange sont respectivement 50 rpm (tour par minute) et 10 min. Différents échantillons ont été réalisés : afin d'examiner l'effet des types de fibres et des conditions de traitement des fibres sur les propriétés des composites. Le taux de fibres naturelles a été fixé à 30% (en poids), puis, afin d'étudier l'effet de la teneur de fibres sur les propriétés des composites, le taux de fibres a été varié de 30% à 60% (en poids). Après cela, les mélanges fibres/PP ont été broyés et séchés, puis les composites ont été moulés par injection à 200°C avec une machine d'injection Krauss Maffei KM50 – 180 CX.

Pour étudier l'influence du traitement chimique des fibres sur les propriétés mécaniques, des composites ont été réalisés avec des fibres ayant subi différents traitements : les trois sortes de silane, l'acide acétique, le chlorure d'acétyle ou encore ajout d'un compatibilisant (MAPP, MAPE).

La quantité de compatibilisant est fixée par rapport aux résultats observés dans la littérature. Rana et al. [69] ont trouvé que la teneur optimale de compatibilisant est 2 - 3% pour des composites du PP/fibre de jute avec un taux de fibres allant de 30 à 60%. Selon Sanadi et al.[129] l'ajout de plus de 3% de compatibilisant MA-PP réduit la résistance des composites du PP/fibre de kenaf. Plusieurs autres auteurs [129-131] ont également utilisé 3% de compatibilisant pour leurs études sur des composites du PP et fibres de jute, kenaf et viscose. Nous avons donc décidé d'utiliser 3% de compatibilisant pour fabriquer nos composites PP/bambou.

2.2. Fabrication des composites à macro et nano renforts

Tout d'abord l'argile est modifiée par le monoglycéride stéarique (MS) selon la procédure décrite ci-dessous :

- Séchage de l'argile N757 à 100°C pendant 24h pour éliminer l'eau.
- Solubilisation du monoglycéride dans l'éthanol, puis ajout de l'argile N757 (ratio massique N757:mono = 1:5), agitation pendant 24h.
- Lavage à l'éthanol, centrifugation pour obtenir l'argile, séchage sous vide à 60°C jusqu'à ce que la masse ne change plus.
- Malaxage dans un mortier et tamisage par un tamis 75 μm.
- Analyse par DRX après lavage et séchage.

Après modification de l'argile par le monoglycéride, les composites sont élaborés.

Ceux-ci se composent de trois réactifs principaux : le polypropylène, les fibres de bambou et la MMT N757 modifiée par le monoglycéride. Ils sont fabriqués de la même façon que les composites comportant uniquement des fibres.

3. Caractérisation des composites

3.1. Essais de traction

Les essais de traction sont réalisés à l'aide d'une machine de traction Dynamat 501 équipée d'un capteur de 50 kN.

L'essai de traction détermine le module d'élasticité en traction et la résistance à rupture en traction. La géométrie et les dimensions des éprouvettes sont reportées dans la Figure 2.16. Pour chaque échantillon 5 à 8 essais sont réalisés à chaque fois, avec une vitesse de 2 mm/min.

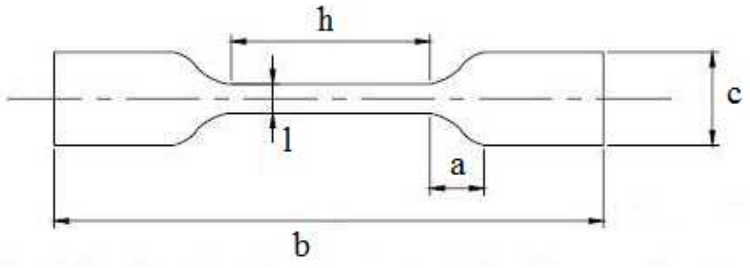


Figure 2.16 : Schéma d'une éprouvette de traction (h = 45 mm; l = 4,8 mm; e = 2,0 mm; a = 10,66mm ; b = 84,16 mm; c = 4,9 mm).

3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimetriques (ATG) sont réalisées à l'aide d'un équipement Perkin Elmer Pyris-1 TGA. Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons fibreux avec une vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 700°C et sous azote. Cette méthode permet de déterminer la température de dégradation des matériaux et donc la stabilité thermique des composites.

3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour mesurer le degré de cristallinité d'un échantillon, celui-ci est chauffé de 25°C à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous azote. Le degré de cristallinité (X_C) est déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

$\Delta H_f°$: enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie (= 207 J/g pour le PP) [81].

ΔH_f : enthalpie de fusion de l'échantillon.

3.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de composites (h = 30 mm; l = 4,8 mm; e = 2 mm) à l'aide de l'appareil Viscoanalyseur 815 (Métravib) pour déterminer le module dynamique E' et tan δ. Les échantillons sont soumis à une sollicitation de type traction-compression à une fréquence de 5 Hz. La vitesse de chauffage est de 3°C/min entre - 50°C et 80°C.

3.5. MEB

Les observations sont effectuées sur un microscope électronique à balayage VEGA II Easy Probe de la marque Tescan équipé d'un détecteur d'électrons secondaires YAG Tescan. La tension utilisée est de 20 kV.

Les échantillons sont fracturés dans l'azote liquide et le faciès de rupture est observé par microscopie électronique à balayage après métallisation à l'or.

III. Composites polypropylène/fibres de bambou

1. Influence de la taille des fibres

La taille de l'élément renforçant a naturellement une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite. Ceci a été mis en évidence notamment par Stark et al. [132] lors d'une étude sur les effets de la taille des particules de farine de bois dans le polypropylène. Ils ont observé une meilleure résistance à la propagation de fissures pour les plus grandes particules. Concernant la résistance à la traction, le module d'élasticité et l'allongement, tout écart à l'intervalle de taille 0,05-0,6 mm conduit à une diminution de performance [133]. González et al. [105], quant à eux, ont mené une étude sur l'influence de la taille des fibres de bambou sur les propriétés des composites à matrice PLA (polyacide lactique). Le module élastique et la résistance en traction sont légèrement supérieurs pour les composites renforcés par les fibres de taille comprise entre 0,15 et 0,5 mm. La déformation à rupture est identique pour les composites avec des fibres de taille comprise entre 0,15 et 0,5 mm et ceux avec fibres de taille variant entre 0,5 et 1 mm. Par contre, la résistance à l'impact et la reprise en eau sont plus élevées pour les composites à fibres de taille entre 0,5 et 1 mm.

Au vu de ces résultats, nous avons donc choisi d'utiliser des fibres dont le diamètre varie entre 0,05 et 0,5 mm après un traitement à la soude, un broyage et un tamisage.

Tout en restant dans la gamme 0,05-0,5 mm, nous avons voulu affiner encore l'étude de l'influence de la taille des fibres. Pour cela, trois groupes de fibres en fonction de leur diamètre ont été préparés comme renfort pour les composites PP, il faut noter que lorsque le diamètre des fibres augmente, la longueur augmente également. Des composites ont été réalisés par injection avec 30% massique de fibres traitées NaOH de chacun des diamètres (Tableau 2.3), puis ils ont été caractérisés.

Echantillon	Diamètre moyen (mm)	% PP	% MA-PE
P1	0,085±0,025 (fibres 1)	67	3
P2	0,168±0,052 (fibres 2)	67	3
P3	0,453± 0,041 (fibres 3)	67	3

Tableau 2.3 : Composites PP- fibres de différents diamètres.

1.1. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction des composites sont reportées sur la Figure 2.17. Les valeurs sont présentées dans le tableau 2.1 en annexe.

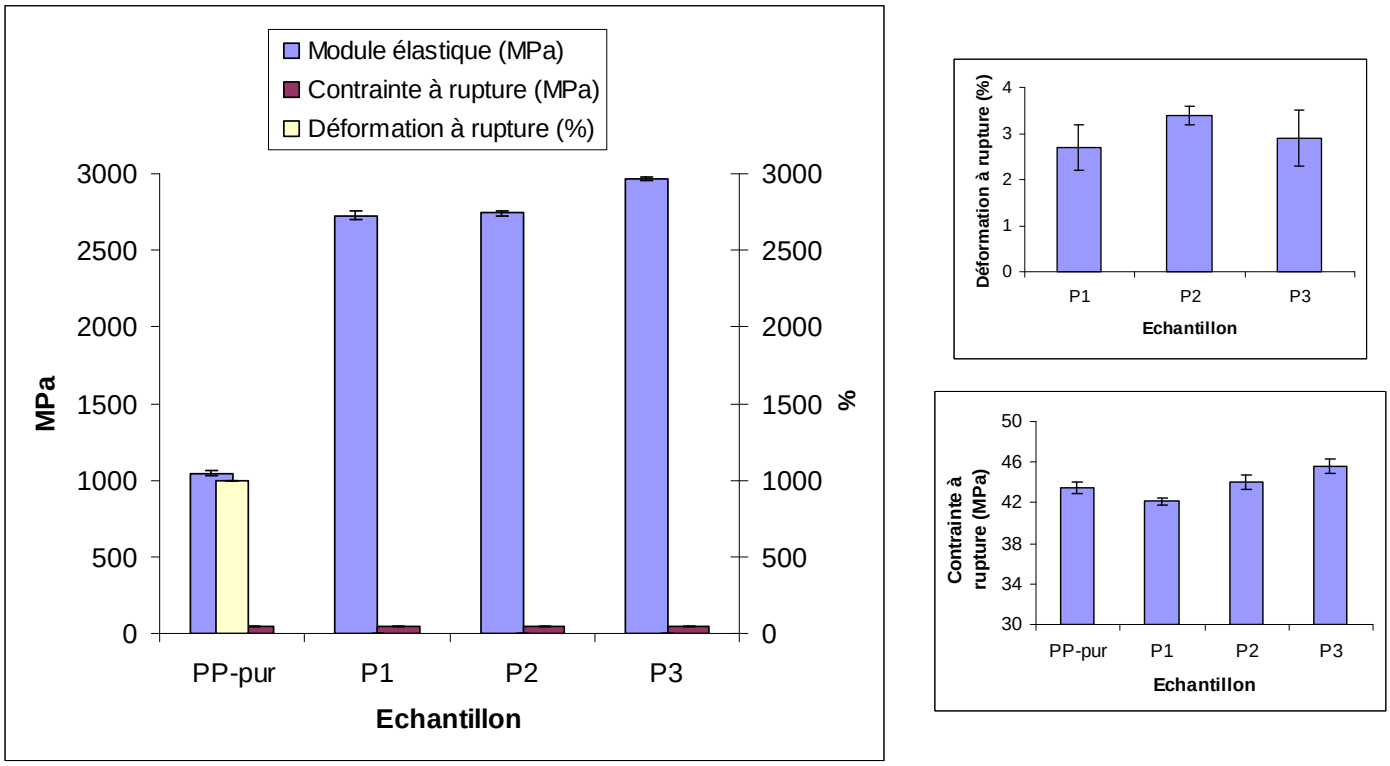


Figure 2.17 : Propriétés mécaniques des composites en fonction du diamètre des fibres.

D'après la littérature [23, 134], les fibres de bambou présentent un module d'élasticité supérieur (11-17 GPa [23], 27 GPa [134]) à celui du polypropylène pur (1044 MPa). Lorsque les fibres sont insérées dans la matrice, la rigidité augmente donc fortement et le module d'Young des composites est largement supérieur à celui du polypropylène pur. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par de nombreux auteurs pour des composites PP-fibres naturelles [8, 51, 71].

La déformation à rupture des composites est nettement inférieure à celle du PP pur, ce qui est normal vu que les fibres de bambou présentent une déformation à rupture bien plus faible que le PP (environ 2% pour fibre de bambou [23], et 996% pour le PP). En outre, la présence de fibres rigides peut provoquer des fissures entre la fibre et la matrice qui conduisent à une rupture précoce du composite [138].

La contrainte à rupture, quant à elle, augmente avec la taille des fibres. Dans la littérature les résultats sont assez controversés. En effet, certains auteurs [105, 107, 135] constatent une augmentation de la contrainte à rupture en fonction de la taille des fibres, attribuant ceci à une meilleure répartition des contraintes entre le polymère et la fibre. Par contre, un autre auteur [99], quant à lui, met en évidence une diminution de la contrainte à rupture lorsque la taille des fibres augmente. Il

faut noter toutefois que dans la plupart de ces travaux, le paramètre de taille considéré est, non pas le diamètre de la fibre, mais la longueur.

Dans notre cas, on constate également que la contrainte à rupture des composites avec les fibres les plus petites est inférieure à celle du PP pur. On peut supposer que l'introduction des fibres dans la matrice génère des défauts aux interfaces et donc des zones potentielles de fissuration rapide. Toutefois, nos composites ont été élaborés en ajoutant un compatibilisant (MAPE) de façon à améliorer l'interface, le taux de MAPE étant le même pour tous les composites, quelque soit la taille des fibres. Il se peut donc, que dans le cas des petites fibres, la quantité d'interface étant plus grande, il n'y ait pas assez de MAPE pour assurer une bonne compatibilisation.

Les composites présentent un module supérieur à celui du PP pur, atteignant une valeur 3 fois plus élevée pour 30% de fibre en poids, ce qui montre que la fibre joue bien son rôle de renfort. Le diamètre des fibres influence significativement les propriétés mécaniques en traction des composites. En effet, le module élastique et la contrainte à rupture augmentent avec ce diamètre.

Au vu des résultats, on peut supposer que si l'on augmente encore le diamètre de la fibre, les propriétés vont encore s'améliorer. Toutefois, la taille des fibres étant obtenue par broyage, lorsque le diamètre augmente, la longueur augmente aussi car le temps de broyage est moins long. Hors, lors du malaxage dans le mélangeur, les fibres trop longues sont coupées et le composite contient alors des longueurs de fibres disparates [136], ce qui est préjudiciable aux propriétés mécaniques.

En conclusion, les résultats nous montrent que la taille des fibres influence les propriétés mécaniques des composites, ceci étant en accord avec la littérature [105, 132, 133]. Dans cette étude, les composites (à même taux de fibres et de compatibilisant) voient leur module élastique et leur contrainte à rupture augmenter avec le diamètre de fibres. Il y a deux raisons pour expliquer ce comportement, d'une part, les fibres qui ont le plus grand diamètre ont un module et une contrainte à rupture plus élevé que les petites fibres, et d'autre part, le taux de 3% de MAPP n'est peut être pas suffisant pour compatibiliser toute les petites fibres du fait de leur surface de contact avec la matrice plus grande que pour les grandes fibres.

1.2. Décomposition thermique

Les composites renforcés de fibres traitées par NaOH ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) de 30 à 700°C pour déterminer l'influence des fibres sur la stabilité thermique des composites (Figure 2.18 et Tableau 2.2 en annexe).

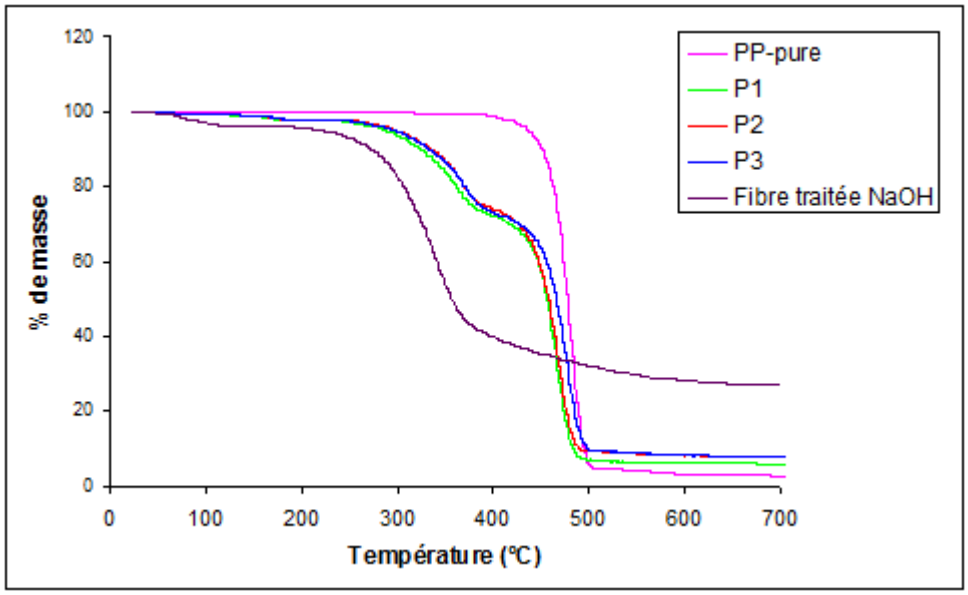


Figure 2.18 : Courbes ATG des composites réalisés avec différentes tailles de fibres.

Pour les fibres seules, la bibliographie mentionne que la déshydratation ainsi que la dégradation de la lignine se produit entre 200 et 500°C [135] et la cellulose se décompose à une température de 350°C [15, 135].

La décomposition du PP, quant à elle, commence à environ 400°C (rupture des liaisons C-C de la chaîne principale) [15, 135, 138], température supérieure à celle des fibres.

Le PP pur possède un processus de décomposition en une seule étape de 400 à 500°C, tandis que les composites montrent clairement un processus en deux étapes. La première étape correspond à la décomposition de la fibre, et la deuxième étape correspond à celle de la matrice PP. Les composites présentent une stabilité thermique intermédiaire entre celle des fibres et celle de la matrice. L'ajout de fibres diminue donc la stabilité thermique du PP.

D'autre part, les petites fibres semblent diminuer légèrement la stabilité thermique par rapport aux autres fibres plus grandes. En effet, la quantité d'interface avec les fibres étant plus importante pour les petite fibres, lorsque celles-ci commencent à se décomposer (avant le PP) la surface de PP pouvant commencer à se dégrader est alors plus élevée et la décomposition est accélérée si bien qu'elle s'opère à une température plus faible.

En général, l'ajout de fibre diminue la stabilité thermique de composite car la stabilité thermique des fibres étant plus faible que celle du PP, la dégradation de la fibre peut accélérer la décomposition du polypropylène [137].

1.3. Cristallinité

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des composites réalisés avec différents diamètres de fibres sont présentés Figure 2.19.

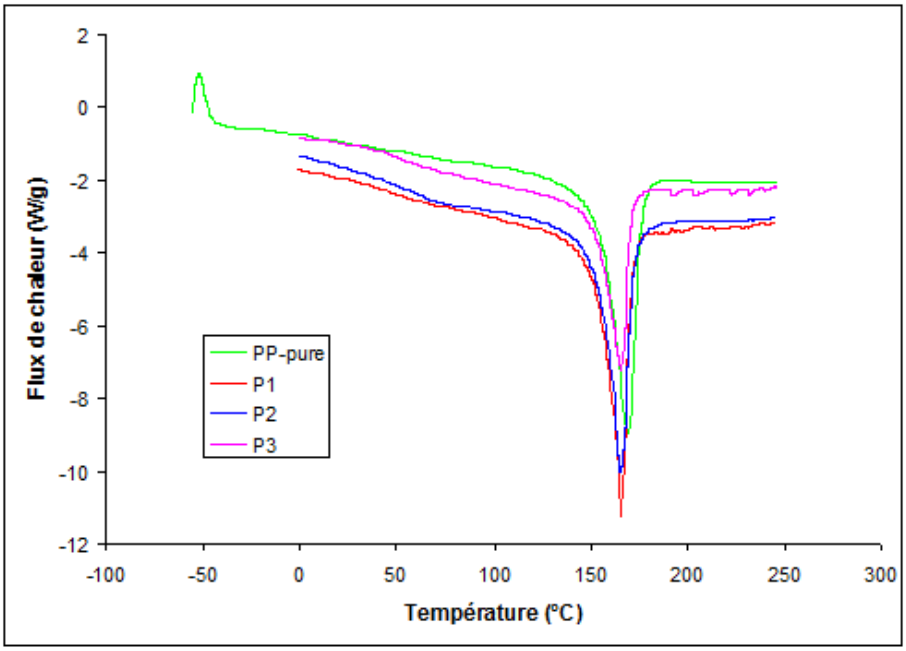


Figure 2.19 : Thermogrammes des composites réalisés avec différentes tailles de fibres.

Les analyses par DSC nous permettent d'obtenir des informations sur la température de fusion (T_f) et le degré de cristallinité du matériau (Tableau 2.4).

Code	T_f	X_C (%)
PP pur	169,1	38
P1	165,7	49
P2	165,4	46
P3	165,6	44

Tableau 2.4 : Caractéristiques cristallines des composites ayant différentes tailles de fibres.

Vers 169°C, pour le PP pur, nous observons la présence d'un pic qui correspond à la fusion du polypropylène.

Les thermogrammes du PP et des composites présentent le même pic de fusion mais les thermogrammes des composites ont un épaulement supplémentaire aux alentours de 70-80°C. Deux explications sont possibles :

- la présence des fibres modifie la cristallisation du PP et il y a apparition d'une nouvelle population de cristaux de taille inférieure qui fondent à une température plus basse [88].

- cet épaulement provient directement des fibres.

Pour essayer de trancher entre ces deux hypothèses, les fibres seules ont été analysées en DSC (Figures 2.20 et 2.21). Pour les fibres traitées NaOH on constate le départ d'humidité entre les

passages 1 et 2 mais il reste encore un épaulement qui, lui, reste constant quelque soit le nombre d'analyses consécutives effectuées sur l'échantillon. Le même phénomène se retrouve pour les fibres traitées aminosilanes.

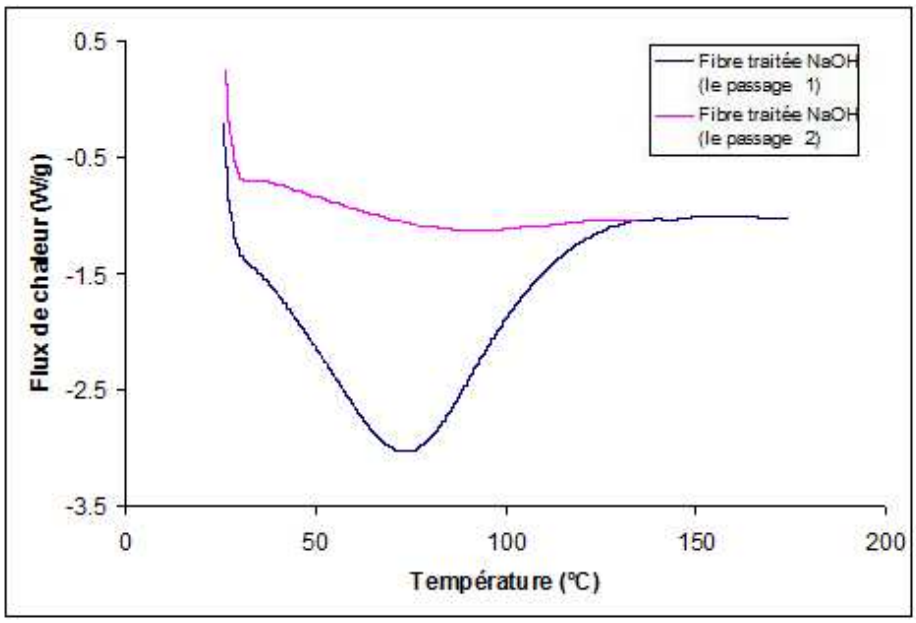


Figure 2.20 : Thermogrammes des fibres traitées par la soude, 1er et 2^{ième} passage.

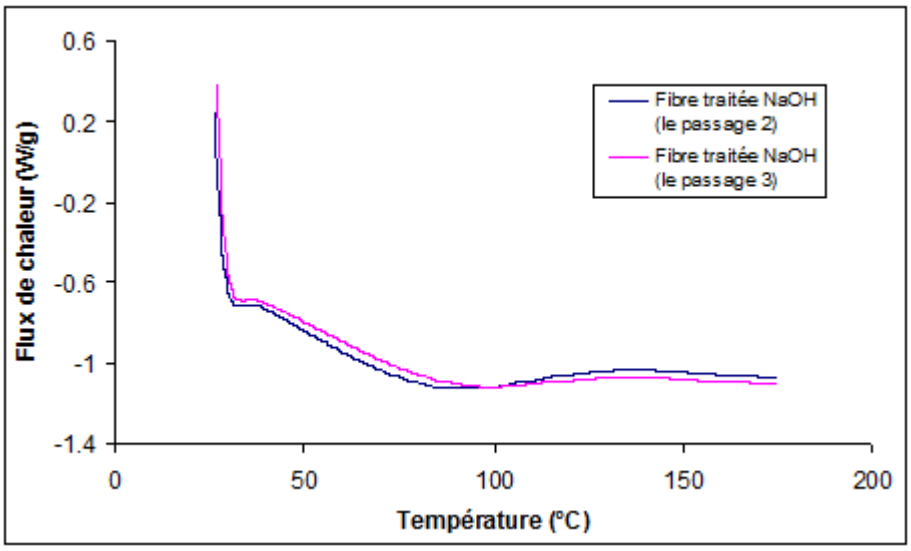


Figure 2.21 : Thermogrammes des fibres traitées par la soude, 3^{ième} et 4^{ième} passages.

Il semble donc que l'épaulement soit dû à un des constituants de la fibre. Bien qu'on ne puisse pas exclure totalement une participation de la cristallisation à l'épaulement, nous avons décidé de calculer la chaleur de fusion de la phase cristalline du PP en ne considérant que le plus grand pic endothermique.

La température de fusion du PP diminue lorsqu'on incorpore les fibres (Figure 2.21 et tableau 2.5). Les fibres jouent le rôle d'agents de nucléation et la cristallisation du PP se fait donc différemment selon la présence ou l'absence de fibres [59, 138]. La présence de fibres diminue T_f à rapport au PP pur, on a donc formation de cristaux de taille plus petite ou comportant plus de défauts. Le taux de cristallinité du PP augmente en présence des fibres, il passe de 38% pour le PP pur à des valeurs comprises entre 44 et 49% pour le composite. La présence des fibres provoque donc la création de cristaux plus nombreux (X_C augmente). Plus le diamètre des fibres est petit, plus le taux de cristallinité est élevé. En effet, pour un même taux de fibres, des fibres plus petites créent plus d'interface et donc leur pouvoir nucléant est plus élevé.

1.4. Conclusion

La présence de fibres diminue la stabilité thermique pour les composites réalisés avec les trois tailles de fibres mais il n'est pas constaté de grande différence concernant l'influence de ces trois tailles sur la décomposition thermique du composite, seules les plus petites fibres semblent accélérer légèrement le processus de décomposition. Les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le diamètre des fibres. Par contre, les composites réalisés avec les fibres de plus petit diamètre ont le plus fort taux de cristallinité. Bien que la cristallinité d'un matériau ait une forte influence sur ses propriétés mécaniques, il semble que la taille des fibres ait une influence plus importante car les composites à fibres ayant le plus grand diamètre ont les meilleures propriétés mécaniques bien que leur taux de cristallinité soit le plus faible.

En conclusion de cette étude sur l'influence de la taille des fibres, nous confirmons notre choix initial et pour la suite de cette étude, les composites seront réalisés avec des fibres de diamètre égal à 0,5 mm (fibres 3).

2. Influence du traitement chimique des fibres sur les différentes propriétés des composites

Afin de modifier et d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice et donc par conséquent améliorer également les propriétés des composites, notamment les propriétés mécaniques, les fibres ont été soumises à différents traitements chimiques. Des composites ont donc été élaborés à partir de fibres toutes traitées au préalable avec une solution de soude (NaOH) puis avec une solution de silane, de chlorure d'acétyle ou encore d'acide acétique. D'autres composites ont été réalisés toujours à partir de fibres traitées à la soude mais en ajoutant à la matrice PP un agent compatibilisant.

Les descriptifs des échantillons sont présentés dans le tableau ci-dessous, le taux de fibres est de 30% en poids pour tous les composites et les fibres sont du type 3 (c.a.d. de diamètre voisin

de 0,45 mm). Les fibres sont également toutes traitées à la soude avant traitement par l'agent de couplage ou incorporation dans le PP sauf pour l'échantillon P70NT qui contient des fibres non traitées à la soude et sans agent de couplage.

Echantillon	% PP	Agent de couplage ou compatibilisant
PP-pur	100	
P70NT	70	Absence (les fibres ne sont pas non plus traitées à la soude)
P70NaOH	70	Absence
P67MAPE	67	3% MA-PE
P67MAPP	67	3% MA-PP
P70SiA1%1h	70	Silane A 1%
P70SiB1%1h	70	Silane B 1%
P70SiC1%1h	70	Silane C 1%
P70Acide1h	70	Acide acétique
P70Acétyl1h	70	Chlorure d'acétyle

Tableau 2.5 : Composites réalisés avec 30% de fibres et ajout de compatibilisants ou agents de couplage.

2.1. Cristallinité

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage des composites réalisés avec compatibilisant ou fibres traitées avec des agents de couplage sont présentés Figure 2.22.

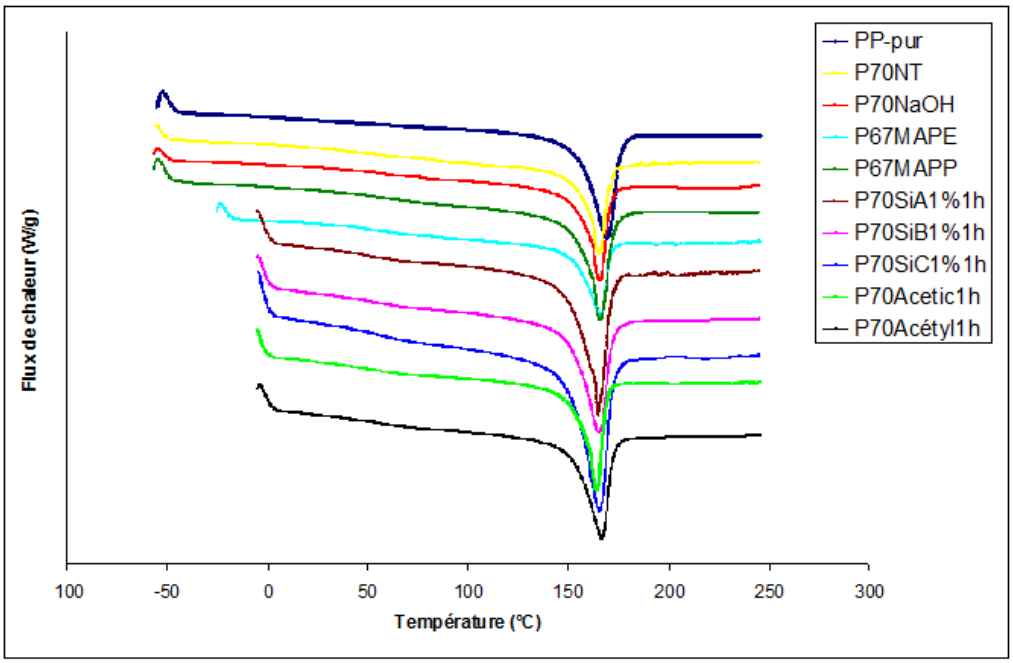


Figure 2.22 : Thermogrammes DSC des composites avec compatibilisant ou fibres traitées avec des agents de couplage.

Les analyses par DSC nous permettent d'obtenir des informations sur la température de fusion (T_f) et le degré de cristallinité du matériau (Tableau 2.6).

Echantillon	T_f	X_c (%)
PP-pur	169,1	38
P70NT	165,3	37
P70NaOH	165,4	43
P67MAPE	165,6	44
P67MAPP	166,0	44
P70SiA1%1h	164,8	52
P70SiB1%1h	165,1	49
P70SiC1%1h	165,2	51
P70Acide1h	164,3	47
P70Acétyl1h	166,4	43

Tableau 2.6 : Température de fusion et taux de cristallinité des composites avec compatibilisant ou fibres traitées avec des agents de couplage.

Les résultats obtenus en calorimétrie différentielle à balayage (Figure 2.29 et Tableau 2.7) montrent que le taux de cristallinité des composites renforcés par les fibres traitées silane ou acide acétique est supérieur à celui des autres composites. D'après la littérature [70, 71, 74, 97, 102], ceci pourrait être dû à des interactions plus fortes entre la fibre et la matrice causées par les silanes ou l'acide acétique. L'influence des fibres sur la cristallisation du PP serait alors plus grande. On constate également une légère variation de la température de fusion des cristaux de polypropylène en fonction du traitement de la fibre ou de l'ajout de compatibilisant. Un effet similaire a été observé par Luz et al. [138]. Toutefois ce phénomène n'est pas clairement expliqué.

2.2. Propriétés mécaniques en traction

Les figures 2.23 et le Tableau 2.3 en annexe présentent l'influence des traitements chimiques des fibres sur les propriétés mécaniques des composites.

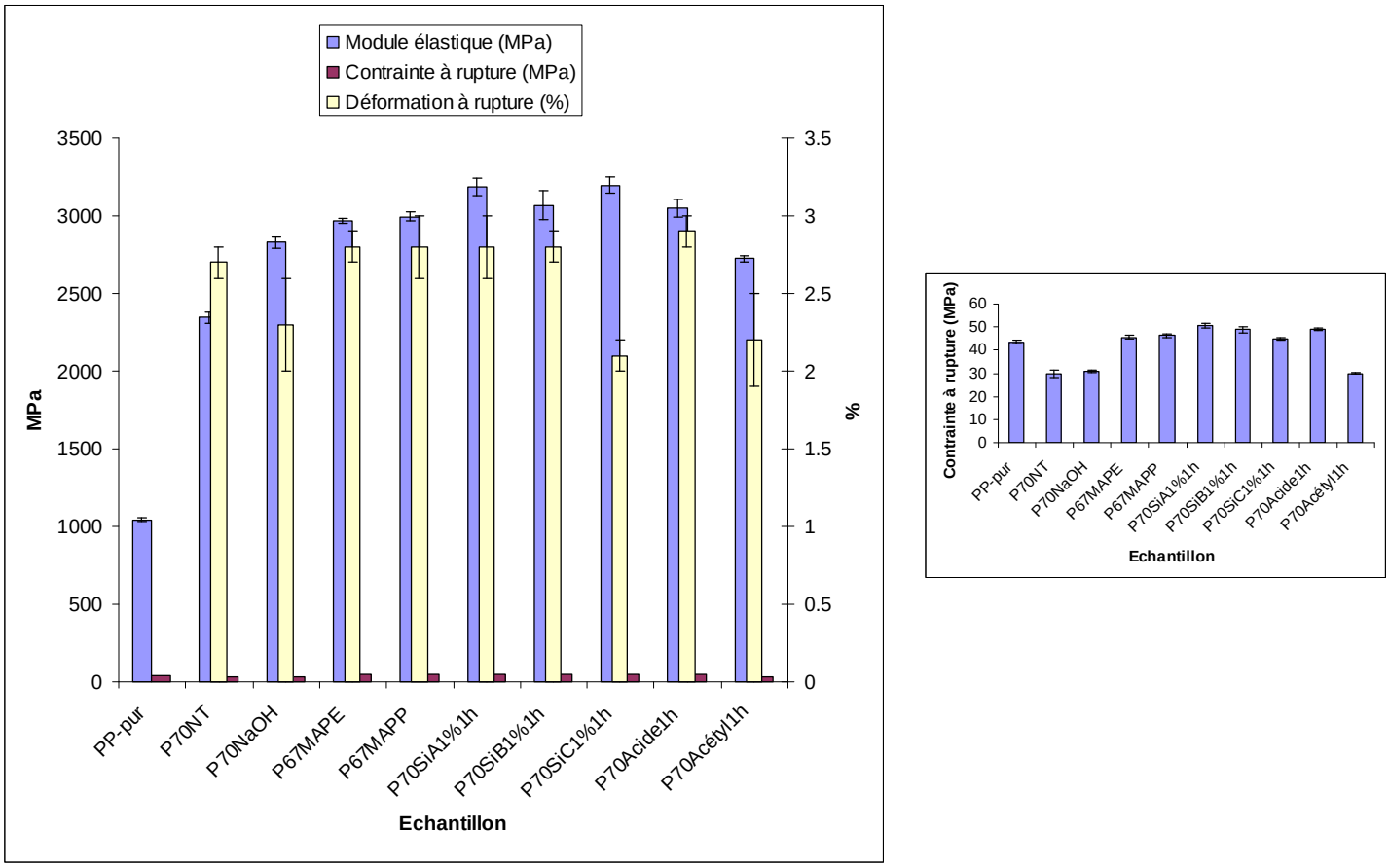


Figure 2.23 : Propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres avec compatibilisants ou agents de couplage (déformation à rupture du PP pur = 996%).

Dans le chapitre I, nous avons vu que le traitement par la solution aqueuse de NaOH dégrade les hémicelluloses, les graisses ainsi que les impuretés situées à la surface des fibres. Leur surface est donc chimiquement plus homogène.

D'autres traitements pour modifier les fibres utilisées pour fabriquer les composites sont effectués après l'immersion dans la soude, induisant également des changements dans la morphologie des fibres ainsi que dans leur composition chimique. Ces changements participent à un meilleur contact entre les fibres et la matrice, et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques (Figure 2.23).

Tout d'abord, on constate que, quelque soit le traitement des fibres, le module d'Young des composites est toujours plus élevé que celui du PP pur, les fibres jouent donc bien leur rôle de renfort. Par contre l'allongement à rupture des composites est beaucoup plus faible que celui du PP pur car l'allongement à rupture des fibres est très inférieur à celui du PP.

Le module élastique des composites réalisés à partir des fibres traitées NaOH est plus élevé que celui des composites avec des fibres non traitées parce que la teneur en cellulose des fibres traitées NaOH est plus élevée que celle des fibres non traitées. Cependant, les fibres traitées NaOH deviennent plus polaires que les fibres non traitées, par voie de conséquence la compatibilité entre

les fibres et la matrice PP n'est pas améliorée [139, 140]. Les fibres peuvent agir comme des défauts ou des points de faiblesse, ce qui réduit la résistance du composite [136]. C'est pourquoi la contrainte à rupture des composites avec fibres traitées NaOH (30,6 MPa) est quasiment similaire à celles des composites avec fibres non traitées (29,6 MPa) et plus faible que celle du PP pur (39,7 MPa) (Figure 2.23 b). D'où l'intérêt des agents de couplage ou encore des compatibilisants pour améliorer la compatibilité entre les fibres et la matrice PP.

L'ajout des compatibilisants (MAPE, MAPP) induit une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young (Figures 2.23). Ces résultats montrent que le MAPP, comme le MAPE, améliorent bien la compatibilité entre les fibres de cellulose hydrophiles et la matrice PP hydrophobe. Ceci est attribué à l'interaction entre les groupes anhydride maléique greffés sur le PP ou le PE et les fonctions OH des fibres de cellulose. D'autre part, il y a une bonne compatibilité entre la matrice PP et les segments PP du MAPP ou PE du MAPE [70, 71, 97, 99].

En ce qui concerne les agents de couplage, les silanes et l'acide acétique permettent d'obtenir des composites ayant des modules élastiques supérieurs à ceux des composites élaborés avec des fibres non traitées, traitées à la soude ou encore contenant un compatibilisant (Figure 2.23 a). Le même effet est observé pour la contrainte à rupture.

Par contre, le chlorure d'acétyle ne procure pas l'effet escompté : le module élastique est inférieur à celui d'un composite à fibres traitées NaOH et la contrainte à rupture est similaire à celle d'un composite à fibres non traitées. Ceci peut éventuellement provenir d'une dégradation des fibres lors du traitement par le chlorure d'acétyle (les fibres avaient noirci).

Parmi tous les agents de couplage testés, le silane A (3 aminopropyl triéthoxysilane) est celui qui donne les meilleurs résultats (module élastique le plus élevé et contrainte à rupture parmi les plus élevées). Ceci est concordant avec les taux de cristallinité observés, une plus forte cristallinité et une meilleure compatibilité fibre-matrice entraînant un module plus élevé. Le silane A reste également le meilleur traitement, même en considérant les composites élaborés avec les MAPP ou MAPE.

Certains auteurs mettent en évidence qu'un traitement des fibres par les aminosilanes améliore tout de même les propriétés mécaniques des composites de façon intéressante même si les fonctions amines ne peuvent pas réagir avec le PP. Si l'on considère par exemple le 3 aminopropyl triéthoxysilane et 3-(triéthoxysilyl) propyl isocyanate, les groupements amine et cyanate augmentent les interactions entre l'agent de couplage et la cellulose des fibres grâce aux liaisons hydrogènes entre la fonction amine et la fonction -OH de la cellulose (Figure 2.24). Ces mécanismes expliquent l'influence importante de ces agents de couplage sur la compatibilité. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Tung et al.[5] sur des composites MAPP/bambou,

bien que dans leur étude le silane isocyanate permette d'obtenir une meilleure résistance au cisaillement interfacial que l'aminosilane.

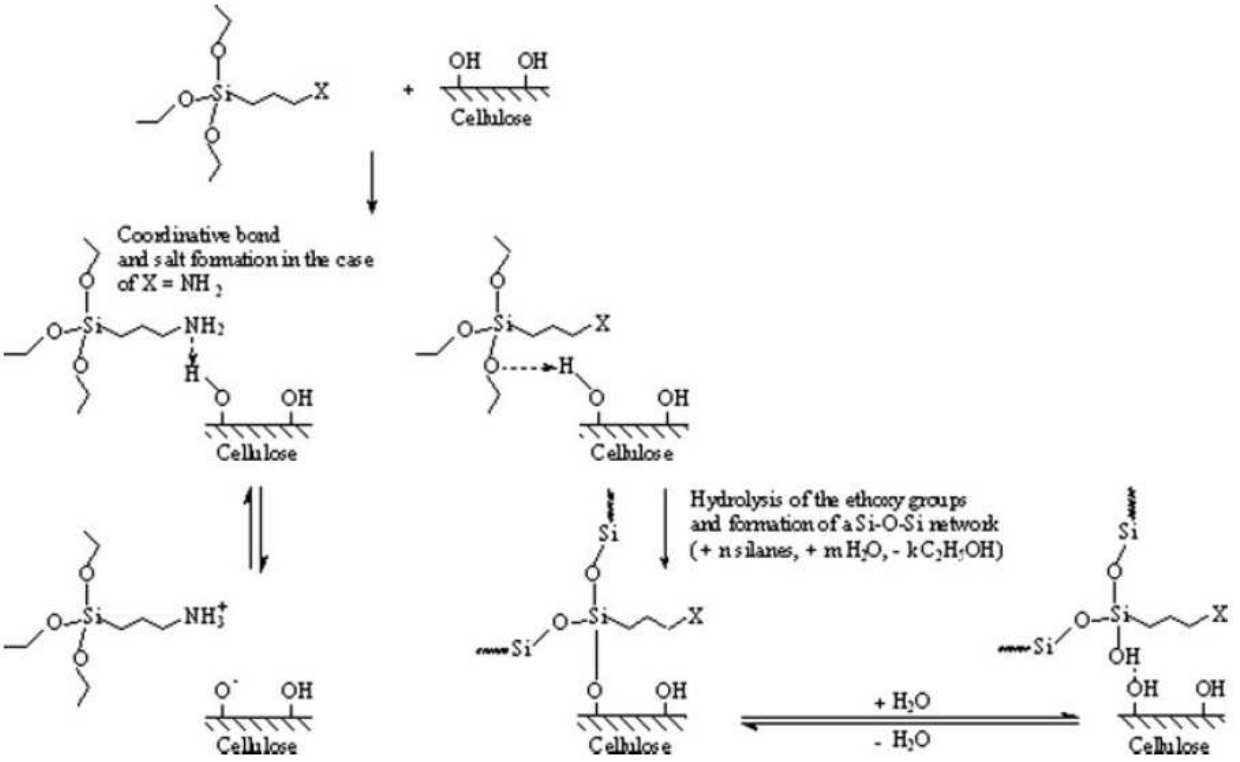


Figure 2.24 : Réaction entre le groupement amine du silane et le groupement OH de la cellulose [23].

En résumé, les fibres traitées NaOH augmentent le module des composites par rapport aux fibres non traitées parce que le taux de cellulose augmente après le traitement. Cependant, la contrainte à rupture n'est pas améliorée car la surface des fibres traitées NaOH possèdent des groupes –OH qui ne sont pas compatible avec la matrice PP. Pour les composites réalisés avec les fibres modifiées par les silanes ou par l'acide acétique, ou encore les composites avec compatibilisant, le module et la contrainte à rupture des composites augmentent par rapport aux composites contenant les fibres non traitées ou traitées NaOH du fait de l'augmentation de la compatibilité fibre/matrice due à l'agent de couplage ou au compatibilisant. Seul le traitement au chlorure d'acétyle ne conduit pas à une amélioration des propriétés mécaniques, peut être à cause d'une dégradation de la surface des fibres lors du traitement. La déformation à rupture des composites diminue dans tous les cas par rapport au PP pur à cause de la présence des fibres rigides.

2.3. Dégradation thermique

Nous avons vu précédemment que l'ajout de fibres dans le PP conduit à une diminution de la stabilité thermique du matériau et que l'utilisation d'agents de couplage ou de compatibilisant améliore les propriétés mécaniques. Nous avons donc voulu déterminer l'influence de ces

molécules sur la décomposition des composites. Pour ceci, les différents composites ont été analysés par thermogravimétrie et les résultats sont présentés Figure 2.25 et Tableau 2.4 en annexe.

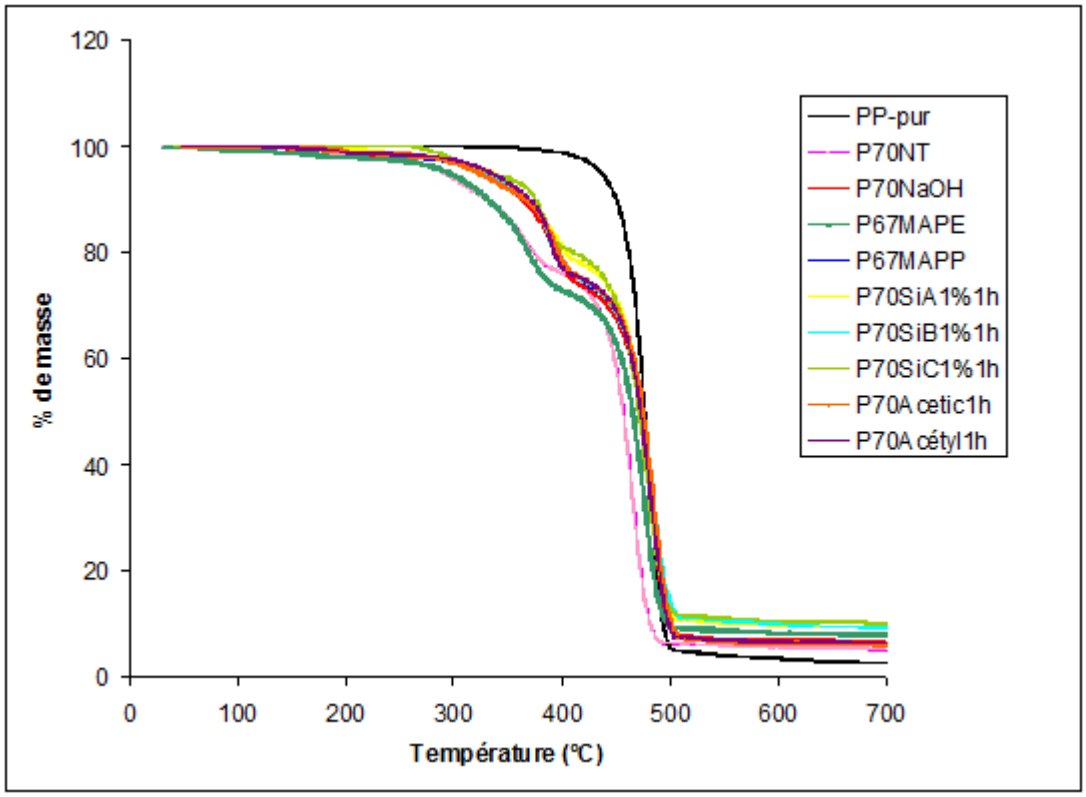


Figure 2.25 : Courbes ATG des composites avec compatibilisant ou fibres traitées avec des agents de couplage.

Comme précédemment, l'ajout de fibres diminue la stabilité thermique du composite, mais on constate que certains traitements limitent un peu cette perte de stabilité par rapport aux fibres non traitées. Ceci peut s'expliquer parce que l'adhérence interfaciale et les liaisons intermoléculaires entre ces fibres et la matrice sont améliorées [135]; ou que les groupes -OH sont remplacés par d'autres plus volumineux ce qui entraîne des restrictions de la mobilité segmentaire, et augmente la rigidité de la cellulose [49].

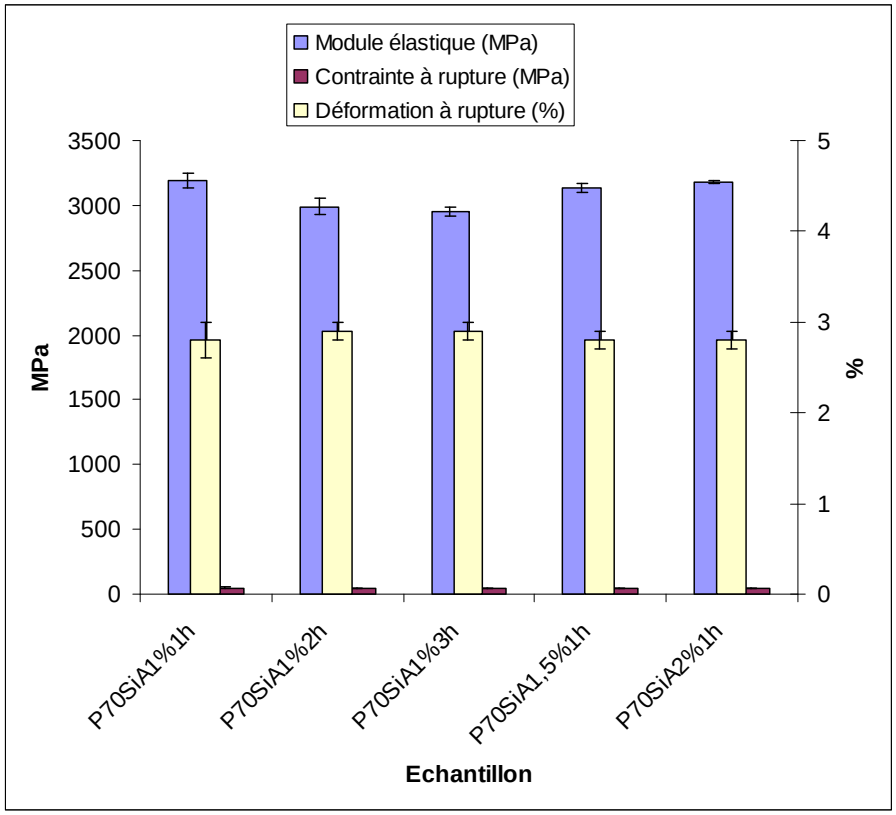
D'autres auteurs montrent également qu'un traitement des fibres, et notamment par un silane ou de l'acide acétique, améliore la stabilité thermique du composite [49, 97, 106, 135]. Nous constatons aussi (Figure 2.25) que les traitements des fibres par les alcoxydes de silicium fonctionnalisés (P70SiA1%1h, P70SiB1%1h, P70SiC1%1h) sont les plus efficaces pour réduire la décomposition thermique du composite. Parmi tous les échantillons, les taux de cendres obtenus pour les composites contenant des fibres traitées par les silanes sont les plus grands.

2.4. Détermination des conditions optimales de traitement par les silanes (alcoxydes de silicium fonctionnalisés)

Les composites réalisés avec des fibres traitées avec l'aminosilane présentant les meilleurs compromis entre les différentes propriétés, par la suite nous n'utiliserons plus que celui ci (c'est également l'agent de couplage qui donne généralement les meilleurs résultats dans la littérature [5, 8, 141]). Différents temps de réaction et différentes teneurs de silane sont étudiés afin d'optimiser le traitement par le silane (Tableau 2.7). Les propriétés mécaniques en traction sont présentées dans Figure 2.26 et Tableau 2.5 en annexe.

Echantillon	Taux de silane (%)	Temps de traitement (h)
P70SiA1%1h	1	1
P70SiA1%2h	1	2
P70SiA1%3h	1	3
P70SiA1,5%1h	1,5	1
P70SiA2%1h	2	1

Tableau 2.7 : Conditions de traitement des fibres par le silane A dans les composites contenant 30% de fibres.



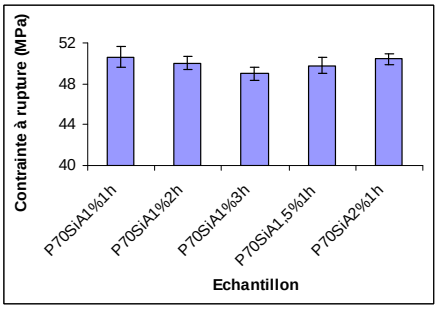


Figure 2.26 : Propriétés mécaniques des composites en fonction des différentes conditions de traitement au silane.

Lorsque le temps de traitement augmente, le module élastique et la contrainte du composite diminuent un peu (au bout de 3 heures de traitement la diminution est de l'ordre de 7% et 3% respectivement).

Par contre, quand la concentration de silane augmente, le module élastique et la contrainte du composite ne changent quasiment pas. La concentration de 1% de silane est donc suffisante pour traiter les fibres. Ce résultat est en accord avec ceux de Tung et al.[5]. Par conséquent, par la suite, nous avons utilisé préférentiellement comme agent de couplage l'aminopropyltriéthoxysilane (1%, un traitement de 1 heure).

2.5. Conclusion sur l'influence des traitements chimiques des fibres

Les composites, élaborés à partir des fibres traitées par les agents de couplage ou utilisant un compatibilisant, ont de meilleures propriétés mécaniques (module élastique et contrainte à rupture) et une stabilité thermique plus élevée que les composites avec les fibres non traitées ou traitées NaOH. Ces résultats sont obtenus parce que l'adhérence interfaciale et les liaisons intermoléculaires entre les fibres et la matrice sont améliorées par les agents de couplage ou le compatibilisant. Les agents de couplage améliorant le plus les interactions entre la fibre et la matrice conduisent à un taux de cristallinité plus élevé. Quelque soit les propriétés étudiées du composite (mécaniques, thermiques, cristallinité), l'utilisation des fibres traitées par le 3-aminopropyl triéthoxysilane donne le meilleur résultat.

3. Influence de la quantité de fibres sur les différentes propriétés des composites

Pour étudier l'influence de la teneur en fibres sur les propriétés du composite, nous avons fait varier le taux de fibre 3 (traitées silane A 1% pendant 1h, diamètre moyen 0,453± 0,041 mm) entre 30 et 60% en poids (Tableau 2.9).

Echantillon	% fibres traitées 1h silane A 1%
P30	30
P40	40
P50	50
P60	60

Tableau 2.9 : Teneur en fibres des composites.

L'augmentation du pourcentage de renforts cellulosiques améliore quasi systématiquement les performances mécaniques des composites. Cependant, une trop grande quantité de fibre peut

impliquer une adhésion plus difficile conduisant à une baisse des performances dans certains cas [8, 99, 142, 143].

3.1. Cristallinité

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage des composites contenant différents taux de fibres sont présentés Figure 2.27 et Tableau 2.10.

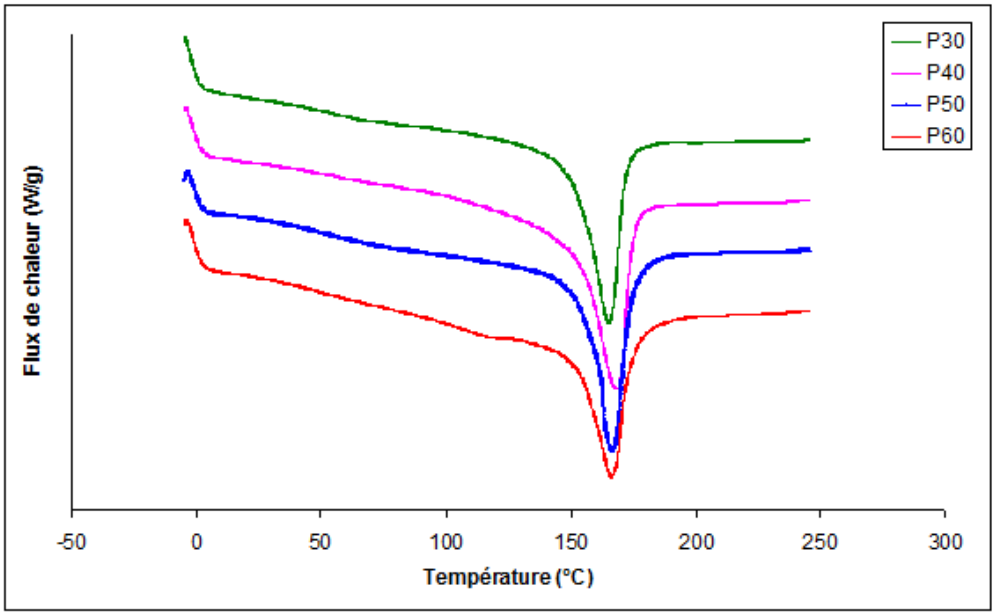


Figure 2.27 : Thermogrammes des composites avec différents taux de fibres.

Echantillon	T_f (°C)	X_c (%)
P30	164,8	52
P40	168,0	54
P50	166,5	65
P60	166,1	68

Tableau 2.10 : température de fusion et taux de cristallinité des composites avec différents taux de fibres.

L'augmentation du taux de fibre ne modifie pas significativement la température de fusion mais conduit à une augmentation du degré de cristallinité (Tableau 2.10). En effet, les fibres agissant comme des agents de nucléation, plus il y a de fibres, plus il y a de cristaux [74, 88, 97, 98, 102].

3.2. Caractéristiques mécaniques

Des essais de traction ont été réalisés afin de caractériser le comportement mécanique des composites et notamment l'effet de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques (Figure 2.28 et Tableau 2.6 en annexe).

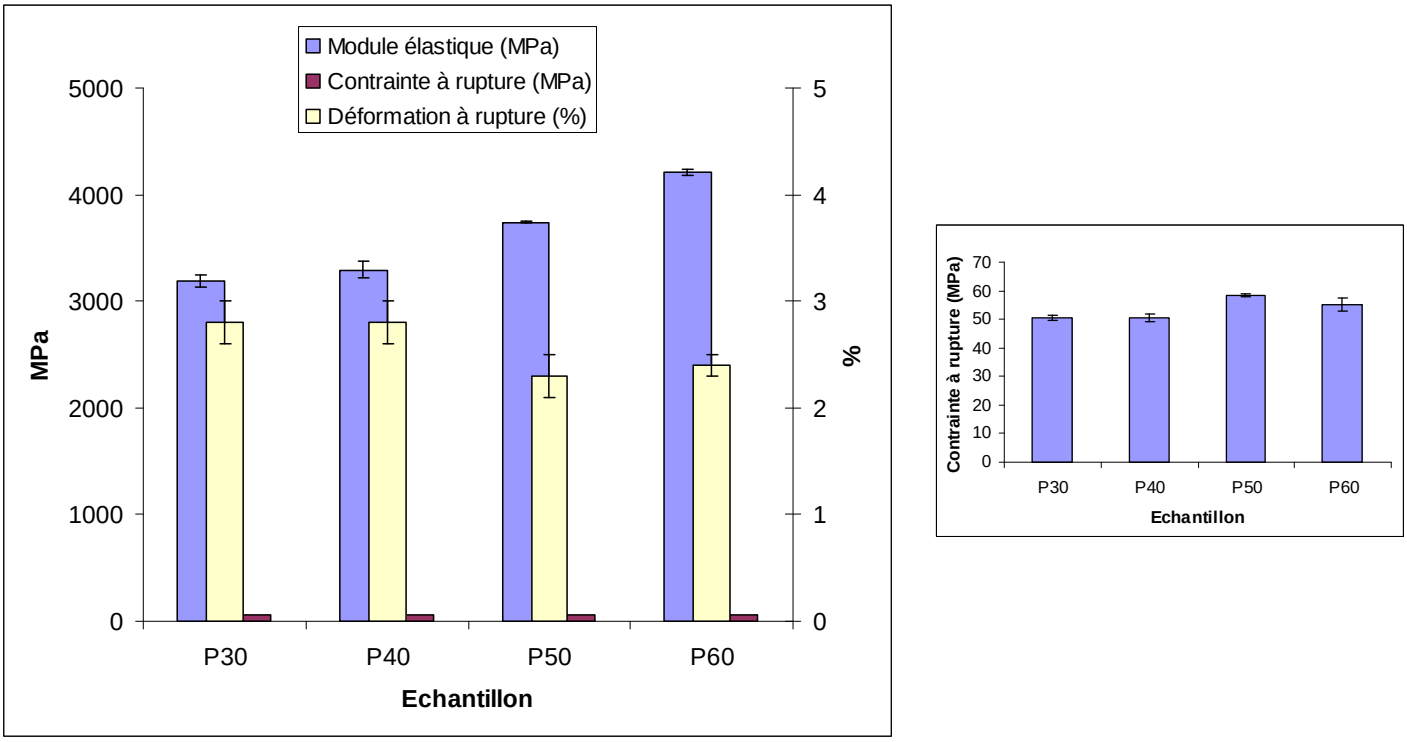


Figure 2.28 : Propriétés mécaniques des composites en fonction de la teneur en fibres.

Les caractéristiques en traction des composites montrent que lorsque la teneur en fibres augmente, le composite possède un module d'Young plus élevée, mais un allongement à rupture un peu inférieur pour les taux de 50 et 60%. D'après Rana et al. [86], cette augmentation du module avec le taux de fibres provient du renforcement apporté par les fibres, ce qui permet un bon transfert des contraintes de la matrice aux fibres. Les autres publications [71, 86, 94, 101, 102] donnent le même résultat.

Toutefois, la contrainte à rupture du composite a augmenté selon la teneur en fibres (surtout entre 40 et 50% de fibre (en poids)).

Du fait de l'augmentation du taux de fibres, la contrainte appliquée est mieux répartie et ceci conduit à une augmentation de la contrainte à rupture [136].

Toutefois, à partir de 50% de renfort, la déformation à rupture diminue légèrement du fait de la grande quantité de fibres, et pour un taux de renfort de 60% la contrainte à rupture diminue. Ce résultat est en accord avec la littérature [90, 99]. En effet, une augmentation de la teneur en fibre peut augmenter la quantité de vides formés au cours de la mise en œuvre et peut provoquer

l’agglomération des fibres dans les composites. De fait, ces vides et cette agglomération contribuent localement à l'initiation de fissures et provoquent la rupture à des contraintes plus faibles [144].

Si l’on compare les valeurs observées pour nos composites avec celles observées dans la littérature, on constate que nos résultats sont assez prometteurs. En effet, Okubo et al. [145], pour des composites PP/50% fibres de bambou/5% MAPP, observent un module de 3660 MPa (contre 3743 MPa dans notre cas) et une contrainte à rupture de 30,3 MPa (59 MPa pour nos composites mais ceux ci sont réalisés avec des fibres traitées par un aminosilane). Thwe et al. [99], quant à eux, pour les composites PP/fibres de bambou/MAPP avec 30% de fibres, ont mesuré une contrainte à rupture d’environ 16 MPa et un module de 2600 MPa, alors que nos contraintes à rupture sont 51,1 MPa et 46,2 MPa et les modules 3189 MPa et 2995 MPa pour les composites PP/fibres traitées aminosilane et les composites PP/fibres/MAPP, respectivement. Nos résultats sont donc plus intéressants car les valeurs de module et de contrainte à rupture sont plus élevées, soit grâce aux fibres traitées par l’aminosilane, soit grâce à l’espèce de bambou utilisée.

En résumé, les composites avec 50% en fibres présentent le meilleur compromis dans les propriétés mécaniques (meilleure contrainte à rupture, module élevé), ceci peut être expliqué en raison de l'orientation et de l'homogénéité des fibres dans la matrice. A cette teneur, les fibres obtiennent le niveau maximum d’orientation et peuvent encore être réparties de manière homogène dans la matrice. Lorsqu'une charge est appliquée, la contrainte est uniformément répartie entre les fibres. En conséquence, les propriétés mécaniques des composites atteignent des valeurs maximales. À faible teneur en fibres, la quantité réduite de fibres conduit à une faible capacité de transfert de charge entre les fibres. En conséquence, une accumulation de contrainte peut se produire en certains points du composite, contribuant aux moins bonnes propriétés mécaniques des composites ayant un faible taux de fibres [146]. Quand le taux de fibres est élevé, la capacité de transfert de contrainte diminue en raison de l’agglomération des fibres et des vides éventuels dans le composite. De plus, une trop grande quantité de fibres peut favoriser la formation de microfissures dans l'interface [146]. En conséquence, la contrainte à rupture du composite diminue à partir de 50% de fibres.

3.3. Stabilité thermique

Les résultats d’analyse thermogravimétrique des composites avec différentes teneurs de fibres sont présentés Figure 2.29 et Tableau 2.7 en annexe.

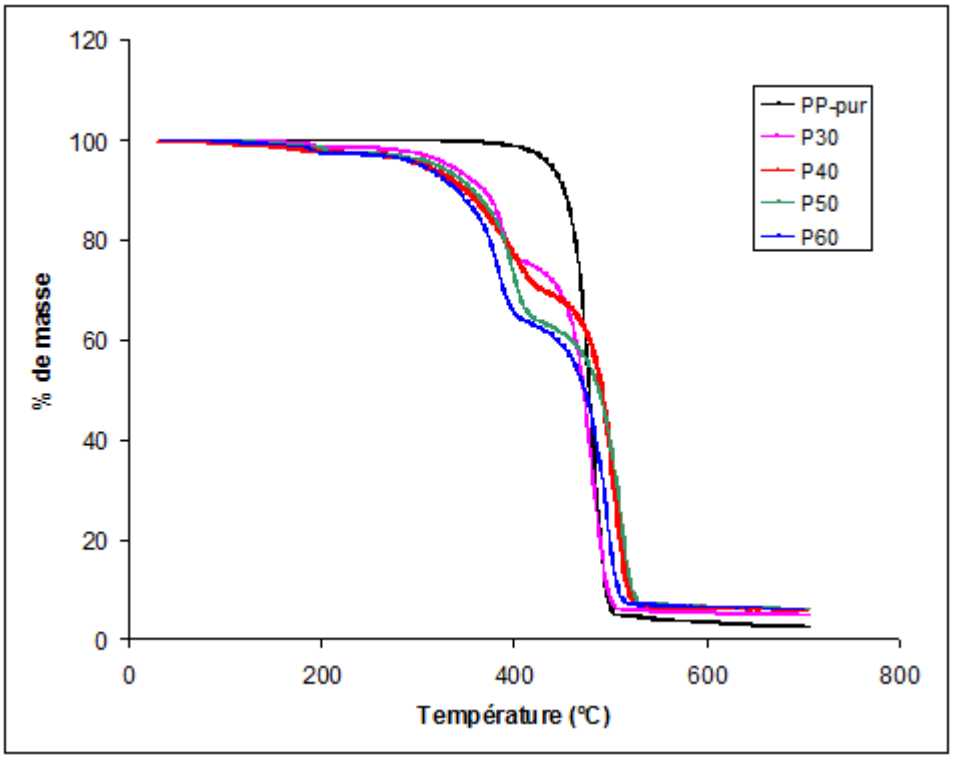


Figure 2.29 : Courbes ATG des composites aux différents taux de fibres.

Les températures de décomposition des composites ont légèrement diminué avec l'augmentation du taux de fibre en raison de la faible stabilité thermique des fibres (Figure 2.29). Une augmentation de la perte de masse avec le taux de fibres est également observée dans la première étape de décomposition (qui correspond à la fibre de bambou), révélatrice de la plus grande quantité de fibres qui se décomposent.

3.4. Propriétés viscoélastiques

Les propriétés mécaniques dynamiques d'un matériau dépendent de la température et de la fréquence. En règle générale, les mesures dynamiques sont réalisées selon une gamme de fréquence à température constante ou selon une gamme de température à fréquence constante. Dans cette thèse, les propriétés mécaniques dynamiques sont étudiées à fréquence constante. Les propriétés thermomécaniques des échantillons ont été déterminées par analyse mécanique dynamique de -50°C à 80°C à une fréquence de 5 Hz (Figures 2.30 et 2.31).

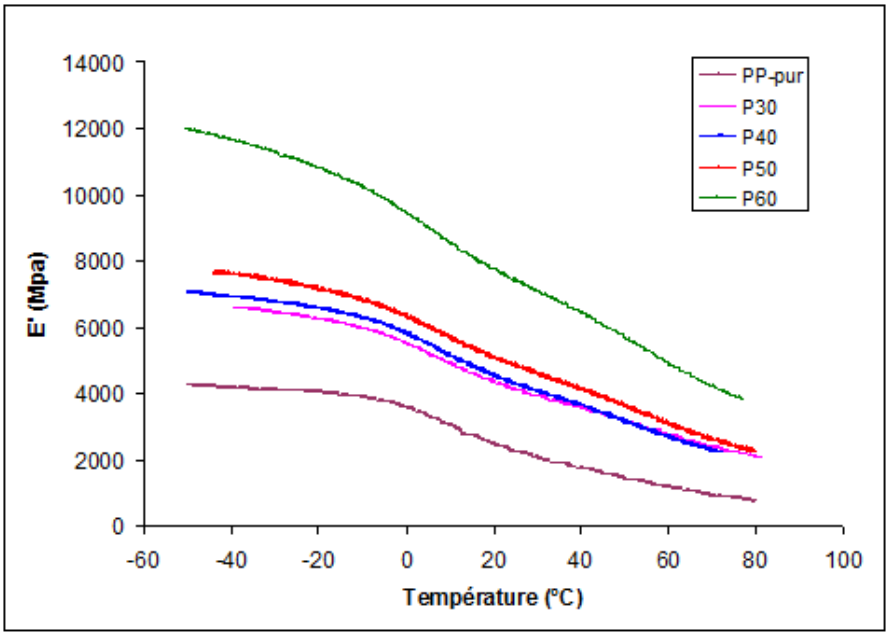


Figure 2.30 : Composante de conservation du module d'Young complexe (E') des composites à différents taux de fibres.

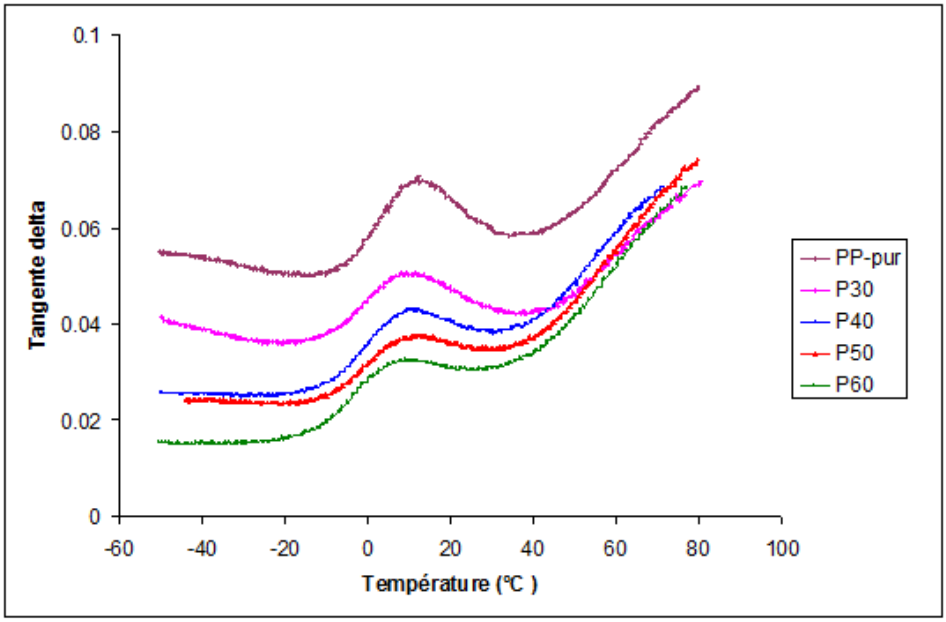


Figure 2.31 : Tangente delta (Tan δ) des composites à différents taux de fibres en fonction de la température.

L'augmentation du taux de fibre se traduit, comme prévu d'après la littérature [71, 87, 97, 99, 100], par l'augmentation du module élastique. En effet, l'incorporation dans le PP de fibres de bambou plus rigides permet un transfert de contrainte entre le PP et les fibres. D'après Nayak et al. [97], l'ajout de MAPP conduit à une augmentation plus élevée du module car l'adhésion entre les fibres et la matrice étant favorisée, le transfert des contraintes sera plus important.

Au cours du chauffage, dans la gamme de température de -15 à 40°C, le module E' diminue brutalement et tan δ atteint un maximum. Cet événement correspond à la relaxation mécanique associée à la transition vitreuse.

Avec l'augmentation de la teneur en cellulose, l'intensité du pic de tan δ diminue progressivement et E' augmente en raison du module élevé de la cellulose [71, 97, 142]. En effet, l'augmentation du module élastique E' due à la présence des fibres étant plus élevée que celle du module visqueux E'', le rapport des deux (tan δ) diminue [15]. Les matériaux composites avec une plus grande teneur en cellulose ont donc bien une rigidité plus élevée, ce qui est en accord avec l'évolution du module d'Young. Toutefois il faut aussi mentionner que la fraction massique de polymère est plus faible dans les composites donc forcément l'intensité de la relaxation associée à la transition vitreuse est plus faible [70, 97]. De plus, le taux de cristallinité étant plus important pour le taux de fibres le plus élevé, il est normal que l'intensité de la relaxation associée à Tg diminue du fait de la plus faible quantité de phase amorphe.

De plus, comme le montre la figure 2.31, la température du maximum de la relaxation mécanique associée à la transition vitreuse diminue avec l'augmentation du taux de fibres. Un tel phénomène de diminution d'amplitude et de décalage du pic de tangente delta vers les basses températures a été signalé pour plusieurs sortes de composites (PMMA, PP, PA_6) et certains auteurs proposent de faire appel à une restriction de mobilité des chaînes de polymère due à la présence des fibres [15, 70]. Toutefois cette même idée de restriction de mobilité des chaînes du fait des fibres est utilisée par d'autres auteurs pour expliquer, à l'inverse, une augmentation de la température du maximum de tgδ avec le taux de fibres [95]. Le décalage du pic de relaxation vers les basses températures peut également provenir d'un effet de couplage mécanique dû au fait que le polymère contient un renfort plus rigide que la matrice.

En conclusion, l'augmentation de la teneur en fibres conduit à une diminution des valeurs de tan δ car les fibres limitent la mobilité des molécules de PP dans le processus de relaxation [15] et le taux de PP dans les échantillons est plus faible [70]. Par contre, le module E' augmente avec l'augmentation de la teneur en fibres. Cela signifie que les matériaux composites ayant une plus grande teneur en cellulose ont une meilleure rigidité, permettant de transférer les contraintes de la matrice à la fibre. Ceci est en accord avec les résultats du module d'Young.

3.5. Morphologie

Les images de microscope électronique à balayage de composites renforcés par les fibres traitées à la soude (P70NaOH) et par les fibres traitées par l'aminosilane (P30) (sont illustrées figures 2.32 – 2.35. Ces images permettent de visualiser l'adhérence entre les fibres et la matrice, l'aspect des fibres sorties (« fiber pull-out ») et le déchaussement (« debonding »).

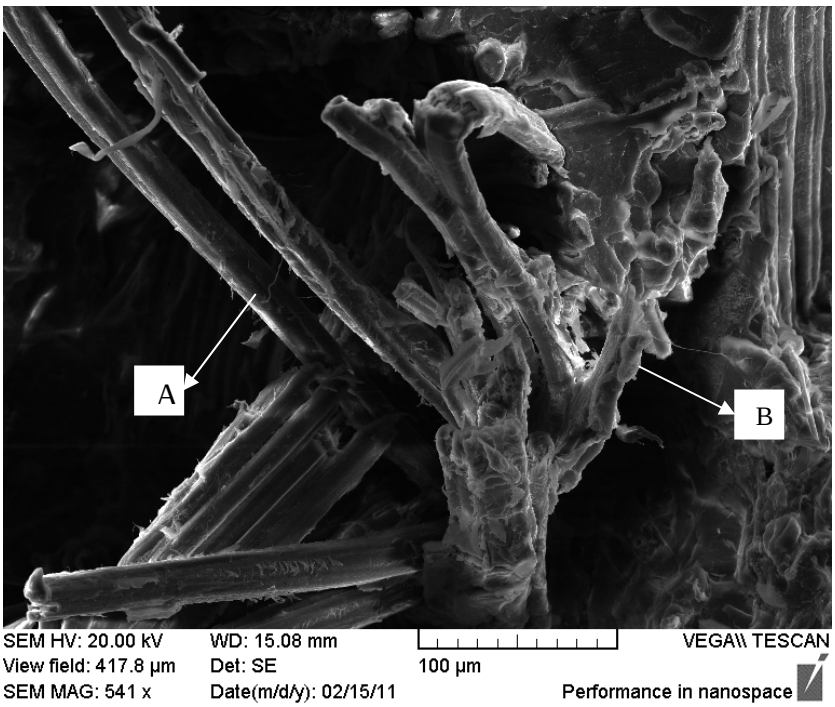


Figure 2.32: Image MEB d'un composite renforcé de fibres traitées par la soude (P70NaOH).

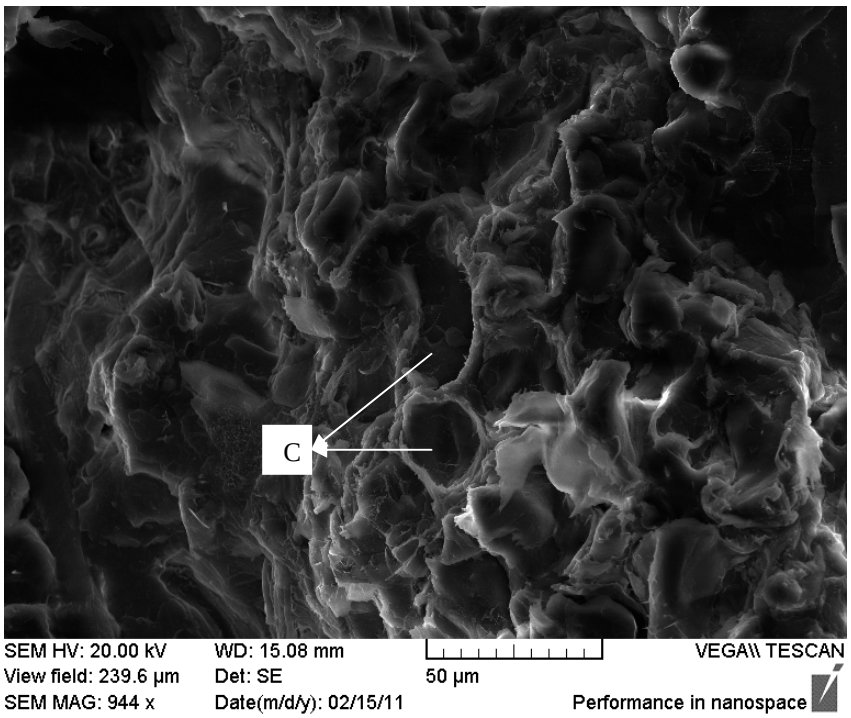


Figure 2.33: Image MEB d'un composite renforcé de fibres traitées par la soude (P70NaOH).

Sur les images (Figures 2.32 et 2.33), on observe que les surfaces de fibres de cellulose sont très souvent lisses (A) et qu'il y a des vides (C) correspondant à l'emplacement d'une fibre déchaussée lors de la rupture. Cela confirme que l'adhérence entre la fibre traitée par la soude et la matrice est faible. Il y a tout de même quelques fibres qui présentent des restes de matrice à leur surface (B), mais en nombre vraiment minime.

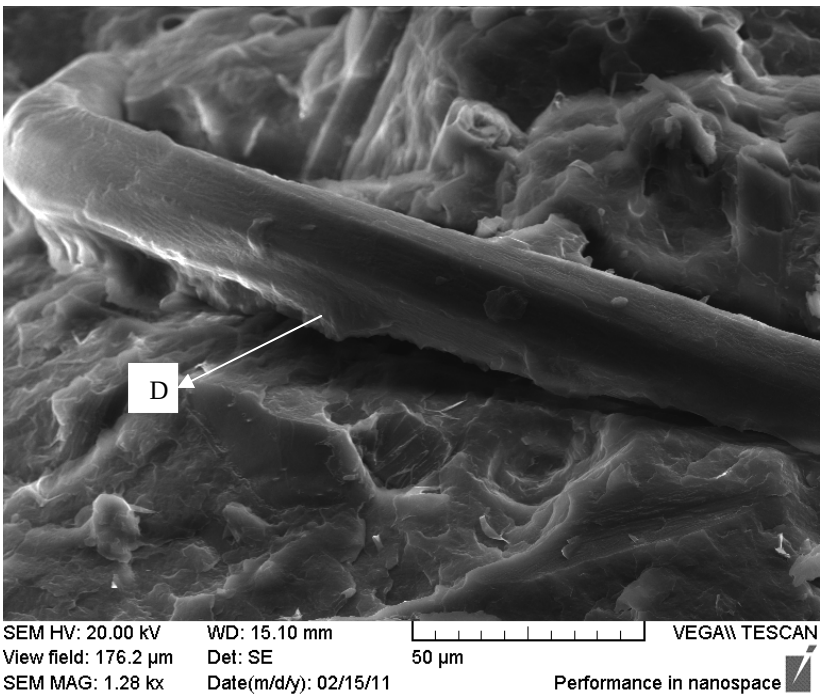


Figure 2.34: Image MEB d'un composite renforcé de fibres traitées par l'aminosilane (P30).

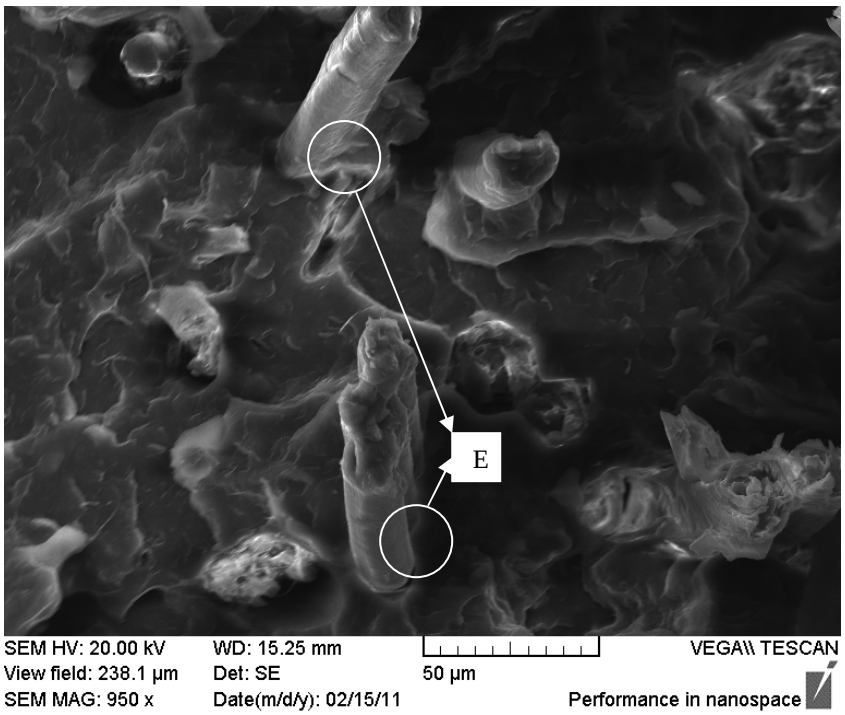


Figure 2.35: Image MEB d'un composite renforcé de fibres traitées par l'aminosilane (P30).

Par contre, dans le cas des composites comportant de fibres traitées à l'aminosilane (Figure 2.34), les restes de matrice sur la surface des fibres sont beaucoup plus fréquents. D'autre part, nous pouvons trouver des fibres cassées pour lesquelles un enrobage de matrice est assez évident (Figure 2.35 repère E). Cela confirme que l'adhérence entre la fibre traitée aminosilane et la matrice est forte. Ces résultats sont concordants avec les propriétés mécaniques.

3.6. Conclusion

Les résultats en traction et DMA montrent que l'augmentation en fibre de 30% à 60% permet une amélioration des propriétés mécaniques en raison de la rigidité et de la capacité de transfert de contrainte des fibres. Les résultats de DSC montrent aussi que le taux de cristallinité croît avec l'augmentation de 30% à 60% en fibre, ceci contribue également à l'augmentation du module de composite. Les observations en MEB confirment aussi que l'adhérence entre la fibre traitée aminosilane et la matrice est forte, ceci étant en concordance avec les propriétés mécaniques. Cependant, quand le taux de fibres est trop élevé (> 50%), les défauts dans la structure du composite (agglomération des fibres et création de vides) conduisent à une diminution de la contrainte à rupture. En ce qui concerne la stabilité thermique, l'augmentation de la teneur en fibre se traduit par une diminution de la stabilité thermique à cause de la faible stabilité thermique des fibres elles-mêmes.

En général, l'incorporation de fibres permet une amélioration des propriétés mécaniques du matériau. Selon la bibliographie, l'argile a la même capacité. Nous avons donc ajouté de l'argile dans le composite fibreux en espérant une synergie entre les améliorations apportées par les fibres et celles apportées par l'argile.

IV. Composites macro-nano polypropylène-argile-fibres de bambou

Les composites ont été préparés selon la méthode décrite dans ce chapitre (partie II paragraphe 2.2).

Pour étudier l'influence de l'ajout de montmorillonite intercalée sur les propriétés du composite, nous avons fait varier le taux de d'argile des composites entre 1 et 5% en poids (tableau 2.11), l'argile étant traitée préalablement avec le monoglycéride. Les fibres de bambou (diamètre moyen 0,453±0,041 mm) sont, quant à elles, préalablement traitées par l'aminopropyltriéthoxysilane 1% pendant 1 heure.

Echantillon	% de fibres traitées silane A 1%	% massique d'argile
P30	30	0
P30MMT1	30	1
P30MMT3	30	3
P30MMT5	30	5

Tableau 2.11 : Teneur en argile des composites.

1. Intercalation de la montmorillonite par le monoglycéride

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser les phases cristallisées des composites PP/fibre/argile et la distance entre feuillets de l'argile. La distance entre les couches de l'argile a été calculée à partir du pic correspondant à la raie *(001)* en utilisant l'équation de Bragg $\lambda = 2d.\sin\theta$.

La source de rayonnement est Cu-Kα (λ = 1,54056Å).

L'argile modifiée monoglycéride est analysée par diffraction des rayons X avant incorporation dans les composites. Le résultat de DRX (Figure 2.36) montre le changement de distance interfoliaire de la MMT. La distance interfoliaire augmente de 11,3 Å (2 = 7,8°) à 13,4 Å (2 = 6,58°). Le monoglycéride s'insère donc bien entre les feuillets de MMT.

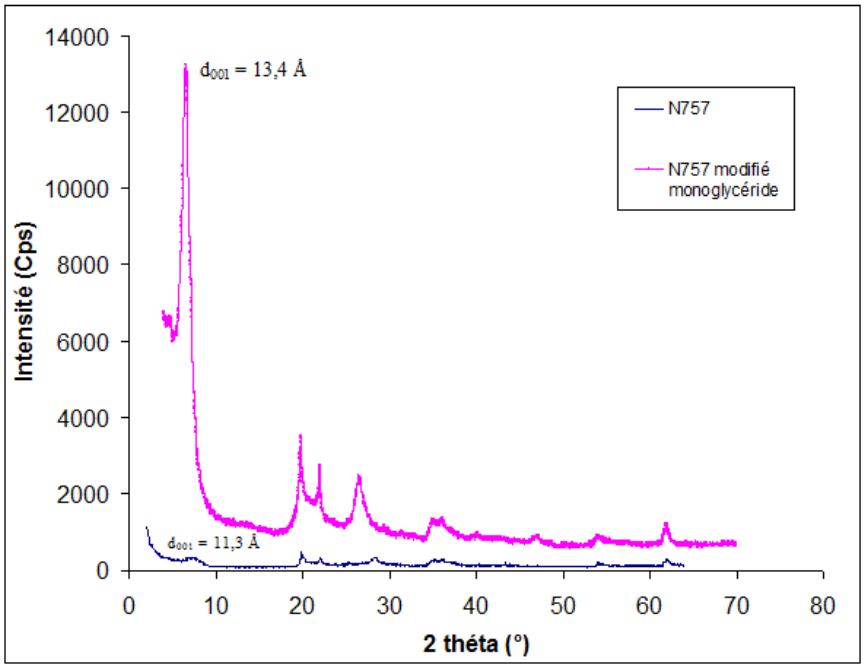


Figure 2.36 : Diffractogramme des rayons X de la MMT N757 seule et de la MMT N757 intercalée par le monoglycéride.

Cette argile modifiée par le monoglycéride est ensuite utilisée pour l'élaboration des nanocomposites comportant différents taux d'argiles. Les diffractogrammes et les distances interfoliaires sont présentés Figure 2.37.

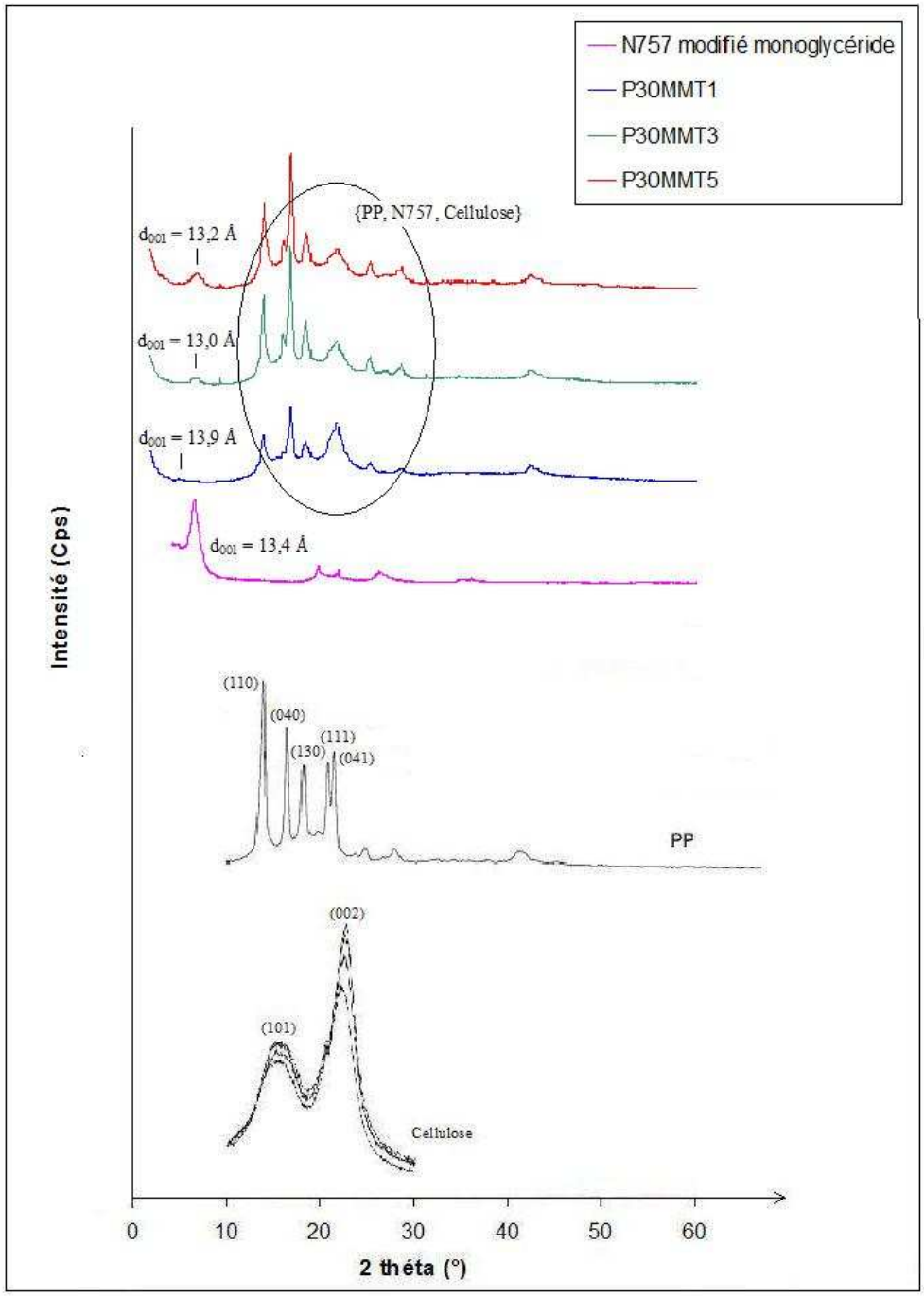


Figure 2.37 : Diffractogrammes de la montmorillonite modifiée monoglycéride, PP [147], cellulose [148] et des composites comportant différents taux d'argile.

Le pic correspondant à la distance entre les plans *001* de la MMT est observé à 2θ variant entre 6,35 et 6,8°. L'intensité du pic est moins intense dans les composites parce que la concentration d'argile est plus faible. Les pics du PP sont observés à des angles supérieurs à 2θ=12° [147]. Les pics à environ 2θ~16° et 22° sont ceux correspondant respectivement aux distances réticulaires des plans *(101)* et *(002)* de la cellulose [148].

Dans les composites comportant 1% d'argile, le pic de MMT correspondant à la raie *001* est décalé à un angle inférieur ($2\theta = 6{,}35°$, $d_{001} = 13{,}9$ Å) et d'intensité très faible. Cette augmentation de distance interfoliaire étant très faible (0,5 Å), elle ne peut pas correspondre à une molécule de PP. Ces résultats montrent donc simplement que l'intercalation par le monoglycéride subsiste après ajout de 1% à 5% de MMT dans le composite à base de PP.

2. Caractéristiques mécaniques

Des essais de traction ont été réalisés afin de caractériser le comportement mécanique des composites et notamment l'effet de la teneur en argile sur les propriétés mécaniques (Figure 2.38 et Tableau 2.8 en annexe).

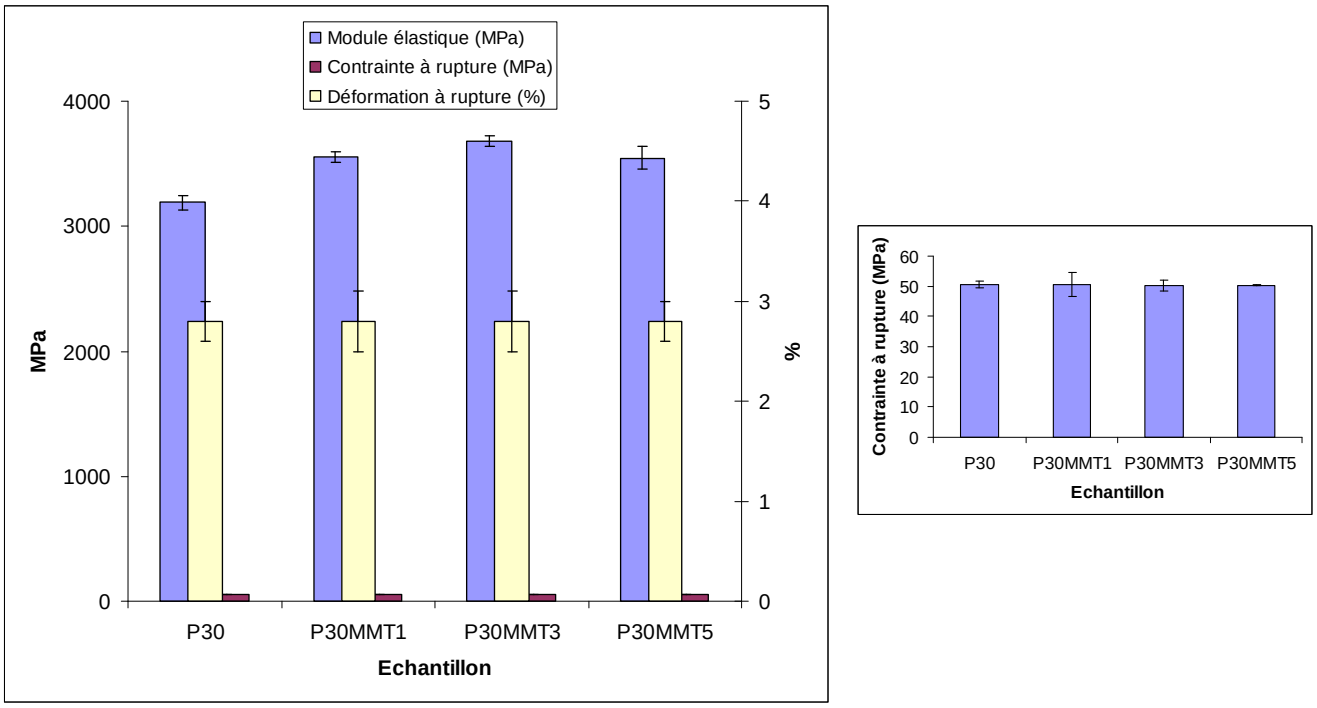


Figure 2.38 : Propriétés mécaniques des composites en fonction de la teneur en argile.

Le module élastique augmente avec l'ajout d'argile jusqu'à 3% en poids, et ensuite diminue légèrement. L'augmentation est due au renforcement par les feuillets intercalés de l'argile. Au delà de 3%, la diminution du module peut provenir d'une agrégation des feuillets donc d'une moins bonne dispersion de l'argile. Ceci est en accord avec la plupart des résultats de la littérature [36, 67, 110, 112, 123, 149, 150].

On peut noter tout de même que l'augmentation de module due à la présence d'argile est bien moins importante que celle due aux fibres ($E_{PPpur} = 1044$ MPa, $E_{P30} = 3189$ MPa et $E_{P30MMT3} = 3684$ MPa).

La contrainte à rupture des composites ne change, elle, quasiment pas avec l'ajout de l'argile, contrairement à ce qui est observé par d'autres auteurs [110, 124, 128].

La MMT joue donc bien un rôle de renfort même s'il n'est pas aussi important que celui auquel on pouvait s'attendre.

3. Stabilité thermique

La stabilité thermique des composites contenant de l'argile a été étudiée par ATG (Figure 2.39).

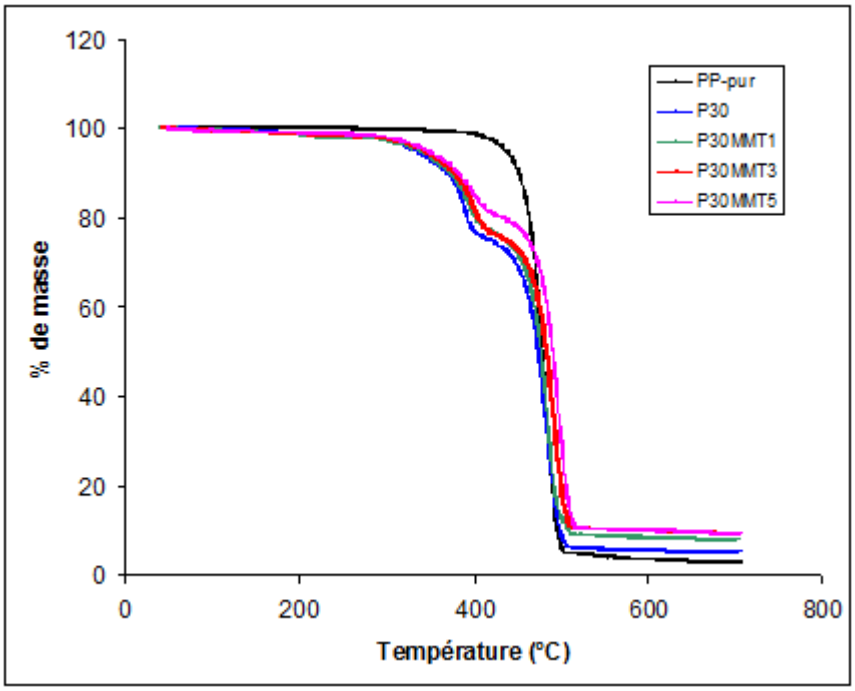


Figure 2.39 : Décomposition thermique des composites comportant différents taux d'argile.

Les températures de décomposition des composites sont décalées vers les plus hautes températures par comparaison au composite sans argile, indiquant que l'addition d'argile augmente la stabilité thermique du système avec une dépendance par rapport à la concentration de MMT. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [84, 123, 151]. Les résidus aux températures supérieures à 500°C sont plus élevés dans le cas des composites avec montmorillonite du simple fait de la plus grande stabilité thermique de celle-ci par rapport à la matière organique [152] : la montmorillonite se transforme progressivment par déshydroxylation (perte des -OH des feuillets) en un mélange d'oxydes entre 600 et 850°C.

4. Cristallinité

Les thermogrammes des composites sont présentés Figure 2.40 et leurs températures de fusion ainsi que leurs taux de cristallinité sont rassemblés Tableau 2.12.

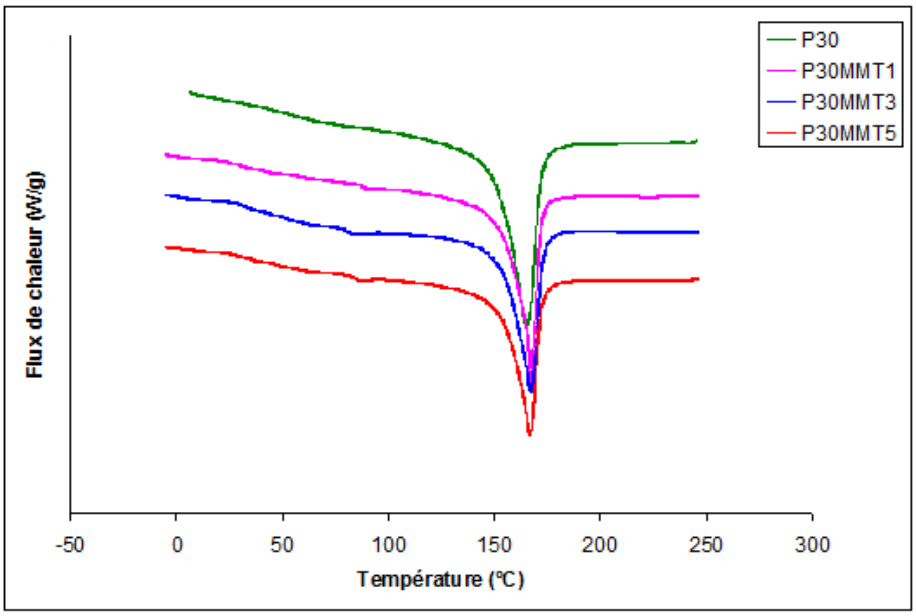


Figure 2.40 : Courbes DSC des composites en fonction de la quantité de MMT.

Echantillon	T_f (°C)	X_C (%)
P30	164,8	52
P30MMT1	167,1	51
P30MMT3	166,9	43
P30MMT5	166,6	47

Tableau 2.12 : Température de fusion et taux de cristallinité des composites avec différents taux d'argile.

Outre le pic de fusion du PP et le signal endothermique dû aux fibres, les thermogrammes présentent également un petit pic au voisinage des 80°C qui correspond à la fusion du monoglycéride (Figure 2.40).

Par contre l'évolution des taux de cristallinité en fonction du taux d'argile est assez surprenante car on aurait pu s'attendre à ce que l'argile joue un rôle nucléant comme les fibres, or il semblerait que la présence d'argile agisse plutôt comme un frein à la cristallisation, surtout pour les 2 taux les plus élevés (Tableau 2.12)[125]. De ce fait, l'augmentation du module constatée en traction et en viscoélasticité est bien due à un effet de renfort de la montmorillonite et non pas à une modification de la cristallinité.

5. Propriétés viscoélastiques

Le module d'Young complexe et la valeur de tangente de perte (tanδ) ont été déterminés à 5 Hz, par analyse thermomécanique dynamique (DMA), pour les composites contenant de la montmorillonite modifiée par le monoglycéride (Figure 2.41 et 2.42).

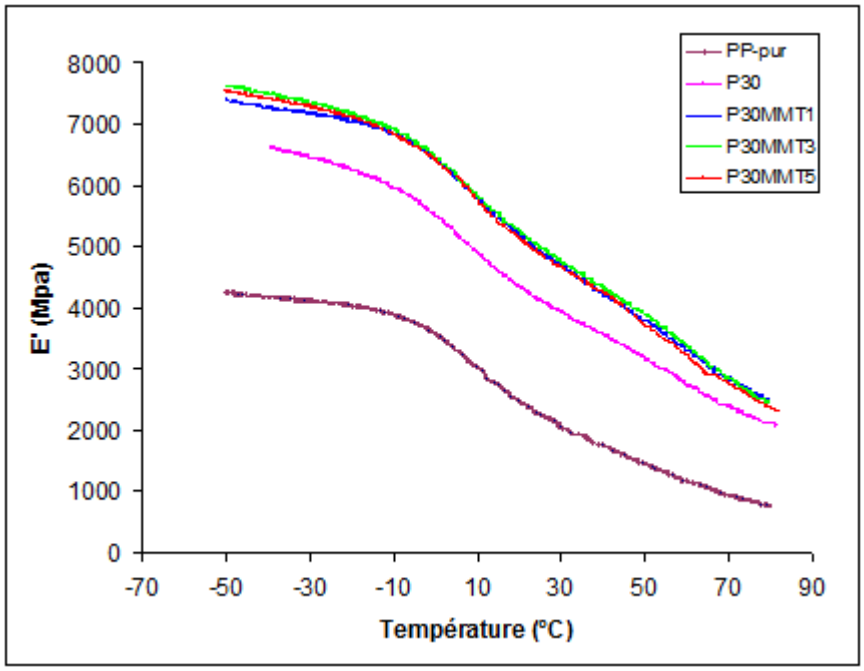


Figure 2.41 : Composante élastique (E') du module complexe des composites aux différents taux d'argile.

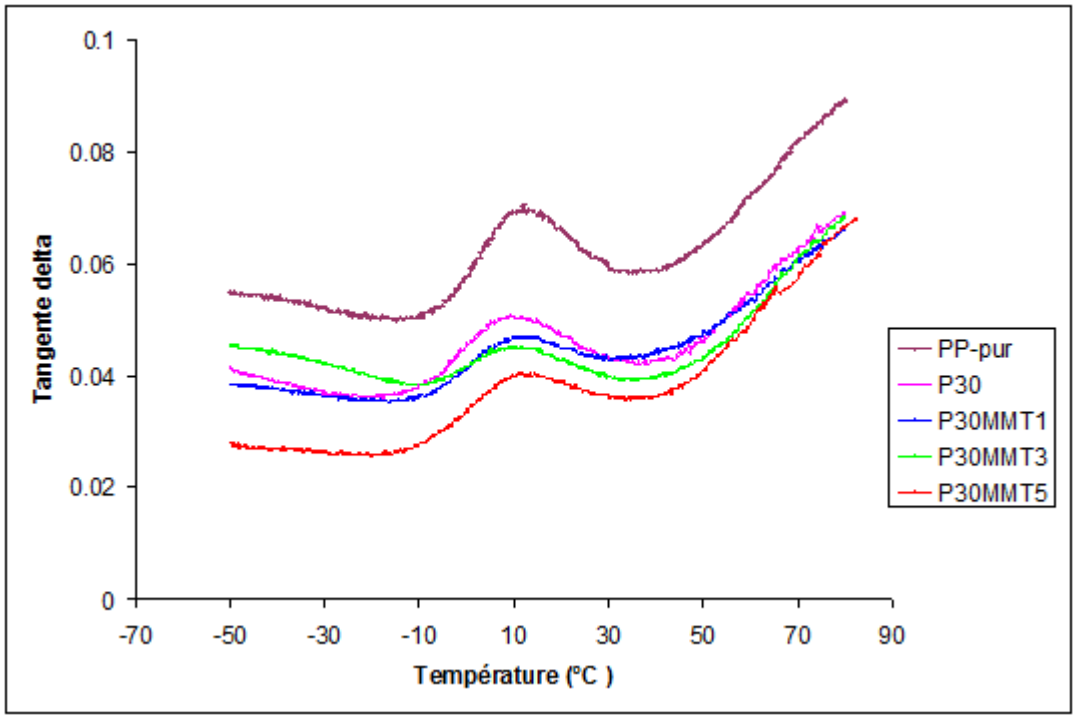


Figure 2.42 : Tangente delta (Tan δ) des composites aux différents taux d'argile en fonction de la température.

Les résultats (Figure 2.41) montrent une augmentation significative du module de conservation en fonction de la quantité de MMT, cette dernière joue donc bien un rôle de renfort.

L'intensité de la tangente delta des composites PP/fibre/argile diminue par rapport au composite PP/fibre, indiquant que l'addition d'argile diminue la mobilité des chaînes de polymères (Figure 2.42). Il faut aussi toutefois se rappeler que la quantité de polymère est légèrement moins importante du fait de la présence de l'argile, mais, contrairement à l'ajout de fibres, l'ajout d'argile se fait en faibles quantité et on peut donc supposer que l'effet prépondérant est bien la diminution de la mobilité des chaînes de polymère. Par contre il n'est pas observé d'évolution significative de la température du maximum de la relaxation associée à la transition vitreuse suite à l'introduction de la montmorillonite.

6. Conclusion

En général, dans les nanocomposites classiques, si l'argile est bien intercalé/exfolié et dispersé dans la matrice, les propriétés mécaniques sont très nettement améliorées. Dans notre cas, l'amélioration est obtenue uniquement pour le module, de façon modérée et pour des taux d'argile inférieurs ou égaux à 3%. La montmorillonite a donc bien un rôle de renfort mais pas autant qu'on pouvait le penser.

Cependant, l'ajout d'argile améliore un peu la stabilité thermique du composite. Ceci est un avantage certain étant donné la plus faible stabilité thermique des fibres par rapport au polypropylène.

V. Conclusion sur les composites PP/bambou

Les propriétés mécaniques des composites à partir des fibres naturelles pouvant être influencés par la taille des fibres, la modification de la surface des fibres et aussi la teneur en fibres, nous nous sommes intéressés à l'influence de ces éléments sur les propriétés des composites polypropylène/fibres de bambou.

Des fibres de bambou de trois tailles différentes (diamètre : 0,085 mm; 0,168 mm; 0,453 mm) sont utilisées pour renforcer le polypropylène. Les résultats montrent que les composites avec les fibres les plus grandes (diamètre : 0,453± 0,041 mm ; longueur environ 1-2mm) ont le module et la contrainte à rupture les plus élevés. Les propriétés mécaniques augmentent donc avec la taille des fibres. Cependant, il faut noter que si les fibres ont un trop grand diamètre, cela signifie qu'elles correspondent sûrement encore à un ensemble de microfibres. Lors du mélange avec le PP dans le malaxeur, ces amas de fibres peuvent continuer à se séparer pour donner des fibres de plus faible diamètre provoquant l'apparition de fibres non traitées. De plus, si les fibres sont trop longues, elles

sont peuvent être également facilement coupées en longueur dans le malaxeur, conduisant à une distribution hétérogène des tailles de fibres. Dans les deux cas, les propriétés mécaniques des composites risquent de diminuer, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser uniquement des fibres ayant un diamètre inférieur ou égal à 0,5 mm.

Pour étudier et optimiser l'influence des traitements de surface des fibres sur les différentes propriétés des composites, nous avons modifié les fibres par des silanes, de l'acide acétique ou du chlorure d'acétyle ou encore utilisé un compatibilisant avec les fibres traitées NaOH. Nous avons confirmé que la plupart des agents de couplage et des compatibilisants améliorent les propriétés mécaniques des matériaux car les fibres deviennent plus compatibles avec la matrice. Mais l'efficacité de ces traitements est différente dans chaque cas. Généralement, les fibres modifiées par les silanes ou l'acide acétique, et plus particulièrement les fibres traitées par l'aminosilane, conduisent à de meilleures propriétés : une augmentation du module élastique et de la contrainte à rupture ainsi qu'une plus grande stabilité thermique. La modification de la surface des fibres améliore un peu la stabilité thermique des composites, qui reste cependant plus faible que celle du PP pur, du fait de la faible stabilité thermique naturelle des fibres. L'introduction des fibres dans le polypropylène conduit également à une augmentation du taux de cristallinité du fait du pouvoir nucléant des fibres.

En ce qui concerne l'effet du taux de fibre, nous avons fait varier le taux de fibre de 30% à 60%. Le module des composites augmente avec le taux de fibres car les fibres ont un module plus élevé que le polypropylène. Cependant, la contrainte à rupture augmente jusqu'à un taux de 50% de fibres, puis diminue, peut être du fait d'une dispersion hétérogène.

Afin d'améliorer encore les propriétés mécaniques du composite, nous avons ajouté de la montmorillonite modifiée par un monoglycéride (taux d'argile variant entre 1 et 5% en poids) dans les composites PP/fibres de bambou. Quand le taux d'argile est inférieur ou égal à 3%, le module augmente légèrement mais la contrainte à rupture ne change pas. Lorsque le taux d'argile devient égal à 5%, le module d'Young diminue un peu, peut être à cause d'une mauvaise dispersion de l'argile. La stabilité thermique, quant à elle, augmente un peu avec l'ajout de la montmorillonite. L'influence de la montmorillonite n'est pas aussi importante qu'on le pensait car le polypropylène ne s'intercale pas dans l'argile, peut être du fait de la présence des fibres qui limitent la mobilité des molécules.

Même si ces composites peuvent être encore optimisés et leurs propriétés encore améliorées avant une application éventuelle puis une commercialisation, les résultats obtenus sont un signal positif pour l'utilisation des fibres de bambou Đằng Ngà comme renfort du polypropylène. Pour ouvrir encore des applications aux fibres de bambou Đằng Ngà, nous allons étudier, dans le chapitre suivant, l'influence de ce renfort dans un polymère biodégradable Amidon/PVA.

Chapitre III : Composites à matrice amidon/polyvinylalcool et renfort fibres de bambou

I. Bibliographie

1. Polymère biodégradable

1.1. Introduction

A l'heure actuelle, le développement de plastiques issus de matières premières renouvelables, respectant l'environnement et démontrant un équilibre coût/performance optimum est devenu une nécessité.

Au-delà de leur impact environnemental en raison de leurs capacités de dégradation, les matériaux biodégradables séduisent aussi parce qu'ils offrent des propriétés physiques et des caractéristiques mécaniques intéressantes : perméabilité (faible barrière à la vapeur d'eau - un atout pour laisser respirer les fruits et légumes, le pain et les fromages), aptitude à protéger l'aliment, barrière aux UV [153].

La biodégradation est un processus naturel par lequel les produits chimiques organiques dans l'environnement sont convertis en composés plus simples, minéralisés et repartis dans les cycles élémentaire comme ceux des carbone, azote et soufre. La biodégradation ne peut se produire que dans la biosphère car les micro-organismes jouent un rôle central dans le processus de biodégradation. Il s'agit d'un processus par lequel les bactéries, les champignons, les levures et leurs enzymes consomment une substance comme une source de nourriture, en conséquence sa forme originelle disparaît. Dans des conditions appropriées d'humidité, de température et d'oxygène, la biodégradation est un processus assez rapide [154].

Le procédé de biodégradation d'un matériau polymère après son utilisation se divise en 2 phases essentielles [153] :

- Une phase de détérioration physico-chimique : mécanique (broyage), irradiation UV, thermique (pasteurisation) et/ou une phase de biofragmentation par des bactéries, champignons, insectes … . Cette première phase a pour objectif d'accroître la surface de contact du polymère avec les microorganismes.

- La seconde phase se décompose en une étape de bioassimilation (digestion par microorganismes et enzymes) qui donne naissance à des métabolites qui seront minéralisés en CO_2/CH_4 et H_2O.

1.2. Classification des polymères biodégradables

Parmi les matériaux biodégradables issus de ressources renouvelables [155, 156] se trouvent :

- Les polymères naturels : Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants comme les végétaux, les animaux et les micro-organismes. On trouve par exemple les polysaccharides (amidon, celullose, agar, alginate, pectine, gomme, lignine, chitine), les protéines (gélatine, protéines de soja, caséine, gluten, blé, soie et laine), ou encore les lipides (de source végétale ou animale).

- Les polymères issus de la fermentation par des bactéries (polyesters tels que le PHB (Poly Hydroxy Butyrate), le PHV (Poly Hydroxy Valérate) et le PHBV (3 Poly Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy Valérate)).

- Les polymères synthétiques fabriqués par polycondensation de monomères naturels : obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimiosynthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. (polyesters comme le poly Acide Lactique).

1.3. Critères d'utilisation des polymères biodégradables

La norme EN13432 [156] spécifie les exigences de biodégradabilité des emballages et les tests à mettre en oeuvre pour évaluer leur transformation sous forme de compost. Quatre critères de compostabilité sont pris en compte [156, 157].

Le premier critère porte sur les caractéristiques des matériaux et fixe la composition en matière organique (au minimum 50%) et la concentration maximum pour 11 métaux lourds (Tableau 3.1).

Métal	ppm	Métal	ppm
Zn	< 150	Pb	< 50
Cu	< 50	Hg	< 0,5
Ni	< 25	Cr	< 50
Cd	< 0,5	Mo	< 1
Se	< 0,75	As	< 5
F	< 100		

Tableau 3.1 : Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432.

Le deuxième critère concerne la biodégradation des matériaux dans un délai déterminé. Les tests de mesure de la biodégradation utilisés sont les tests ISO 14855 ou ISO 14852 par évaluation

de CO_2 dégagé et ISO 14851 par mesure d'O_2 absorbé [156]. Le seuil acceptable de biodégradabilité est de 90% sur une période maximum de 6 mois.

Le troisième critère considère les produits finaux et la désintégration, c'est-à-dire l'aptitude du matériau à se fragmenter. La désintégration est évaluée par compostage en essai pilote (ISO FDIS 16929). La masse de fragment retenue sur un tamis de 2 mm ne doit pas dépasser les 10 % de la masse initiale du matériau après 12 semaines.

Le dernier critère est axé sur la qualité de compost. Il est évalué par la mesure des paramètres physicochimiques (masse volumique, teneur en solide, etc.) et des tests d'écotoxicité.

1.4. Les applications

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

En médecine et pharmacie, les applications actuelles des polymères biodégradables comprennent notamment les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structure poreuse en ingénierie tissulaire, car ils ont généralement une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable. Les polymères biodégradables sont également utilisés comme matrices implantables pour la libération contrôlée de médicaments dans le corps ou en tant que fils résorbables. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires. [158, 159]

Dans le domaine de l'agriculture, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement des paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Les polymères biodégradables sont utilisés aussi dans l'horticulture comme filets, attaches, sacs d'engrais, enveloppes d'ensilage et récipients jetables. En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. [156, 160]

Le secteur de l'emballage est le plus attrayant pour les matériaux biodégradables en raison des grands enjeux économiques mais également des recherche pour améliorer les principales caractéristiques fonctionnelles des emballages (faible barrière à la vapeur d'eau, résistance…)[156, 158]. Dans le domaine de l'emballage alimentaire, on trouve des produits comme, par exemple, les barquettes destinées aux fruits et légumes, des pots de yaourt en PLA, des films et filets pour fruits

et légumes, sandwicherie, boulangerie,…En ce qui concerne l'emballage non alimentaire, des films transparents sont proposés pour emballer les papiers toilettes, les produits de grande consommation, etc.

2. L'amidon

2.1. Introduction

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il est la source d'énergie principale utilisée dans l'alimentation humaine. L'amidon est également utilisé dans le nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, les industries pharmaceutique, cosmétique et textile, etc [161, 162].

L'amidon est un polymère du glucose $C_6H_{10}O_5$, composé de deux homopolymères de structures primaires différentes : l'amylose, macromolécule quasiment linéaire, et l'amylopectine, macromolécule très fortement ramifiée. Les quantités relatives et des masses molaires de l'amylose et l'amylopectine varient en fonction de la source d'amidon, ce qui conduit dans les matériaux à des différences de propriétés mécaniques et de biodégradabilité. Quand la teneur en amylose de l'amidon augmente, l'allongement et la résistance mécanique augmentent également [163, 164].

La teneur en amylose varie entre 0% (amidon de maïs cireux ou waxy) et 70-80% (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose) [162, 165, 166]. Généralement les autres constituants mineurs de l'amidon sont l'eau, des lipides, des protéines, du phosphore et des traces d'éléments minéraux [167].

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par des liaisons de type α (1,4) (Figure 3.1). L'amylose natif contient 500 à 6000 unités glucose selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 500, correspondant à une masse molaire moyenne en poids Mw comprise entre 10^5 – 10^6 g/mol [162, 167, 168].

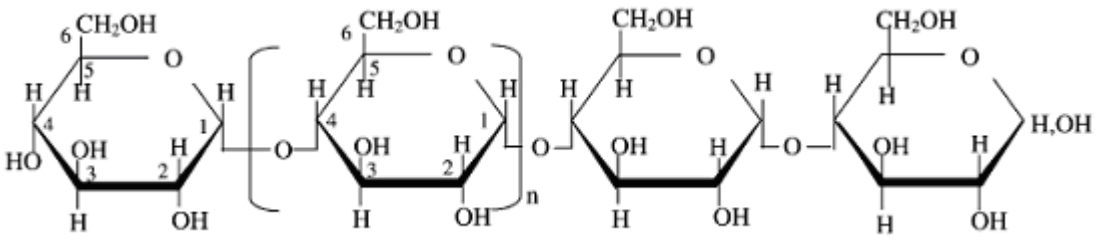


Figure 3.1: Formule de l'amylose.

Contrairement à la chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de courtes chaînes d'unités glucose, reliées principalement par des

liaisons α(1,4) et par 5 à 6% de liaisons α(1,6), responsables des ramifications (Figure 3.2). L'amylopectine a une masse molaire très élevée de 10^7 à 10^8 g/mol. La masse molaire élevée et la structure ramifiée de l'amylopectine réduisent la mobilité des chaînes de polymère. [162, 168, 169]

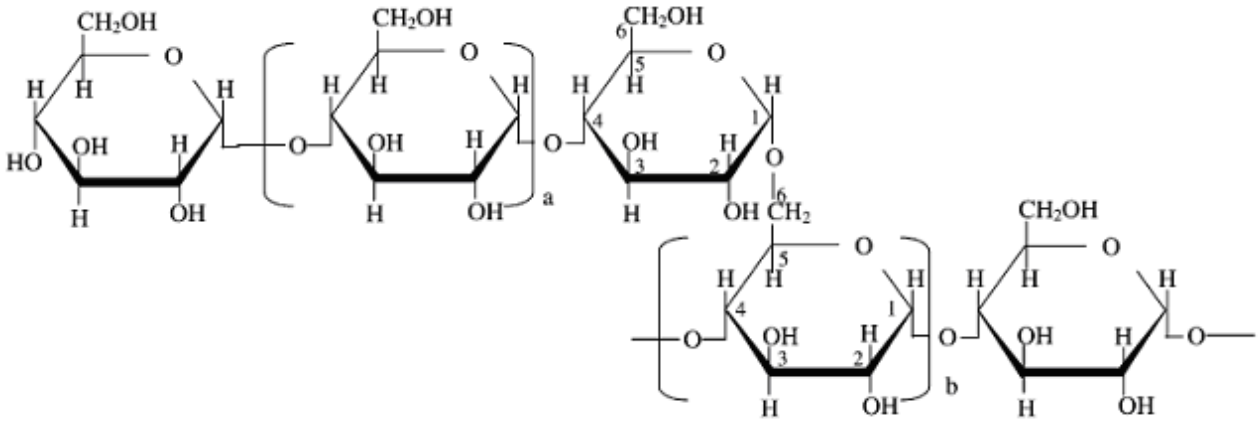


Figure 3.2: Formule de l'amylopectine [170].

Physiquement, la plupart des amidons natifs sont constitués d'entités granulaires semi-cristallines. Ils ont une cristallinité d'environ 20-45% [162, 165].

En effet, la partie linéaire de l'amylopectine forme des structures en double hélice stabilisées par des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles et forme ainsi les régions cristallines de l'amidon granulaire. La région amorphe est composée des chaînes d'amylose et des branchements d'amylopectine [166, 169].

Les propriétés de l'amidon sont présentées dans le tableau 3.2 ci-dessous [73].

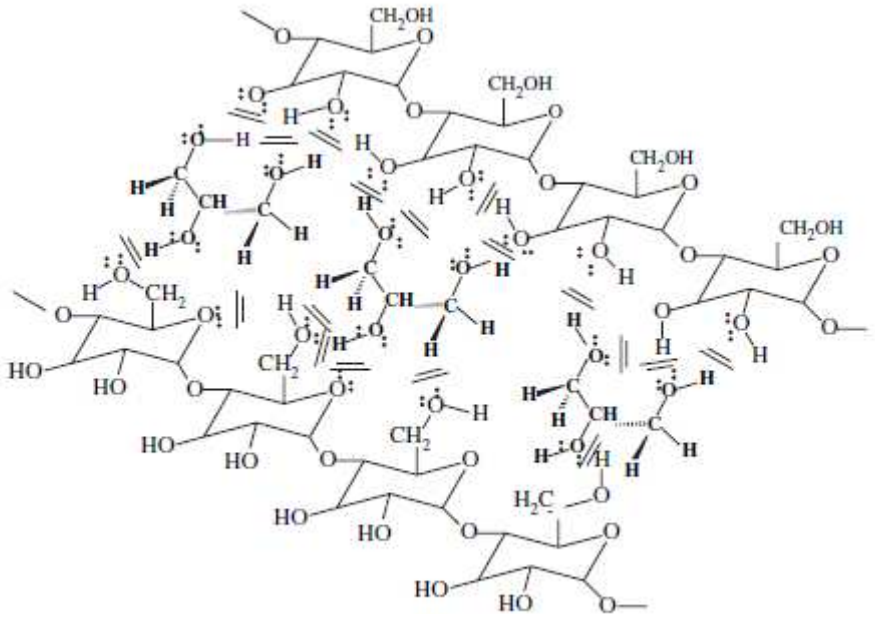
Propriétés	origine	Valeur
Densité ($g.cm^{-3}$)	Pommes de terre Blé Maïs Riz	1,617 1,650 1,5 1,48-1,646
Contrainte au seuil d'écoulement (traction) (MPa)	Pommes de terre Blé Maïs	44,2 46,3 46,1; 46,7
Déformation à rupture (%)	Pommes de terre Blé Maïs	3,1 2,9 2,5; 3,2
Biodegradation	Films issus de l'extrusion de l'amidon natif de pomme de terre avec du glycérol : Test enzymatique Test Compost	 100% perte de poids après 24 h 100% perte de poids après 49 jours

Tableau 3.2 : Quelques propriétés de l'amidon.

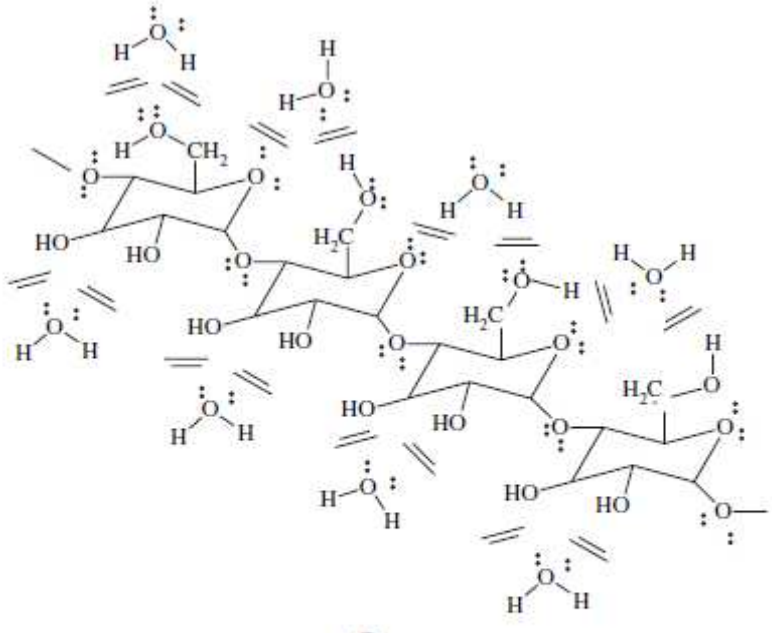
L’amidon est totalement biodégradable. Les deux fractions de l’amidon sont hydrolysées par des enzymes au niveau de la liaison acétal. Dans les deux composants de l'amidon la liaison α-1-4 est attaquée par l'amylase, tandis que la liaison α-1-6 de l’amylopectine est attaquée par des glucosidases. L'amidon est hautement biodégradable en raison de sa teneur en liaisons glucosidiques élevée qui peuvent être rompues par des enzymes pour produire des oligosaccharides, avec libération de glucose (principalement), maltose et maltotriose. [171 - 174]

2.2. L’amidon thermoplastique (TPS)

Dans le domaine des biopolymères, l’amidon est souvent utilisé comme un polymère thermoplastique. Toutefois, l'amidon n'est pas un matériau thermoplastique à l'état naturel et doit donc être plastifié [166, 175]. Le processus de transformation de l’amidon en thermoplastique concerne la transformation des granules d'amidon semi-cristallins en des matériaux homogènes par destruction des liaisons hydrogène entre les macromolécules sous l’effet de cisaillement et de pression. Dans ce processus, en présence d’un plastifiant (glycérol, sorbitol, urée …) et sous l’action de la température et de l’effet du cisaillement, de nouvelles liaisons hydrogènes entre plastifiant et amidon sont formées en remplacement des liaisons hydrogènes entre les molécules d'amidon, l'amidon est ainsi plastifié (Figure 3.3) [169,176,177]. Ceci augmente la flexibilité de l’amidon. Les plastifiants traditionnels sont des polyols comme le glycérol, le glycol, le sorbitol, les sucres et l'éthanolamine [178 - 181], mais le plastifiant principal utilisé dans l'amidon thermoplastique est le glycérol [180- 182]. La proportion de plastifiant et sa nature chimique influencent fortement les propriétés physiques de l’amidon thermoplastique [178, 180].



(a) : Interactions entre l’amidon et le glycérol.



(b) : Interactions entre l’amidon et l’eau.

Figure 3.3 : Interactions plastifiant-amidon [166].

L’amidon thermoplastique a deux principaux inconvénients par rapport à la plupart des plastiques couramment utilisés, il est le plus souvent soluble dans l'eau et possède de mauvaises propriétés mécaniques [183,184]. Sa résistance à l'eau ou les propriétés mécaniques peuvent être améliorées en le mélangeant avec certains polymères synthétiques [169], ou en ajoutant des agents de couplage comme l’acide citrique et l’acide borique [167] ou en ajoutant des fibres [185]. Plusieurs polymères synthétiques ont été utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique, tels que PVA [186, 187], poly (L-lactic acid) (PLA) [188], polybutylene succinate (PBS) [189], poly-3-hydrobutyrate (PHB) [190], poly(ester-urethane) (TPU) [191].

2.2.1. Influence de l’ajout d’un plastifiant

La plastification est un facteur important qui influence les propriétés des composites élaborés à partir de l’amidon. La température de fusion de l'amidon est proche de sa température de dégradation. Par conséquent, des plastifiants sont nécessaires pour détruire les liaisons hydrogène inter-moléculaires dans les régions cristallines de l’amidon et diminuer la température de fusion lors de la transformation des thermoplastiques. [166, 192]

Le plastifiant principal utilisé dans les compositions de l’amidon thermoplastique est le glycérol [193 - 197], mais plusieurs autres composés, tels que H_2O [169, 181, 198, 199], l’éthylène glycol [182, 195], l’urée [197] ainsi que les sucres [196, 200], l’acide citrique [169, 200] ont également été utilisés avec succès. La proportion de plastifiant et sa nature chimique influencent fortement les propriétés de

l'amidon transformé telles que la température de transition vitreuse et le module. En outre, l'amidon thermoplastique contenant une haute teneur en plastifiant peut parfois présenter une séparation de phase entre les 2 composants [195] et il est plus sensible à l'humidité quand la teneur en plastifiant augmente.

Toutefois l'utilisation d'un faible taux de plastifiant pose également des problèmes. Pour 10% en poids de plastifiant, les interactions entre le plastifiant et amidon sont faibles, le matériau est alors fragile et il est difficile de travailler avec. Lorsque la teneur de plastifiant devient supérieure à 20% en poids, la flexibilité et les propriétés d'allongement s'améliorent [158]. Les teneurs de glycérol utilisées dans la plupart des publications sont 20% [201 - 205] et 30% [206 - 208] (les teneurs sont calculées par rapport à la quantité de matrice thermoplastique).

Selon El-Mohdy et al.[209], la diminution de la résistance à la traction des films élaborés à partir de l'amidon dès que la concentration en glycérol augmente s'explique par la mobilité plus grande des chaînes d'amidon. D'autres auteurs [166, 210] ont également mis en évidence cette même évolution, toutefois ces derniers n'ont mené des études qu'à partir de 20% de glycérol.

El-Mohdy et al. [209] ont trouvé que la déformation à rupture augmente jusqu'à une valeur maximale à une concentration de glycérol 20%, puis se stabilise et diminue ensuite légèrement.Mais selon Lijun Mao et al. [210], la déformation à rupture augmente jusqu'à 30% en glycerol.

Cependant, selon Rosa et al. [166], une augmentation de la concentration de glycérol réduit la valeur de toutes les propriétés mécaniques (résistance à la rupture, allongement à la rupture et module de Young). L'ajout de 30% de glycérol cause une réduction des propriétés en traction (contrainte et module) de près de 70% par rapport à des échantillons élaborés avec 20% glycérol.

D'autres auteurs [202, 204, 211, 212] ont la même conclusion à savoir que le glycérol cause une diminution en traction et une augmentation en déformation.

En ce qui concerne l'influence des plastifiants sur l'affinité des matériaux par rapport à l'eau, les résultats de la littérature sont assez controversés. En effet, selon certaines publications [213, 214], l'utilisation de plastifiants permet une diminution de l'absorption d'eau. Ce phénomène peut être expliqué comme suit: les molécules de plastifiant se positionnent sur les même sites que l'eau, formant des liaisons H entre l'amidon et les molécules de PVA ou encore entre les molécules d'amidon elles-même et rendant ces sites indisponibles pour les molécules d'eau. La capacité d'absorption d'eau du polymère est donc plus faible. Cependant, d'autres auteurs [194, 204] ont conclu que la présence de glycérol conduit à une augmentation de l'absorption d'eau parce que le glycérol est une petite molécule relativement hydrophile, qui peut s'insérer entre les chaînes de polymères voisines, diminuant ainsi les attractions intermoléculaires tout en augmentant la mobilité moléculaire, ce qui facilite la migration des molécules d'eau. De plus, un plastifiant hydrophile est

compatible avec les matériaux également hydrophiles comme l'amidon, augmentant ainsi l'affinité avec les molécules polaires telles que l'eau.

2.2.2. Influence de l'utilisation d'un agent de couplage

La réticulation est la modification chimique la plus importante dans l'industrie de l'amidon. Il implique le remplacement de la liaison hydrogène entre les chaînes d'amidon par des liaisons covalentes plus fortes et permanentes. Par conséquent, l'amidon réticulé possède une résistance aux acides, à la chaleur et au cisaillement supérieure à celle de l'amidons natif [168]. De plus, la présence de l'agent de couplage conduit à une augmentation de de la résistance en traction et au déchirement ainsi que du module de traction [215]. L'ajout d'un agent de couplage conduit aussi à l'augmentation de la stabilité thermique parce que la réticulation et les liaisons hydrogènes augmentent [216, 217], une diminution de l'absorption d'eau [211, 218] et de la déformation à rupture [219 - 221].

Il existe deux types de couplage, le couplage chimique et la méthode physique.

Les agents de couplage chimiques les plus fréquemment utilisés dans la littérature sont les suivants : l'acide citrique [222-224], l'acide borique [225, 226], le glutaraldéhyde [212, 215, 218], l'acide stearique [227], l'acide salicylique [228], l'épichlorohydrine [229, 230], etc.

Narendra Reddy et al. [216] ont montré que la contrainte à rupture d'un film d'amidon pur augmente de 150% quand on ajoute 5% d'acide citrique. De nombreux autres auteurs ont également mis en évidence que l'agent de couplage permet une augmentation de la contrainte à rupture en traction pour des composites PVA/amidon et glutaraldéhyde [212, 215], des mélanges PVA/amidon et acide borique [226], des mélanges PVA/amidon et acide citrique [231].

Toutefois, d'après Yin et al. [219], la résistance en traction du composite PVA/amidon augmente jusqu'à 2% acide borique, puis diminue. L'augmentation de la quantité d'acide borique améliore la réticulation entre le PVA et l'amidon et donc renforce la liaison entre les deux types de molécules, ce qui conduit à une augmentation de la résistance en traction du film. Toutefois, lorsque la quantité d'acide borique est trop élevée, le film devient fragile, et la résistance en traction et l'allongement du film diminuent.

Les méthodes physiques utilisées sont: la photo-réticulation [183, 213], l'irradiation par faisceau d'électrons [202], l'irradiation ultra violet (UV) [232].

3. Le polyvinylalcool

Le polyvinylalcool (PVA) est produit par hydrolyse partielle du poly(vinyl acétate) (PVAc) synthétisé lui-même à partir du monomère d'acétate de vinyle [233] (Figure 3.4).

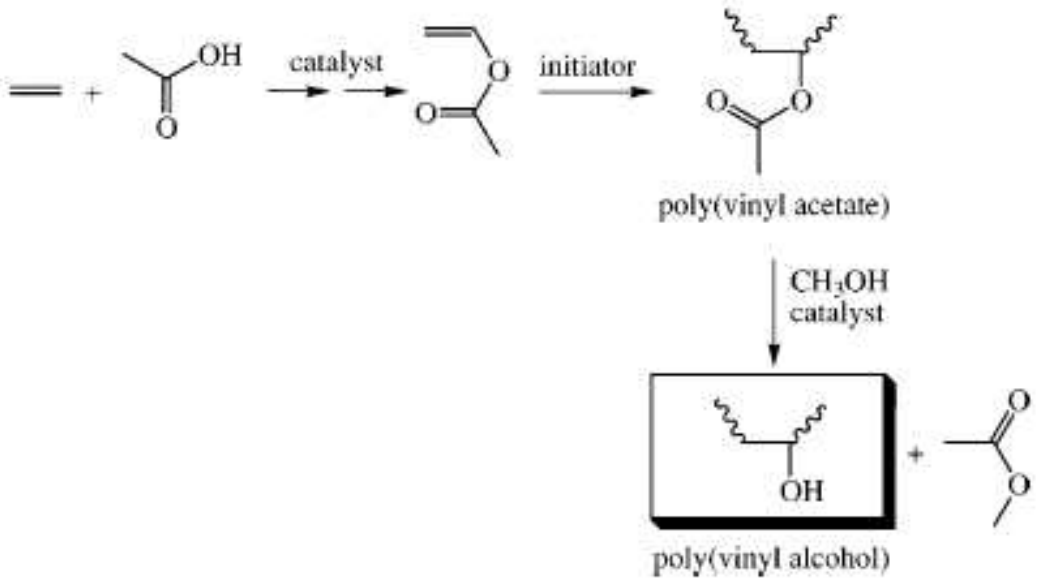


Figure 3.4 : Représentation schématique de la séquence de réactions utilisées dans la production industrielle de PVA [199].

Le PVA, qui est un polymère contenant plusieurs groupes hydroxyles, est soluble dans l'eau et il possède d'excellentes propriétés, telles que une bonne résistance aux solvants, huiles et graisses, une adhérence exceptionnelle aux matériaux cellulosiques ainsi qu'à d'autres surfaces hydrophiles, une mise en œuvre facile. [206, 234]

Mais un facteur limitatif à l'utilisation du PVA est son coût, en effet il est en concurrence avec des matériaux thermoplastiques de faible coût comme le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle dans les applications d'emballage. Par conséquent, il est nécessaire d'incorporer des charges d'origine naturelle ou de réaliser des mélanges avec un polymère de faible coût comme par exemple l'amidon [218, 235].

Le PVA fait partie des polymères biodégradables. Sa biodégradation dans divers environnements microbiens a été rapportée dans la littérature par plusieurs auteurs [236, 237].

Le mécanisme de biodégradation se produit généralement par une réaction en deux étapes : oxydation du groupe hydroxyle suivie d'une hydrolyse. La première étape de la biodégradation concerne l'oxydation enzymatique du groupe alcool secondaire du PVA en groupe cétone, et l'hydrolyse des groupes cétones conduit à une rupture des liaisons. La biodégradation du PVA est influencée par la configuration stéréo-chimique des groupes hydroxyles du PVA, la forme isotactique étant plus facilement dégradée. [215, 238]

Il a été rapporté qu'un PVA de masse molaire moyenne de 100.000 g/mole est complètement dégradé par les bactéries du sol, en particulier par Pseudomonas [202]. Cependant, le

processus de dégradation du PVA pur est assez lente, en particulier dans des conditions anaérobies (environ 30% après 80 jours) [239].

4. Mélanges PVA/amidon

Une solution possible pour améliorer le taux de biodégradation et de réduire le coût est la préparation de matériaux en faisant des mélanges avec d'autres polymères plus biodégradables et moins coûteux [235]. Par exemple, de nombreux matériaux à base de PVA biodégradables sont préparés par mélange de PVA et de polymères naturels tels que la cellulose [215, 218], l'amidon [240, 241], la chitine et le chitosane [242], les protéines de blé [243], etc.

Parmi les polymères naturels mentionnés ci-dessus, l'amidon est l'un des matériaux les plus appropriés en raison de son abondance, du faible coût et biodégradabilité [235, 241]. Plusieurs sortes d'amidon ont été utilisés pour préparer les mélanges PVA/amidon tel que celui de de maïs [186, 202], pomme de terre[218], de blé [205, 213], et le sagou [244]. Toutefois, dans les mélanges PVA/amidon, l'amidon est partiellement compatible avec le PVA [235].

Dans la plupart des publications traitant des mélanges PVA/amidon, les auteurs ont conclu que la contrainte et la déformation à rupture diminuent mais que le module élastique augmente avec le taux d'amidon contenu dans les matériaux [201, 202, 206, 209, 215]. Toutefois dans le plupart de ces travaux, l'amidon est sous forme granulaire (et non pas sous forme thermoplastique) et les variations des propriétés mécaniques sont simplement dues à l'ajout d'un renfort.

Cependant, les résultats de Dipa Ray et al. [206] montrent que le module élastique diminue quand le taux d'amidon augmente de 50% à 60%. D'après eux, l'augmentation du taux de PVA dans le matrice entraine une diminution du taux de cristallinité dû à l'amidon granulaire et donc un module plus faible. L'augmentation de la teneur de l'amidon conduit aussi à une augmentation de la capacité d'absorption de l'eau [202, 213] et de la biodégradation [158, 240, 209]. Siddaramaiah et al. [240], quant à eux, mettent en évidence la présence d'interactions chimiques comme par exemple des liaisons hydrogènes, entre les groupements hydroxyls du PVA et ceux de l'amidon. De ce fait les propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture et le déformation en traction augmentent légèrement avec le taux d'amidon. Ces liaisons hydrogènes sont également mises en avant par El-Mohdy [209].

Ainsi, les propriétés mécaniques des mélanges PVA/amidon doivent encore être améliorées pour répondre aux exigences de nombreuses applications. Quelques-uns des moyens efficaces couramment utilisés pour modifier les mélanges PVA/amidon de façon à améliorer les propriétés incluent : (1) l'utilisation de PVA ou d'amidon modifié au lieu de PVA et d'amidon natif [245]; (2) l'utilisation de modifications chimiques ou physiques des composites PVA/amidon pendant ou après le processus de mélange, telles que les réactions de réticulation, le greffage [244, 246], ou encore

la modification de surface [205]. Les agents de couplage et les méthodes de réticulation sont les mêmes que pour l'amidon [213, 215, 202, 229].

5. Composites amidon/ PVA/ fibre et amidon/ PVA/ fibre /argile

Malgré de meilleures propriétés du mélange PVA/amidon comparativement au PVA et à l'amidon seuls, des études ont été poursuivies pour continuer à améliorer les différentes propriétés de ce matériau, notamment par exemple par l'ajout des fibres naturelles et d'argile.

5.1. Influence des fibres

La surface des fibres naturelles et de la matrice amidon ou PVA ayant une nature chimique similaire (présence de groupements OH), des liaisons hydrogènes entre les fibres et la matrice sont possibles, ce qui devrait conduire à des composites possédant de bonnes propriétés mécaniques.

Vilaseca et al. [247] ont étudié les composites élaborés à partir des fibres de jute et d'amidon. Les résultats montrent que la contrainte à rupture augmente de 35, 54 à 68% pour les composites comprenant 10, 20 et 30% (en poids) respectivement de fibres non traitées. Le module d'Young des composites, quant à lui,augmente de 80, 180 et 310% pour les composites renforcés respectivement avec 10, 20 et 30% (en poids) de fibres non traitées.

La plupart des publications présentent des résultats similaires, à savoir que l'ajout des fibres permet une augmentation de la contrainte à rupture et du module en traction [185, 190, 279, 340], ainsi que du module vitreux mesuré en DMA [158, 183]. Tous les auteurs ont également montré que la déformation à rupture diminue lorsqu'on ajoute des fibres [208, 248-250]. Tous ces résultats sont probablement dûs au fait que les fibres seules ont un module plus élevé que la matrice et une déformation à rupture plus faible. Cependant, selon Torres et al. [251], pour des composites amidon/fibres naturelles, la contrainte à rupture atteint une valeur maximale pour une teneur en fibres d'environ 12%. Ils expliquent ceci par la difficulté d'obtenir une bonne dispersion des fibres dans les composites pour des teneurs en fibres de 10% en poids, à cause de la formation de mottes de fibres et de vides dans les composites. Les résultats de Chen et al. [249] montrent aussi que le module et la contrainte à rupture diminuent quand le taux de fibres est supérieur à 20% en poids.

Une réduction de l'absorption d'eau est observée avec l'augmentation de la teneur en fibres (par exemple : fibres de cellulose, poudre de cellulose microcristalline, fibres de pulpe d'eucalyptus) [220, 250, 253]. Cette réduction peut être due à l'insolubilité et à la faible capacité de gonflement de la cellulose dans l'eau en comparaison de la matrice d'amidon [220]. De plus, ce phénomène peut être attribué à la présence de fortes interactions (liaisons hydrogènes) entre la matrice d'amidon et les fibres [253].

5.2. Influence de l'argile

Plusieurs publications ont conclu que le module et la contrainte à rupture augmentent quand on ajoute de l'argile dans l'amidon ou le PVA ou un mélange PVA/amidon [254-260]. Cette augmentation est liée à la dureté de l'argile et à son état de dispersion dans la matrice [259, 260].

La montmorillonite (MMT) en quantité inférieure à 5% en poids dans les composites amidon/argile peut augmenter les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et la résistance à l'eau de l'amidon de façon spectaculaire [261, 262]. Par contre, Chung et al. [192] ont montré que des taux d'argile encore supérieur (par exemple 7%) conduisent à une diminution du module d'Young du composite. Ceci peut être expliqué par une moindre dispersion de l'argile provoquant un effet de renfort plus faible ou encore par une diminution de la cristallinité du polymère.

Les auteurs s'accordent pour dire qu'il existe un taux limite d'argile permettant un optimum des propriétés mécaniques mais ce taux limite varie selon les publications. Selon les résultats de Kazem et al. [263], pour un composite d'amidon/argile, la contrainte à rupture atteint un maximum pour 6% d'argile en poids tandis que selon Chang et al. [254], le module et la contrainte du composite PVA/argile augmentent jusqu'à 8% d'argile en poids.

Du fait du renfort mécanique de l'argile, la flexibilité du polymère composant la matrice est réduite, entraïnant une diminution de la déformation à rupture des composites renforcés par l'argile [264-266]. Mais Safaa et al. [267] trouvent que la déformation à rupture du composite PVA/argile augmente avec l'ajout de MMT jusqu'à 4% en poids.

La plupart des publications montrent que la solubilité dans l'eau des composites diminue avec la présence d'argile [268-270]. Hadi et al. [257] expliquent que les groupes hydroxyles de la MMT peuvent former des liaisons hydrogènes fortes avec les groupes hydroxyles de l'amidon, ce qui améliore ainsi les interactions entre les molécules et donc la cohésion de la matrice tout en diminuant la sensibilité à l'eau. Par contre, d'autres auteurs [192, 261, 270] ont trouvé que la solubilité dans l'eau des composites amidon/argile augmente avec la présence d'argile, en raison de l'hydrophilie de celle-ci.

En ce qui concerne la stabilité thermique du composite, dans la plupart des cas [268, 270-272], celle-ci augmente avec la présence de l'argile, du fait de sa meilleure stabilité thermique. De plus, l'argile agit comme une barrière aux produits volatils qui sont créés lors de la décomposition du polymère [267, 270]. Toutefois, d'autres auteurs [254,264] trouvent que la stabilité thermique du composite à matrice amidon ou PVA ne change pas avec la présence de l'argile.

L'argile étant un matériau lamellaire qui doit être intercalé, voire exfolié pour modifier efficacement les propriétés de la matrice polymère, l'ajout de plastifiant, qui est généralement une petite molécule, peut modifier cette intercalation. En effet, Frédéric et al. [273] ont conclut que le

plastifiant peut être adsorbé sur la surface de l'argile, influençant l'interface et le transfert de contrainte entre la matrice polymère et l'argile. Les publications [255, 261, 269, 270] indiquent que le glycérol peut intercaler la MMT et donc écarter efficacement les feuillets. Selon Viviana et al. [262], le glycérol et/ou les chaînes de polymères pénètrent entre les feuillets de MMT, formant des états d'intercalation dans l'argile grâce aux fortes interactions polaires entre les groupes hydroxyle présents à la fois dans la chaîne polymère, dans le glycérol et dans les couches de silicate [239]. De la même façon, les autres auteurs [255, 275] ont conclu que les plastifiants (l'eau et le glycérol) peuvent s'intercaler efficacement dans la MMT grâce à leur petite taille, mais que ceci est beaucoup plus difficile pour les macromolécules d'amidon. Grâce à sa capacité d'intercalation dans la MMT, Ning et al. [261] ainsi que Zhang et al. [275] ont utilisé le glycérol pour modifier l'argile avant d'élaborer les composites.

II. Matériels et méthodes

1. Produits

L'amidon de maïs $(C_6H_{10}O_5)_n$ est fourni par la société Aldrich (France). Il contient 73% d'amylopectine and 27% d'amylase.

Le poly(vinylalcool) (PVA) provient de la société Aldrich, il a une masse molaire moyenne en poids comprise entre 31000 et 50000 g/mole et un taux d'hydrolyse de 98-99%. Sa température de fusion est de 200 °C et sa densité de 1,269 g/cm^3.

Le glycérol (1,2,3-Propanetriol Glycerin) est commercialisé par la société Sigma Aldrich (hydrolysé à un taux ≥99%). Sa masse molaire est de 92,09 g/mole.

Le glutaraldéhyde est fourni par la société Sigma-Aldrich. Sa masse molaire est de 100,1 g/mole

L'acide citrique anhydre, $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$, est commercialisé par la société Sigma Aldrich. Sa masse molaire est de 192,19 g/mole.

L'acide borique est commercialisé par la société Prolabo.

L'argile est de la Montmorillonite-Na N757 gracieusement fournie par la société Süd-chimie AG Business, France.

2. Procédés de mise en œuvre

2.1. Fabrication des mélanges PVA/amidon et des composites PVA/amidon/fibres

Le PVA, l'amidon, le glycérol, l'eau et les fibres (dans le cas des composites avec fibres) sont mélangés à 100°C dans un mélangeur interne (Haake Rheomix). La vitesse et le temps de mélange sont respectivement 50 rpm et 10 min.

Après cela, les mélanges sont broyés sous forme de granulés, puis les échantillons sont moulés par injection à 170 – 180°C avec une machine d'injection Krauss Maffei KM50 – 180 CX.

Les échantillons sont ensuite caractérisés par DSC, ATG, DMA et traction.

2.2. Fabrication des composites à macro et nano renforts

Tout d'abord l'argile est modifiée par le glycérol selon la méthode décrite ci-dessous.

- Séchage de l'argile N757 à 100 °C pendant 24h pour éliminer l'eau.
- Solubilisation du glycérol dans l'eau, puis ajout de l'argile N757 (ratio H_20 :glycérol :N757 = 500g: 300g :25g), agitation pendant 30 min à 80°C.
- Lavage à l'eau, centrifugation pour obtenir l'argile, séchage sous vide à 60°C jusqu'à ce que la masse ne change plus.
- Malaxage et tamisage par un tamis 75 µm.
- Analyse par DRX après lavage et séchage.

Après modification de l'argile par le glycérol, les composites PVA/amidon/MMT modifiée et PVA/amidon/MMT modifiée/fibres de bambou sont élaborés de la même façon que les composites comportant uniquement des fibres.

Les échantillons sont caractérisés par DSC, ATG, DMA et traction.

3. Caractérisation des composites

3.1. Traction, analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle à balayage, microscopie électronique à balayage

Tous ces essais sont effectués sur les mêmes appareils et dans les même conditions que ceux réalisés sur le PP et ses composites au chapitre I, seule la vitesse de traction est différente et égale à 10mm/min.

En calorimétrie différentielle à balayage, l'intégration du pic de fusion est faite entre 125 et 175°C pour tous les échantillons.

3.2. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de composites (h = 14 mm; l = 5 mm; e = 2,05 mm) à l'aide de l'appareil DMA 50 (Métravib) pour déterminer tan δ et le module dynamique E'. Les échantillons sont soumis à une sollicitation de type traction compression à une fréquence de 1 Hz. La vitesse de chauffage est de 2°C/min entre -120°C et 150°C.

III. Mélanges amidon/PVA

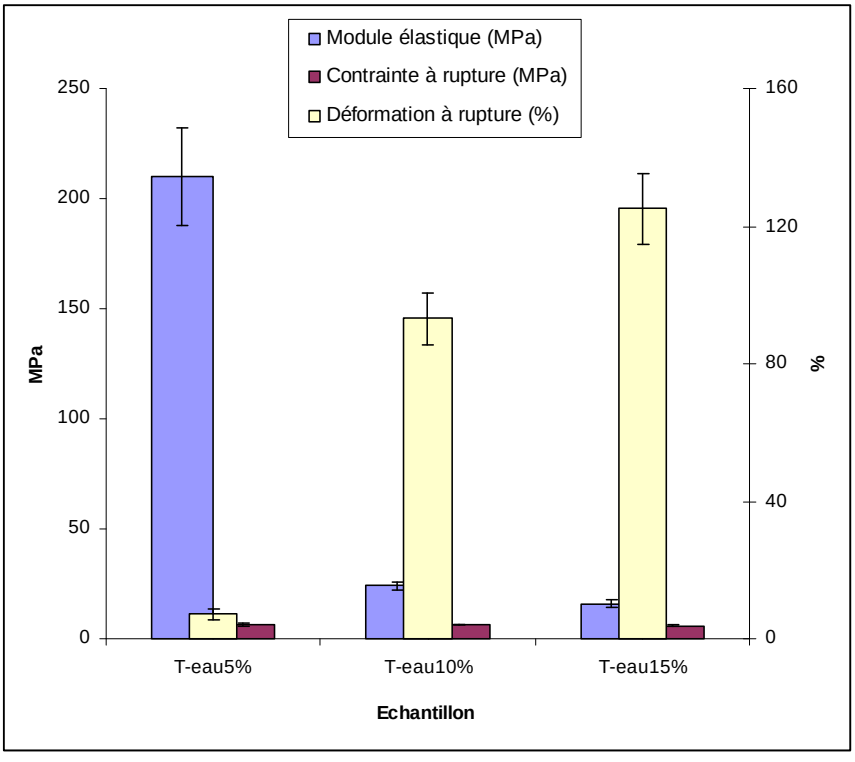
1. Influence de la quantité d'eau

L'eau est un des plastifiants souvent utilisé dans la fabrication des mélanges amidon/PVA [169, 176, 198, 199]. Mais la quantité d'eau nécessaire pour une bonne plastification n'est pas clairement définie dans la littérature. Différents essais ont donc été effectués pour trouver la teneur en eau la plus appropriée (Tableau 3.3). Des échantillons ont été préparés avec une teneur en eau variant de 5 à 15%.

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Acide citrique (%)
T-eau5%	80	20	20	5	1
T-eau10%	80	20	20	10	1
T-eau15%	80	20	20	15	1

Tableau 3.3 : Composition des mélanges amidon/PVA. Les % massiques de glycérol, d'eau et d'acide citrique sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

Les propriétés mécaniques des produits sont présentées dans le tableau 3.1 en annexe et les figures ci-dessous :



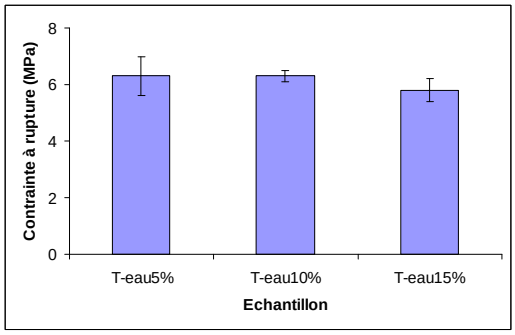


Figure 3.5 : Propriétés mécaniques des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en eau.

Il y a une très grande différence entre le mélange réalisé avec 5% d'eau et les 2 autres en ce qui concerne le module et la déformation à rupture (le module est beaucoup plus élevé et la contrainte à rupture est bien plus faible). On peut donc penser que, pour la teneur en eau la plus faible (5%), la quantité de plastifiant n'est pas suffisante pour déstructurer la structure cristalline de l'amidon.

Entre les mélanges réalisés avec 10 et 15 % d'eau la différence de propriétés est bien moins marquée. Le module et la contrainte à rupture sont un peu plus faibles pour le matériau contenant 15 % d'eau tandis que sa déformation à rupture est plus élevée. La plastification est donc plus importante, peut être même un peu trop élevée du fait du module plus faible.

En conclusion, une teneur en eau de 10 % semble suffisante pour plastifier la matrice dans notre cas. Pour la suite de l'étude, nous utiliserons donc cette teneur en eau car c'est celle qui nous semble la plus appropriée à l'obtention d'un matériau avec de bonnes propriétés.

2. Influence de l'agent de couplage

2.1. Influence du taux d'agent de couplage

Pour étudier l'influence de la teneur en agent de couplage sur les propriétés des mélanges amidon/PVA, nous avons fait varier le taux d'acide citrique entre 1 et 3% en poids (Tableau 3.4).

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Acide citrique (%)
TAC1	80	20	20	10	1
TAC1,5	80	20	20	10	1,5
TAC2	80	20	20	10	2
TAC2,5	80	20	20	10	2,5
TAC3	80	20	20	10	3

Tableau 3.4 : Mélanges amidon/PVA réalisés avec variation du taux d'agent de couplage. Les % de glycérol, d'eau et d'acide citrique sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

2.2.1 Caractéristiques mécaniques

Des essais de traction ont été réalisés afin de caractériser le comportement mécanique des produits et notamment l'effet de la teneur en agent de couplage sur les propriétés mécaniques (Figure 3.6 et tableau 3.2 en annexe).

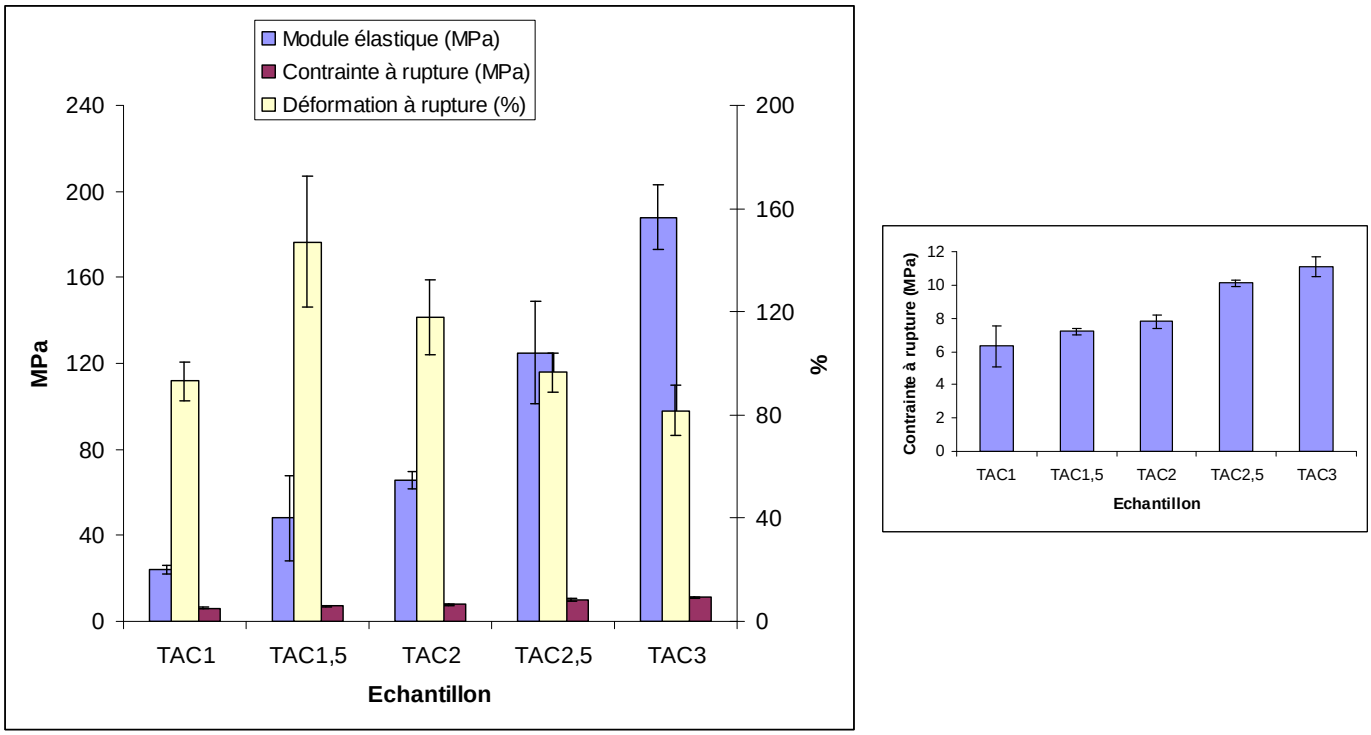


Figure 3.6 : Propriétés mécaniques des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en agent de couplage.

L'agent de couplage et le plastifiant ont toujours des effets contraires sur les propriétés de traction. En règle générale, la contrainte à rupture augmente et la déformation à rupture diminue quand le pourcentage de réticulation augmente. Les résultats sont opposés lors de l'augmentation de plastifiants [276]. L'acide citrique peut agir comme un agent de couplage et aussi comme un plastifiant. Selon les quantités ajoutées, l'acide citrique peut donc avoir l'une ou l'autre fonction, à faible concentration il agit en tant qu'agent réticulant tandis qu'à concentration plus élevée (> 5%) il cumule les deux fonctions : agent réticulant et plastifiant pour l'acide en excès [217, 222].

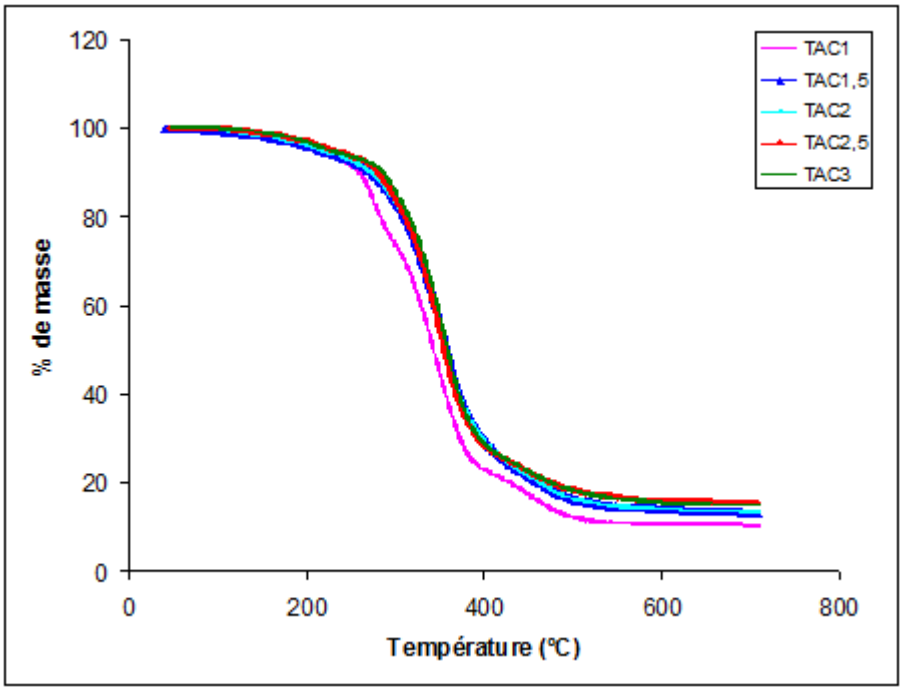
Pour d'autres auteurs [216], de faibles concentrations en acide citrique conduisent à une réticulation insuffisante entre les molécules pour améliorer la contrainte à rupture.

Nos résultats montrent que le module et la contrainte à rupture augmentent avec le taux d'acide citrique tandis que globalement la déformation à rupture diminue. Ceci est attribué à la mobilité réduite des chaînes macromoléculaires du fait des liaisons hydrogènes entre la matrice et

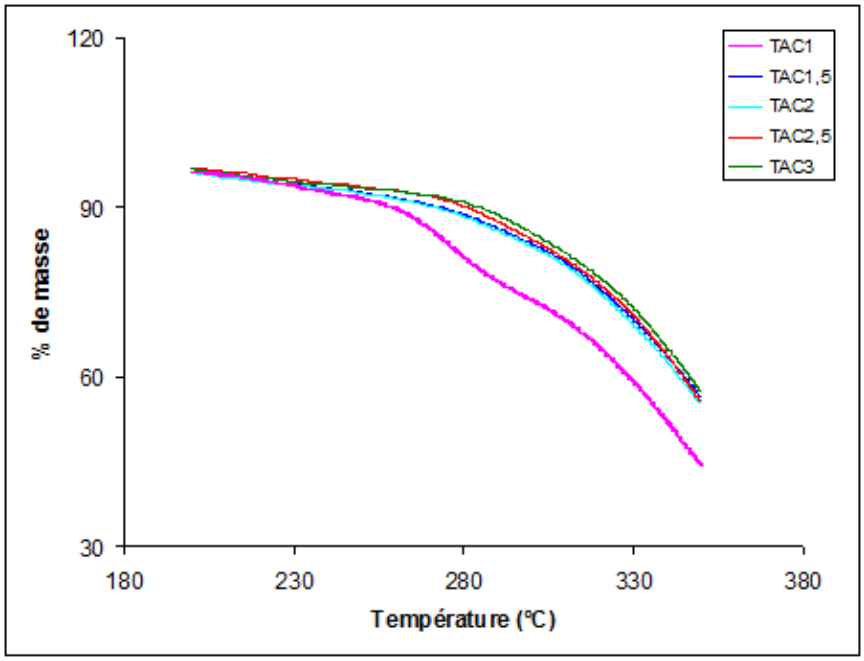
l'agent de couplage [220]. L'acide citrique joue donc bien son rôle d'agent de couplage et ceci quelque soit sa teneur et sans effet plastifiant.

2.2.2 Stabilité thermique

La stabilité thermique des mélanges amidon/PVA en fonction de la quantité d'agents de couplage a été étudiée par ATG (Figure 3.7).



a – Courbes ATG en fonction du taux d'agent de couplage.



b – Zoom sur la zone de 200 à 350°C.

Figure 3.7 : Courbes ATG des composites réalisés avec différents taux d'agent de couplage.

Au vu de ces courbes on peut dire que les températures de décomposition des mélanges qui contiennent l'agent de couplage sont décalées vers de plus hautes températures en comparaison du mélange sans agent de couplage, plus la quantité d'agent de couplage augmente plus la température de décomposition est décalée vers les hautes températures (le décalage est de 28°C pour 1,5% d'acide citrique et de 33°C pour 3% d'acide pour une perte de masse de 20%) (Figure 3.7b).

Les mélanges peu réticulés commencent à se dégrader plus tôt que les mélanges réticulés. Ces résultats indiquent une meilleure résistance à la dégradation thermique du système avec une dépendance par rapport à la concentration d'agent de couplage. La masse résiduelle à 600°C augmente également avec le taux d'agent de couplage. En effet, lorsque la teneur en acide citrique est plus élevée, le taux de réticulation et la quantité de liaisons H entre les molécules augmente conduisant à une amélioration de la stabilité thermique [217]. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [216, 217, 222].

En conclusion, les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le taux d'acide citrique à cause de la réticulation. L'ajout d'acide citrique augmente aussi la stabilité thermique du composite grâce aux liaisons entre la matrice et l'agent de couplage.

2.2. Influence de la nature de l'agent de couplage

Pour élaborer les mélanges PVA/amidon étudiés dans la suite de ce travail, nous avons choisi un taux d'agent de couplage de 2%. En effet, bien que les propriétés mécaniques soient supérieures si l'on augmente encore la teneur en agent de couplage, les matériaux deviennent trop rigides pour la mise en œuvre par injection des composites avec fibres et argile.

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent de couplage sur les propriétés du mélanges amidon/PVA, nous avons réalisé des mélanges avec différents agent de couplage comme l'acide citrique, l'acide borique, le glutaraldéhyde à un taux de 2% (calculé par rapport à la masse de l'amidon/PVA) (Tableau 3.5).

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Agent de couplage (%)
TAC2	80	20	20	10	Acide citrique
TAB2	80	20	20	10	Acide borique
TGA2	80	20	20	10	Glutaraldéhyde

Tableau 3.5 : Mélanges amidon/PVA réalisés avec différents agents de couplage. Les % de glycérol, d'eau et d'agent de couplage sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

Le tableau 3.3 en annexe et la Figure 3.8 présentent l'influence des différents agents de couplage sur les propriétés mécaniques des mélanges amidon/PVA.

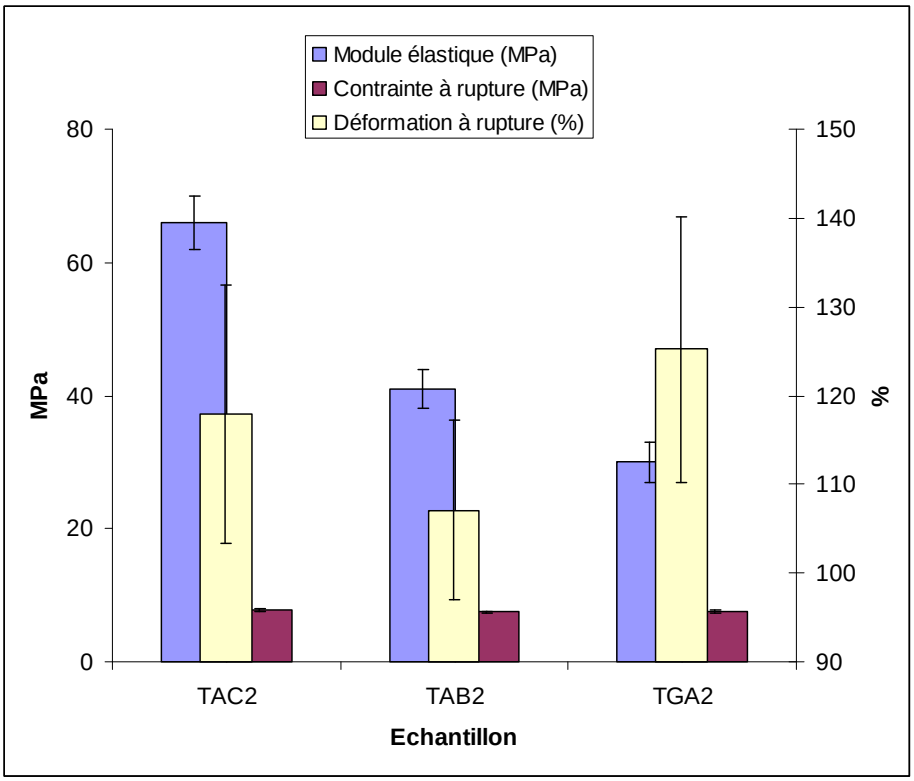


Figure 3.8 : Propriétés mécaniques des mélanges amidon/PVA avec différents agents de couplage.

Les résultats nous montrent que le module et la contrainte à rupture des mélanges amidon/PVA/acide citrique sont plus élevés que ceux des mélanges amidon/PVA/acide borique ou glutaraldéhyde. Ces résultats peuvent être expliqués par deux raisons. La première raison est que la structure du glutaraldéhyde a deux groupes C=O qui peuvent faire chacun deux liaisons avec la matrice, l'acide citrique a un groupe hydroxyle et 3 groupes carboxyles cependant que l'acide borique a trois groupes hydroxyles, il y a donc plus de liaisons possibles entre l'acide citrique ou le glutaraldéhyde et la matrice que entre l'acide borique et la matrice. La deuxième raison est que les acides citrique et borique étant à l'état solide, alors que le glutaraldéhyde est à l'état liquide, il peut y avoir évaporation d'une petite quantité de glutaraldéhyde lors de la fabrication des mélanges dans le malaxeur.

Au vu des résultats, l'acide citrique semble être le meilleur agent de couplage pour continuer l'étude. De plus, l'acide citrique est non toxique pour l'organisme humain [216, 222].

3. Influence de la quantité de PVA

La teneur en PVA des mélanges PVA/amidon a forcément un effet sur les propriétés mécaniques et biodégradabilité. Ainsi, nous avons fait varier le taux de PVA des échantillons pour étudier cet effet. Les échantillons sont présentés dans le tableau ci-dessous, le taux de PVA varie de 20 à 100% (calcul effectué par rapport à la masse de mélange PVA-amidon).

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Acide citrique (%)
TPVA 20	80	20	20	10	2
TPVA40	60	40	20	10	2
TPVA60	40	60	20	10	2
TPVA80	20	80	20	10	2
TPVA100	0	100	20	10	2

Tableau 3.6 : Mélanges amidon/PVA étudiés selon la quantité d'amidon. Les % de glycérol, eau et acide citrique sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

3.1 Caractéristiques mécaniques

Des essais de traction ont été réalisés afin de caractériser le comportement mécanique des mélanges amidon/PVA et notamment l'effet de la teneur en PVA sur les propriétés mécaniques (Tableau 3.4 en annexe, Figure 3.9).

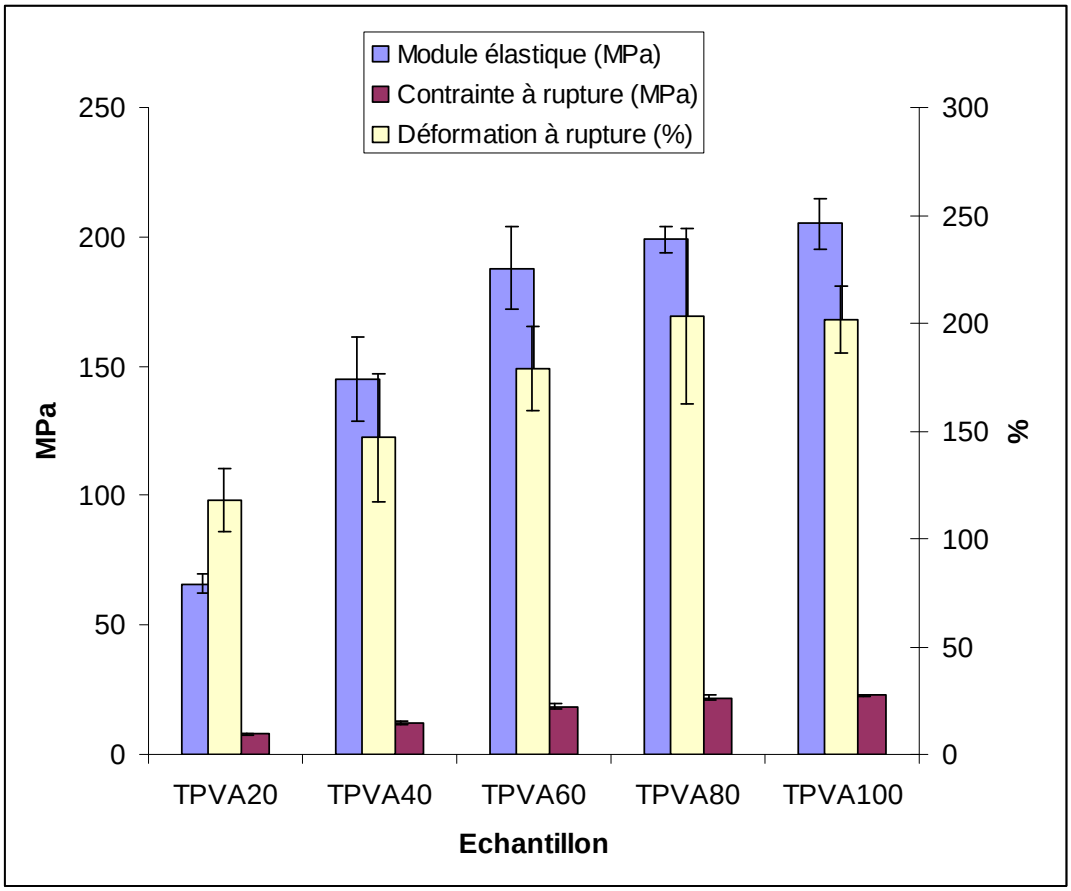


Figure 3.9 : Déformation à rupture des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en PVA.

Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour le PVA pur quelque soit la caractéristique mécanique étudiée (module, contrainte ou déformation à rupture). De ce fait, plus le taux de PVA augmente dans les mélanges avec l'amidon, plus les caractéristiques mécaniques en traction sont élevées. Ceci est en accord avec la littérature [202, 209, 235], notamment avec Chen et al. [235] qui disent que l'ajout d'amidon ne peut pas améliorer les propriétés mécaniques des composites en raison des meilleures propriétés mécaniques du PVA par rapport à l'amidon.

3.2. Stabilité thermique

Les résultats d'analyse thermogravimétrique des mélanges réalisés avec différentes teneurs en PVA sont présentés Figure 3.10.

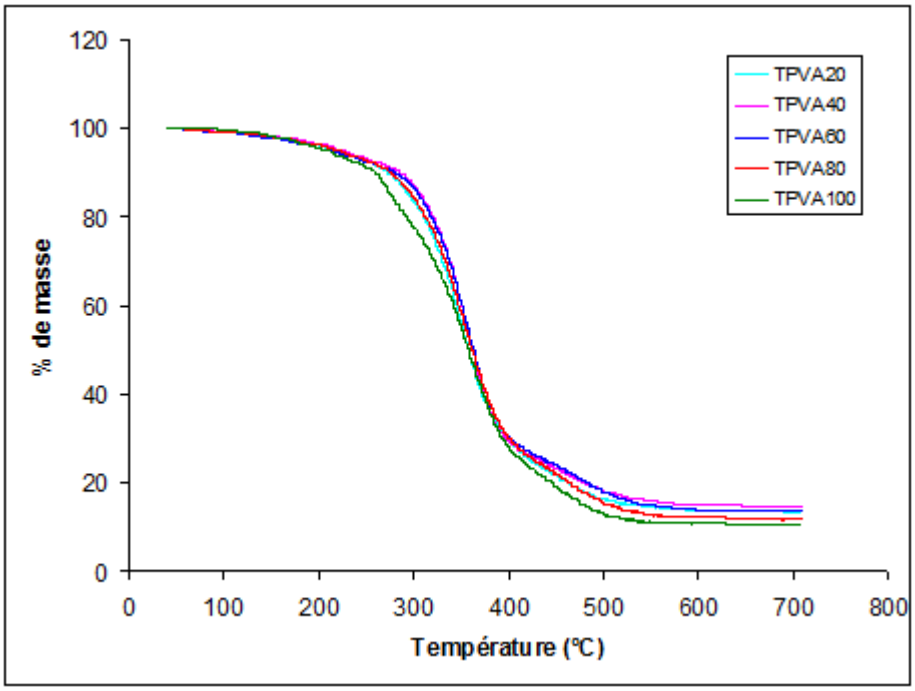


Figure 3.10 : Courbes ATG des mélanges à différents taux de PVA.

La plupart des travaux de la littérature mettent en évidence une décomposition du PVA en deux étapes [217, 223, 225, 277]:

- une première étape, dans une gamme de température comprise entre 200 et 400°C selon les auteurs, qui serait due soit à l'élimination de l'eau liée [217, 277], soit à une dégradation structurelle du PVA [225].

- une deuxième étape entre 380 et 500°C qui proviendrait de la rupture des liaisons carbone-carbone du squelette de la chaîne.

Toutefois, Lee et al. [225] ont parlé d'une décomposition en 3 étapes : une première entre 80 et 140°C qui serait due à l'eau liée, la deuxième provenant de la dégradation structurelle du PVA tandis que la dernière serait attribuée comme précédemment à la rupture du squelette carboné du PVA.

Nos résultats montrent que, dan notre cas, la dégradation thermique du PVA se répartit sur trois étapes (Figure 3.10). La première étape (entre 100 et 250°C) concernerait la perte de l'eau liée et du glycérol (début de dégradation du glycérol vers 170°C [223]), la deuxième étape (entre 250 et 390°C) qui correspondrait à la dégradation structurelle du PVA et enfin, la troisième étape (entre 390 et 520°C) qui serait donc due à la rupture des liaisons du squelette du PVA.

D'autre part, dans la littérature [278-281], la décomposition de l'amidon (hors élimination d'eau) se fait en une seule étape dont le début se situe entre 250 et 300°C selon les auteurs.

Les mélanges amidon/PVA présentent une décomposition similaire à celle du PVA mais légèrement décalées vers les plus hautes températures en comparaison du PVA (environ 20°C),

indiquant que l'addition d'amidon augmente peut être un peu la stabilité thermique du système du fait de sa température de début de décomposition légèrement plus élevée que celle du PVA. Mais cette légère amélioration de la stabilité thermique peut également être due à la création d'un matériau PVA/amidon réticulé qui est donc un peu plus difficile à dégrader que le PVA pur.

3.3. Cristallinité

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage des mélanges contenant différents taux de PVA sont présentés Figure 3.11 et Tableau 3.7.

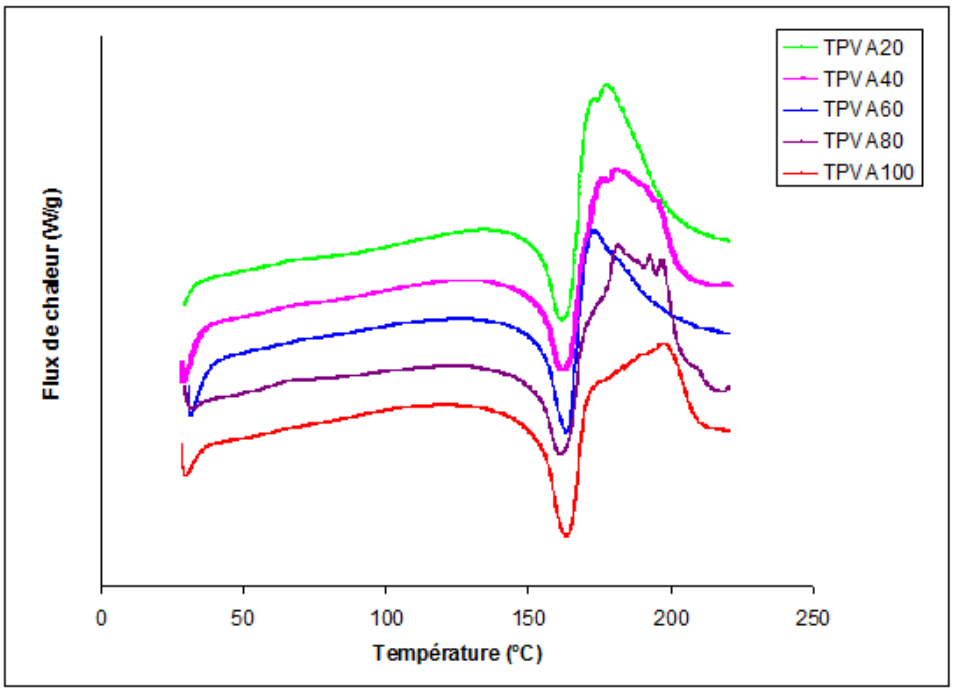


Figure 3.11 : Thermogrammes des mélanges en fonction du taux de PVA.

Echantillon	T_f (°C)	X_C(%)
TPVA 20	162,4	29
TPVA40	162,0	33
TPVA60	163,2	34
TPVA80	161,7	45
TPVA100	163,2	46

Tableau 3.7 : Température de fusion et taux de cristallinité des mélanges avec différents taux de PVA.

($\Delta H_f°$: enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie (= 156 J/g pour le PVA) [282-284])

Dans la littérature, la température de fusion du PVA pur totalement hydrolysé est de l'ordre de 230°C mais plus faible pour les PVA partiellement hydrolysés, de l'ordre de 180-190°C [274, 277]. L'amidon, quant à lui, a une cristallinité qui évolue en fonction de la quantité d'eau qui est utilisée pour le plastifier. Son thermogramme peut présenter un large pic endothermique entre 30 et 150°C dû à la gélatinisation pour Zou et al. [277] tandis que Wang et al. [252] l'attribue à une combinaison entre la rupture des liaisons hydrogènes et la transition vitreuse. Le PVA utilisé dans cette étude étant hydrolysé à 99%, la diminution de la température de fusion du PVA provient de la présence du plastifiant (glycérol). Aucune influence de la présence d'amidon sur la température de fusion du PVA n'est constatée.

Le taux de cristallinité qui figure dans le tableau 3.7 augmente avec la quantité de PVA mais ceci est très normal étant donné qu'il est calculé par rapport à la masse totale de mélange amidon/PVA alors que seuls les cristaux de PVA fondent dans cette zone de température.

3.4. Propriétés viscoélastiques

Dans cette étude, les propriétés mécaniques dynamiques des produits sont étudiées à fréquence constante. Les propriétés thermomécaniques des échantillons ont été déterminées par analyse mécanique dynamique de -80°C à 150°C à une fréquence de 1 Hz. La transition vitreuse de l'amidon plastifié est parfois difficile d'être déterminer par l'analyse DSC, parce que le changement de capacité calorifique lors de cette transition est très faible. L'analyse mécanique dynamique va permettre de déterminer la relaxation du matériau associée à cette transition vitreuse (Figure 3.12).

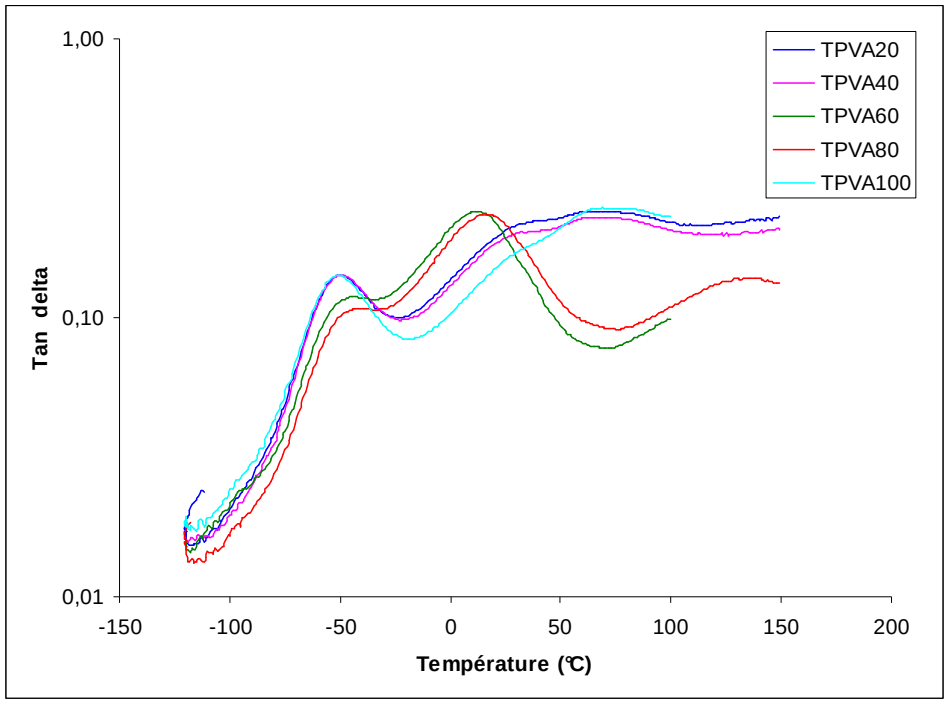


Figure 3.12 : Tangente delta (Tan δ) des composites aux différents taux de PVA en fonction de la température.

Le spectre de relaxation du PVA pur présente 2 relaxations, l'une vers -50°C et l'autre vers 70°C. Une troisième relaxation est amorcée dont le maximum se situe à une température sûrement très supérieure à 150°C. Différents auteurs trouvent des résultats similaires [194, 210, 279, 221]. D'après Park et al. [194], le thermogramme du PVA montre 2 pics à 85°C et 143°C et un troisième pic plus grand au dessus de 210°C (1Hz et 2°C/min). Le premier pic à 85°C correspond à la relaxation α associée à la transition vitreuse du PVA. La relaxation à 143°C, appelée relaxation β, est due à une relaxation de la phase cristalline tandis que la troisième relaxation, à haute température, est due à la fusion des domaines cristallins du PVA. Jiang et al. [279] ont analysé, à 1Hz et 5°C/min, un poly(éthylène-co-vinylalcool) à des températures plus basses. Ils observent 2 relaxations. La relaxation principale due à la transition vitreuse est située à 70°C. La relaxation à -26°C est une relaxation secondaire attribuée aux mouvements de petites chaînes oléfiniques pendantes. Un troisième groupe d'auteurs [413] observent que le thermogramme du PVA présente un large pic entre 50 et 150°C qu'ils associent également à la transition vitreuse du PVA. Pour nos échantillons, la relaxation à 70°C est donc attribuée à la transition vitreuse du PVA, tandis que la relaxation qui est juste amorcée correspondrait à la fusion des cristaux.

Si l'on considère maintenant l'amidon, Jiang et al. [279] observent 2 relaxations à -42 et 37°C qui proviennent de l'existence de deux phases dues à une miscibilité partielle entre le glycérol et l'amidon. La relaxation principale à 37°C est associée à la transition vitreuse de la phase riche en amidon tandis que celle à -42°C est due à la phase riche en glycérol. Chivrac et al. [184] ainsi que d'autres auteurs encore [181, 194] rapportent le même type de résultats pour l'amidon.

Les mélanges PVA/amidon ont été étudiés par Mao et al. [210]. Le PVA pur présente une relaxation associée à la Tg vers 75°C et l'ajout de glycérol décale la relaxation vers 60°C. L'amidon présente un maximum de la relaxation principale vers 55°C et une relaxation à plus basse température (-30°C) que les auteurs associent à une relaxation secondaire de l'amidon associée à la plastification par le glycérol. Dans la gamme des températures positives, le mélange PVA/amidon/glycérol présente une seule relaxation dont la température du maximum varie en fonction du taux de glycérol. Das et al. [214], toujours pour des mélanges PVA/amidon/glycérol, ont observé une relaxation similaire dans la zone de température 28-38°C qu'ils ont associée à la Tg de l'amidon. Cette relaxation voit sa température augmenter lors de la formation d'un réseau plus rigide d'amidon. Mais ils observent également une deuxième relaxation vers 73°C associée à la Tg du PVA.

Nos mélanges PVA/amidon présentent deux types de spectres mécaniques. Tous ont une relaxation située vers -45°C (un peu décalée vers -50°C pour les échantillons de PVA pur) mais les spectres de différencient dans la zone de température supérieure à 0°C. Les mélanges à 20 et 40%

de PVA présentent une relaxation vers 35°C et une autre vers 65°C, tandis que les mélanges à 60 et 80% de PVA ont une relaxation vers 15°C et une autre vers 130°C. La relaxation a -45°C est, comme mentionné dans la littérature, due à une phase riche en glycérol. On peut noter que cette même relaxation existe également pour le PVA, en effet celui ayant été mis en œuvre avec du glycérol il existe également une phase riche en glycérol (l'influence du glycérol explique aussi la température plus faible que dans la littérature du maximum de la relaxation α). En ce qui concerne les mélanges à 20 et 40% de PVA, la relaxation vers 35°C est attribuée à la transition vitreuse de la phase plus riche en amidon. D'après Huang et al. [178], la transition vitreuse de l'amidon sec est de l'ordre de 210 à 230°C mais lorsque l'amidon est plastifié cette température diminue énormément. La relaxation vers 65°C est associée à la transition vitreuse de la phase riche en PVA. On ne constate pas d'influence du taux de PVA sur la température des relaxations alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que, au moins la température des relaxations associées à la phase riche en PVA et à la phase riche en amidon augmente avec le taux de PVA [279].

Par contre les mélanges à 60 et 80% de PVA ont un comportement assez inexplicable, sauf à considérer que pour ces compositions le mélange présente une miscibilité bien plus élevée entre les 3 composants. Ceci conduirait à attribuer la relaxation à 15°C à une phase qui contiendrait du PVA, de l'amidon et du glycérol, ce dernier étant dans cette phase en quantité plus importante que dans les phases riches en amidon ou PVA des mélanges à 20 et 40%, d'où un maximum situé à une température plus basse.

3.5. Biodégradation

Des expériences de biodégradation sont réalisées selon les conditions utilisées dans la littérature [209].

Les échantillons pesant environ 1,7g sont mis dans un pot rempli de terre pendant 4 mois à température ambiante (25-30°C) et arrosés 1 fois par mois par 100ml d'eau environ. Chaque mois, les échantillons sont pesés pour déterminer la perte de poids. Les molécules issues de la biodégradation des mélanges PVA/amidon sont normalement de l'amidon et des métabolites du PVA telles que des composés organiques acides et cétoniques de faible masse molaire. Ces composés sont facilement dégradés par les microorganismes dans un environnement naturel. De ce fait, bien que ce test de biodégradation, basé sur la détermination de la perte de poids, ne corresponde pas forcément une dégradation complète ou une minéralisation des molécules, il rend compte d'une réalité et est acceptable pour comparer des matériaux [278].

Les résultats sont présentés Figure 3.13 et Tableau 3.5 en annexe.

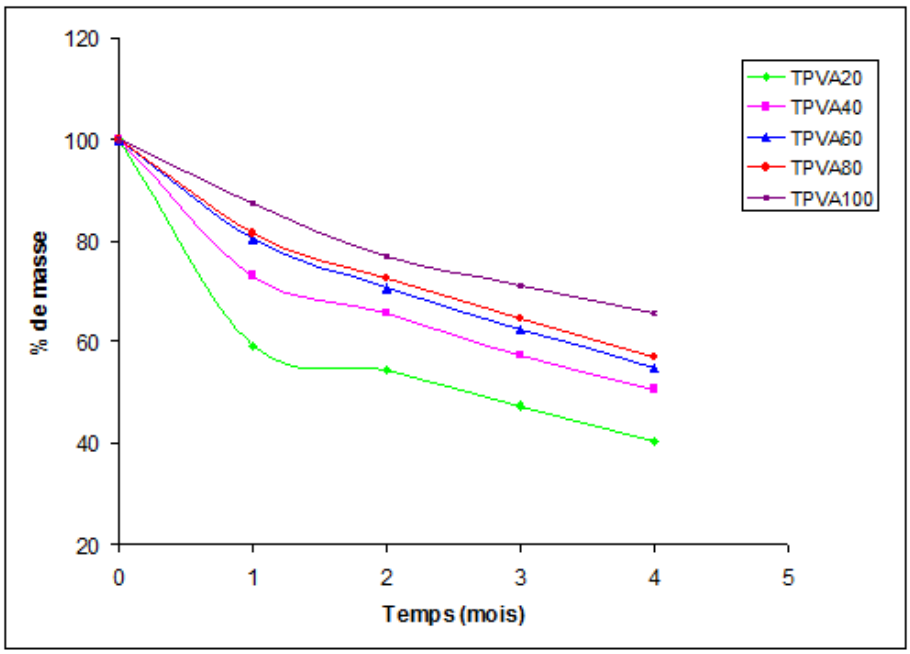


Figure 3.13 : Pourcentage de masse restante après biodégradation en fonction du temps.

Plus le taux d'amidon augmente, plus la quantité de masse restante est faible au bout d'un même laps de temps d'enfouissement. La biodégradation des mélanges augmente donc avec la teneur en amidon parce que le PVA a une plus grande résistance à la biodégradation dans le sol que l'amidon [187, 197, 209, 278].

Siddaramaiah et al. [278] ont observé des pertes de masse d'environ 35% et 23% pour des taux de PVA de 60% et 80% respectivement, après 2 mois d'enfouissement selon le même genre d'essai de biodégradation. El-Mohdy [209], pour les mêmes taux de PVA a constaté des pertes de masse de 55 et 40% respectivement après 3 mois de test. Les pertes de masse varient plus ou moins selon les travaux mais cela dépend des conditions (humidité, température, taux de glycérol, etc). Toutefois il est clair que plus le taux d'amidon augmente, plus le matériau est facilement biodégradable.

3.6. Conclusion

Les propriétés mécaniques des mélanges PVA/Amidon augmentent avec la teneur en PVA du fait des meilleures propriétés mécaniques du PVA par rapport à l'amidon. Le taux de cristallinité augmente aussi avec la teneur de PVA, ce qui contribue également à l'augmentation du module. Par contre, la présence d'amidon augmente la stabilité thermique des mélanges par rapport à celle du PVA, peut-être être due à la création d'un matériau PVA/amidon réticulé. La biodégradation des mélanges augmente aussi avec la teneur en amidon en raison de la capacité de l'amidon à se biodégrader facilement. Parmi toutes les propriétés des composites à base de PVA/amidon, nous avons choisi de privilégier la biodégradabilité et d'essayer ensuite d'améliorer les propriétés

mécaniques en incorporant un renfort. Bien que le taux de PVA améliore les propriétés mécaniques, l'étude a donc été continuée avec le mélange contenant 80% d'amidon pour ses bonnes propriétés de biodégradation.

IV. Nanocomposites amidon/PVA/montmorillonite

Avant réalisation des composites, la MMT est modifiée par le glycérol selon le procédé décrit dans la partie II de ce chapitre, de façon à écarter les feuillets avant introduction dans la matrice polymère.

Les composites amidon/PVA/argile (MMT N757) sont préparés par injection. Le taux de Montmorillonite N757 modifiée varie entre 1 et 7% en poids (Tableau 3.8).

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Acide citrique (%)	MMT (%)
TMMT0	80	20	20	10	2	0
TMMT1	80	20	20	10	2	1
TMMT3	80	20	20	10	2	3
TMMT5	80	20	20	10	2	5
TMMT7	80	20	20	10	2	7

Tableau 3.8 : Composites amidon/PVA réalisés avec différentes teneurs en MMT. Les % sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

1. Intercalation de la montmorillonite par le glycérol et par les mélanges amidon/PVA

Les plastifiants, comme par exemple l'eau et le glycérol, sont connus pour s'intercaler facilement entre les feuillets de la montmorillonite, par contre ceci est beaucoup plus difficile pour la macromolécule d'amidon du fait, entre autre, de son encombrement. L'insertion de l'amidon dans la MMT nécessite une distance interfoliaire initiale plus grande que celle de la MMT brute [261, 269]. Afin d'essayer d'obtenir le plus grand écartement des feuillets de MMT dans le nanocomposite, l'argile est d'abord intercalée avec le glycérol puis ensuite incorporée au mélange amidon/PVA.

La montmorillonite modifiée par le glycérol est analysée par diffraction des rayons X avant utilisation (Figure 3.14). La distance interfoliaire augmente de 11,3 Å (2θ = 7,8°) à 17,5 Å (2θ = 5,05°). Le glycérol s'intercale donc assez bien dans la montmorillonite et permet bien d'écarter les feuillets, ce qui devrait favoriser la future insertion du PVA ou de l'amidon.

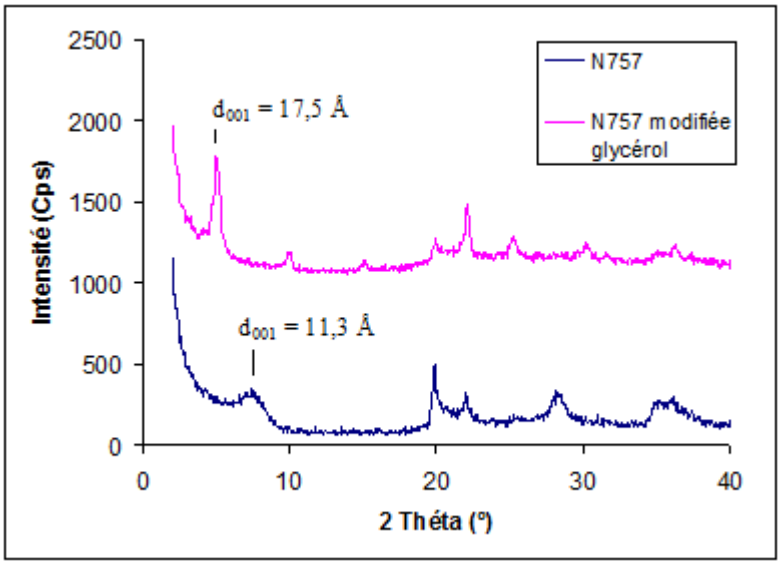
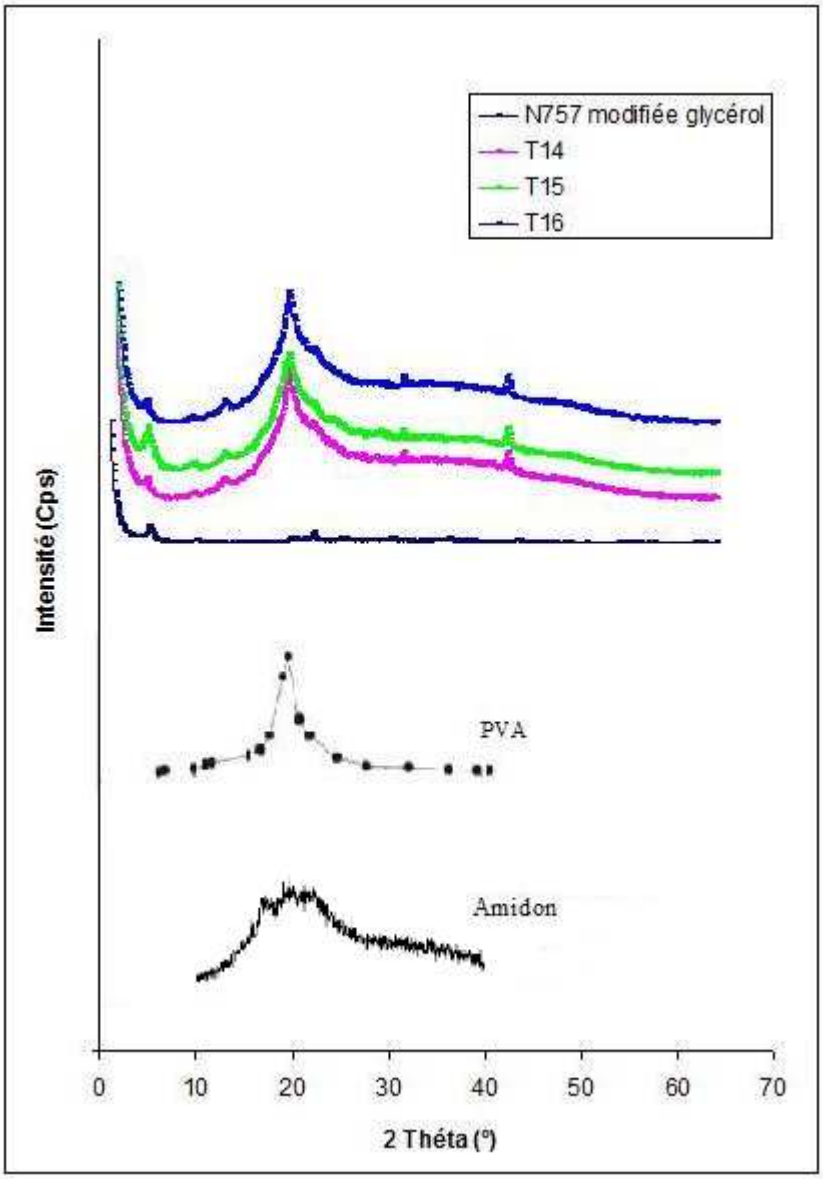
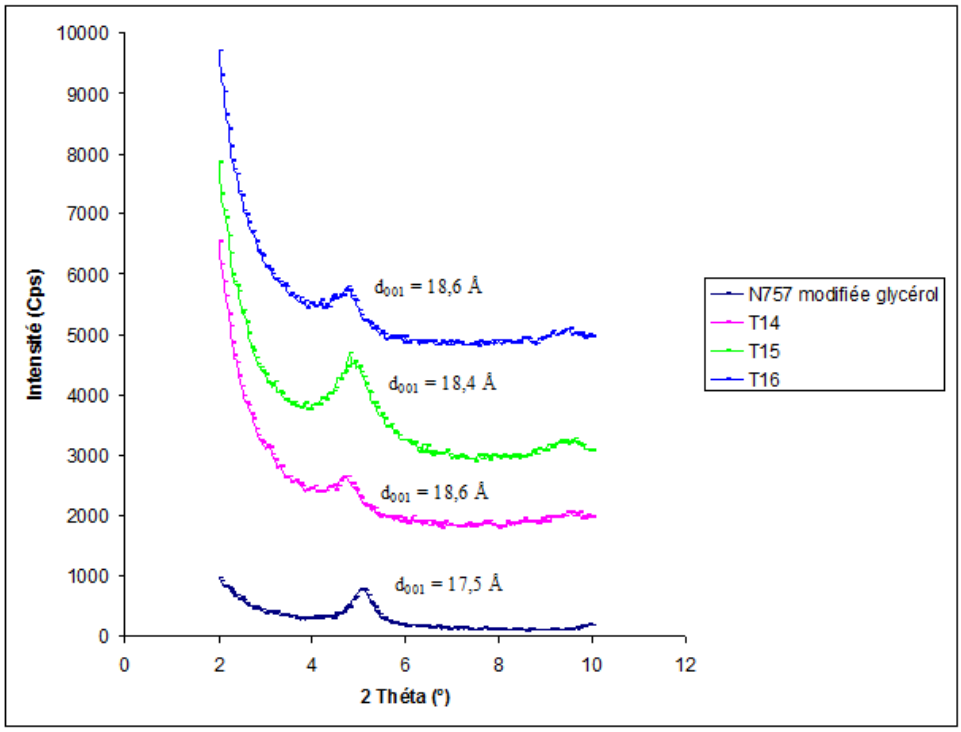


Figure 3.14 : Diffractogramme X de la MMT et de la MMT modifiée glycérol.

Les diffractogrammes des composites PVA/amidon/N757 sont présentés figure 3.15 a et b.



a – Diffractogramme général (PVA [267], amidon [192]).



b – Zoom sur la zone du diffractogramme concernant la raie *001* de la MMT.

Figure 3.15 : Diffractogramme X de la montmorillonite modifiée glycérol et des composites amidon/PVA/MMT modifiée.

Dans la littérature, le diffractogramme du PVA présente une bande assez large avec un pic à 19,9° [267, 278] tandis que celui de l'amidon présente une bande encore plus large centrée également aux environs de 20° [162, 192] (Figure 3.15 a) (Généralement, les bandes correspondent à une phase amorphe et les pics correspondent à une phase cristalline). Il est donc difficile de séparer le signal dû au PVA de celui dû à l'amidon. Dans nos composites, le pic de diffraction situé vers 20° correspond à la phase cristalline du PVA, il est superposé à une bande qui correspond à de la phase amorphe (PVA et amidon).

Sur les diffractogrammes des composites (Figure 3.15 a et b), on constate la présence de plusieurs pics, entre autres une bande assez large entre 10 et 30° pointée vers 20° et un pic plus fin à environ 4,8° selon le composite. Ce dernier correspond aux plans *001* de la MMT et correspond à une distance intercalaire de 18,4 ou 18,6 Å. Cette distance intercalaire est donc légèrement supérieure à celle de la MMT modifiée par le glycérol (1 Å de plus environ). Les molécules du mélange PVA/amidon sont associées entre elles grâce au glycérol et le réseau macromoléculaire formé est de taille trop grande pour pouvoir s'insérer dans la montmorillonite. Les autres molécules susceptibles de s'insérer dans la MMT sont le glycérol et l'eau. Le diamètre moléculaire du glycérol étant de 0,547 nm et celui de l'eau de 0,343 nm, les deux molécules ne peuvent pas s'insérer en provoquant un écartement de seulement 1 Å donc deux hypothèses sont envisageables : soit

l'augmentation de l'espace interfoliaire de 1 Å n'est pas significatif, soit les molécules d'eau peuvent s'insérer « à plat » ce qui réduit leur encombrement.

2. Stabilité thermique

Les résultats d'analyse thermogravimétrique des composites avec différentes teneurs d'argile sont présentés Figure 3.16.

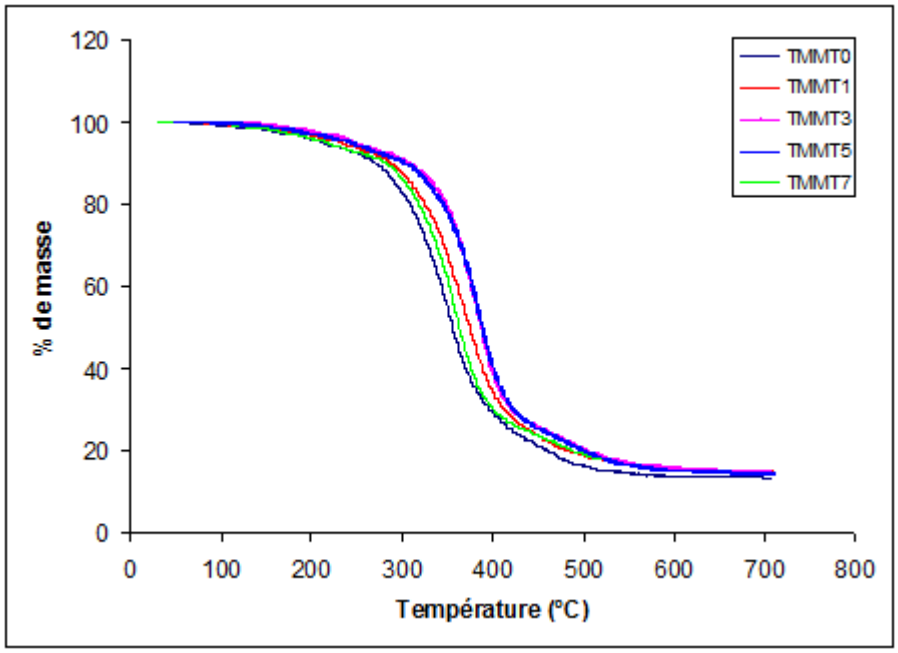


Figure 3.16 : Courbes ATG des composites à différents taux d'argile

La Figure 3.25 montre que les températures de décomposition des composites qui contiennent l'argile sont décalées vers les plus hautes températures par comparaison avec le mélange amidon/PVA, tout au moins pour les taux d'argile inférieurs ou égaux à 5%. Le composite contenant 7% d'argile a une stabilité thermique qui diminue et rejoint presque celle du mélange sans argile.

Cette amélioration de la stabilité thermique est expliquée selon plusieurs auteurs [262, 267, 270] par le fait que l'argile agit comme une barrière au transport de masse, retardant l'évolution vers la surface des gaz volatils générés lors de la décomposition du polymère. Si l'argile est agrégée, comme supposé pour le composite à 7% de MMT, il ne peut pas y avoir d'effet barrière et donc la stabilité thermique n'est pas améliorée. L'ajout d'une argile dispersée modifie aussi considérablement la capacité calorifique (et la conductivité thermique) du matériau ce qui a pour effet de ralentir la transmission de la chaleur face aux sollicitations thermiques et retarde le phénomène de décomposition thermique de la matière organique [172]. Toutefois, dans ce cas, le composite à 7% d'argile devrait voir sa stabilité thermique encore augmenter, ce qui n'est pas le

cas. On peut supposer que les phénomènes mis en œuvre dépendent du taux de MMT. Pour de faibles taux, comme c'est le cas des nanocomposites, c'est l'effet barrière qui augmente la stabilité thermique tant que l'argile n'est pas agrégée, tandis que pour des taux d'argile plus élevés c'est la modification de la capacité calorifique qui va jouer un rôle.

3. Cristallinité

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage des composites contenant différents taux d'argile sont présentés Figure 3.17 et Tableau 3.9.

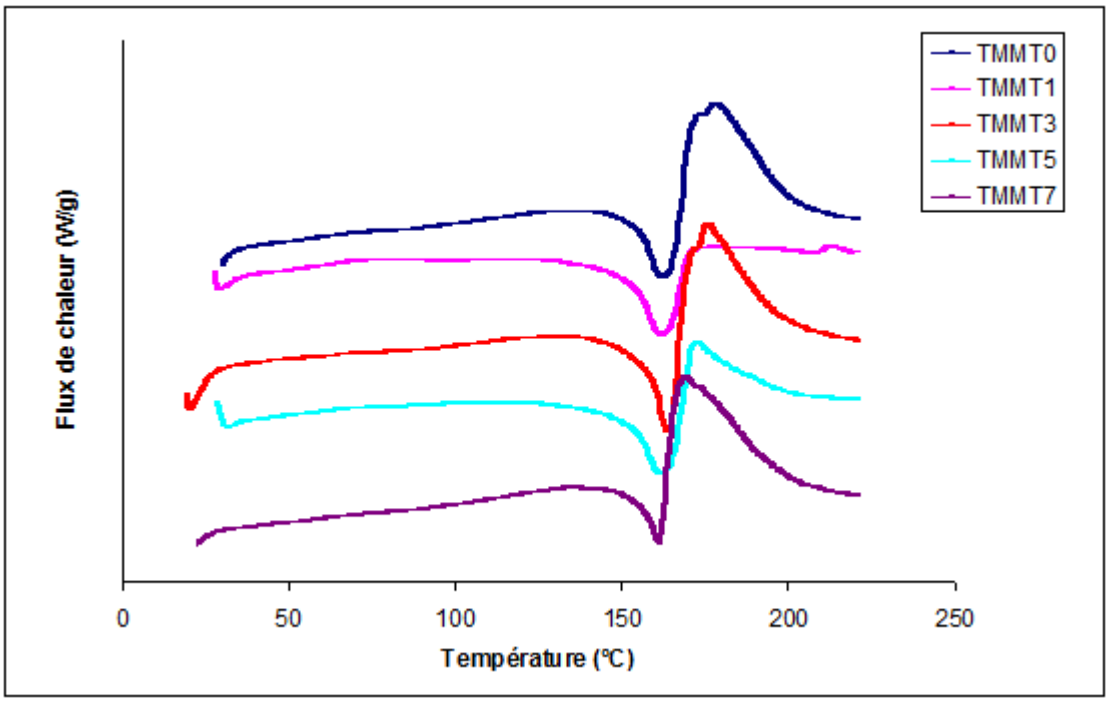


Figure 3.17 : Thermogrammes des composites avec différents taux d'argile.

Echantillon	T_f (°C)	X_C(%)
TMMT0	162,4	29
TMMT1	161,4	40
TMMT3	163,2	51
TMMT5	161,6	54
TMMT7	160,5	28

Tableau 3.9 : Température de fusion et taux de cristallinité des produits avec différents taux de PVA.

L'ajout d'argile ne modifie pas beaucoup la température de fusion mais conduit à une augmentation du degré de cristallinité jusqu'à 5% en argile. L'argile semblerait agir comme agent de nucléation, de la même façon que les fibres mais avec un effet moins intense.

Certains auteurs[257] ont également conclu à un effet favorable de la MMT sur la cristallisation mais toutefois pas exactement de la même façon. En effet, ceux-ci, pour des composites amidon/cellulose/MMT, ont observé une augmentation de la température de fusion de l'amidon avec le taux de MMT qu'ils ont attribué à la formation de cristaux de plus grande taille mais ils n'ont pas étudié l'influence sur le taux de cristallinité.

D'autres auteurs ont des résultats inverses, à savoir une diminution de la cristallinité du fait de la présence de la montmorillonite [192, 230]. Huang et al. [230] expliquent cette diminution par le fait que la MMT gênerait la formation des liaisons H entre les molécules d'amidon ce qui conduirait à une diminution de la cristallinité. Chung et al. [192], quant à eux, constatent seulement cette diminution de la quantité de phase cristalline quand le taux de MMT augmente. Dans ces deux publications il s'agit de composites amidon/MMT analysés par diffraction des rayons X. Il n'est donc pas fait mention de température de fusion et les taux de cristallinité ne sont pas calculés. Pour Ray et al. [207], l'incorporation de bentonite dans une matrice PVA/amidon ne modifie pas l'arrangement cristallin des molécules de la matrice (analyse effectuée en DRX).

Dans notre cas, quand le taux d'argile atteint 7%, le taux de cristallinité diminue pour revenir à une valeur similaire à celle de la matrice non renforcée. Il se peut qu'une agrégation de l'argile gêne la cristallisation. Cette diminution de cristallinité participe surement à la chute du module et de la contrainte à rupture observée pour les composites comportant 7% de MMT. Devant le peu de renseignements utilisables dans la littérature concernant les composites amidon/PVA/MMT, l'hypothèse qui nous a semblé la plus probable est la suivante : la montmorillonite a donc deux effets sur la cristallisation, d'une part elle agit comme agent de nucléation mais en même temps elle diminue la mobilité des molécules. Quand le taux de MMT devient trop élevé, sa dispersion dans la matrice polymère devient plus difficile et on a alors des agrégats qui en diminuant les interfaces argile/polymère diminuent également la capacité de nucléation. Ces agrégats diminuent également la mobilité moléculaire du polymère, réduisant ainsi les possibilités pour les chaînes de s'ordonner et donc de cristalliser. Il faut tout de même prendre ces résultats avec précaution étant donné la difficulté pour calculer le taux de cristallinité.

4. Propriétés mécaniques en traction

Le Tableau 3.6 en annexe et la Figure 3.18 présentent l'influence de la teneur en argile sur les propriétés mécaniques des composites.

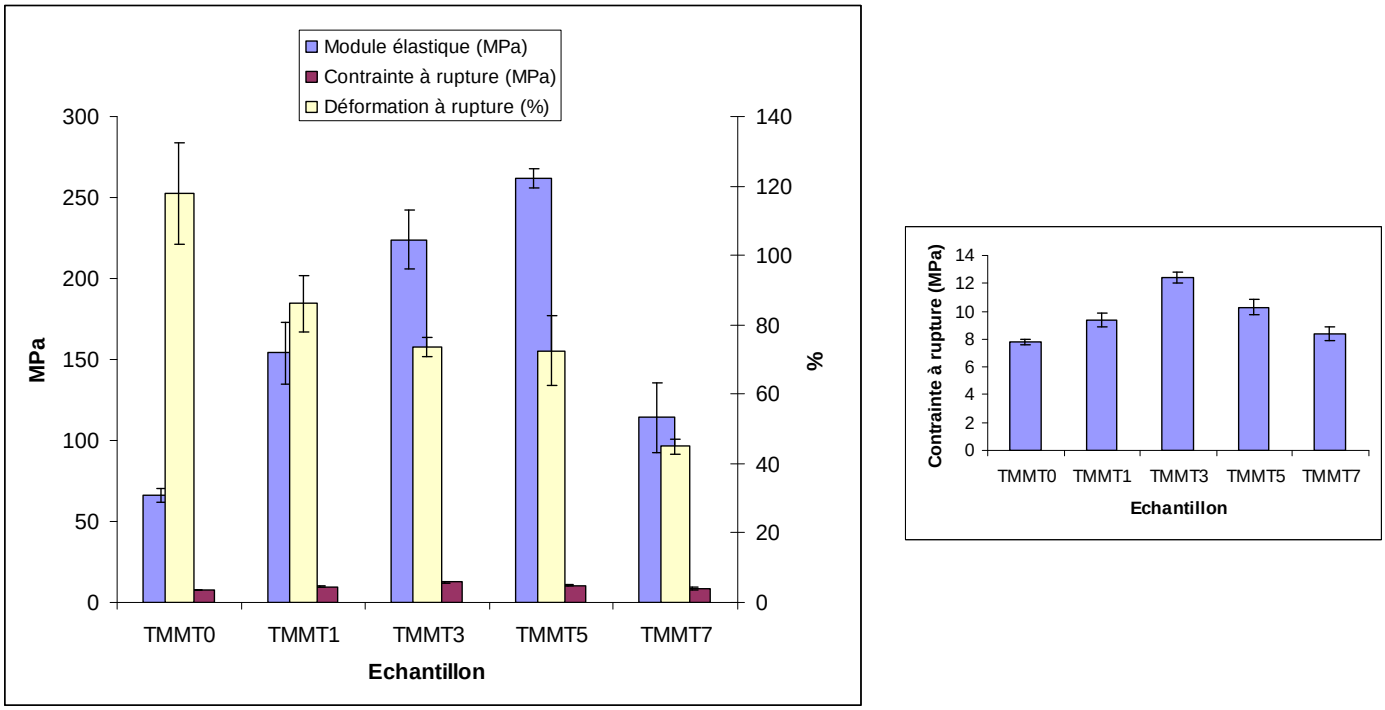


Figure 3.18 : Propriétés mécaniques des composites amidon/PVA/argile en fonction de la teneur en argile.

Le module et la contrainte à rupture augmentent avec le taux de MMT jusqu'à 5% d'argile (50% d'augmentation pour la contrainte à rupture et 300% pour le module), puis diminuent pour 7% tandis que la déformation diminue constamment lorsque le taux de MMT augmente. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [206, 230, 239, 262-264]. L'argile agit donc bien comme un renfort mécanique réduisant la flexibilité des molécules du fait des liaisons interfaciales entre le polymère (PVA et/ou amidon) et la MMT [262].

Au dessus de 7 % d'argile, qui est déjà une concentration élevée pour un nanocomposite, la dispersion de l'argile diminue sûrement du fait d'une agrégation des feuillets d'argile [254, 261, 263]. Chung et al. [192], quant à eux, ont le même type de résultats (augmentation de 30% du module pour 5% de MMT dans une matrice amidon et diminution pour des taux plus élevés) mais avancent deux explications : la dispersion de l'argile plus faible mais aussi une cristallinité plus faible de la matrice. C'est également le cas pour nos composites : le taux de cristallinité du composite à 7% de MMT est plus faible ainsi que les propriétés mécaniques.

5. Conclusion

Après ajout dans les mélanges amidon/PVA, la montmorillonite ne s'intercale guère plus, la distance interfoliaire n'augmente que de 1 Å. Les molécules d'amidon ou de PVA ne se sont donc pas insérees dans la montmorillonite. Toutefois, la stabilité thermique, le degré de cristallinité et les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le taux de MMT jusqu'à

5% d'argile. Cette amélioration de la stabilité thermique est expliquée par le fait que l'argile agit comme une barrière au transport de masse limitant ainsi la température de décomposition du polymère. L'argile, en limitant la mobilité moléculaire et en améliorant les transferts de contrainte joue son rôle de renfort et augmente les propriétés mécaniques. Cependant, quand le taux d'argile devient égal à 7 %, ce qui est déjà une concentration élevée pour un nanocomposite, la dispersion de l'argile diminue, affectant les propriétés du composite.

V. Composites amidon/PVA/fibres de bambou

Pour étudier l'influence de la teneur en fibres sur les propriétés du composite, nous avons fait varier le taux de fibres (traitées NaOH 1%) entre 5 et 15% en poids (Tableau 3.10). Les fibres sont les même que celles utilisées pour les composites à matrice PP.

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Acide citrique (%)	Fibre (%)
TFB0	80	20	20	10	2	0
TFB5	80	20	20	10	2	5
TFB10	80	20	20	10	2	10
TFB15	80	20	20	10	2	15

Tableau 3.10 : Composites PVA/amidon/fibres de bambou avec différents taux de fibres. Les % sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

1. Stabilité thermique

Les résultats d'analyse thermogravimétrique des composites avec différentes teneurs de fibres (Figure 3.19) montrent que les températures de décomposition des composites sont décalées vers les plus hautes températures par rapport au mélange amidon/PVA à partir de 400°C. En effet la décomposition des fibres seules est bien moins rapide que celle de la matrice et donc cela influe sur la décomposition du composite. Plus le taux de fibre augmente, plus la décomposition est ralentie. La dégradation thermique du composite est donc améliorée par la présence des fibres. L'échantillon TFB15 présente une perte de masse vers 500°C que nous ne savons pas expliquer.

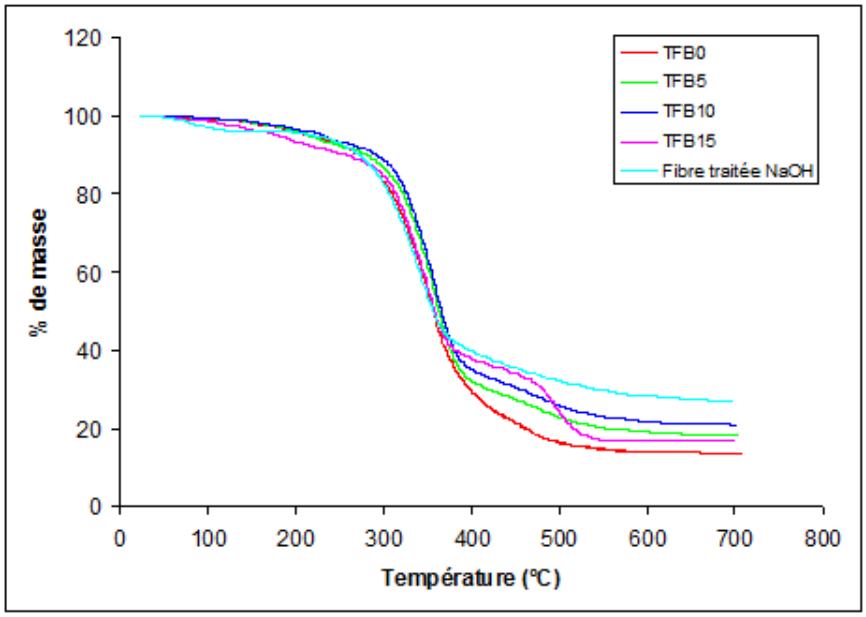


Figure 3.19 : Courbes ATG des composites à différents taux de fibre.

2. Cristallinité

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage des composites contenant différents taux de fibres sont présentés Figure 3.20 et Tableau 3.11.

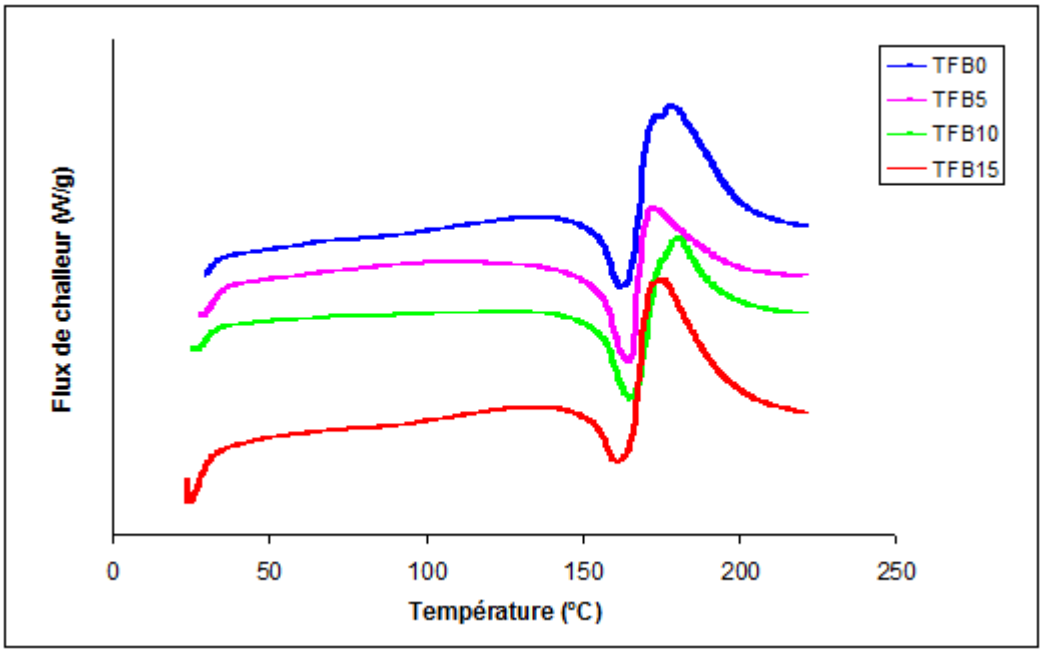


Figure 3.20 : Thermogrammes des composites avec différents taux de fibre.

Echantillons	T_f (°C)	X_C(%)
TFB0	162,45	29
TFB5	163,67	66
TFB10	164,95	68
TFB15	162,08	70

Tableau 3.11 : Température de fusion et taux de cristallinité des produits avec différents taux de fibre.

L'incorporation de fibres ne modifie pas la température de fusion du mélange PVA/amidon mais conduit à une augmentation importante du taux de cristallinité. L'augmentation du taux de fibres conduit encore à une augmentation du taux de cristallinité mais bien moins élevée que celle provoquée par le simple ajout de fibres dans la matrice vierge. De même que dans la matrice PP, les fibres agissent donc comme des agents de nucléation, plus il y a de fibres, plus il y a de phase cristalline.

3. Propriétés mécaniques en traction

Le Tableau 3.7 en annexe et la Figure 3.21 présentent l'influence de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques des composites en fonction de la teneur en fibre.

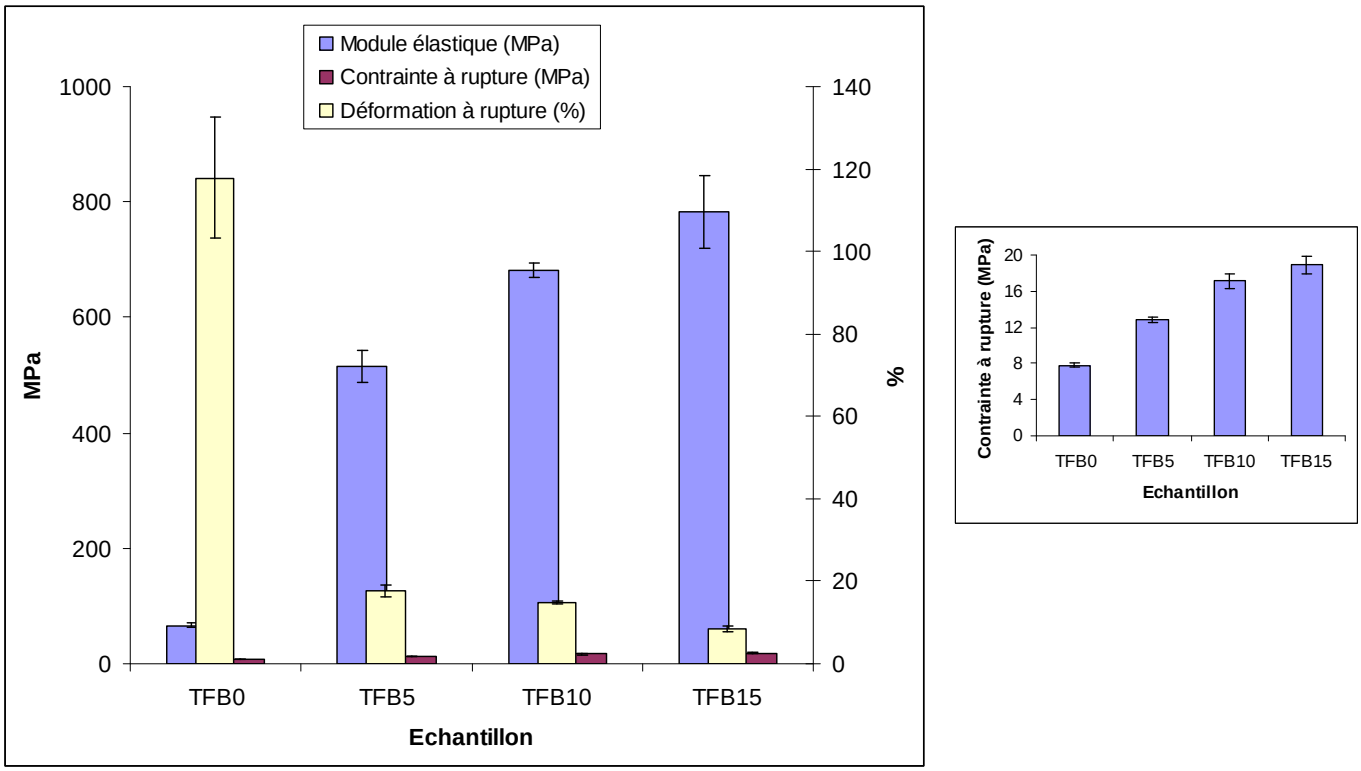


Figure 3.21 : Propriétés mécaniques des composites amidon/PVA/fibres en fonction de la teneur en fibre.

Comme prévu, le module et la contrainte à rupture des composites augmentent avec la teneur en fibre. Ceci démontre la compatibilité entre les fibres et la matrice. L'augmentation importante de la quantité de phase cristalline lors de l'ajout de fibres participe également à l'obtention des valeurs élevées de module et de contrainte à rupture. Cependant, nous ne pouvons pas fabriquer les composites avec un taux de fibre supérieur à 15% car la viscosité devient trop élevée pour faire des échantillons avec la machine d'injection.

De plus, selon Torres et al. [251], Il est difficile d'obtenir une bonne dispersion des fibres naturelles dans les composites à matrice amidon lorsque la teneur en fibres dépasse 10% en poids, il se produit une agglomération des fibres et il apparaît des porosités dans les échantillons.

La rigidité des fibres et les interactions intermoléculaires entre la matrice et les fibres réduisent la flexibilité des composites. La déformation de la matrice amidon/PVA diminue donc fortement lorsqu'on ajoute des fibres et continue à diminuer légèrement lorsque le taux de fibre augmente. Mais ce sont également ces interactions qui conduisent à l'augmentation du module d'Young.

Pour essayer d'améliorer la déformation à rupture, des composites ont été réalisés en augmentant la teneur en glycérol ou en diminuant la taille des fibres (diamètre < 0,1 mm) (Tableau 3.12). Les propriétés mécaniques des composites sont présentées dans le tableau 3.8 en annexe et la Figure 3.22.

Echantillon	Amidon	PVA	Glycérol	H_20	Acide citrique	Fibre
TFB10	80	20	20	10	2	10
TFB10Ø0,1	80	20	20	10	2	10 (Ø<0,1mm)
TFB10Gly30	80	20	30	10	2	10

Tableau 3.12 : Composites PVA/amidon/fibres de bambou avec différents taux de glycérol et différentes tailles de fibre.

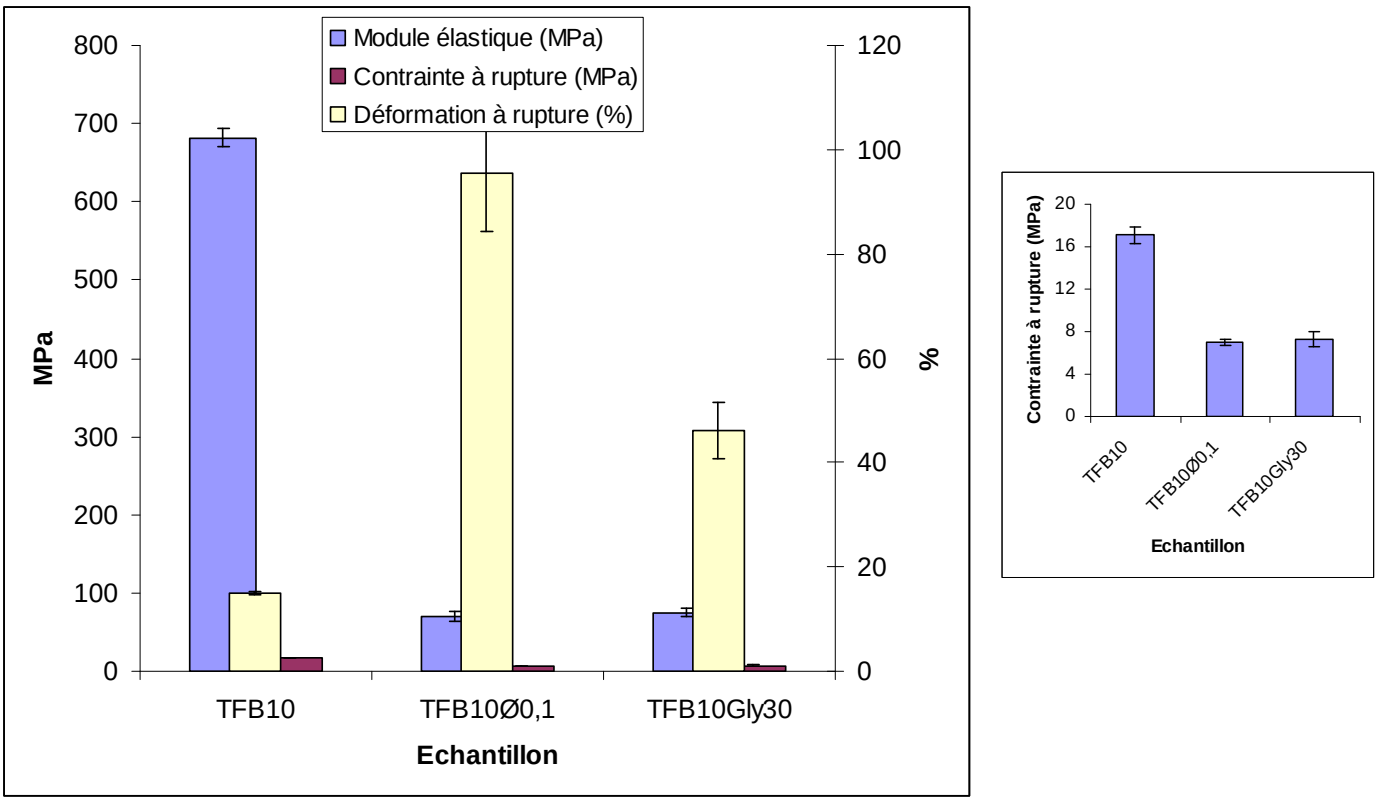


Figure 3.22 : Propriétés mécaniques des composites PVA/amidon/fibres de bambou avec différents taux de glycérol et différentes tailles de fibre.

L'augmentation du taux de glycérol ou l'utilisation de petites fibres conduisent au résultat attendu, une augmentation de la déformation à rupture (le glycérol augmente la flexibilité des molécules du fait de la diminution les liaisons entre les macromolécules, la diminution de la taille des fibres diminue aussi leur rigidité et donc celle du composite). Toutefois, ceci s'accompagne d'une diminution très importante du module et de la contrainte à rupture. Cette diminution est telle que l'on retrouve les propriétés de la matrice non renforcée (E_{TFB0} = 66 MPa, $\sigma_{r\text{-}TFB0}$ = 7,8 MPa) alors que la déformation à rupture reste nettement inférieure à celle de la matrice vierge (ε_{TFB0} = 117,9%). Ces deux matériaux n'ont donc pas d'intérêt, autant utiliser la matrice non renforcée.

4. Morphologie

Des images en microscope électronique à balayage (MEB) de composites renforcés par les fibres traitées à la soude ont été réalisées afin de caractériser l'interface entre les fibres et la matrice (Figures 3.23 et 3.24).

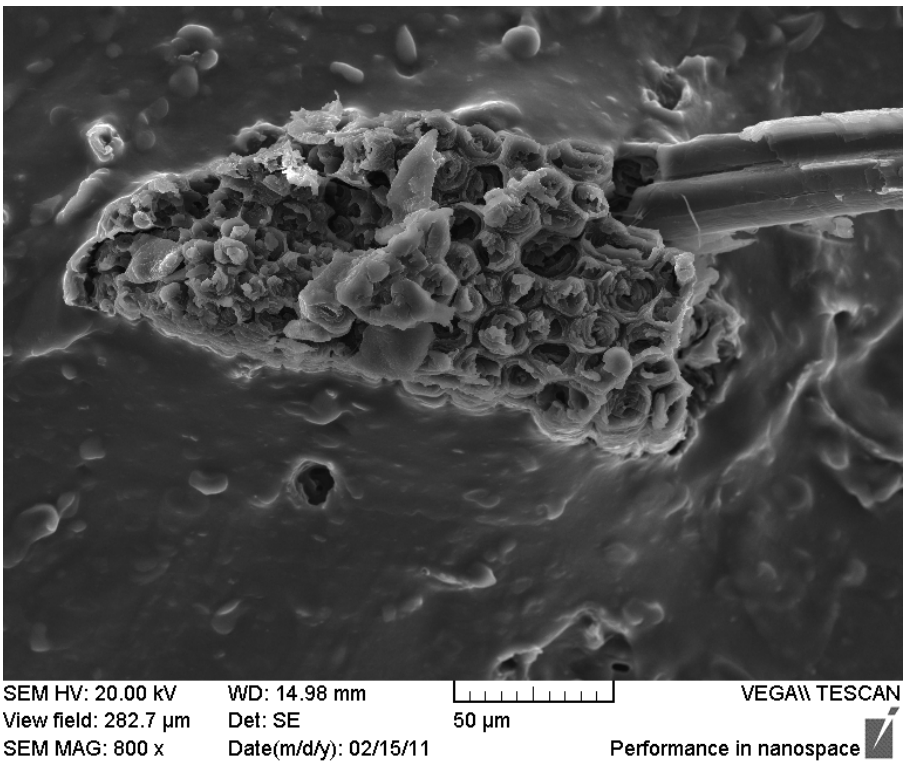


Figure 3.23 : Image MEB d'un composite amidon/PVA/fibre (TFB10).

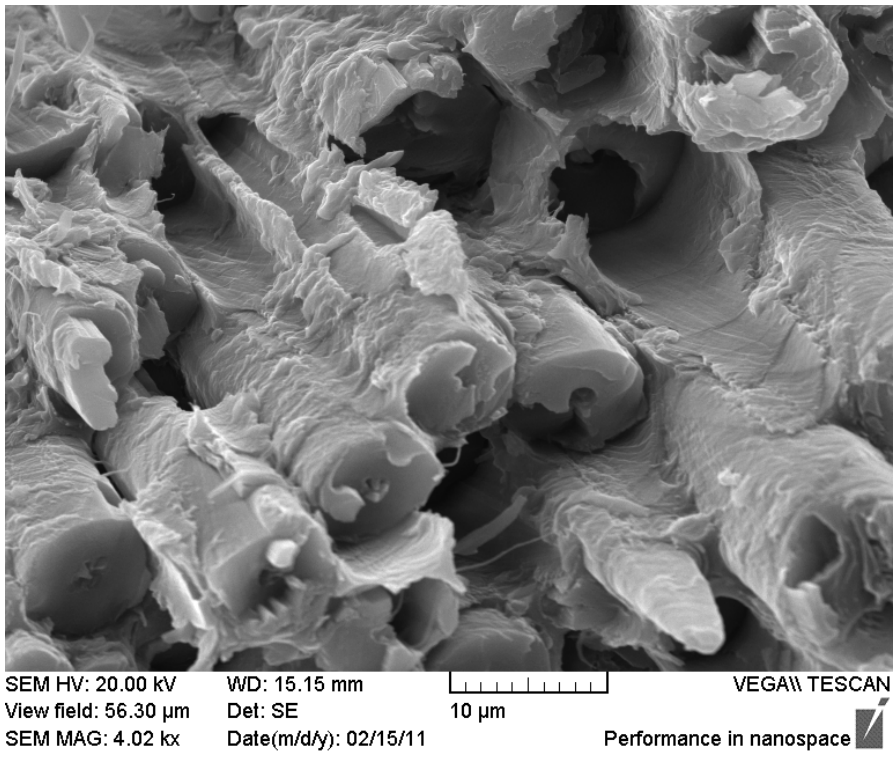


Figure 3.24 : Image MEB d'un composite amidon/PVA/fibre (TFB10).

La surface de la fibre est couverte par de la matrice qui reste accrochée après rupture et de nombreuses fibres sont cassées lors de la fracture de l'échantillon (Figures 3.23 et 3.24). Cela montre une bonne adhérence entre les fibres et les matrices dans les composites. On constate tout de

même que certaines fibres ont été déchaussées, l'interface doit donc pouvoir encore être améliorée. Ces résultats sont concordants avec les propriétés mécaniques montrant que les propriétés des composites sont améliorées par l'ajout des fibres.

5. Conclusion

En général, l'ajout des fibres augmente bien les propriétés mécaniques des composites à cause de la compatibilité entre les fibres et la matrice et de leurs propriétés mécaniques élevées. La compatibilité entre les fibres et la matrice est montrée aussi par les résultats de MEB, la surface des fibres, sur un faciès de rupture, est couverte par de la matrice et il y a peu de fibres déchaussées. Cela conduit aussi à une augmentation du taux de cristallinité avec le taux de fibres.

La dégradation thermique du composite est améliorée au dessus de 400°C par la présence des fibres en raison de la décomposition bien moins rapide des fibres seules. Cependant, même si la tentation est grande de vouloir augmenter encore le taux de fibres, il n'est pas possible d'élaborer des composites avec un taux de fibre supérieur à 15% car la viscosité devient alors trop élevée pour réaliser des échantillons avec la machine d'injection.

VI. Composites Amidon/PVA/fibres/argile

Pour combiner les propriétés des fibres et de l'argile dans le composite, nous avons choisi un taux d'argile de 3% et un taux de fibre de 10% qui sont un bon compromis entre l'obtention de propriétés mécaniques élevées et une viscosité adaptée à la technique de mise en œuvre utilisée (Tableau 3.13).

Echantillon	Amidon (%)	PVA (%)	Glycérol (%)	H_20 (%)	Acide citrique (%)	Fibre (%)	Argile (%)
TMMT3	80	20	20	10	2	0	3
TFB10	80	20	20	10	2	10	0
TMMT3FB10	80	20	20	10	2	10	3

Tableau 3.13 : Composition des macro-nanocomposites à matrice amidon/PVA. Les % sont exprimés par rapport à la quantité de polymère (c.a.d PVA/amidon).

1. Intercalation de la montmorillonite

Les composites sont analysés par diffraction des rayons X de façon à déterminer le niveau d'intercalation de la MMT (Figure 3.25).

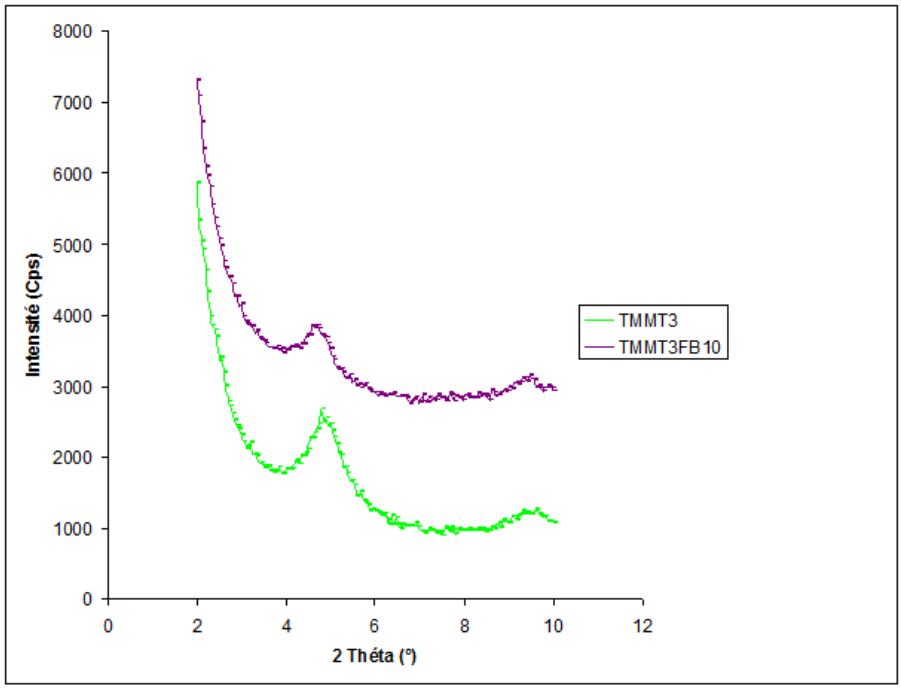


Figure 3.25 : Diffractogramme des rayons X des composites PVA/amidon/argile avec fibres et sans fibres.

Le pic de MMT correspondant à la raie *001* est décalé à un angle inférieur après ajout de fibres dans les composites. La MMT dans les composites renforcés par des fibres a une distance intercalaire légèrement plus élevée que dans les composites renforcés uniquement par l'argile. Toutefois cette augmentation est très minime (0,8 Å) et les hypothèses émises sont donc les mêmes que pour les composites contenant uniquement de l'argile : soit variation de distance non significative, soit insertion de molécules d'eau « à plat ».

2. Résistance thermique et cristallisation

Les résultats d'analyse thermogravimétrique des composites sont présentés figure 3.26.

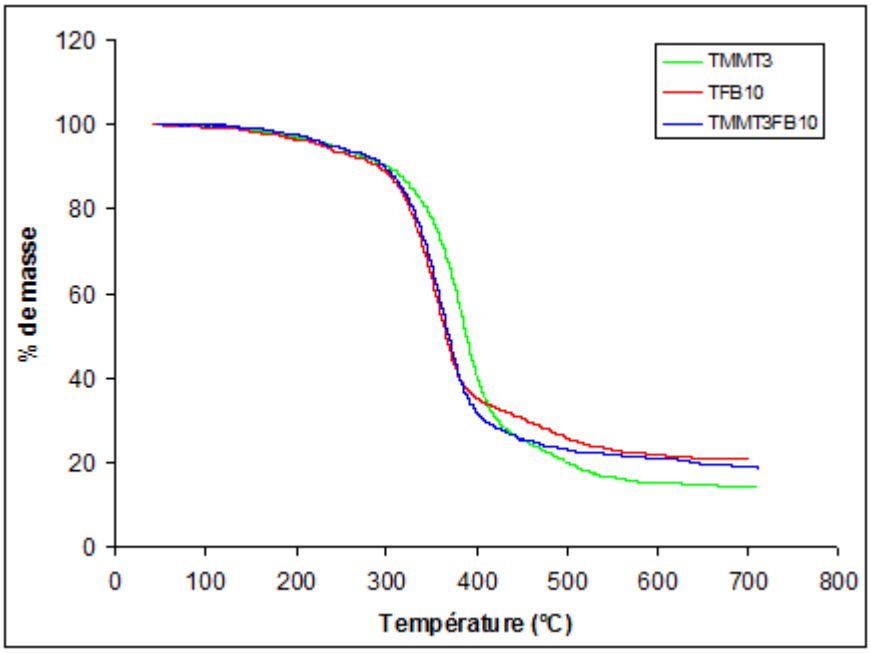


Figure 3.26 : Courbes ATG des macro-nanocomposites.

La stabilité thermique des composites qui contiennent fibres et argile est quasiment similaire à celle des composites contenant uniquement des fibres, voire même un peu plus faible dans la zone de température 380-580°C. Donc, la montmorillonite n'apporte aucune amélioration de la stabilité thermique des composites fibreux.

Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage des composites renforcés MMT ou fibres et des macro-nanocomposites sont présentés Tableau 3.14 et Figure 3.27.

Code	T_f (°C)	X_C(%)
TMMT3	163,2	51
TFB10	164,95	68
TMMT3FB10	161,24	55

Tableau 3.14 : Température de fusion et taux de cristallinité des composites renforcés par de l'argile, des fibres ou les deux.

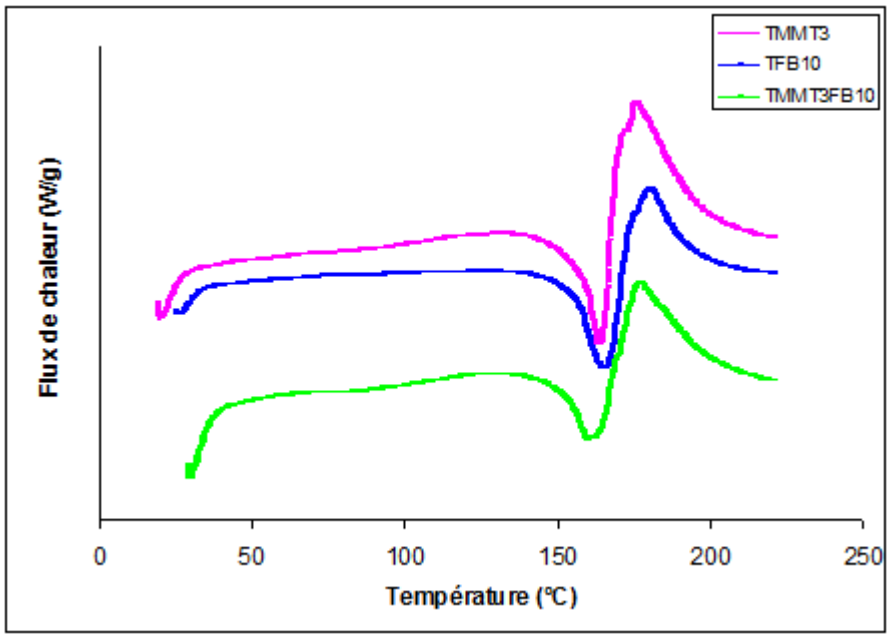


Figure 3.27 : Thermogrammes des composites renforcés par de l'argile, des fibres ou les deux.

Le taux de cristallinité diminue lorsqu'on rajoute de la montmorillonite dans le composite renforcé par les fibres de bambou. Il se peut qu'une partie de l'argile aille se positionner à la surface des fibres réduisant ainsi leur capacité de nucléation. En effet, même si la MMT a un effet nucléant celui-ci est moins important que celui des fibres (54% de cristallisation pour 5% d'argile contre 66% pour 5% de fibres). Dans le cas des composites à matrice PVA/amidon, l'argile est intercalée par du glycérol avant d'être mélangée à la matrice et aux fibres qui ont été traitées au préalable par la soude. La surface des fibres comporte donc une certaine quantité de groupements OH qui peuvent conduire à des interactions avec l'argile par l'intermédiaire du glycérol. Par contre, dans le cas de la matrice PP, les fibres ayant été traitées par l'aminosilane, il y peu de possibilités de liaisons hydrogène entre la MMT modifiée par le monoglycéride et la fibre végétale.

3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites sont présentées dans le Tableau 3.9 en annexe et la Figure 3.28.

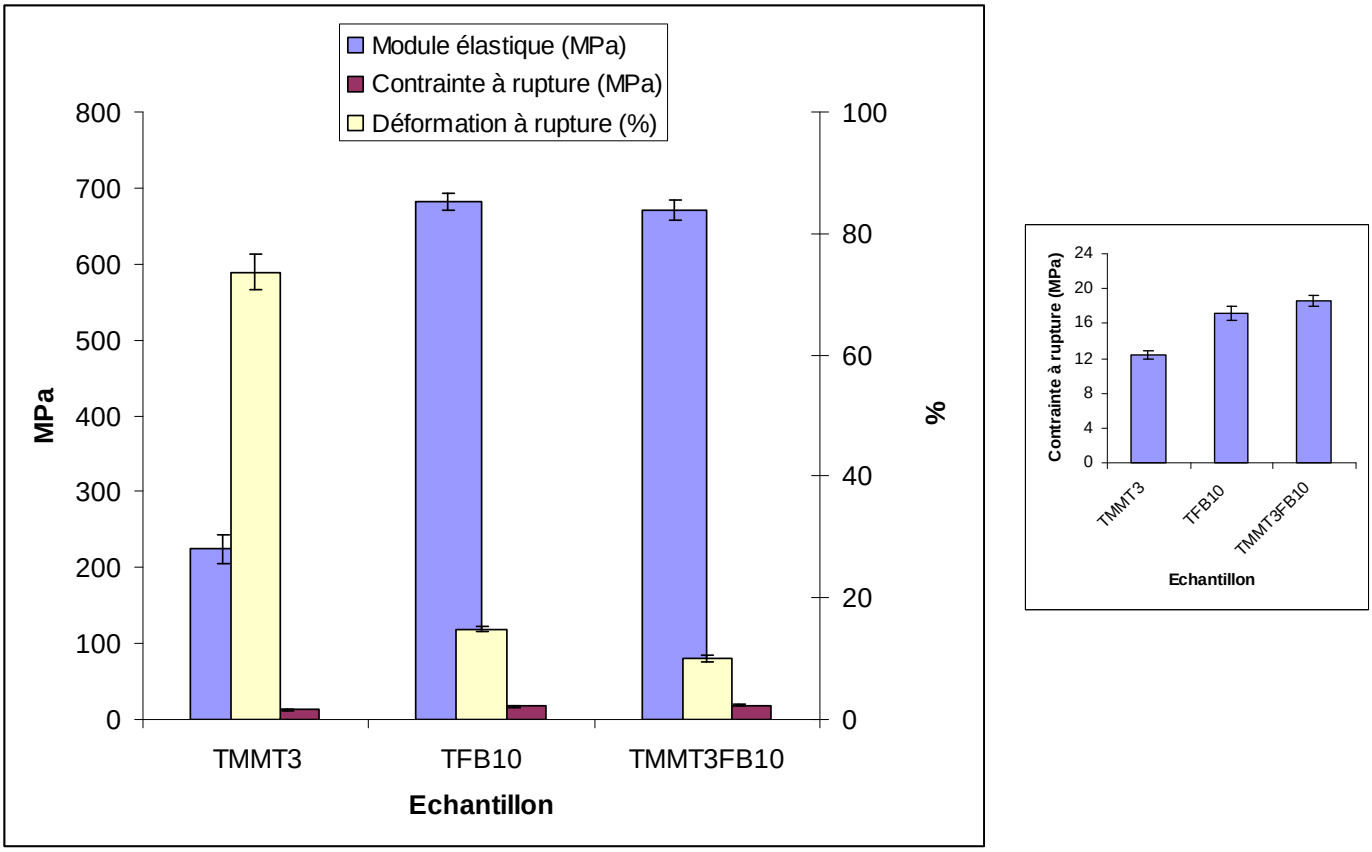


Figure 3.28 : Propriétés mécaniques des composites renforcés par de l'argile, des fibres ou les deux.

Les composites renforcés par la montmorillonite ont une contrainte et une déformation à rupture plus élevée que ceux renforcés par des fibres, tandis que ces derniers ont un module plus élevé que ceux renforcés par l'argile seule. En combinant les deux renforts, nous espérions obtenir des composites alliant toutes ces propriétés. Toutefois, on constate que les macro-nanocomposites ne répondent pas à cette attente car leurs propriétés sont quasiment similaires à celles des composites renforcés seulement par des fibres. Il n'y a donc pas de synergie entre les 2 renforts et la montmorillonite ne contribue pas à améliorer les propriétés mécaniques du composite fibreux contrairement aux composites à matrice PP. Ceci peut s'expliquer par la chute du taux de cristallinité lors de l'introduction de MMT et également par l'hypothèse faite précédemment, à savoir qu'une partie de la montmorillonite irait se positionner à la surface des fibres et ne jouerait donc pas son rôle de renfort.

4. Absorption d'eau

L'absorption d'eau et la biodégradabilité, qui sont des propriétés importantes pour les matériaux à base d'amidon et de fibres végétales, ont aussi été étudiées. Dans cette étude, les expériences d'absorption d'eau sont réalisées selon les conditions de la littérature [281].

Les échantillons sont séchés dans un four sous vide à 70°C pendant 24 h, puis sont refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement. Les échantillons sont ensuite immergés dans un récipient rempli d'eau distillée à température ambiante. Après 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 24 heures, un échantillon est retiré, l'eau à la surface de l'échantillon est absorbée avec un papier-filtre et l'échantillon est pesé. L'absorption d'eau des composites est calculée par l'équation suivante:

Absorption d'eau (%) = $(W_a - W_i)/W_i$

W_i : masse de l'échantillon sec.

W_a : masse après absorption.

Les résultats sont présentés Figure 3.29 et Tableau 3.10 en annexe.

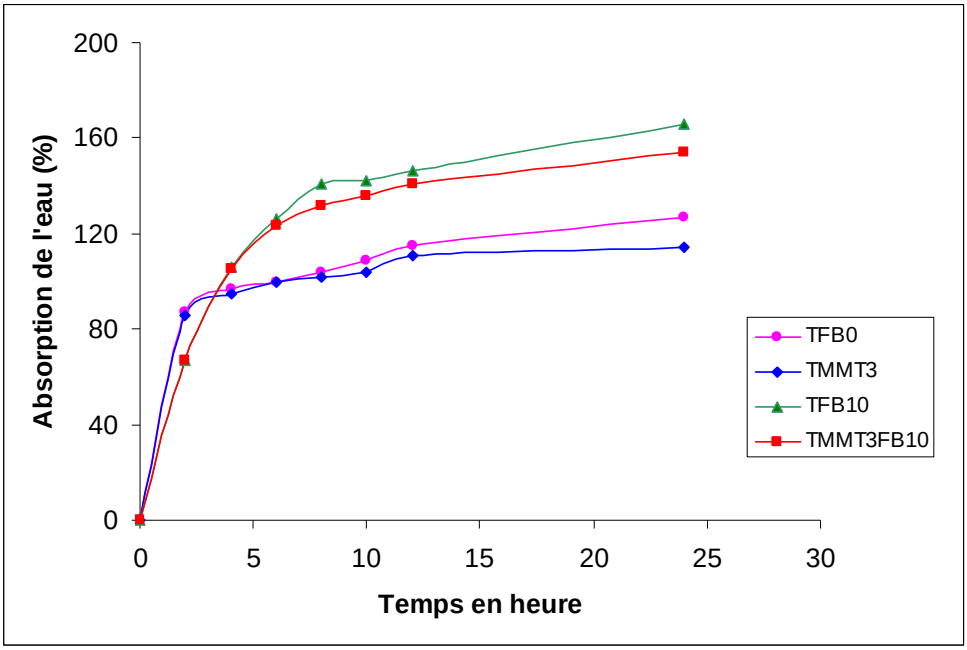


Figure 3.29 : Cinétique d'absorption d'eau des composites.

Les composites contenant des fibres de bambou absorbent beaucoup plus d'eau que ceux sans fibres. De nombreux auteurs trouvent des résultats inverses à savoir que l'incorporation de fibres cellulosiques dans une matrice amidon diminue la reprise d'eau malgré leur hydrophilie. Ils expliquent ceci d'une part, par le fait que le gonflement par l'eau de la cellulose est moindre que celui de l'amidon, et d'autre part, par les liaisons hydrogènes formées entre la fibre et l'amidon [184, 220, 253]. De plus, Guohua et al. [187] ont montré que la reprise d'eau du PVA est trois fois plus faible que celle de l'amidon. Il semblerait donc que, dans le cas de nos composites, le traitement à la soude (qui n'est pas effectué dans les publications citées ci-avant) augmente la sensibilité à l'eau. En effet le traitement de mercerisation conduit à une cellulose (cellulose II) ayant une structure cristalline différente de celle de la cellulose native (cellulose I). Or Pott [226] a montré que la cellulose II a une capacité d'absorption d'eau plus élevée que la cellulose I. Sous l'effet de

l'humidité, une dimension du réseau de la cellulose II augmente du fait de l'entrée de l'eau dans le réseau cristallin. Ceci ne peut pas se produire dans la cellulose I à cause d'un arrangement différent des molécules de cellulose. La reprise d'eau de la cellulose I se produit uniquement à la surface de la cellulose cristalline et de ce fait est relativement limitée. Même si la cellulose amorphe absorbe plus d'eau que la forme cristalline, la présence de la cellulose cristalline II à la place de la cellulose I se traduit donc par une reprise d'eau bien plus élevée.

L'introduction de montmorillonite modifiée par le glycérol permet de diminuer la reprise d'eau du matériau que celui-ci contienne des fibres ou non. L'imperméabilité d'un système composite peut être améliorée pour deux raisons : d'une part, le composite présente une diminution de concentration en polymère (phase sensible aux gaz et aux fluides) et d'autre part, la présence des charges allonge le trajet des molécules externes pénétrant dans le système. En général, plus le facteur de forme du renfort est élevé et l'interaction charge-polymère forte, plus le chemin à parcourir par ces molécules est tortueux, meilleure est alors l'opposition manifestée par le composite au passage des molécules de gaz ou de fluides [178, 224]. Ainsi, l'augmentation importante de la tortuosité créée par la bonne dispersion des feuillets de l'argile dans le matériau explique la diminution de perméabilité du matériau. La montmorillonite, en augmentant la tortuosité du chemin parcouru par les molécules d'eau dans le matériau, retarde le temps nécessaire pour atteindre le maximum d'absorption [257, 261, 271].

5. Biodégradabilité

Des expériences de biodégradation sont réalisées selon les conditions utilisées dans la littérature [209] et de façon identique à ceux menés sur les mélanges PVA/amidon non renforcés.

Les résultats sont présentés Figure 3.30 et Tableau 3.11 en annexe.

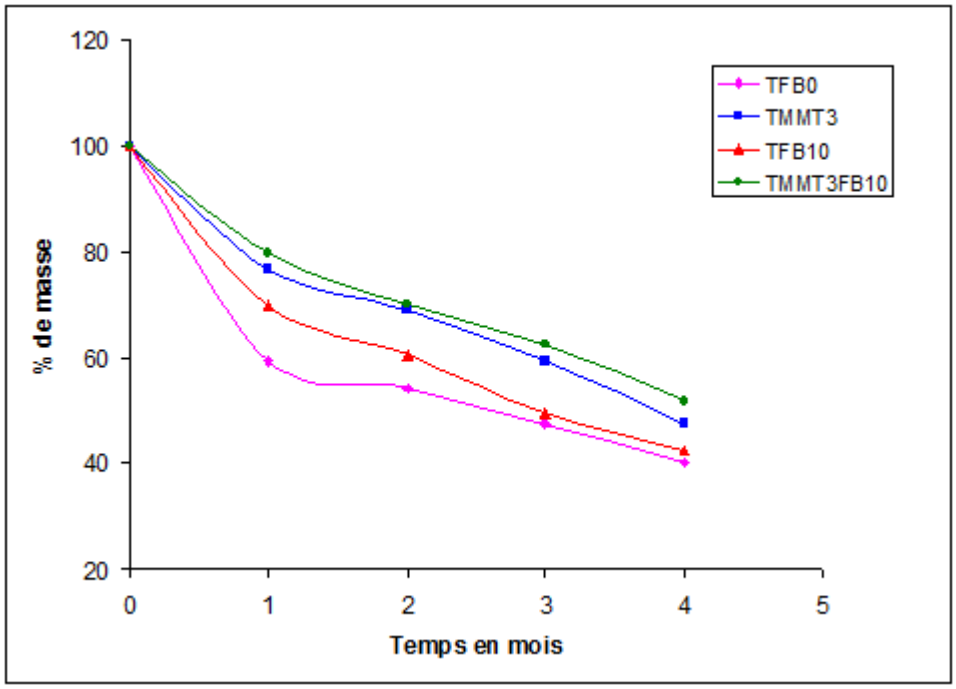


Figure 3.30 : Pourcentage de masse restante après biodégradation en fonction du temps. (le calcul est fait en excluant la masse de l'argile qui n'est pas à proprement parler biodégradable)

La vitesse de biodégradation du matériau diminue légèrement lorsqu'on incorpore des fibres (la masse restante de matière est de 70% au bout de 1 mois pour le composite fibreux contre 60% pour la matrice seule) et bien plus lorsque le renfort est de la montmorillonite (la masse restante est alors de 77% pour le composite avec MMT), car les renforts fibreux ont une structure plus stable que l'amidon et leur vitesse de biodégradation est plus faible tandis que la MMT n'est pas biodégradable.

Les quelques travaux de la littérature concernant la biodégradabilité des composites montrent que l'influence des fibres végétales sur la facilité et la vitesse de biodégradabilité des matériaux dépend de la nature du polymère dans lequel elles sont introduites. En effet Chiellini et al. [280] ont mis en évidence que l'ajout de bagasse dans des films à base de gélatine diminue la biodégradation alors que pour Zhang et al. [221], l'ajout de fibres de cellulose dans une matrice PVA améliore nettement la biodégradabilité du composite, ceci car la cellulose est plus facilement dégradable que le PVA. L'influence positive ou négative des fibres végétales sur la biodégradation dépend donc logiquement de la différence de biodégradabilité entre les fibres et la matrice. En ce qui concerne l'ajout de renfort argileux, Spiridon et al. [171] ont observé que l'influence de ce renfort sur la biodégradation du polymère dépend de la capacité d'adsorption d'eau de cette argile (et parmi ces argiles, seule la MMT diminue la vitesse de biodégradabilité).

Nos résultats sont donc en accord avec la littérature : les fibres de bambou auraient une meilleure biodégradabilité que le PVA mais moins bonne que l'amidon et conduisent donc à une

diminution de la biodégradabilité du composite dont la matrice est constituée de 20% de PVA et 80% d'amidon, tandis que la montmorillonite ralentit bien la biodégradation. En jouant sur la composition du matériau (matrice aussi bien que renfort) on peut donc adapter la biodégradabilté du matériau à l'utilisation visée.

6. Conclusion

En général, par rapport aux composites PVA/amidon/fibre, l'ajout de l'argile n'influence pas considérablement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des composites. Deux explications peuvent être proposées : une faible dispersion de l'argile en présence des fibres et un positionnement d'une partie de l'argile à leur surface limitant ainsi la capacité de renfort et de barrière thermique de la montmorillonite. En effet, la surface des fibres comporte une certaine quantité de groupements OH qui peuvent conduire à des interactions avec l'argile par l'intermédiaire du glycérol.

Par contre, la présence de montmorillonite dans les composites fibreux permet de diminuer l'absorption d'eau de celui-ci. La montmorillonite, en augmentant la tortuosité du chemin parcouru par les molécules d'eau dans le macro-nanocomposite, allonge le temps nécessaire pour atteindre le maximum d'absorption d'eau des composites. Il semblerait donc que l'état de dispersion de l'argile nécessaire à un diminution de l'absorption d'eau soit différent de celui nécessaire au rôle de renfort mécanique et de barrière thermique.

En ce qui concerne la biodégradabilité, d'après la littérature, les fibres de bambou se biodégradent plus rapidement que le PVA mais moins vite que l'amidon. Elles conduisent donc à une augmentation du temps de biodégradabilité du composite dont la matrice est composée de 80% d'amidon et 20% de PVA. La montmorillonite, quant à elle, rallonge encore le temps de biodégradation, car en diminuant l'absorption d'eau du composite, elle doit ralentir aussi l'efficacité des enzymes nécessaires à la biodégradation.

VII. Conclusion sur les composites à matrice PVA/Amidon

Les propriétés mécaniques des mélanges amidon/PVA sont influencées par les plastifiants, les agents de couplages et la teneur en amidon ou PVA. Nous avons donc étudié l'influence des ces éléments avant l'ajout des fibres de bambou.

Les résultats en traction des mélanges avec une teneur en eau de 5% à 15% montrent que le module de l'échantillon réalisé avec 5% d'eau est 8 à 13 fois plus élevé que ceux des mélanges élaborés avec 10% et 15% d'eau respectivement. De plus, la déformation à rupture de ce même matériau est très faible. La structure cristalline de l'amidon ne doit donc pas avoir suffisamment disparue. A partir d'une teneur de 10% en eau, le module des matériaux diminue et la déformation à

rupture augmente (ils restent quasimment similaires pour 15% d'eau), l'amidon semble donc suffisamment plastifié et les matériaux ont été réalisés avec cette teneur de 10% en eau pour la suite de l'étude.

Logiquement, les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le taux d'agent de couplage. L'ajout d'agent de couplage augmente aussi la stabilité thermique du composite grâce aux liaisons entre la matrice et l'agent de couplage. Parmi des trois agents de couplage (acide citrique, acide borique, glutaraldéhyde), l'acide citrique conduit aux mélanges ayant les meilleures propriétés mécaniques. C'est donc l'acide citrique qui a été sélectionné comme agent de couplage citrique pour la fabrication des matériaux.

Les propriétés mécaniques des mélanges PVA/Amidon augmentent avec la teneur en PVA du fait des meilleures propriétés mécaniques du PVA par rapport à l'amidon. Cependant, la présence d'amidon augmente la biodégradabilité et un peu la stabilité thermique des mélanges par rapport à celle du PVA.

Nous avons étudié aussi l'influence de la présence d'argile sur les mélanges amidon/PVA. Les résultats montrent que la stabilité thermique, le degré de cristallinité et les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le taux de MMT jusqu'à 5% d'argile. Cette amélioration est expliquée par le fait que l'argile agit comme une barrière, limite la mobilité moléculaire et améliore les transferts de contrainte.

Des composites ont été élaborés avec des teneurs en fibre variant de 5% à 15%. Comme prévu, l'ajout des fibres augmente bien les propriétés mécaniques des composites à cause de la compatibilité entre les fibres et la matrice et de leurs propriétés mécaniques élevées. De plus, la dégradation thermique du composite est améliorée au dessus de 400°C par la présence des fibres en raison de leur décomposition moins rapide. Cependant, les composites contenant des fibres de bambou absorbent beaucoup plus d'eau que ceux sans fibres en raison de la forte affinité pour l'eau des fibres du fait du traitement à la soude et de la présence de cellulose cristalline II. En ce qui concerne la biodégradabilité, les fibres de bambou se biodégradent moins vite que l'amidon et plus vite que le PVA. En conséquence, la présence de fibre conduit à une augmentation du temps de biodégradabilité du composite dont la matrice est composée de 80% d'amidon et 20% de PVA.

Malheureusement, la montmorillonite et les fibres utilisées simultanément ne conduisent pas à des propriétés supérieures à celles du composite fibreux. En effet l'ajout d'argile n'influence pas considérablement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des composites. Par contre, la présence de montmorillonite dans les composites fibreux permet de diminuer l'absorption d'eau de celui-ci.

En conclusion , la présence des fibres de bambou conduit à une amélioration des différentes propriétés des mélanges amidon/PVA. Ceci montre l'intérêt de d'utilisation des fibres de bambou

Đằng Ngà pour la réalisation de matériaux composites biodégradables, mais des études d’optimisation sont encore nécessaires avant une commercialisation éventuelle.

Conclusion générale - Perspectives

L'ajout des fibres de bambou Dang Nga dans les matériaux polymères représente une voie prometteuse car elle permet l'amélioration de l'ensemble des propriétés du matériau. L'accroissement des propriétés mécaniques provient des propriétés élevées de la fibre (module, contrainte à rupture), mais de nombreux autres paramètres comme la taille des fibres, la modification de la surface, la teneur en fibres, les « additifs » (agent de couplage, compatibilisant, argile, etc) influencent également les propriétés mécaniques ainsi que d'autres caractéristiques du composite (stabilité thermique, cristallinité, absorption d'eau, etc). La réalisation d'un matériau composite avec les meilleures propriétés possibles passe donc par le contrôle des tous ces paramètres.

Dans un premier temps, nous avons étudié différentes méthodes d'extraction des fibres à partir du bambou et choisi le laminage parallèle associé au broyage qui permet d'obtenir un plus petit diamètre (0,4 – 0,7 mm) pour les fibres. Deux types de bambou ont été testés mais en accord avec les meilleures propriétés mécaniques et la plus grande proportion de cellulose, nous avons choisi le bambou Dang Nga pour cette étude. Ensuite, selon la bibliographie, nous avons étudié différents traitements pour modifier la surface des fibres (amino-silane, acide acétique ou chlorure d'acétyle). La fonjctionnalisation des fibres par les divers agents de couplage a été vérifiée par analyse infrarouge, tandis que les tests de thermogravimétrie ont montré que les traitements augmentent la stabilité thermique des fibres à haute température.

La seconde partie de ce travail portait sur les composites à base d'une matrice de polypropylène. Nous avons étudié l'influence du changement de la taille de fibre, du taux de fibres, de la présence d'argile et des différents traitements des fibres principalement sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces composites.

D'après les résultats des caractérisations mécaniques, les fibres de plus petit diamètre, égal à environ 0,5 mm, sont les mieux adaptées à la réalisation des composites ce qui s'explique par une plus grande interface. Le traitement de la surface des fibres ou l'ajout de compatibilisant a montré une augmentation de l'adhésion entre la matrice et les fibres. L'amélioration de l'interface a permis aussi une augmentation des propriétés mécaniques (le module en traction et en DMA, la contrainte à rupture).

Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont en grande partie liée aussi à la quantité de cellulose, qui est étroitement liée à l'indice de cristallinité de la fibre. En effet, le module des composites (en traction et en DMA) a augmenté avec le taux de fibres car celles-ci ont un module

plus élevé que le polypropylène. Cependant, la contrainte à rupture a augmenté jusqu'à un taux de 50% de fibres, puis a diminué, peut être du fait d'une dispersion hétérogène ou agglomération due à la grande quantité de fibres.

Dans le cas d'ajout de montmorillonite intercalée par un monoglycéride, une légère amélioration a été obtenue un pour le module du composite lorsque le taux d'argile est inférieur ou égal à 3%.

L'ajout de fibres a diminué la stabilité thermique du composite à cause de la plus faible stabilité thermique des fibres par rapport au polypropylène. Parallèlement, l'ajout d'argile a amélioré un peu la stabilité thermique du composite.

Enfin nous avons étudié des composites dont la matrice est composée d'un polymère biodégradable : un mélange PVA/amidon. Le glycérol et l'eau (respectivement 20% et 10% en poids par rapport au mélange PVA/amidon) sont utilisés pour plastifier la matrice afin d'amorphiser l'amidon et faciliter la mise en œuvre.

Différents agents de couplage, divers ratio PVA /amidon et plusieurs taux de fibres ont été étudiés afin de sélectionner les conditions conduisant au composite présentant les meilleures propriétés. Les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) ont été améliorées avec le taux d'acide citrique à cause de la réticulation. Elles ont augmenté également avec la teneur en PVA du fait des meilleures propriétés mécaniques du PVA par rapport à l'amidon et aussi avec le taux de fibres (jusqu'à 15% en poids). La stabilité thermique des mélanges a été augmentée avec l'ajout d'acide citrique et d'argile.

Le module du composite et la contrainte à rupture ont augmenté avec le taux de MMT (respectivement jusqu'à 5% et 3% d'argile). L'argile a agit en tant que renfort et a diminué la mobilité des molécules à cause des liaisons interfaciales entre la MMT et le polymère. Cependant, par rapport aux composites PVA/amidon/fibre, l'ajout de montmorillonite n'a pas influencé considérablement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des composites fibreux, peut être du fait d'une localisation d'une partie de l'argile à la surface des fibres.

Les composites contenant des fibres de bambou ont absorbé beaucoup plus d'eau que ceux sans fibres à cause de la présence de cellulose II due au traitement à la soude. Par contre, la présence de montmorillonite dans les composites fibreux a permis de diminuer l'absorption d'eau de celui-ci, grâce à l'effet barrière à l'humidité de ces renforts.

En ce qui concerne la biodégradabilité, la présence de fibre a conduit à une augmentation du temps de biodégradabilité du composite dont la matrice est composée de 80% d'amidon et 20% de PVA. Parallèlement, la présence de montmorillonite a rallongé encore le temps de biodégradation.

Tous les résultats montrent que l'ajout de fibres de bambou conduit à une amélioration des différentes propriétés des polymères thermoplastiques comme le polypropylène et le mélange amidon/PVA. Ceci laisse apparaître de nombreuses perspectives.

Une première perspective concerne la fabrication des macro-nanocomposites. Afin de tirer bénéfice de la présence de MMT, il est nécessaire de comprendre comment se répartit l'argile en présence de fibres et quel est le processus qui permet une bonne dispersion de l'argile dans le composite fibreux.

D'autres perspectives s'ouvrent également à nous, concernant notamment des mesures de la densité apparente des composites pour connaître le taux de porosité et mieux comprendre l'influence des porosités sur les propriétés mécaniques, surtout pour des taux de fibres élevés.

Une autre perspective concerne l'optimisation des matériaux composites fibreux. De nombreux paramètres restent encore à étudier comme par exemple la porosité éventuelle dans les composites : à quoi est-elle due, son influence sur les propriétés mécaniques, thermiques, d'absorption d'eau et de biodégradabilité, ainsi que sa réduction si nécessaire. D'autres agents de couplage ou d'autres traitements des fibres, d'autres plastifiants ainsi que des amidons d'origine différente peuvent être étudiés pour améliorer encore les propriétés mécaniques des composites. Des polymères différentsou d'autres espèces de bambou mériteraient également d'être étudiées pour élargir le spectre des applications possibles des composites à partir des fibres de bambou.

Références

1. D. Nabi Saheb, J. P. Jog, 1999; Natural Fiber Polymer Composites: A Review Advances in Polymer Technology; Vol. 18, No. 4, 351-363.
2. Xue Li, Lope G. Tabil, Satyanarayan Panigrahi, 2007; Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review; J Polym Environ 15, 25-33.
3. Ryoko Tokoro, Duc Minh Vu, Kazuya Okubo, Tatsuya Tanaka, Toru Fujii, Takayasu Fujiura, 2008; How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers; J Mater Sci. 43, 775-787.
4. Xiaobo Li; Physical, chemical, and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing, Master, The School of Renewable Natural Resources, 2007.
5. Nguyen Huy Tung, Hiroshi Yamamoto, Takashi Matsuoka, Toru Fujii, 2004; Effect of surface treatment on interfacial strength between bamboo fiber and PP resin; JSME International Journal, Series A, Vol. 47, No. 4, 561-565.
6. A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, V. S. Gutowski, 2008; The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites; eXPRESS Polymer Letters Vol.2, No.6, 413-422.
7. Md. Mominul Haque, Mahbub Hasan, Md. Saiful Islam, Md. Ershad Ali, 2009; Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites; Bioresource Technology 100, 4903-4906.
8. H. Demir, U. Atikler, D. Balköse, F. Tıhmınlıoglu, 2006; The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites; Composites: Part A 37, 447-456.
9. M. N. Ichazo, C. Albano, J. Gonzalez, R. Perera, M. V. Candal, 2001, Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties; Composite structure 54, 207-214.
10. Jingshen Wu, Demei Yu, Chi-Ming Chan, Jangkyo Kim, Yiu-Wing Mai, 2000; Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 76, 1000-1010.
11. Fernanda M.B. Coutinho, Thais H.S. Costa, 1999; Performance of polypropylene–wood fiber composites; Polymer Testing 18, 581-587.
12. X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès, J. Canavate, 2003; Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites; Composites Science and Technology 63, 161-169.
13. Maria Alice Martins, Ines Joekes, 2003; Tire Rubber–Sisal Composites: Effect of Mercerization and Acetylation on Reinforcement; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 2507-2515.
14. Maya Jacob, Sabu Thomas, K.T. Varughese, 2004; Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites; Composites Science and Technology 64, 955-965.
15. Doan Thi Thu Loan; Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, 2006.
16. J. George, J. Ivens, I. Verpoest, 1999; Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy compositesa; Die Angewandte Makromolekulare Chemie 272, 41-45.
17. Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Yuan Liu, Gui Cheng Yang, Han Min Zeng, 2001; The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites; Composites Science and Technology 61, 1437-1447.
18. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, 2007; Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading; Composites Science and Technology 67, 1627-1639.

19. Suganti Ramarad; Preparation and properties of kenaf bast fiber filled (plasticized) poly(lactic acid) composites; Master, 2008.
20. Mohammad Dalour Hossen Beg; The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites; Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, 2007.
21. Maya Jacob John, Sabu Thomas, 2008; Biofibres and biocomposites; Carbohydrate Polymers 71, 343-364.
22. Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng, 2007; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis; Fuel 86, 1781-1788.
23. Maya Jacob John, Rajesh D. Anandjiwala, 2008; Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites; Polymer composites, 187-207.
24. Maya Jacob John, Sabu Thomas; Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications; Chapitre 8, Sabu Thomas and Ranimol Stephen (Ed), John Wiley & Sons Pte Ltd, 2010.
25. Gilberto Siqueira, Julien Bras, Alain Dufresne, 2010; Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications; Polymers 2, 728-765.
26. Enrique Alarcón-Gutiérrez; Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, L'universite Paul Cezanne, 2007.
27. Boulechfar Chérifa, Magister, Universite mentouri constantine, Faculte des sciences exactes, Departement de chimie Magister, 2007.
28. M. Nicolas Le Moigne ; Mecanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose; Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
29. David Sedan; Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les proprietes mecaniques du composite; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 2007.
30. A.K. Bledzki, J. Gassan, 1999; Composites reinforced with cellulose based fibres; Prog. Polym. Sci. 24, 221-274.
31. K. Murali Mohan Rao, K. Mohana Rao, 2007; Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo; Composite Structures 77, 288-295.
32. Masako Ashimori, Tsutao Katayama, Eiichi Aoyama, Syoji Nagai, 2004; Study on splitting of bamboo fibers due to freezing and tensile strength of FRTP using bamboo fibers; JSME International Journal, Series A, Vol 47, No. 4, 566-569.
33. Wei-ming Wang, Zai-sheng Cai, Jian-yong Yu, 2008; Study on the Chemical Modification Process of Jute Fiber; Journal of Engineered Fibers and Fabrics Volume 3, Issue 2.
34. M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, Sabu Thomas, 1997, Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 821-835.
35. L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, 1999; The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement; Die Angewandte Makromolekulare Chemie 272, 108-116.
36. K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, Chung IJ, 2001; Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites; Polym J 42, 9819-9826.
37. Anup Rana; Development and characterization of compression molded flax fiber-reinforced biocomposites; Thèse de doctorat, Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, 2008.
38. Dipa Ray, B K Sarkar, A K Rana, N R Bose, 2001, Effect of alkali treated jute fibres on composite properties; Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 2, 129-135.

39. Mahuya Das, Debabrata Chakraborty, 2008; Evaluation of Improvement of Physical and Mechanical Properties of Bamboo Fibers Due to Alkali Treatment; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 522–527.
40. D. Ray, B.K. Sarkar, A.K. Rana, N.R. Bose, 2001; The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres; Composites: Part A 32, 119-127.
41. Thais H. D. Sydenstricker, Sandro Mochnaz, Sandro C. Amico, 2003; Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester; Biocomposites, Polymer Testing 22, 375-380.
42. L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, 2003, Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites; Composites Science and Technology 63, 1297-1305.
43. W.H. Morrison III, D.D. Archibald, H.S.S. Sharma, D.E. Akin, 2000; Chemical and physical characterization of water- and dew-retted flax fibers; Industrial Crops and Products 12, 39-46.
44. A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, R. Olayo, P.J. Herrera-Franco, 1999; Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites; Composites: Part B 30, 309-320.
45. Richa Agrawal, N. S. Saxena, M. S. Sreekala, S. Shomas, 2000; Effect of Treatment on the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Oil-Palm-Fiber-Reinforced Phenolformaldehyde Composites; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 38, 916-921.
46. Rajeev Karnani, Mohan Krishnan, Ramani Narayan, 1997; Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites; Polymer engineering and science, Vol. 37, No. 2, 476-483.
47. A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, R. Olayo, P.J. Herrera-Franco, 1999; Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent; Composites: Part B 30, 321-331.
48. A. K. Rana, R. K. Basak, C. Mitra, Mark Lawther, A. N. Banerjee, 1997; Studies of Acetylation of Jute Using Simplified Procedure and Its Characterization; Journal of Applied Polymer Science, Volume 64, Issue 8, 1517-1523.
49. C. Albano , J. Gonzalez, M. Ichazo, D. Kaiser, 1999; Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber Polymer Degradation and Stability 66, 179-190.
50. Felpeng P. Liu, Michael P. Wolcott, Douglas J. Gardner , Timothy G . Rials, 1994; Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thennoplastic matrix; Composite Interfaces. 2, No.6, 419-432.
51. A. C. Karmaker, J. A. Youngquist, 1996; Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 62, 1147-1151.
52. A. C. Karmaker, 1997; Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene; Journal of materials science letters 16, 462-464.
53. M. Khalid 1, S. Ali1, L.C Abdullah, C.T Ratnam, S.Y. Thomas Choong, 2006; Effect of MAPP as coupling agent on the mechanical properties of palm fiber empty fruit bunch and cellulose polypropylene biocomposites; International Journal of Engineering and Technology, Vol. 3, No.1, 79-84.
54. Wenying Feng, Wang Zheng Guo Wenjing; Sympodial Bamboo - chemical composition and fiber characteristics, Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091.
55. N. Sgriccia, M.C. Hawley, M. Misra, 2008; Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites; Composites: Part A 39, 1632-1637.
56. I. Van de Weyenberg, J. Ivensa, A. De Coster, B. Kino, E. Baetens, I. Verpoest, 2003; Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites; Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 9, 1241-1246.
57. Ph. Tordjeman, C. Robert, G. Marin, and P. Gerard, 2001; The effect of α, β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene; Eur. Phys. J. E 4, 459-465.

58. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A.P. Duarte, A. Ben Salah, A. Gandini, 2004; Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties; International Journal of Adhesion & Adhesives 24, 43-54.
59. P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, Mariana Sarkissova, 2003; The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites; Composites: Part A 34, 253-266.
60. Igor Maria De Rosa, Josè Maria Kenny, Debora Puglia, Carlo Santulli, Fabrizio Sarasini, 2010; Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (Abelmoschus esculentus) fibres as potential reinforcement in polymer composites; Composites Science and Technology 70, 116–122.
61. Ngesa Ezekiel, BwireNdazi, ChristianNyahumwa, SigbrittKarlsson, 2011; Effect of temperature and durations of heating on coir fibers; Industrial Crops and Products 33, 638-643.
62. Fabio Tomczak, Thais Helena Demétrio Sydenstricker, Kestur Gundappa Satyanarayana, 2007; Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers; Composites: Part A 38, 1710-1721.
63. Jan E.G. Van Dam, Martien J.A. van den Oever, Wouter Teunissen, Edwin R.P. Keijsers, Aurora G. Peralta, 2004; Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin; Industrial Crops and Products 19, 207-216.
64. Vadim Mamleev, Serge Bourbigot, Jacques Yvon, 2007; Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss; J. Anal. Appl. Pyrolysis 80, 151-165.
65. Dipa Ray, K. Sarkar, R. K. Basak, K. Rana, 2002; Study of the Thermal Behavior of Alkali-Treated Jute Fibers; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 2594–2599.
66. J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, 2001; Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose; European Polymer Journal 37, 933-942.
67. Wu Q, Lei Y, Clemons CM, Yao F, Xu Y, Lian K, 2007; Properties of HDPE/clay/wood nanocomposites; J Plast Tech 27,108-115.
68. Betiana A. Acha, Marıa M. Reboredo, Norma E. Marcovich, 2007; Creep and dynamic mechanical behavior of PP–jute composites: Effect of the interfacial adhesion; Composites: Part A 38, 1507-1516.
69. A. K. Rana, Mandal, C. Mitra, R. Jacobson, R. Rowell, A. N. Banerjee, 1998; Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 69, 329–338.
70. Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu, 2006; Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight; European Polymer Journal 42, 1059-1068.
71. Wulin Qiu, Farao Zhang, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu, 2003; Preparation and Characteristics of Composites of High-Crystalline Cellulose with Polypropylene: Effects of Maleated Polypropylene and Cellulose Content; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 87, 337-345.
72. Thanatiwat Naraprateep; Effect of compatibilizer and silane coupling agents on physical properties of natural fiber-polypropylene composites; Thèse de doctorat , Polymer Engineering Suranaree University of Technology, 2007.
73. James E. Mark; Polymer data handbook, Oxford university press, 1999.
74. Peter Zugenmaier, 2006; Materials of cellulose derivatives and fiber-reinforced cellulose–polypropylene composites: Characterization and application; Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 10, 1843-1855.
75. Mohammad Razavi-Nouri, 2005; Thermal and Dynamic Mechanical Properties of a Polypropylene Random Copolymer; Iranian Polymer Journal 14, 485-493.

76. Michael Alexandre, Philippe Dubois, 2000; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials; Materials Science and Engineering 28, 1-63.
77. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, 2003; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing; Prog. Polym. Sci. 28, 1539-1641.
78. Marc Reinholdt; Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite, Thèse de doctorat, Universite de Haute Alsace, 2001.
79. Chi Nhan Ha Thuc; Purification, intercalation/exfoliation d'une montmorillonite naturelle pour élaboration de nanocomposites à matrice polyuréthane, Thèse de doctorat, l'universite de Savoie et l'universite Nationale des sciences naturelles, Hochiminh – ville, 2008.
80. Minet Jérôme; Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium hydratés hybrides; Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2003.
81. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, I. Mondragon, 2006; Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments; Thermochimica Acta 440, 111-121.
82. W.D. Callister Jr., Science et Genie des materiaux, Edition Dunod, Mont-Royal, Quebec, 2001, p. 463.
83. Thi-Thu-Loan Doan, Shang-Lin Gao, Edith Mäde, 2006; Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification; Composites Science and Technology 66, 952-963.
84. R. E. Grim, Georges Kulbicki, 1961; Montmorillonite: High temperature reactions and classification; The American Mineralogist, Vol. 46, 1329-1369.
85. S.V. Joshia, L.T. Drzalb, A.K. Mohanty, S. Arora, 2004; Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?; Composites: Part A 35, 371-376.
86. A. K. Rana, B. C. Mitra, A. N. Banerjee, 1999; Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 71, 531-539.
87. P.V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, S. Thomas, 2003; Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites; Composites: Part A 34, 275-290.
88. Yongli Mi, Xiaoya Chen, Qipeng Guo, 1997; Bamboo Fiber-reinforced Polypropylene Composites: Crystallization and Interfacial Morphology; Journal of applied polymer science, Vol. 64, No. 7, 1267-1273.
89. Tran Vinh Dieu, Le Thi Phai, Phan Minh Ngoc, Nguyen Huy Tung, Le Phuong Thao, Le Hong Quang, 2004; Study on preparation of polymer composites based on polypropylene reinforced by jute fibers; JSME International Journal, Series A, Vol. 47, No. 4, 547-550.
90. A. K. Bledzki, A. A. Mamun, O. Faruk, 2007; Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites; eXPRESS Polymer Letters Vol.1, No.11, 755-762.
91. A. K. Rana, A. Mandal, S. Bandyopadhyay, 2003; Short jute fiber reinforced polypropylene composites: effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading; Composites Science and Technology 63, 801-806.
92. Md. Rezaur Rahman, Md. Monimul Huque, Md. Nazrul Islam, Mahbub Hasan, 2008; Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by post-treatment; Composites: Part A 39, 1739-1747.
93. Wenjie Dang, Yongming Song, Qingwen Wang, Weihong Wang, 2008; Improvement in compatibility and mechanical properties of modified wood fiber/polypropylene composites, Front. For. China 3(2), 243-247.
94. K. L. Fung, R. K. Y. Li, S. C. Tjong, 2002; Interface Modification on the Properties of Sisal Fiber-Reinforced Polypropylene Composites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 169-176.

95. P.V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, S. Thomas, 2003; Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites; Composites: Part A 34, 275-290.
96. P.V. Josepha, Marcelo S. Rabellob, L.H.C. Mattosoc, Kuruvilla Josepha, Sabu Thomasd, 2002; Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites; Composites Science and Technology 62, 1357-1372.
97. Sanjay K. Nayak, Smita Mohanty, Sushanta K. Samal, 2009; Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites, Materials Science and Engineering A 523, 32-38.
98. Zhang Ying-Chen, Wu Hong-Yan, Qiu Yi-Ping, 2010; Morphology and properties of hybrid composites based on polypropylene/polylactic acid blend and bamboo fiber; Bioresource Technology 101, 7944-7950.
99. Moe Moe Thwe, Kin Liao, 2002; Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites; Composites: Part A 33, 43-52.
100. Masud S. Huda, Lawrence T. Drzal, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, 2008; Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers; Composites Science and Technology 68, 424-432.
101. Hanafi Ismail, S. Shuhelmy, M. R. Edyham, 2002; The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites; European Polymer Journal 38, 39-47.
102. Fabiola Vilaseca, Alex Valadez-Gonzalez, Pedro J. Herrera-Franco, M. Àngels Pèlach, Joan Pere López, Pere Mutjé, 2010; Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties; Bioresource Technology 101, 387-395.
103. P. Mutje, M. E. Vallejos, J. Girones, F. Vilaseca, A. Lopez, J. P. Lopez, J. A. Mendez, 2006; Effect of Maleated Polypropylene as coupling agent for Polypropylene composites reinforced with Hemp strands; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 833-840.
104. J. A. Mendez, F. Vilaseca, M. A. Pèlach, J. P. Lopez, L. Barbera, X. Turon, J. Gironès, P. Mutje, 2007; Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of Polypropylene-based composites coupled with Maleic Anhydride Grafted Polypropylene; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 105, 3588-3596.
105. Daniel González, Valentín Santosa, JuanCarlosParajó, 2011; Manufacture of fibrous reinforcements for biocomposites and hemicellulosic oligomers from bamboo; Chemical Engineering Journal 167, 278-287.
106. Yanjun Xie, Callum A.S. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz, Carsten Mai, 2010; Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review; Composites: Part A 41, 806-819.
107. P.V. Joseph, Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas, 1999; Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites; Composites Science and Technology 59, 1625-1640.
108. Giovanna Maria Russo, Polymer layered silicate nanocomposite films by melt compounding: preparation, structure and properties; Thèse de doctorat, Department of Chemical and Food Engineering, University of Salerno.
109. N. H. Quang, Nghiên cứu vật liệu nanocomposite trên cơ sở polypropylene và montmorillonite biến tính, Master, l'universite Nationale des sciences naturelles, Hochiminh – ville, 2009.
110. T.P. Mohan, K. Kanny, 2011; Water barrier properties of nanoclay filled sisal fibre reinforced epoxy composites; Composites: Part A 42, 385-393.
111. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, 2001; Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties; Chem. Mater. 13, 3516-3523.

112. Rakesh Kumar, Mohammed K. Yakabu, Rajesh D. Anandjiwala, 2010; Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives; Composites: Part A 41, 1620-1627.
113. Xiaosong Huang, Anil Netravali, 2007; Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles; Composites Science and Technology 67, 2005-2014.
114. T. Dhanushka Hapuarachchi, Ton Peijs, 2010; Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites; Composites: Part A 41, 954-963.
115. Emrah Bozkurt, Elçin Kaya, Metin Tanoglu, 2007; Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites; Composites Science and Technology 67, 3394-3403.
116. Li-Yu Lin, Joong-Hee Lee, Chang-Eui Hong, Gye-Hyoung Yoo, Suresh G. Advani, 2006; Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM); Composites Science and Technology 66, 2116-2125.
117. Mike J. Clifford, Tong Wan, 2010; Fibre reinforced nanocomposites: Mechanical properties of PA6/clay and glass fibre/PA6/clay nanocomposites; Polymer 51, 535-539.
118. Shirley Zhiqi Shen, Stuart Bateman, Patrick McMahon, Mel Dell'Olio, Januar Gotama, Tri Nguyen, Qiang Yuan, 2010; The effects of Clay on fire performance and thermal mechanical properties of woven glass fibre reinforced polyamide 6 nanocomposites; Composites Science and Technology 70, 2063-2067.
119. Youngjae Yoo, M.W. Spencer, D.R. Paul, 2011; Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 nanocomposites; Polymer 52, 180-190.
120. Yuanxin Zhou, Farhana Pervin, Vijaya K. Rangari, Shaik Jeelani, 2007; Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites; Journal of Materials Processing Technology 191, 347-351.
121. Yuan Xu, Suong Van Hoa, 2008; Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay Nanocomposites; Composites Science and Technology 68, 854-861.
122. Shafi Ullah Khan, Arshad Munir, Rizwan Hussain, Jang-Kyo Kim, 2010; Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay; Composites Science and Technology 70, 2077-2085.
123. Lei Y, Wu Q, Clemons CM, Yao F, Xu Y, 2007; Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites; J Appl Polym Sci 18, 1425-1433.
124. Behzad Kord, Amir Hooman Hemmasi, Ismaeil Ghasemi, 2011; Properties of PP/wood flour/organomodified montmorillonite nanocomposites; Wood Sci Technol 45, 111-119.
125. Ruijun Gu, Bohuslav V Kokta, D Michalkova, B Dimzoski, I Fortelny, M Slouf, Z Krulis, 2010; Characteristics of wood–plastic composites reinforced with organo-nanoclays; Journal of Reinforced Plastics and Composites 29, 3566-3586.
126. Biplab K. Deka, T.K. Maji, 2010; Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and Phargamites karka nanocomposite, Composites Science and Technology 70, 1755-1761.
127. C. Ravindra Reddy, A. Pouyan Sardashti, Leonardo C. Simon, 2010; Preparation and characterization of polypropylene–wheat straw–clay composites; Composites Science and Technology 70, 1674-1680.
128. G. Han, Y. Lei, Q. Wu, Y. Kojima, S. Suzuki, 2008; Bamboo–Fiber Filled High Density Polyethylene Composites: Effect of Coupling Treatment and Nanoclay; Journal of polymers and the environment, Vol. 16, N. 2, 123-130.
129. A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, 2000; Transcrystalline interphases in natural fiber-PP composites: effect of coupling agent; Composite Interfaces, Vol. 7, No. 1, 31-43.

130. Daan feng, D. f. Caulfield, A. R. Sanadi, 2001; Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of Kenaf-Fiber/Polypropylene composites; Polymer composites,Vol. 22, No. 4, 506-517.
131. Teemu Paunikallio, Jossi Kasanen, Mika Suvanto, Tuula T. Pakkanen, 2003; Influence of Maleated Polypropylene on mechanical properties of composite made of viscose fiber and Polypropylene; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 87, 1895-1900.
132. Nicole Stark; Effect of species and particle size on properties of Wood-Flour-Filled Polypropylene Composites; Functional Fillers for Thermoplastics & Thermosets, San Diego, California, 8-10 December 1997.
133. Franck Michaud; Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: Aptitude au postformage; Thèse de doctorat, Faculté De Foresterie Et De Géomatique Université Laval, Québec, Canada et Université Bordeaux I, Bordeaux, France, 2003.
134. Mwaikambo, L. Y., 2006; Review of the history, properties and application of plant fibres; Science and Engineering Series Vol. 7, No. 2, 120-133.
135. Hee-Soo Kim, Sumin Kim, Hyun-Joong Kim, Han-Seung Yang, 2006; Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content; Thermochimica Acta 451, 181-188.
136. Razaina Mat Taib, Suganti Ramarad, Zainal Arifin Mohd Ishak, Mitsugu Todo, 2010; Properties of Kenaf Fiber/Polylactic Acid biocomposites plasticized with Polyethylene Glycol; Polymer composites, 1213-1222.
137. J.R. Araujo, W.R. Waldman, M.A. De Paoli, 2008; Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect; Polymer Degradation and Stability 93, 1770-1775.
138. S.M. Luz, J. Del Tio, G.J.M. Rocha, A.R. Goncalves, A.P. Del'Arco Jr, 2008; Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties, Composites: Part A 39, 1362-1369.
139. A. Arbelaiz, B. Fernandez, G. Cantero, R. Llano-Ponte, A. Valea, I. Mondragon, 2005; Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization; Composites: Part A 36, 1637-1644.
140. Myrtha Karina, Holia Onggo, Anung Syampurwadi, 2007; Physical and mechanical properties of natural fibers filled polypropylene composites and its recycle; Journal of biogical sciences 7, 393-396.
141. Maya Jacob John, Bejoy Francis, K.T. Varughese, Sabu Thomas, 2008; Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites; Composites: Part A 39, 352-363.
142. Seung-Hwan Lee, Siqun Wang, 2006; Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent; Composites: Part A 37, 80-91.
143. Md. Rezaur Rahman, Md. Monimul Huque, Md. Nazrul Islam, Mahbub Hasan, 2009; Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca; Composites: Part A 40, 511-517.
144. Usa Somnuk, Studies of crystallization of natural fibers-polypropylene composites, Thèse de doctorat , University of Technology, 2007.
145. Kazuya Okubo, Toru Fujii, Yuzo Yamamoto, 2004; Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties; Composites: Part A 35, 377-383.
146. Jahangir A. Khan, Mubarak A. Khan, Rabiul Islam, Abdul Gafur, 2010; Mechanical, Thermal and Interfacial Properties of Jute Fabric-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Potassium Dichromate; Materials Sciences and Applications 1, 350-357.
147. Madhuchhanda Sarkar, Kausik Dana, Sankar Ghatak, Amarnath Banerjee, 2008; Polypropylene–clay composite prepared from Indian bentonite; Bull. Mater. Sci., Vol. 31, No. 1, 23–28.
148. M. Sarwar. Jahan, Sung Phil Mun; 2005; Effect of tree age on the cellulose structure of Nalita wood (Trema orientalis); Wood Sci Technol 39, 367-373.

149. Li TC, Ma J, Wang M, Chauhari W, Liu T, Huang W, 2007; Effect of clay addition on the morphology and thermal behavior of polyamide 6; J Appl Polym Sci 103, 1191-1199.
150. G. Han, Y. Lei, Q. Wu, Y. Kojima, S. Suzuki, 2008; Bamboo–fiber filled high density polyethylene composites; effect of coupling treatmentand nanoclay; J Polym Environ 21, 1567-1582.
151. Hongkwan Lee, Dae Su Kim, 2009; Preparation and Physical Properties of Wood/Polypropylene/Clay Nanocomposites; Journal of Applied Polymer Science,Vol. 111, 2769-2776.
152. C.B. Hedley, G. Yuan, B.K.G. Theng, 2007; Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants; Applied Clay Science 35, 180-188.
153. Alain Copinet, 2006; Biodégradation et protection de l'environnement : les matériaux biodégradables. Etat des lieux des solutions sur le marché.
154. R. Chandra, Renu Rustgi, 1998 ; Biodegradable Polymers; *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, 1273-1335.
155. L. Averous, N. Boquillon, 2004; Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours; Carbohydrate Polymers 56, 111-122.
156. Holy Nadia Rabetafika, Michel Paquot, Philippe Dubois, 2006; Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifi ques pour des applications ciblées en industrie plastique; Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 10, 185-196.
157. B. De Wilde, 2002, Compostable packaging - a potential or a threat for compost; EU-DG Environment & JRC Workshop, Biological Treatment of Biodegradable Waste, Brussels.
158. Isabelle Vroman, Lan Tighzert, 2009; Biodegradable Polymers; Materials 2, 307-344.
159. P. B. Malafaya; G. A. Silva; R. L. Reis, 2007; Natural–origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications; Adv. Drug Deliv. Rev. 59, 207-233.
160. J. Asrar, KJ. Gruys, 2002; Biodegradable Polymer (Biopol); Biopolymers. Vol. 4, Polyesters III. Applications and Commercial Products. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 53-81.
161. Hosni Takache; Effet du traitement thermique et du cisaillement dans un échangeur tubulaire sur les propriétés rhéologiques d'un système à base d'amidon; Master, Université de Nantes – Site de Gavy, 2006.
162. David Lafargue; Etude et elaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques; Thèse de doctorat, Université de Nantes.
163. Mingfu Huang, Jiugao Yu, Xiaofei Ma, 2005; Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch; Polymer Degradation and Stability 90, 501-507.
164. W.S. Ratnayake; R. Hoover; F. Shahidi; C. Perera; J. Jane, 2001; Composition, molecular structure and physicochemical properties of starches from four field pea cultivars; Food Chem., 74, 189-202.
165. Hye-Ryoung Park, Sung-Hyo Chough, Yeon-Hum Yun, Soon-Do Yoon, 2005; Properties of Starch/PVA blend films containing Citric Acid as Additive; Journal of Polymers and the Environment, Vol. 13, No. 4, 375-382.
166. D. S. Rosa, C. L. Carvalho, F. Gaboardi, M. L. Rezende, M. I. B. Tavares, M. S. M. Petro, M. R. Calil, 2008; Evaluation of enzymatic degradation based on the quantification of glucose in thermoplastic starch and its characterization by mechanical and morphological properties and NMR measurements; Polymer Testing 27, 827-834.
167. Catia Bastioli, Handbook of Biodegradable Polymers, 2005.
168. Ann-Charlotte Eliasson, 2004; Starch in food, Structure, function and applications; CRC Press, Washington DC.
169. Hongsheng Liu, Fengwei Xie, Long Yu, Ling Chen, Lin Li, 2009; Thermal processing of starch-based polymers; Progress in Polymer Science 34, 1348-1368.
170. Richard F. Tester, John Karkalas, Xin Qi, 2004; Starch—composition, fine structure and architecture; Journal of Cereal Science 39 (2004) 151–165.

171. Iuliana Spiridon, Maria Cristina Popescu, Ruxanda Bodarlau, Cornelia Vasile, 2008; Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch; Polymer Degradation and Stability 93, 1884-1890.
172. F. Laoutid, L. Bonnaud , M. Alexandre , J.-M. Lopez-Cuesta , Ph. Dubois, 2009; Prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites; Materials Science and Engineering: R, Volume 63, Issue 3, 100-125.
173. M. A. Araújo, A. M. Cunha, M. Mota, 2005; Enzymatic degradation of starch based blends thermoplastic compounds using different thickness samples; 19th European Conference on Biomaterials, Sorrento – Italy.
174. Elif Sarikaya, Takahiko Higasa, Motoyasu Adachi, Bunzo Mikami, Comparison of degradation abilities of a- and b-amylases on raw starch granules; Process Biochemistry 35, 711-715.
175. D.S. Rosa, D.R. Lopes, M.R. Calil, 2005; Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches; Polymer Testing 24, 756-761.
176. Xiaozhi Tang, Sajid Alavi, Thomas J. Herald, 2008; Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films; Carbohydrate Polymers 74, 552-558.
177. R. Zullo, S. Iannace, 2009; The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure; Carbohydrate Polymers 77, 376-383.
178. Mingfu Huang, Jiugao Yu, Xiaofei M, 2006; High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites; Carbohydrate Polymers 63, 393-399.
179. X.F. Ma, J.G. Yu, J.J. Wan, 2006; Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch; Carbohydrate Polymers 64, 267-273.
180. A. L. Da Roz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, A. A. S. Curvelo, 2006; The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing; Carbohydrate Polymers 63, 417-424.
181. E. M. Teixeira, A. L. Da Roz, A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, 2007; The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch; Carbohydrate Polymers 69, 619-624.
182. Xiaofei Ma, Jiugao Yu, John F. Kennedy, 2005; Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites; Carbohydrate Polymers 62, 19-24.
183. Jiang Zho, Jian Zhang, Yunhai Ma, Jin Tong, 2008; Surface photo-crosslinking of corn starch sheets; Carbohydrate Polymers 74, 405-410.
184. Frédéric Chivrac, Hélène Angellier-Coussy, Valérie Guillard, Eric Pollet, Luc Avérous, 2010; How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials?; Carbohydrate Polymers 82, 128-135.
185. N. Follain, C. Joly, P. Dole, B. Roge, M. Mathlouthi, 2006; Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system; Carbohydrate Polymers 63, 400-407.
186. S. H. Imam, P. Cinelli, S. H. Gordon, E. Chiellini, 2005; Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly(vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber. J Polym Environ 13, 47-55.
187. Zhao Guohua, Liu Ya, Fang Cuilan, Zhang Min, Zhou Caiqiong, Chen Zongdao, 2006; Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film; Polym Degrad Stab 91, 703-711.
188. Jun Wuk Park, Seung Soon Im, 2000; Biodegradable polymer blends of poly (L-lactic acid) and gelatinized starch; Polym Eng Sci 40, 2539-2550.
189. T. Ohkita, S. H. Lee, 2005; Crystallization behavior of poly(butylene succinate)/corn starch biodegradable composite; J Appl Polym Sci 97(3), 1107-1114.

190. Rossana M. S. M. Thiré, Thiago A. A. Ribeiro, Cristina T. Andrade, 2006; Effect of starch addition on compression-molded poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends; J Appl Polym Sci 100(6), 4338-4347.
191. T. Seidenstker, H. G. Fritz, 1998; Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly(ester-urethane) (TPU); Polym Degrad Stab 59, 279-285.
192. Yi-Lin Chung, Seema Ansari, Luis Estevez, Suren Hayrapetyan, Emmanuel P. Giannelis, Hsi-Mei Lai, 2010; Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites; Carbohydrate Polymers 79, 391-396.
193. Melícia Cíntia Galdeano, Suzana Mali, Maria Victória, E. Grossmann, Fábio Yamashita, Maria Alejandra García, 2009; Effects of plasticizers on the properties of oat starch films; Materials Science and Engineering C 29, 532-538.
194. J.-S. Park, J.-W. Park, E. Ruckenstein, 2001; Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels; Polymer 42, 4271-4280.
195. D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, P.Colonna, 1997, Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration os starch materials; Polymer Vol. 38, No. 21, 5401-5406.
196. Jin-hui Yang, Jiu-gao Yu, Xiao-fei Ma, 2006; Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS); Carbohydrate Polymers 66, 110-116.
197. N. Tudorachi, C.N. Cascaval, M. Rusu, M. Pruteanu, 2000; Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials; Polymer Testing 19, 785-799.
198. Stephan H. D. Hulleman, Frank H. P. Janssen, Herman Feii, 1998; The role of water during plasticization of native starches; Polymer Vol. 39, 2043-2048.
199. Emo Chiellini, Andrea Corti, Salvatore D'Antone, Roberto Solaro, 2003; Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials; Prog. Polym. Sci. 28, 963-1014.
200. Yeon-Hum Yun, Young-Ho Na, Soon-Do Yoon, 2006; Mechanical properties with the functional group of additives for Starch/PVA blend film; Journal of Polymers and the Environment, Vol. 14, No. 1, 71-78.
201. Wan-Lan Chai, Jing-Dong Chow, Chien-Chung Chen, Fu-Sheng Chuang, Wei-Chuan Lu, 2009; Evaluation of the biodegradability of Polyvinyl Alcohol/Starch blends: A methodological comparison of environmentally friendly materials; J Polym Environ 17, 71-82.
202. Maolin Zhai, Fumio Yoshii, Tamikazu Kume, 2003; Radiation modification of starch-based plastic sheets; Carbohydrate Polymers 52, 311-317.
203. Ranjith Jayasekara, Ian Harding, Ian Bowater, Gregor B. Y. Christie, Greg T. Lonergan, 2003; Biodegradation by composting of surface modified Starch and PVA blended films; Journal of Polymers and the Environment, Vol. 11, No. 2., 49-56.
204. Maria Rodrıguez, Javier Oses, Khalid Ziani, Juan I. Mate, 2006; Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films; Food Research International 39, 840-846.
205. R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G. B. Y. Christie, G. T. Lonergan, 2004; Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. Polymer Testing, 23(1), 17-27.
206. Dipa Ray, Suparna Sengupta, Siba P. Sengupta, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, 2007; A Study of the Mechanical and Fracture Behavior of Jute-Fabric-Reinforced Clay-Modified Thermoplastic Starch-Matrix Composites; Macromol. Mater. Eng. 292, 1075-1084.
207. Dipa Ray, Papri Roy, Suparna Sengupta, Siba Prasad Sengupta, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, 2009; A Study of Physicomechanical and Morphological Properties of Starch/Poly(vinylalcohol) Based Films; J Polym Environ, 56-63.
208. A. A. S. Curvelo, A. J. F. de Carvalho, J. A. M. Agnelli, 2001; Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results; Carbohydrate Polymers 45, 183-188.

209. H. L. Abd El-Mohdy, 2007; Synthesis of Starch-Based Plastic Films by Electron Beam Irradiation; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 504-513.
210. Lijun Mao, Syed Imam, Sherald Gordon, Patrizia Cinelli, Emo Chiellini, 2000. Extruded Cornstarch–Glycerol–Polyvinyl Alcohol Blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability; Journal of Polymers and the Environment, Vol. 8, No. 4, 205-211.
211. Soon-Do Yoon, Sung-Hyo Chough, Hye-Ryoung Park, 2006; Properties of Starch-Based Blend Films Using Citric Acid as Additive. II; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 2554-2560.
212. Soon-Do Yoon, Sung-Hyo Chough, Hye-Ryoung Park, 2007; Preparation of Resistant Starch/Poly(vinyl alcohol) Blend Films with Added Plasticizer and Crosslinking Agents; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 2485-2493.
213. N. Follain, C. Joly, P. Dole, C. Bliard, 2005; Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties; Carbohydrate Polymers, 60, 185-192.
214. Kunal Das, Dipa Ray, N. R. Bandyopadhyay, Anirudhha Gupta, Suparna Sengupta, Saswata Sahoo, Amar Mohanty, Manjusri Misra, 2010; Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch/Poly(vinyl alcohol); Green Films with Low Moisture Absorption; Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2176-2185.
215. B. Ramaraj, 2007; Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, 909-916.
216. Narendra Reddy, Yiqi Yang, 2010; Citric acid cross-linking of starch films; Food Chemistry 118, 702-711.
217. Rui Shi, Jingliang Bi, Zizheng Zhang, Aichen Zhu, Dafu Chen, Xinhua Zhou, Liqun Zhang, Wei Tian, 2008; The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature; Carbohydrate Polymers 74, 763-770.
218. B. Ramaraj, 2007; Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films: Study of their physicomechanical, thermal, and swelling properties. Journal of Applied Polymer Science, 103(2), 1127-1132.
219. Yeping Yin, Jianfang Li, Yingchun Liu, Zhong Li, 2005; Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 1394-1397.
220. Annamalai Pratheep Kumar, Raj Pal Singh, 2008; Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking; Bioresource Technology 99, 8803-8809.
221. Wei Zhang, Xiaoliang Yang, Cuiying Li, Mei Liang, Canhui Lu, Yulin Deng, 2011; Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol ecocomposites with enhanced physicochemical properties; Carbohydrate Polymers 83, 257-263.
222. Rui Shi, Zizheng Zhang, Quanyong Liu, Yanming Han, Liqun Zhang, Dafu Chen, Wei Tian, 2007; Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending; Carbohydrate Polymers 69, 748-755.
223. P. Cinelli, E. Chiellini, Sherald H. Gordon, Syed H. Imam, 2003; Characteristics and degradation of hydrid composites films prepared from PVA, starch and lignocellulosics; Macromol. Symp., 197, 143-155.
224. P. C. LeBaron, 1999; Polymer-layered silicate nanocomposites: an Overview; Applied Clay Science 15, 11-29.
225. Sun-Young Lee, D. Jagan Mohan, In-Aeh Kang, Geum-Hyun Doh, Soo Lee, Seong Ok Han, 2009; Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading; Fibers and Polymers Vol.10, No.1, 77-82.

226. Gerard T. Pott; Natural fibers, plastics and composites, Chapitre 8, Frederick T. Wallenberger & Norman E. Weston (Ed), Kluwer Academic Publishers, 2004.
227. Heartwin A. Pushpadass, Ajay Kumar, David S. Jackson, Randy L. Wehling, Joseph J. Dumais, Milford A. Hanna, 2009; Macromolecular changes in extruded starch-films plasticized with Glycerol, Water and Stearic Acid; Starch/Stärke 61, 256-266.
228. Kunal Pal, A.K. Banthia, D.K. Majumdar, 2008; Effect of heat treatment of starch on the properties of the starch hydrogels; Materials Letters 62, 215-218.
229. B. Sreedhar, D. K. Chattopadhyay, M. S. H. Karunakar, A. R. K. Sastry, 2006; Thermal and surface characterization of plasticized starch polyvinyl alcohol blends crosslinked with epichlorohydrin; Journal of Applied Polymer Science, 101(1), 25-34.
230. Ming-Fu Huang, Jiu-Gao Yu, Xiao-Fei Ma, 2004; Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites; Polymer 45, 7017-7023.
231. Sung-Yeng Yang, Chia-I Liu, Jing-Yi Wu, Ju-Chien Kuo, Chi-Yuan Huang, 2008; Improving the processing ability and mechanical strength of Starch/Poly(vinyl alcohol) blends through plasma and acid modification; Macromol. Symp. 272, 150-155.
232. Jiang Zhou, Yunhai Ma, Lili Ren, Jin Tong, Ziqin Liu, Liang Xie, 2009; Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films; Carbohydrate Polymers 76, 632-638.
233. Abdoulaye Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyag, Thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, l'université de Toulouse, 2008.
234. Zhu Zhifeng, Qian Kun, 2007; Effects of the molecular structure of Polyvinyl Alcohol on the adhesion to fibre substrates; Fibres & textiles in Eastern Europe , Vol. 15, No. 1, 82-85.
235. Yun Chen, Xiaodong Cao, Peter R. Chang, Michel A. Huneault, 2008; Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch; Carbohydrate Polymers 73, 8-17.
236. A. Corti, R. Solaro, and E. Chiellini, 2002; Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) in Soil; Environment: Influence of Natural Organic; Polym. Degrad. Stab. 75, 447-458.
237. Emo Chiellini, A. Corti, R. Solaro, 1999; Biodegradation of poly(vinyl lcohol) based blown films under different environmental conditions; Polym. Degrad. Stab. 64, 305-312.
238. Ryohei Fukae, Toshiki Fujii, Masahiro Takeo, Tohei Yamamoto, Toshiaki Sato, Yoshimichi Maeda, Osamu Sangen, 1994; Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with high isotacticity; Polymer Journal, Vol. 26, No. 12, 1381-1386.
239. Stefan Gartiser, Mathis Wallrabenstein, Gabi Stiene, 1998; Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers; Journal of Environmental Polymer Degradation, Vol. 6, No. 3, 159-173.
240. Siddaramaiah, Baldev Raj, R. Somashekar, 2004; Structure–property relation in polyvinyl alcohol/starch composites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, 630-635.
241. N. Follain, C. Joly, P. Dole, C. Bliard, 2005; Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis; Journal of Applied Polymer Science, 97(5), 1783-1794.
242. Y. T. Jia, J. Gong, X. H. Gu, H. Y. Kim, J. Dong, X. Y. Shen, 2007; Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method; Carbohydrate Polymers, 67(3), 403-409.
243. X. Zhang, I. Burgar, E. Lourbakos, H. Beh, 2004; The mechanical property and phase structures of wheat proteins/polyvinyl alcohol blends studied by high-resolution solid-state NMR; Polymer, 45(10), 3305-3312.
244. M. A. Khan, S. K. Bhattacharia, M. A. Kader, K. Bahari, 2006; Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend; Carbohydrate Polymers; 63(4), 500-506.

245. Y. U. Nabar, D. Draybuck, R. Narayan, 2006; Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers; Journal of Applied Polymer Science, 102(1), 58-68.
246. M. K. Beliakova, Amal A. Aly, F. A. Abdel-Mohdy, 2004; Grafting of poly(methacrylic acid) on starch and poly(vinyl alcohol); Starch/Stäke, 56(9), 407-412.
247. F. Vilaseca, J.A. Mendez, A. Pèlach , M. Llop, N. Canigueral, J. Gironès, X. Turon, P. Mutje, 2007; Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands; Process Biochemistry 42, 329-334.
248. Shinji Ochi, 2006; Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin; Composites: Part A 37, 1879-1883.
249. Yun Chen, Changhua Liu, Peter R. Chang, Debbie P. Anderson, Michel A. Huneault, 2009; Pea Starch-Based Composite Films With Pea Hull; Fibers and Pea Hull Fiber-Derived Nanowhiskers; Polymer Engineering And Science, 369-378.
250. Carmen M.O. Müller, João Borges Laurindo, Fabio Yamashita, 2009; Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values; Carbohydrate Polymers 77, 293-299.
251. F. G. Torres, o. H. Arroyo, c. Gomez, 2007; Processing and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Starch Biocomposites; Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 20, 207-223.
252. Jing Wang, Yafei Lu, Huilin Yuan, Peng Dou, 2008; Crystallization, Orientation Morphology, and Mechanical; Properties of Biaxially Oriented Starch/Polyvinyl, Alcohol Films; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, 523-530.
253. Yongshang Lu, Lihui Weng, Xiaodong Cao, 2006; Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—reinforced plasticized starch biocomposites; Carbohydrate Polymers 63, 198-204.
254. Jin-Hae Chang, Tae-Gab Jang, Kyo Jin Ihn, Won-Ki Lee, Gil Soo Sur, 2003; Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Different Clays: Pristine Clays and Organoclays; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 3208-3214.
255. Jitendra Kumar Pandey, Raj Pal Singh, 2005; Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch; Starch/Stärke 57, 8-15.
256. Katherine Dean, Long Yu, Dong Yang Wu, 2007; Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites; Composites Science and Technology 67, 413-421.
257. Hadi Almasi, Babak Ghanbarzadeh, Ali A. Entezami, 2010; Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films; International Journal of Biological Macromolecules 46, 1-5.
258. Penggang Ren, Tingting Shen, Fang Wang, Xing Wang, Zhengwei Zhang, 2009; Study on Biodegradable Starch/OMMT Nanocomposites for Packaging Applications; J Polym Environ 17, 203-207.
259. F. Chivrac, O. Gueguen, E. Pollet, S. Ahzi, A. Makradi, L. Averous, 2008; Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch based nano-biocomposites; Acta Biomaterialia, 4(6), 1707-1714.
260. J. J. Luo, I. M. Daniel, 2003; Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites; Composites Science and Technology, 63(11), 1607-1616.
261. Wang Ning, Zhang Xingxiang, Han Na, Bai Shihe, 2009; Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites; Carbohydrate Polymers 76, 68-73.
262. Viviana P. Cyras, Liliana B. Manfredi, Minh-Tan Ton-That, Analıa Vazquez, 2008; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films; Carbohydrate Polymers 73, 55-63.

263. Kazem Majdzadeh-Ardakani, Amir H. Navarchian, Farhad Sadeghi, 2010; Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites; Carbohydrate Polymers 79, 547-554.
264. Hwan-Man Park, Xiucuo Li, Chang-Zhu Jin, Chan-Young Park, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha, 2002; Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids Dedicated to Prof. Won-Jei Cho on the occasion of his retirement; Macromol. Mater. Eng. 287, 553-558.
265. Xiaofei Ma, Jiugao Yu, Ning Wang, 2007; Production of Thermoplastic Starch/MMT-Sorbitol Nanocomposites by Dual-Melt; Extrusion Processing; Macromol. Mater. Eng. 2007, 292, 723-728.
266. K. E. Strawhecker, E. Manias, 2000; Structure and Properties of Poly(vinylalcohol)/ Na^{+}Montmorillonite Nanocomposites; Chem. Mater, 12, 2943-2949.
267. Safaa G. Abd Alla, Horia M. Nizam El-Din, Abdel Wahab M. El-Naggar, 2006; Electron Beam Synthesis and Characterization of Poly(vinylalcohol)/ Montmorillonite Nanocomposites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 1129-1138.
268. Mingfu Huang, Jiugao Yu, 2006; Structure and Properties of Thermoplastic Corn Starch/Montmorillonite Biodegradable Composites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, 170-176.
269. Biqiong Chen, Julian R.G. Evans, 2005; Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics; Carbohydrate Polymers 61, 455-463.
270. Bor-Sen Chiou, Delilah Wood, Emma Yee, Syed H. Imam, Greg M. Glenn, William J. Orts, 2007; Extruded Starch–Nanoclay Nanocomposites: Effects of Glycerol and Nanoclay Concentration; Polymer Engineering And Science, 1898-1904.
271. Wang Ning, Zhang Xingxiang, Han Na, 2009; A Facile Method for Preparation of Thermoplastic Starch/Urea Modified Montmorillonite Nanocomposites; Journal of Composite Materials, 1-13.
272. Jui-Ming Yeh, Ming-Yao Yu, Shir-Joe Liou, 2003; Dehydration of Water–Alcohol Mixtures by Vapor Permeation Through PVA/Clay Nanocomposite Membrane; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 3632-3638.
273. Frédéric Chivrac, Eric Pollet, Marc Schmutz, Luc Avérous, 2008; New Approach to Elaborate Exfoliated Starch-Based Nanobiocomposites; Biomacromolecules, Vol. 9, N. 3, 896-900.
274. Lee Tin Sin, W.A.W.A. Rahman, A.R. Rahmat, M.I. Khan, 2010; Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol–cassava starch blends through DSC; Carbohydrate Polymers 79, 224-226.
275. Qing-Xin Zhang, Zhong-Zhen Yu, Xiao-Lin Xie, Kimiyoshi Naito, Yutaka Kagawa, 2007; Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites; Polymer, 48, 7193-7200.
276. B. Sreedhar, M. Sairam, D. K. Chattopadhyay, P. A. Syamala Rathnam, D. V. Mohan Rao, 2005; Thermal, mechanical, and surface characterization of starch–poly(vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films; Journal of Applied Polymer Science, 96, 1313-1322.
277. Guo-Xiang Zou, Jin-Ping Qu, Xin-Liang Zou, 2007; Optimization of Water Absorption of Starch/PVA; Composites; Polymer Composites, 674-679.
278. Luciana S. Guinesi, Alessandra L. da Roz, Elisangela Corradini, Luiz Henrique C. Mattoso, Eliangela de M. Teixeira, Antonio A. da S. Curvelo, 2006; Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures; Thermochimica Acta 447, 190-196.
279. Wenbo Jiang, Xiuying Qiao, Kang Sun, 2006; Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends; Carbohydrate Polymers 65, 139-143.

280. Emo Chiellini, Patrizia Cinelli, Andrea Corti, El Refaye Kenawy, 2001; Composite films based on waste gelatin: thermal–mechanical properties and biodegradation testing; Polymer Degradation and Stability 73, 549-555.
281. Poonam Aggarwal, David Dollimore, 1998; The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis; Thermochimica Acta 324, 1-8.
282. Rosmary N. Brandalise, Mara Zeni, Johnny D. N. Martins, Maria M. C. Forte, 2009; Morphology, mechanical and dynamic mechanical properties of recycled high density polyethylene and poly(vinyl alcohol) blends; Polymer Bulletin 62, 33-43.
283. John Mmari Onyari, Samuel J. Huang, 2009; Synthesis and Properties of Novel Polyvinyl Alcohol–Lactic Acid Gels; Journal of Applied Polymer Science,Vol. 113, 2053-2061.
284. Ashraf Sh. Asran, Khashayar. Razghandi, Neha Aggarwal, Goerg H. Michler, T. Groth, 2010; Nanofibers from blends of Polyvinyl alcohol and Polyhydroxy butyrate as potential scaffold material for tissue engineering of skin; Biomacromolecules 11, 3413-3421.

Annexe

CHAPITRE I

Tableau 1.1 : % massique restant à différentes températures, des fibres brutes et traitées.

Traitement Température (°C)	Non traité	NaOH	Silane	Acide acétique	Acétylchloride
250	9,45 %	44,54 %	52,98 %	72,27 %	64,88 %
300	9,01 %	32,84 %	38,68 %	39,34 %	36,36 %
400	7.26 %	13,51 %	27,85 %	19,79 %	0,88 %
600	6,01 %	5,42 %	6,25 %	0,31 %	0,09 %

CHAPITRE II

Tableau 2.1 : Propriétés mécaniques des composites en fonction du diamètre des fibres.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture(%)
PP-pur	1044 ±14	39,7 ±0,6	43,5 ±0,6	996,2 ±0,5
P1	2728 ±24	42,8 ±0,7	42,2 ±0,4	2,7 ±0,2
P2	2741 ±16	44,7 ±0,6	44,0 ±0,7	3,4 ±0,6
P3	2967 ±14	47,6 ±0,9	45,6 ±0,8	2.9 ±0,1

Tableau 2.2 : Masse restante (%) du matériau à différentes températures des composites réalisés avec différentes tailles de fibres.

Température (°C)	PP-pur	P1	P2	P3
250	99,9 %	97,1 %	97,6 %	97,4 %
400	98,7 %	72,1 %	73,9 %	72,9 %
600	3,3 %	6,1 %	8,2 %	8,3 %

Tableau 2.3 : Propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres avec compatibilisants ou agents de couplage.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte à seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture(%)
PP-pur	1044 ±14	39,7 ±0,6	43,5 ±0,6	996,2 ±0,5
P70NT	2343 ±39	33,2 ±1,4	29,6 ±1,6	2,7 ±0,1
P70NaOH	2830 ±36	31,7 ±0,4	30,6 ±0,6	2,3 ±0,3
P67MAPE	2967 ±14	47,6 ±0,9	45,6 ±0,7	2.8 ±0,1
P67MAPP	2995 ±27	48,0 ±0,4	46,2 ±0,6	2,8 ±0,2
P70SiA1%1h	3188 ±56	51,1 ±0,9	50,6 ±0,1	2,8 ±0,2
P70SiB1%1h	3066 ±92	49,5 ±1,4	48,8 ±1,2	2,8 ±0,1
P70SiC1%1h	3197 ±49	45,6 ±0,1	45,1 ±0,5	2,1 ±0,1
P70Acide1h	3047 ±59	48,7 ±0,6	48,0 ±0,7	2,9 ±0,2
P70Acétyl1h	2722 ±16	30,9 ±0,7	29,9 ±0,1	2,2 ±0,3

Tableau 2.4 : Masse restante des fibres à des températures précises (%) des composites avec compatibilisant ou fibres traitées avec des agents de couplage.

Température (°C)	250	400	600
PP-pur	99,97 %	98,68 %	3,29 %
P70NT	97,53 %	76,10 %	5,57 %
P70NaOH	98,13 %	77,59 %	6,89 %
P67MAPE	97,37 %	72,92 %	8,29 %
P67MAPP	97,71 %	78,76 %	6,46 %
P70SiA1%1h	98,59 %	80,86 %	9,67 %
P70SiB1%1h	98,35 %	76,87 %	9,85 %
P70SiC1%1h	99,99 %	80,85 %	10,39 %
P70Acide1h	98,46 %	78,65 %	6,51 %
P70Acétyl1h	98,29 %	76,91 %	6,39 %

Tableau 2.5 : Propriétés mécaniques des composites en fonction des différentes conditions de traitement au silane.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
P70SiA1%1h	3189 ±56	51,1 ±1,0	50,6 ±1,0	2,8 ±0,2
P70SiA1%2h	2990 ±62	50,3 ±0,9	50,0 ±0,7	3,0 ±0,1
P70SiA1%3h	2952 ±30	49,4 ±0,4	49,0 ±0,7	2,9 ±0,1
P70SiA1,5%1h	3132 ±32	50,6 ±0,2	49,8 ±0,8	2,8 ±0,1
P70SiA2%1h	3180 ±11	51,0 ±0,5	50,4 ±0,6	2,8 ±0,1

Tableau 2.6 : Propriétés mécaniques des composites en fonction de la teneur en fibres.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
P30	3189 ±56	51,1 ±1,0	50,6 ±1,0	2,8 ±0,2
P40	3293 ±80	51,0 ±1,4	50,6 ±1,5	2,8 ±0,2
P50	3743 ±11	59,0 ±0,7	58,5 ±0,4	2,3 ±02
P60	4206 ±27	55,2 ±2,4	55,2 ±2,4	2,4 ±0,1

Tableau 2.7 : masse restante (%) à différentes températures des composites de différentes teneurs de fibre.

Température (°C)	250	400	600
PP-pur	99,97 %	98,68 %	3,29 %
P30	98,59 %	80,86 %	9,67 %
P40	97,26	77,27	6,37
P50	97,05	72,20	6,45
P60	96,94	65,25	6,24

Tableau 2.8 : Caractéristiques en traction des composites en fonction de la teneur en argile.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
P30	3189 ±56	51,1 ±1,0	50,6 ±1,0	2,8 ±0,2
P30MMT1	3554 ±45	51,7 ±2,2	50,5 ±4,0	2,8 ±0,2
P30MMT3	3684 ±41	53,2 ±1,4	50,3 ±1,9	2,8 ±0,2
P30MMT5	3548 ±93	54,6 ±0,1	50,3 ±0,2	2,8 ±0,2

CHAPITRE III

Tableau 3.1 : Caractéristiques en traction des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en eau.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
T-eau5%	210 ±22	6,5 ±0,6	6,3 ±0,7	7,2 ±1,5
T-eau10%	24 ±2	6,5 ±0,1	6,3 ±0,2	93,2 ±7,5
T-eau15%	16 ±2	5,9 ±0,4	5,8 ±0,4	125,1 ±10,4

Tableau 3.2 : Caractéristiques en traction des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en agent de couplage.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TAC1	24 ±2	6,5 ±0,1	6,3 ±0,2	93,2 ±7,5
TAC1,5	48 ±20	8,0 ±0,5	7,2 ±0,4	147,1 ±25,3
TAC2	66 ±4	8,0 ±0,3	7,8 ±0,2	117,9 ±14,5
TAC2,5	125 ±24	10,3 ±0,3	10,1 ±0,6	96,6 ±7,5
TAC3	188 ±15	11,3 ±0,5	11,1 ±0,5	81,7 ±9,9

Tableau 3.3 : Caractéristiques en traction des mélanges amidon/PVA avec différents agents de couplage.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TAC2	66,3 ±4,3	8,0 ±0,3	7,8 ±0,2	117,9 ±14,5
TAB2	40,7 ±3,3	7,7 ±0,2	7,5 ±0,1	107,1 ±10,1
TGA2	29,7 ±3,3	7,8 ±0,4	7,6 ±0,2	125,2 ±14,9

Tableau 3.4 : Caractéristiques en traction des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en PVA.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TPVA 20	66 ±4	8,0 ±0,3	7,8 ±0,2	117,9 ±14,5
TPVA40	145 ±16	12,2 ±0,7	12,0 ±0,6	147,0 ±29,8
TPVA60	188 ±16	19,0 ±0,8	18,6 ±0,9	178,7 ±19,7
TPVA80	199 ±5	22,1 ±1,2	21,9 ±1,0	203,0 ±40,7
TPVA100	205 ±10	23,0 ±0,3	22,7 ±0,1	201,6 ±15,7

Tableau 3.5 : % de masse restante après biodégradation dans le temps des mélanges amidon/PVA en fonction de la teneur en PVA.

Temps (mois)	% de masse restante				
	TPVA20	TPVA40	TPVA60	TPVA80	TPVA100
1	59,3	73,2	80,3	81,4	87,5
2	54,4	65,8	70,8	72,6	76,9
3	48,2	57,4	62,5	64,6	71,1
4	40,2	50,5	54,9	57,1	65,8

Tableau 3.6 : Propriétés mécaniques des composites PVA/amidon/argile.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TMMT0	66 ±4	8,0 ±0,3	7,8 ±0,2	117,9 ±14,5
TMMT1	154 ±19	9,6 ±0,6	9,4 ±0,5	86,1 ±8,2
TMMT3	224 ±18	12,5 ±0,3	12,4 ±0,4	73,6 ±2,9
TMMT5	262 ±6	11,5 ±0,4	10,3 ±0,5	72,4 ±10,1
TMMT7	114 ±22	8,6 ±0,3	8,4 ±0,5	44,9 ±2,1

Tableau 3.7 : Caractéristiques en traction des composites en fonction de la teneur en fibres.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TFB0	66 ±4	8,0 ±0,3	7,8 ±0,2	117,9 ±14,5
TFB5	516 ±28	13,6 ±0,2	12,8 ±0,3	17,7 ±1,5
TFB10	682 ±12	18,3 ±0,8	17,1 ±0,8	14,9 ±0,4
TFB15	783 ±63	20,2 ±0,9	18,9 ±1,0	8,5 ±0,6

Tableau 3.8 : Propriétés mécaniques des composites PVA/amidon/fibres de bambou avec différents taux de glycérol et différentes tailles de fibre.

Echantillon	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TFB10	682 ±12	18,3 ±0,8	17,1 ±0,8	14,9 ±0,4
TFB10Ø0,1	70 ±7	7,2 ±0,2	7,0 ±0,3	95,4 ±11,2
TFB10Gly30	75 ±5	7,8 ±0,8	7,3 ±0,7	46,1 ±5,4

Tableau 3.9 : Propriétés mécaniques des composites renforcés par de l'argile, des fibres ou les deux.

Code	Module élastique (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
TMMT3	224 ±18	12,5 ±0,3	12,4 ±0,4	73,6 ±2,9
TFB10	682 ±12	18,3 ±0,8	17,1 ±0,8	14,9 ±0,4
TMMT3FB10	671 ±14	19,7 ±0,7	18,6 ±0,7	10,1 ±0,6

Tableau 3.10 : Cinétique d'absorption d'eau des composites renforcés par de l'argile, des fibres ou les deux.

Temps (h)	TFB0 (%)	TMMT3 (%)	TFB10 (%)	TMMT3FB10 (%)
0	0	0	0	0
2	86	67	67	87
4	95	105	106	97
6	100	123	126	100
8	102	132	141	104
10	104	136	142	109
12	111	141	146	115
24	114	154	166	127

Tableau 3.11 : Pourcentage de masse restante après biodégradation en fonction du temps.

Temps (mois)	% de masse restante			
	TFB0 (%)	TMMT3 (%)	TFB10 (%)	TMMT3FB10 (%)
1	59,3	76,7	70,0	79,7
2	54,4	69,1	60,5	70,2
3	47,5	59,3	49,6	62,5
4	40,2	47,6	42,5	51,8

Résumé :

Les fibres naturelles ont récemment attiré l'attention des scientifiques en raison de leurs propriétés de faible coût, faible densité, renouvelables, biodégradables et non abrasif. Dans cette étude, trois types de fibres de bambou sont préparés. La modification chimique des fibres par la soude est utilisé pour enlever l'hémicellulose et la lignine. Puis, la surface de la fibre est modifiée par acétylation, et silane avant la fabrication des matériaux composites de polypropylène ou d'amidon/PVA. Comme prévu, les propriétés mécaniques de composites augmentent avec le diamètre moyen des fibres. La résistance à la traction et le module d'Young augmentent lors de l'utilisation d'un agent de couplage. Mélanges d'amidon/PVA sont également préparés avec du glycérol et de l'eau comme plastifiant. Les composites préparés par réticulation d'acide citrique ont d'excellentes propriétés mécaniques. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture de composite l'amidon/PVA augmentent avec la teneur du PVA. La présence d'argile et les fibres sont tous deux conclu à un effet considérable sur les propriétés mécaniques des composites.

Mots-clés :
Composite, fibre de bambou, PP, amidon, PVA, biodégradable, montmorillonite, propriétés mécaniques, absorption d'eau, stabilité thermique.

Abstract :

Natural fibers have recently attracted the attention of scientists because of their properties of low-cost, low density, renewable, biodegradable and nonabrasive. In this study, three types of bamboo fibers are prepared. Chemical modification of fibers by alkali is used to remove hemicellulose and lignin. Then, fiber surface is modified by acetylation, and silane before processing composite materials with polypropylene or starch/PVA. As expected, the mechanical properties of the composites increase with the average fibre diameter. Tensile strength and Young's modulus increase when using a coupling agent. Starch/PVA blends are also prepared with glycerol and water as plasticizer. The composite prepared by citric acid crosslinking has excellent mechanical properties. Tensile strength and elongation at break of starch/ PVA composite increase with the content of PVA. The presence of clay and fiber are both found to have considerable effect on the mechanical properties of the composites.