

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

Magister

En Chimie Analytique, Physique et Environnement

Intitulé

**Obtention de papiers composites à partir d'une cellulose d'origines
différentes et de macromolécules synthétiques polystyrène et
polyacrylamide**

Option

Chimie des surfaces

Par

TAYEBI Amira

SOUTENU LE

Devant le Jury :

Président : Mr. B. KEBABI Prof Université Mentouri de Constantine

Rapporteur : Mr. A. HAOUAM Prof Université Mentouri de Constantine

Examineurs : Mr. C. MOUATS Prof Université Mentouri de Constantine

Mr. D. TEBBANI M.C Université Mentouri de Constantine

DEDICACE

A mes parents,

A mon mari,

A mes frères et sœurs,

A toute ma famille,

A mes amies,

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Pollution et traitement des eaux, département de chimie de l'université Mentouri de Constantine, sous la direction de Mr A.HAOUAM, Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement et de lui exprimer ma profonde gratitude pour l'aide précieuse, les orientations et les nombreux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je remercie Mr B. KEBABI, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Mr C. MOUATS, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Mr D. TEBBANI, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin que tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I –ETUDE BEBLIOGRAPHIQUE

I. Les polymères pariétaux..... 3

I.1 Les polymères non glucidiques 3

I.1.1. Les lignines 3

I.1.2 Les tanins 5

I.2 Les polymères glucidiques 6

I.2.1. Les pectines 6

I.2.2. Les hémicelluloses 7

I.2.3 La cellulose 9

I.3 La cellulose 9

I.3.1. Généralités et structure 9

I.3.2. Les différentes morphologies de la cellulose 12

I.3.2.1. Interconversions entre les différents types de cellulose 12

I.3.2.2. Comparaison structurale des celluloses I et II 13

I.3.3. Méthodes d'obtention de la cellulose 15

I.3.4 Dissolution de la cellulose 17

I.3.4.1 Réactivité 17

I.3.4.2 Activation 18

I.3.4.3 Solvants de la cellulose 18

I.3.4.4 Dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA 19

I.4 Les principales voies de valorisation des résidus cellulosiques 20

I.4.1 Les matériaux 20

I.4.2 Modification chimique de la matière végétale 21

I.4.3 Les différentes modifications chimique de cellulose 21

I.4.4 Estérification du cellulose : obtention de matériaux thermoplastique 23

I.4.4.1 Synthèse et propriétés des esters carboxyliques de cellulose 23

I.4.4.1.1 Utilisation des anhydrides 24

I.4.4.1.2 Utilisation des acides carboxyliques libres 24

I.4.4.1.3 Utilisation des chlorures d'acyles	24
I.4.4.1.4 Transestérification	25
I.4.4.2 Purification des esters de cellulose	26
I.4.4.3 Caractérisation des esters de cellulose	27
I.4.4.4 Propriétés des esters de cellulose	27
I.4.4.4.1 Solubilité	27
I.4.4.4.2 Analyse thermique	28
I.4.4.4.3 Biodégradabilité	28

CHAPITRE II- Synthèse des polymères synthétiques

II.1. Les polymères	29
II.1.1 Les polymères synthétiques	29
II.1.1 Le polystyrène	30
II.2 Synthèse de polyacrylamide	30
II.2.1 Purification des réactifs et solvants	31
II.2.1.1 Purification des réactifs	31
II.2.1.2 Purification des solvants	31
II.2.2 Réaction de polymérisation	32
II. 3 Caractérisation du polyacrylamide obtenue	34
II. 3.1 Point de fusion	34
II.3.2 Spectroscopie IR	34
II.3.3 Viscosimètre	37
II.3.3.1 Rappel théorique	37
II.3.3.1.1 Viscosité des solutions macromoléculaires diluées	37
II.3.3.1.2 Détermination de la masse moléculaire	38
II.3.3.2 Protocole expérimental	38
II.3.3.2.1 Détermination de la viscosité intrinsèque	39
II.3.3.2.2 Détermination de la masse moléculaire	41
II.3.3.2.3 Détermination de degré de polymérisation	42
II .4 Fractionnement du polymère	42
II.4.1 Introduction	42
II.4.2 Protocole expérimental	43
II.5 Synthèse de polystyrène	44

II.5.1 Le mode opératoire	45
II.5.2 Caractérisations du polystyrène	45
II.5.2.1 Spectroscopie IR	46
II.5.2.2 Détermination de la masse moléculaire de polystyrène	48
II.5.2.2.1 Détermination de la viscosité intrinsèque	48
II.5.2.2 Détermination de la masse moléculaire	49
II.5.3 Fractionnement de polystyrène	50

CHAPITRE III- Obtention de la cellulose a partir de la plante Alfa

Introduction	52
III.1. Choix de la plante Alfa (<i>Stipa tenacissima</i>)	52
III.2 Etude taxonomique de <i>stipa tenacissima</i>	52
III.2.1 Nom scientifique	52
III.2.2 Systématique de la plante	52
III.2.3 Description générale	53
III.2.4 Distribution	54
III.2.5 Utilisation de la plante	54
III.2.6 Les steppes alfatières sont en voie de disparition	54
III.3. Détermination de composition de la plante	55
III.3.1 Détermination des matières sèches, minérales et organiques :	55
III.3.1.1 La matière sèche	55
III.3.1.1.1 Mode opératoire	55
III.3.1.1.2 Résultats	56
III.3.1.2 La matière minérale	56
III.3.1.2.1 Mode opératoire	56
III.3.1.2.2 Les résultats	56
III.3.1.3 La matière organique	57
III.4 Extraction solide liquide (Soxhlet)	57
III.4.1 Rappel théorique	57
III.4.2 Extraction de la cellulose des parois végétales de <i>stipa tenacissima</i>	57
III.4.3 Protocole expérimental	58
III.4.4 Analyse spectroscopique	60

III.5 Le blanchiment de la cellulose	61
III.5.1 Procédé de blanchiment	61

CHAPITRE IV- Résultats et discussion

Introduction.....	62
IV.1 Fabrications des films plastiques.....	62
IV.1.1 Estérification du cellulose : obtention de matériaux thermoplastique	62
IV.1.1.1 Protocole expérimentale	63
IV.1.1.1.1 Matériels	63
IV.1.1.1.2 Dissolution de la cellulose :.....	63
IV.1.1.1.3 Acétylation de cellulose	64
IV.1.1.1.4 Mécanisme réactionnel	64
IV.1.1.1.5 Détermination de degré de substitution	66
IV.1.1.1.6 Analyse spectroscopie IR des films	66
IV.1.2 Mélange cellulose/ polymères synthétiques	67
IV.1.2.1 Les Critères de miscibilité des mélanges de polymères.....	67
IV.1.2.2 Fabrication des films	69
IV.1.2.2.1 Films en polystyrène, polyacrylamide purs	69
IV.1.2.2.2 Film de cellulose pur	69
IV.1.2.2.2.1 Dissolution de la cellulose	69
IV.1.2.2.2.2 Mode opératoire	70
IV.1.2.2.2.3 Spectroscopie IR de xanthate de cellulose	70
IV.1.2.2.3 Fabrication des films du mélange	71
IV.2 Etude de la compatibilité des mélanges	71
IV.3 Analyse par spectroscopie IR-TF	71
IV.3.1 Analyse par spectroscopie IR-TF du mélange cellulose/polystyrène	71
IV.3.2 Analyse par spectroscopie IR-TF du mélange cellulose/polyacrylamide	72

LISTE DES ABREVIATIONS

AcOH : Acide acétique

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CS₂ : Carbone disulfure

DMAc : N-N diméthylacetamide

DMF : N-N diméthylformamide

DMSO : N-N diméthylsulfoxyde

DP : Degré de polymérisation

DS : Degré de substitution

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

IR-TF : Infrarouge à transformée de fourrier

PAM: Polyacrylamide

PS: Polystyrène

***p*TsCl** : Les chlorure para-toliénesulfonique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

THF: Tétrahydrofurane

UV : ultraviolet

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux du chapitre I :

Tableau I.1 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.....	27
---	----

Tableaux du chapitre II :

Tableau II.1 : Interprétation du spectre IR de l'acrylamide.....	35
Tableau II.2 : Interprétation du spectre IR de polyacrylamide.....	36
Tableau II.3 : Valeurs des constantes k et α de la loi expérimentale de MARK-HOUWINK relatives à quelques systèmes : polymère/solvant.....	38
Tableau II.4 : Résultats de la viscosimétrie.....	40
Tableau II.5 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	42
Tableau II.6 : Regroupe $[\eta]_{int}$ des 4 fractions et leurs masses moléculaires.....	43
Tableau II.7 : Interprétation du spectre IR du styrène.....	46
Tableau II.8 : Interprétation du spectre IR du polystyrène.....	47
Tableau II.9 : Résultats de la viscosité.....	48
Tableau II.10 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	50
Tableau II.11 : Regroupe $[\eta]_{int}$ des 4 fractions et leurs masses moléculaires.....	50

Tableaux du chapitre III :

Tableau III-1 : Interprétation du spectre IR de la cellulose.....	60
--	----

LISTE DES FIGURES

Figures du chapitre I :

Figure I.1 : Représente les trois unités composants la lignine.....	3
Figure I.2 Structure partielle et simplifiée des lignines de bois tendre.....	4
Figure I.3 : Méthode de MONTIES pour l'extraction des lignines du bois.....	5
Figure I.4 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques.....	6
Figure I.5 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.....	7
Figure I.6 : Représentation de la chaîne cellulosique.....	9
Figure I.7 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.....	10
Figure I.8 : Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....	11
Figure I.9 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose.....	12
Figure I.10 : Représentation des chaînes de la cellulose I.....	13
Figure I.11 : Représentation des chaînes de la cellulose II.....	13
Figure I.12 : Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I, parallèle en cellulose II, antiparallèle.	14
Figure I.13 : Différence d'orientation des chaînes de celluloses I et II, par projection dans le plan bc.....	15
Figure I.14 : Représentation schématique de la paroi des cellules du bois.....	15
Figure I.15 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll.....	16
Figure I.16 : Cellulose dissoute dans LiCl/DMA.....	19
Figure I.17 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du Polymère.....	21
Figure I.18 : Schéma général de la réaction d'estérification.....	22
Figure I.19 : Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acides.....	23
Figure I.20 : Mécanisme partiel de l'acylation de la cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia.....	24
Figure I.21 : Acylation de cellulose en présence du couple R'SO ₂ Cl/Pyridine.	25
Figure I.22 : Schéma général de la transestérification de la cellulose.....	25
Figure I.23 : Transestérification de la cellulose par des esters vinyliques.....	26

Figures du chapitre II :

Figure II.1 : Montage de la réaction de polymérisation.....	33
Figure II.2 : Montage du viscosimètre.....	39
Figure II.3 : la variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du polyacrylamide en fonction de la Concentration.....	41
Figure II.4 : Variations des viscosités spécifiques en fonction de la concentration des trois fractions de polyacrylamide.....	44
Figure II.5 : la variation de la viscosité spécifique du polystyrène en fonction de la Concentration.....	49
Figure II.6 : Variations des viscosités spécifiques des trois fractions du Polystyrène en fonction de la concentration.....	51

Figures du chapitre III :

Figure III.1: La plante de stipa tenacissima.....	53
Figure III.2 : Nappe alfatière.....	54
Figure III.3 : La méthode d'extraction de la cellulose en milieu basique.....	58
Figure III.4 : Montage d'extraction (Soxhlet) de la cellulose.....	59

Figures du chapitre IV :

Figure IV.1 : Stratégie de synthèse adoptée pour l'obtention de films plastiques d'esters de Cellulose.....	63
Figure IV.2 : Mécanisme général de la réaction d'alcool et l'anhydride acétique avec l'utilisation de <i>p</i> -TsCl comme catalyseur.....	64
Figure IV.3 : Proposition d'un mécanisme réactionnel de l'acétylation de la cellulose avec l'utilisation du <i>p</i> -TsCl comme catalyseur.....	65
Figure IV.4 : Protocole d'obtention des films.....	68
Figure IV.5 : Cellulose solubilisé dans le CS ₂	70

INTRODUCTION GENERALE

Epuisement des ressources de la terre, pollutions de toutes sortes (emballages ménagers, rejets industriels et agricoles) sont autant de problèmes environnementaux d'actualité. En effet, on prévoit un épuisement très tôt des réserves pétrolières. Le présent travail vise à trouver des voies originales de valorisation de deux sous produits qui sont les (déchets des plastiques et cellulosiques) en abondance et qui créent une source de pollution.

De part leurs bonnes propriétés mécaniques, leurs faibles coûts, leurs grandes cadences de fabrication et leurs grandes souplesses d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique a augmenté intensivement ces dernières années. Ainsi, au moins 50% des produits agro-alimentaires en Europe sont emballés dans un matériau plastique. Néanmoins, la grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination. Aujourd'hui ces matières représentent environ 30% du volume des déchets solides municipaux, en raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre. Il existe plusieurs voies pour diminuer les déchets dus aux emballages plastiques. D'abord l'incinération, mais cela produit une émission importante de CO₂ et certains matériaux peuvent conduire au dégagement de gaz toxiques comme le PVC; ensuite le recyclage mais il n'est malheureusement pas possible de recycler indéfiniment car les propriétés mécaniques diminuent à chaque recyclage. De plus, il y a des difficultés de collecte, de tri et de recombinaison à cause des sources de plastiques très variées. Enfin l'enfouissement, mais ce n'est pas efficace car les plastiques pétrochimiques ne sont pas biodégradables. De ce fait, il faudrait alors créer et développer de nouveaux matériaux d'emballage respectueux de l'environnement, dits « éco-emballages ».

Une voie possible de substitution des plastiques pétrochimiques peut être la modification chimique de polysaccharides. Ces composés sont présents en grandes quantités chez les végétaux, notamment dans le bois, et représentent de ce fait une matière première abondante et renouvelable. Ils permettraient, de par leur origine, d'obtenir des matières plastiques biodégradables, éliminant le problème de leur recyclage. L'obtention de ces agromatériaux peut aussi être la solution d'un autre problème, qui est la valorisation de sous produits forestiers. En

effet, ces derniers peuvent représenter de 35 à 55% de la production de la filière bois et pailles (dont, en moyenne, 10,5% de sciures) et leur valorisation ne se fait qu'à hauteur de 60%.

Pour participer à solutionner ce problème nous avons envisagé par le biais de ce travail, à produire un composé biodégradable en associant une souche naturelle, en l'occurrence la fibre de cellulose, aux plastiques sous forme de déchets(les sachets et autres). Ceci se fera par l'obtention d'une matière plastique par préparation simple de mélange d'une solution cellulosique, ou un de ses dérivées, et l'addition de polymères en solution à savoir le polystyrène et le polyacrylamide. Ultérieurement les tests de biodégradabilité seront entrepris de même les travaux d'obtention de surfaces plastiques à partir de cette matière première sont en voie de réalisation.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les polymères pariétaux:

Les parois végétales sont composées de polymères ainsi que de molécules de faible poids moléculaire, comme les sucres circulants. Nous sommes particulièrement intéressé aux polymères végétaux. Il en existe deux types : les polymères non glucidiques (lignines et tanins) et les polymères glucidiques (cellulose, hémicelluloses, substances pectiques).

I.1 Les polymères non glucidiques :

I.1.1. Les lignines :[1]

Les lignines sont des polymères qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans le bois. Ce sont des substances amorphes de nature partiellement aromatique dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure I.1). Son rôle consiste à colmater les espaces entre les microfibrilles, et agit comme matière de cimentation en conférant au bois sa résistance et sa compacité.

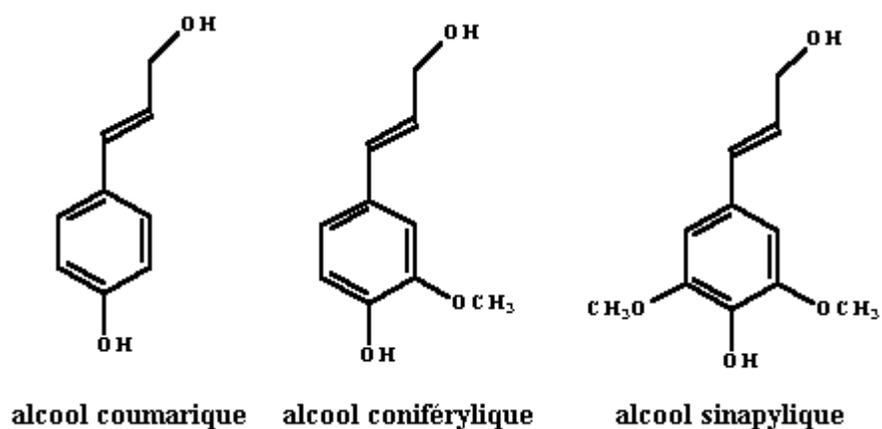


Figure I.1 : Représentation des trois unités composant la lignine.

Ce polymère d'unités phénylpropane résulte d'une structure aléatoire tridimensionnelle entre celles-ci. Insoluble dans l'eau, les acides et les solvants organiques communs mais partiellement soluble dans les solutions alcalines. On peut dégrader la lignine grâce à des agents d'oxydation.

La figure I.2 est représentée une structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre, rendant compte des différents aspects structuraux énoncés précédemment.

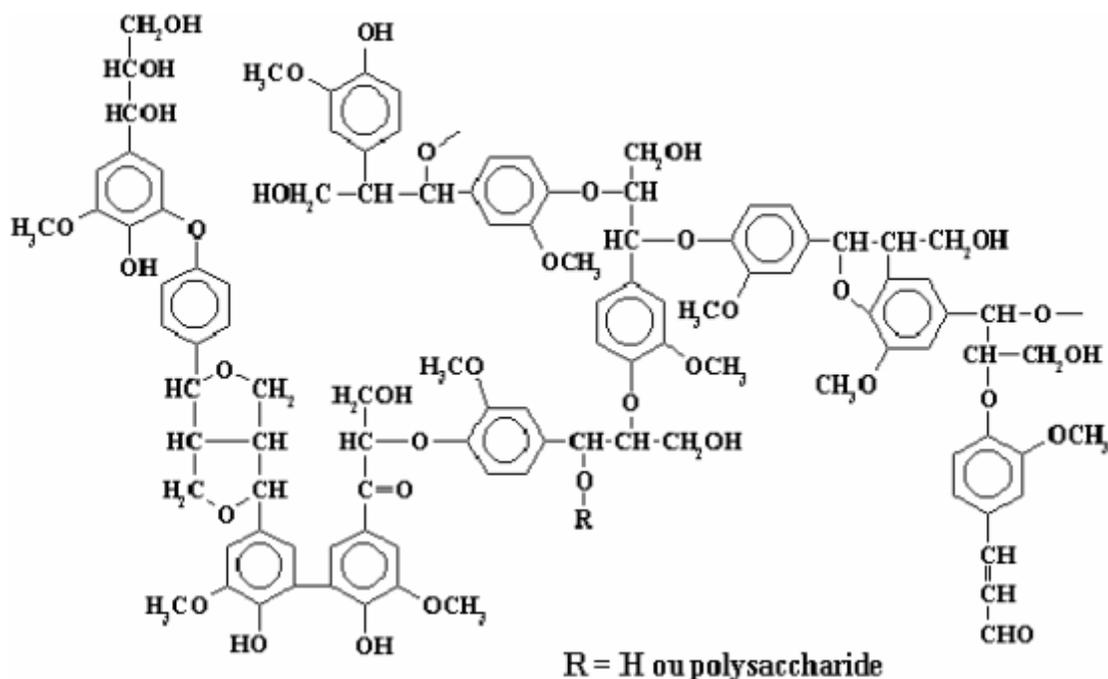


Figure I.2 : Structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre.

La méthode d'extraction qui paraît la moins destructrice pour les lignines est la méthode dite de Montiès. Il s'agit d'une acidolyse par l'acide chlorhydrique dans le dioxane (figure I.3).

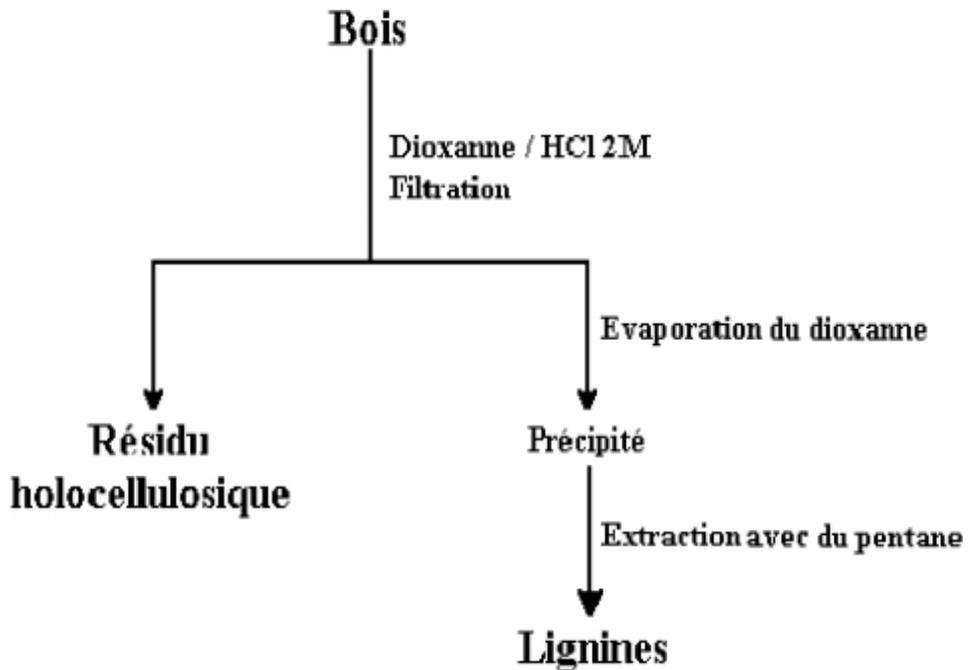


Figure I.3 : Méthode de Montiers pour l'extraction des lignines du bois [1].

Lorsqu'elles sont extraites par le bisulfite en milieu acide, les lignines conduisent à des composés nommés lignosulfonates, utilisés à l'échelle industrielle comme plastifiants ou complexants par exemple. De manière générale, les lignines sont aussi utilisées comme additifs dans des matériaux adhésifs.

I.1.2 Les tanins :

Ils sont souvent classés dans les extractibles, les tanins sont des oligomères de poids moléculaire variant de 1000 à 4000 selon la source végétale. A l'origine, ces composés colorés étaient utilisés dans l'industrie du tannage du cuir. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du bois. Ils peuvent être divisés en deux grands groupes : les tanins hydrolysables (gallotanin), et les tanins condensés (tanin catichique) [2].

I.2 Les polymères glucidiques :-

I.2.1. Les pectines :

Les substances pectiques sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unités

d'acide α -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4), interrompu par la présence d'unités L-rhamnopyranose. Les fonctions acides des unités galacturoniques peuvent être estérifiées ou non par du méthanol. Cette estérification joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques des pectines, notamment sur la formation de gels. D'autres glucides sont présents dans les pectines, comme le β -D-galactose, le β -D-glucose, le β -L-arabinose, le β -D-xylose et le α -D-fucose (figure I.4) [3].

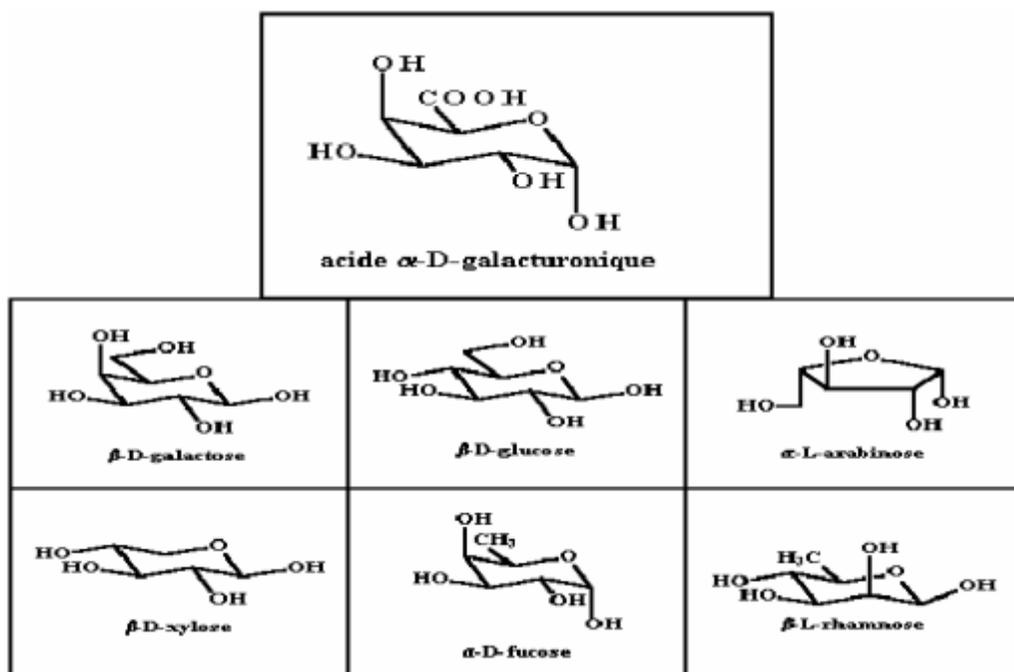


Figure I.4 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques.

Les pectines sont généralement obtenues à partir d'échantillons végétaux par extraction à l'eau chaude. Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire.

I.2.2. Les hémicelluloses : [4,5]

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent en moyenne de 15 à 30% de la masse sèche du bois. Elles sont extraites de l'holocellulose du bois (résidu obtenu après délignification) par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est une

fonction de l'espèce végétale. La figure I.5 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

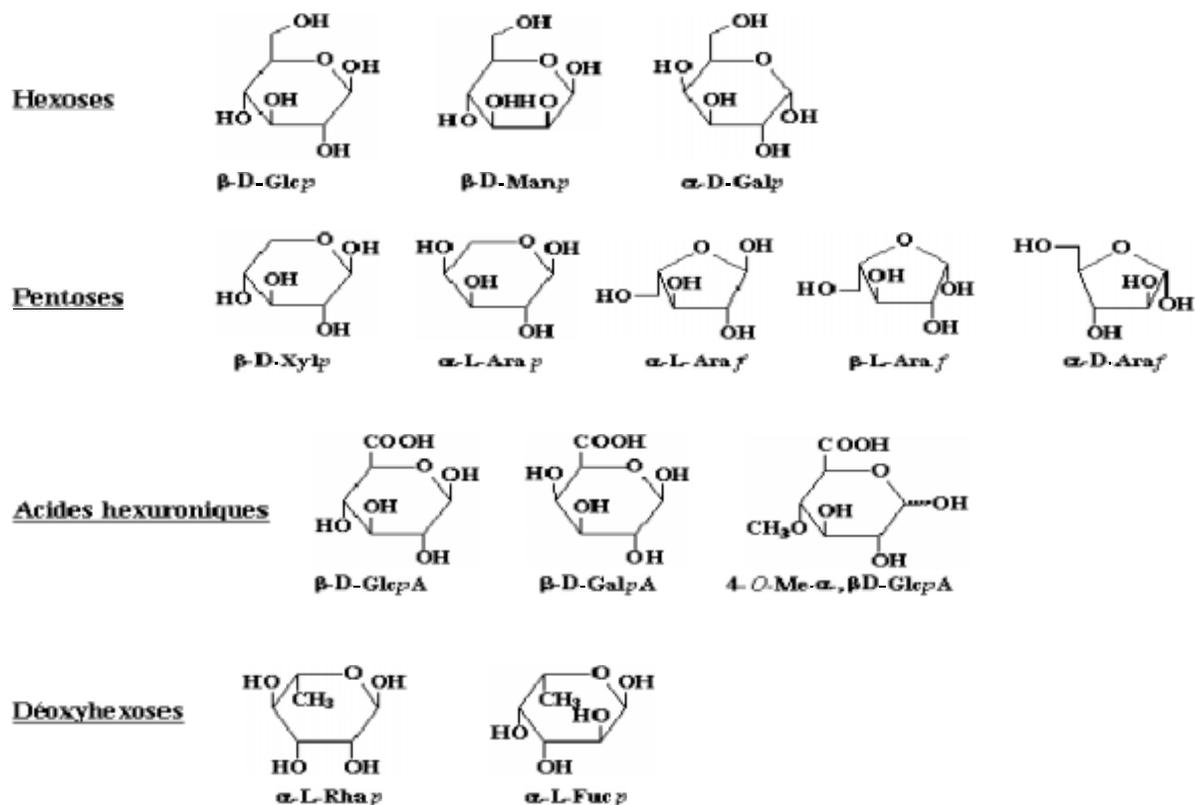


Figure I.5 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.

La nomenclature de ces différentes hémicelluloses est déterminée de la manière suivante :

- Dans le cas d'un polymère linéaire, le suffixe *-ose* du glucide constituant la chaîne est remplacé par le suffixe *-ane* (ex : xylane).
- Dans le cas d'un polymère ramifié, les glucides greffés au squelette de base seront des préfixes alors que les unités glucidiques de la chaîne principale porteront le suffixe *-ane* (ex : glucuronoxylane).
- Dans le cas des polymères « entrecoupés », l'unité glucidique la plus représentée portera le suffixe *-ane* et les autres seront en préfixe (ex : glucomannane).

Ces hétéropolysaccharides sont extraits comme nous l'avons vu précédemment, par action de solutions alcalines de concentration croissante sur l'holocellulose. Les structures des différentes

fractions isolées sont déterminées par des méthodes de caractérisations chimiques. Elles consistent tout d'abord en la détermination de la composition monosaccharidique des échantillons après dégradation de ces polysaccharides par hydrolyse acide ou enzymatique. L'hydrolysats est ensuite caractérisé par chromatographie en phase gazeuse après dérivatisation (silylation ou acétylation) ou par HPLC.

Il faut alors déterminer, pour chaque glucide, quelles positions sont substituées. Pour cela, les groupements hydroxyles libres du polysaccharide sont méthylés ou silylés puis le composé ainsi dérivatisé est hydrolysé afin de libérer les monosaccharides qui auront alors des hydroxyles libres aux positions O-liées du polymère. Enfin, ces monomères méthylés sont analysés généralement par couplage CPG / spectrométrie de masse.

Il est aussi nécessaire de déterminer les séquences de répartition de sous unités. Pour cela, l'hydrolyse chimique ménagée ou l'hydrolyse enzymatique des hémicelluloses génèrent des oligosaccharides qui, après purification par chromatographie d'exclusion stérique, sont analysés par spectrométrie de masse et RMN. On aboutit ainsi à la structure des oligosaccharides répétitifs. Par ces trois analyses, on peut déterminer l'enchaînement des unités glucidiques ainsi que la structure du ou des motifs répétitifs.

Enfin, le degré de polymérisation est calculé par détermination de la masse molaire du polysaccharide par chromatographie par perméation de gel, spectrométrie de masse MALDI ou par des techniques de diffusion de la lumière

I.2.3 La cellulose :

La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton et des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie [6].

I.3 La cellulose :

I.3.1. Généralités et structure :

Rappelons que la cellulose est constituée par un enchaînement de cycles glucopyranose avec une liaison glycosidique du type β 1-4 (Figure 1-6). Le degré de polymérisation varie suivant l'origine des fibres et le type de procédés d'isolement. Par exemple, il est supérieur à 3000 pour le coton et égal à environ 1500 pour les pâtes de bois obtenues avec le minimum de dégradation.

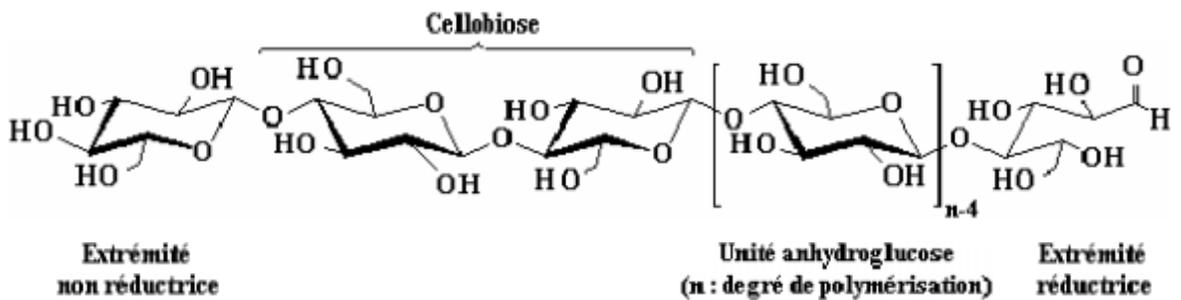


Figure I.6 : Représentation de la chaîne de cellulose.

Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale, comme le montre le tableau I.1.

Tableau I.1 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.

Espèce végétale	DP
Algue valonia	26500
Coton, bouleau	10000
Chanvre, lin, ramie	9000
Épicéa	8000

Le DP de la cellulose peut être déterminé par plusieurs méthodes, et notamment par viscosimétrie, selon l'équation de Mark-Houwink-Sakurada. Cette relation permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse moléculaire M par l'intermédiaire de deux constantes a et K , et ainsi d'obtenir le DP du polymère, selon la formule suivante :

$$[\eta] = KM^a$$

a et K ne dépendent que du milieu. La masse moléculaire de la cellulose peut aussi être déterminée par diffusion de la lumière ou par chromatographie d'exclusion stérique [7,8]

L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse après hydrolyse et dérivation montre que celle-ci est constituée à plus de 95% de glucose, mais on ne peut pas exclure que certains sucres tels que le galactose ou le xylose soient incorporés en petite quantité dans le polymère. La diffraction des rayons X par les monocristaux de la cellulose a permis d'établir que deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle fixé sur le carbone 3'. Ainsi, la dimension de l'unité cellobiose est toujours de 10,3 Å. En raison du grand nombre de groupements hydroxyles sur la chaîne, il existe de multiples possibilités de liaisons hydrogènes intermoléculaires (figure I.7). De plus, il existe d'autres liaisons hydrogènes mettant en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose. Toutes ces contraintes font de la cellulose une molécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure I.7).

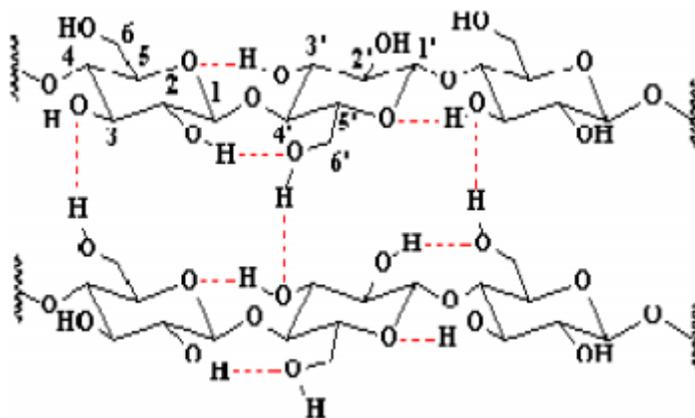


Figure I.7 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.

La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge [9, 10]. L'unité de structure de la cellulose est la fibrille élémentaire constituée par l'association d'une quarantaine de chaînes individuelles. Le diamètre de ces fibrilles est d'environ 2 à 6 μm . Ces « paquets » de molécules de cellulose sont agrégés entre eux pour former des microfibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 μm et de longueur infinie. Ces microfibrilles sont constituées de zones hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes) [11,12] (figure I.8). Les zones cristallines sont constituées de mailles monocliniques ($a = 8,35 \text{ \AA}$;

$b = 10,3 \text{ \AA}$; $c = 7,9 \text{ \AA}$; $\beta = 84^\circ$).

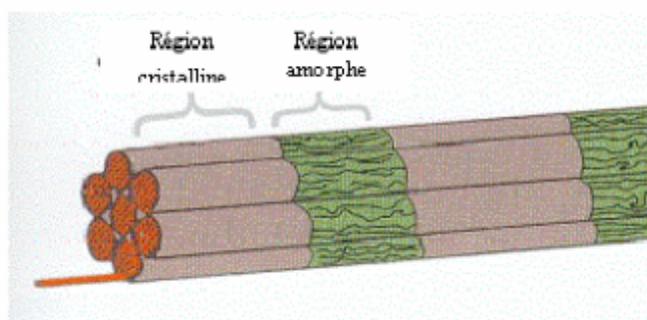


Figure I.8 : Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

La cellulose existe dans plusieurs états polymorphiques, et la détermination de ces états a été faite à partir des caractéristiques de spectres de diffraction des rayons X [13]. Les deux formes les plus importantes de la cellulose sont la cellulose I et la cellulose II.

I.3.2. Les différentes morphologies de la cellulose :

I.3.2.1. Interconversions entre les différents types de cellulose : [13]

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre sept morphologies pour la cellulose ($I\alpha$, $I\beta$, II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}), dont les existences ont été démontrées par des études RMN, infra-rouge et de diffraction par rayons X. Les différentes voies de conversions entre ces morphologies sont représentées sur la figure I.9.

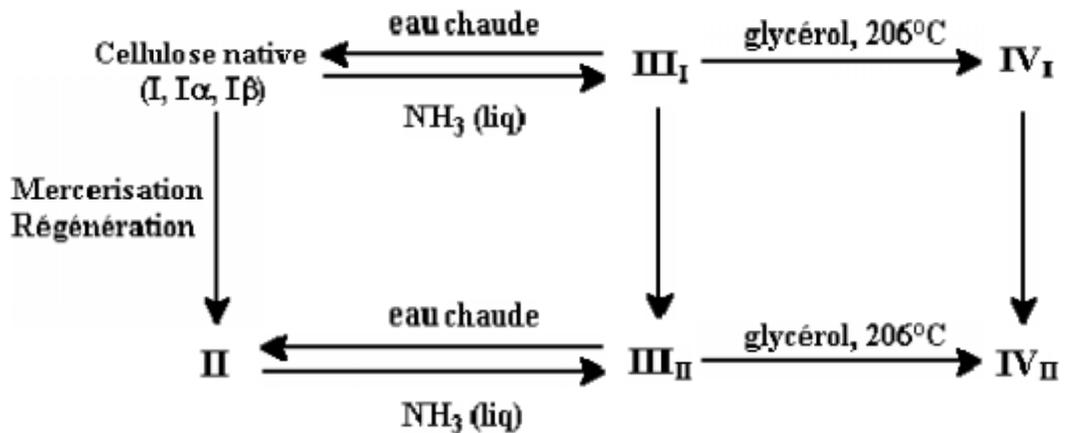


Figure I.9 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose.

Les deux morphologies les plus couramment rencontrées sont la cellulose I et la cellulose II.

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est à dire sous la forme du mélange des celluloses I α et I β . La cellulose II est obtenue de manière irréversible à partir de la cellulose native par deux procédés distincts :

- La mercerisation est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- La régénération consiste en la destruction de la viscose (cellulose greffée par du sulfure de carbone).

Les formes IIII et IIIII, quant à elles, sont obtenues réversiblement à partir de la cellulose I et II respectivement, par traitement à l'ammoniac et évaporation ultérieure de l'excès d'ammoniac. Ces deux nouvelles morphologies conduisent à la formation des celluloses IVI et IVII par chauffage à 206°C dans le glycérol.

Nous allons, dans le prochain paragraphe, explorer les différences les plus importantes entre les deux polymorphes majeurs de la cellulose : les celluloses I et II.

I.3.2.2. Comparaison structurale des celluloses I et II :

La cellulose varie par les paramètres de la maille cristalline, l'arrangement des liaisons hydrogène intermoléculaires et la disposition parallèle ou antiparallèle des chaînes de cellulose :

- La cellulose I (ou cellulose native) correspond à la cellulose existant à l'état naturel qui est constituée de cristaux à chaînes parallèles (figure I.10).

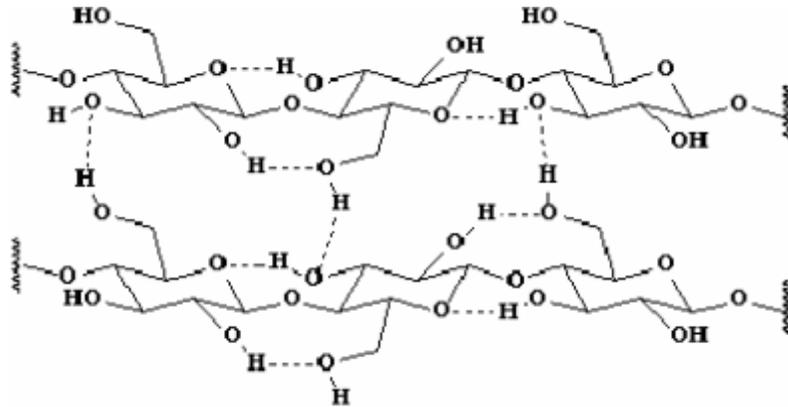


Figure I.10 : Représentation des chaînes de la cellulose I.

- La cellulose II, qui est obtenue par mercérisation de la cellulose native (traitement à la soude à 0,5 M) n'a pas de structure clairement définie. Pendant longtemps on a admis une structure antiparallèle des chaînes du polymère. Cependant, des travaux récents [13,14] proposent une orientation parallèle des chaînes avec une modification des liaisons hydrogène (figure I.11). En effet, la cellulose II dérive de la cellulose I par un simple traitement basique durant lequel aucune réorientation moléculaire n'aurait lieu [13].

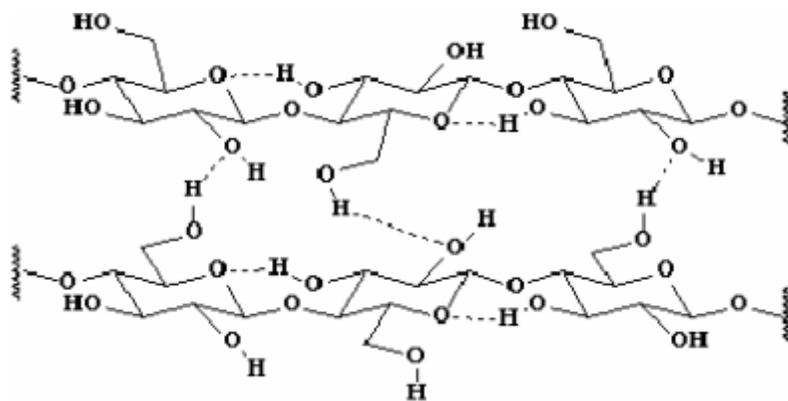


Figure I.11: Représentation des chaînes de la cellulose II.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée. Il est possible de schématiser la transition entre ces deux formes par le changement d'orientation de la chaîne du polymère (figure I.12) [15].

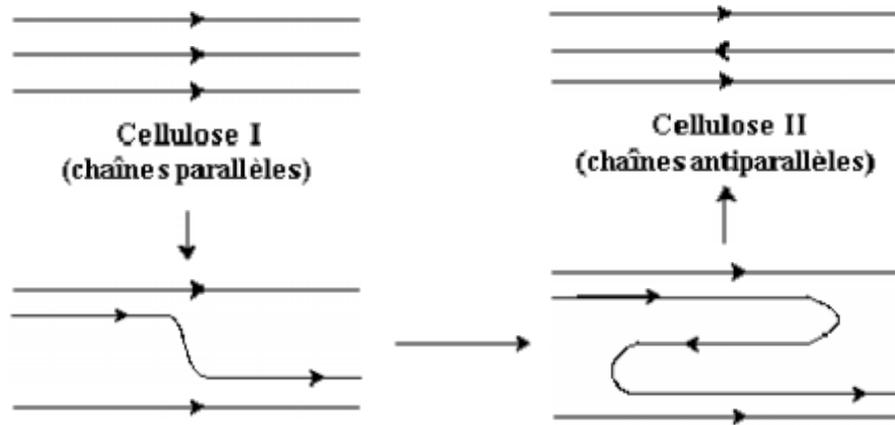


Figure I.12 : Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle [15].

La projection dans le plan bc montre (figure I.13) que la chaîne de cellulose II du niveau inférieur est dans le sens contraire (antiparallèle) des deux autres (parallèles). Les formes I et II sont des états cristallins différents par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études aux rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînements parallèles alors que la cellulose II consiste en l'enchaînement antiparallèle des chaînes glucosidiques.

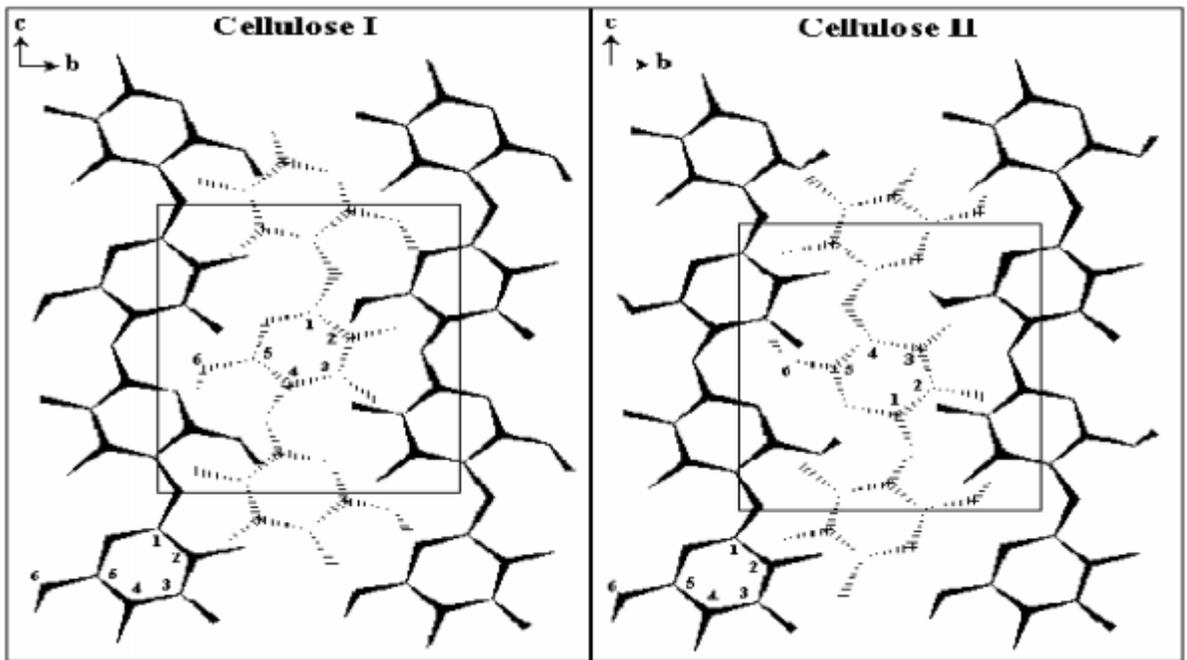


Figure I.13 : Différence d'orientation des chaînes de celluloses I et II par projection dans le plan bc [15].

I.3.3. Méthodes d'obtention de la cellulose :

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose à partir de la biomasse ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux (figure I.14). Les traitements appliqués aux échantillons végétaux peuvent être chimiques ou physico-chimiques.

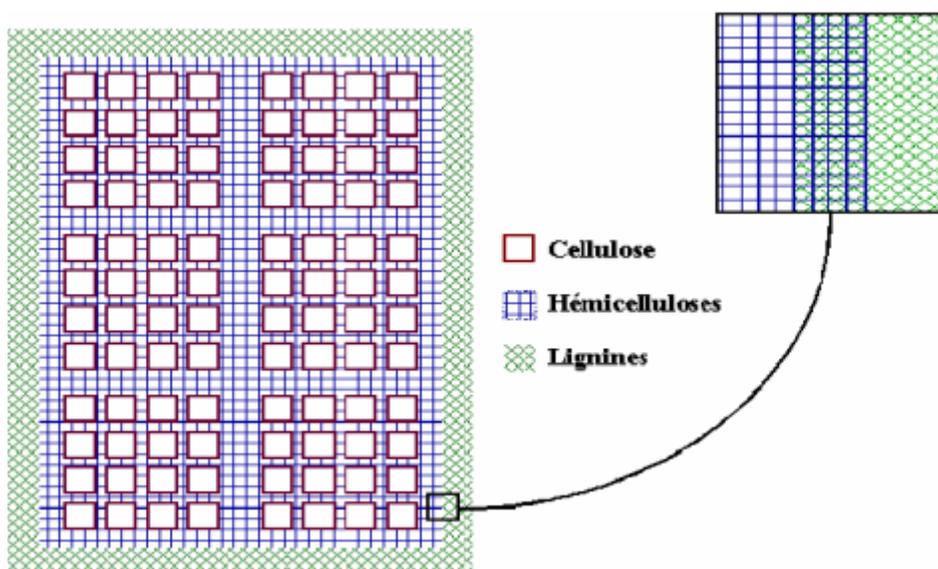


Figure I.14 : Représentation schématique de la paroi des cellules du bois.

Les traitements chimiques vont permettre, par action conjuguée de solvants adaptés, d'éliminer tous les constituants du bois autres que la cellulose. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire. Un exemple de schéma de fractionnement est représenté sur la figure I.15 [16]. Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituant la partie extracellulaire de la biomasse. L'étape suivante consiste en l'obtention d'holocellulose par extraction ou destruction des premiers composés de la paroi cellulaire des végétaux : les lignines. Cette étape peut être réalisée par action d'acide chlorhydrique dans le dioxane dans le cas d'une extraction ou de chlorite de sodium / acide acétique glacial ou d'eau oxygénée à pH basique (pH = 11,5) dans le cas d'une destruction des lignines [17]. La cellulose est ensuite obtenue à partir de l'holocellulose par extraction des hémicelluloses, le plus souvent par extractions successives des hémicelluloses de bas, moyen et haut poids moléculaire, par action de solutions basiques de concentrations croissantes : tout d'abord KOH à 0,1%, puis NaOH à 1% et NaOH à 18%.

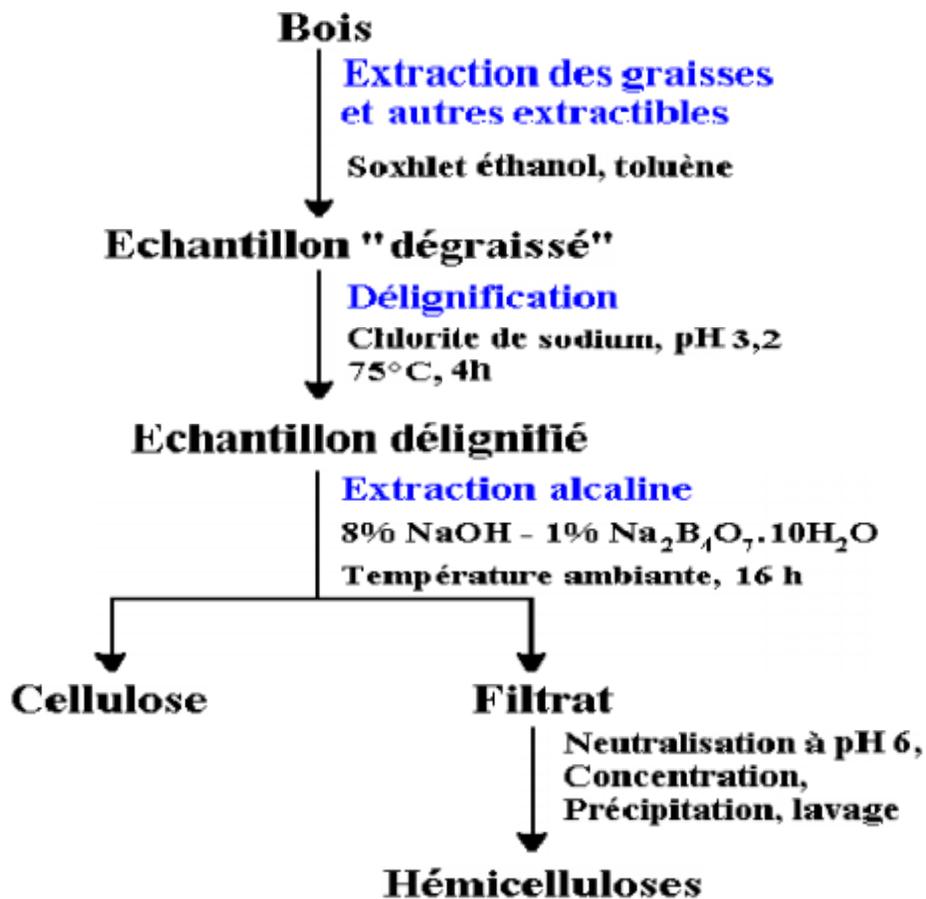


Figure I.15 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll [17].

I.3.4 Dissolution de la cellulose :

I.3.4.1 Réactivité :

La réactivité de la cellulose est essentiellement attribuable à la présence d'un groupe hydroxyle primaire et de deux groupes hydroxyles secondaires sur chaque unité de glucose. Cependant, ces groupes ne sont pas totalement disponibles, lors d'une réaction, à cause des ponts hydrogène, il peut y avoir rupture des liaisons C-C et C-O et, dans ce dernier cas, la dégradation s'installe.

La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés physiques et chimiques. En effet, on sait que la région amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la région cristalline, c'est pour cette raison qu'il est préférable de traiter préalablement la cellulose de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite la modifier chimiquement ; Ce traitement doit permettre de rompre les liaisons hydrogène de la cellulose de manière à ce que les hydroxyles soient libres et donc plus réactifs.

I.3.4.2 Activation :

Le traitement le plus classique consiste en l'immersion de la cellulose pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à « l'hydrocellulose de Girard » [18] qui est partiellement hydrolysée, l'activation acide permettant de rompre les liaisons hydrogène ainsi qu'une partie des liaisons glycosidiques. La conséquence de cette activation est le gonflement des fibres et la diminution du DP. Cependant, pour éviter cette hydrolyse partielle du polymère, plusieurs systèmes de solvants ont été mis au point dans la dernière période.

D'autres méthodes mettent en jeu l'immersion de la cellulose dans une solution d'ammoniac pendant une heure, [19] dans le but de purifier l'échantillon de départ et d'éliminer les acétates pouvant estérifier la cellulose. Elle peut aussi être activée par mercerisation du polymère dans une solution de soude à 18% [20], pour permettre le gonflement de la cellulose. Ensuite des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur permet d'éviter la réhydratation de l'échantillon. Cependant, la littérature ne nous indique pas si toutes ces méthodes d'activation conduisent au même type de cellulose. La cellulose peut de surcroît être activée par séchage à 105°C pendant 3 heures afin

d'éliminer l'eau naturellement adsorbée. [21] Enfin, Vaca-Garcia et coll. [22] ont réalisé un échange de solvant en utilisant successivement de l'eau desionisée et de l'éthanol, puis ont imprégné le résidu cellulosique avec les réactifs (anhydrides mixtes d'acides) avant la transformation.

I.3.4.3 Solvants de la cellulose :

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de systèmes solvatant la cellulose :

- Les solvants aqueux ; ce sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...) [23], de bases (potasse, hydrazine...), des sels (iodure de sodium...) [24] ou de N-méthylmorpholine-N-oxyde. [24,25] Cependant, pour la plupart, ces solvants provoquent une importante dégradation de la cellulose. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à de tels systèmes.
- Les systèmes de solvant à base de DMSO tels que le DMSO/paraformaldéhyde [26], le DMSO / paraformaldéhyde / thiamine.acide chlorhydrique [27], le DMSO / fluorure de tetrabutylammonium trihydrate [28], le DMSO/méthylamine[23], le DMSO/dioxyde d'azote. Par analogie, on rencontre aussi le DMF/dioxyde d'azote.
- Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium (le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence de N, N-diméthylacétamide [DMA]). [29] Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO [30], 1-méthyl-2-pyrrolidinone [NMP], 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone [DMI]).[31]

I.3.4.4 Dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA :

Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose est le LiCl/DMA car il a l'avantage de ne pas dégrader la cellulose [32,33] et de ne pas limiter les réactions chimiques applicables au système. De plus, il permet d'obtenir des solutions de cellulose très concentrées.

Le mécanisme de la dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA peut-être divisé en cinq étapes. Le solvant commence par pénétrer dans les fibres, il dégrade les fibres ainsi que la structure fibrillaire. On observe alors la formation de fragments, la séparation des fibrilles et

enfin la dissolution de la structure fibrillaire. La structure résultante [34], est schématisée dans la figure I.16.

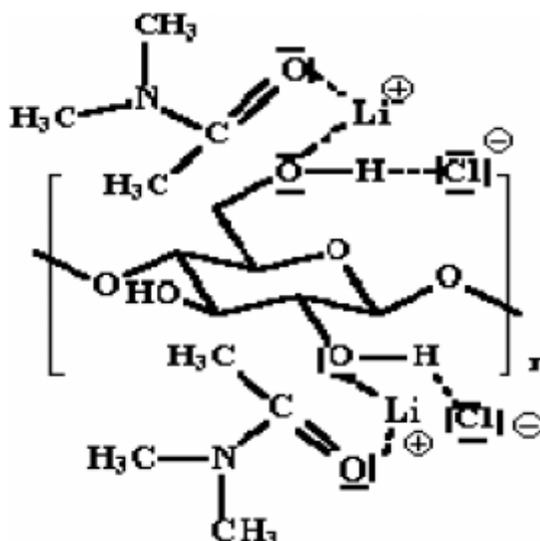


Figure I.16 : Cellulose dissoute dans LiCl/DMA [34].

I.4 Les principales voies de valorisation des résidus cellulosiques : [35]

L'étude des différentes voies de valorisations des résidus cellulosiques, importants aussi bien en quantité qu'en variété, a fait l'objet de nombreux travaux. Outre la fabrication de la pâte à papier, ils présentent un intérêt dans l'alimentation humaine et animale ainsi qu'en tant que précurseurs pour la production de produits chimiques organiques, d'énergie et de matériaux polymériques. Cette utilisation variée de la biomasse s'explique par plusieurs facteurs :

- le souci de préserver l'environnement,
- le besoin de devenir de plus en plus indépendant vis-à-vis des produits pétroliers.
- la nécessité de trouver un débouché au surplus des productions agricoles [36].
- et par la possibilité d'exploiter des matières premières végétales sur les jachères à des fins non-alimentaires.

I.4.1 Les matériaux :

A l'échelle industrielle, à l'exception des panneaux d'agglomérés de bois [37], les fibres cellulosiques, bien que biodégradables et bon marché à la fois, sont souvent délaissées au profit

des matières d'origine minérale (fibres de verre, mica). Ce phénomène est lié aux différents inconvénients que présente ce type de renfort végétal et qui sont :

- Une faible compatibilité avec la matrice polymère souvent hydrophobe,
- une dégradation thermique à des températures élevées
- et un pouvoir d'absorption d'eau très élevé.

La modification chimique de la structure de la fibre végétale permet de modifier ces caractéristiques, c'est ainsi que les recherches dans ce domaine ont permis le développement industriel d'agromatériaux composites à matrices organique et inorganique depuis une vingtaine d'années.

I.4.2 Modification chimique de la matière végétale «obtention

d'agromatériaux thermoplastiques» :

Trois raisons sont à l'origine de la non-thermoplasticité des matériaux cellulosiques, et en particulier celle du bois :

- 1) La cellulose présente un taux de cristallinité minimum de 50% provoqué par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires,
- 2) La lignine a une structure complexe tridimensionnelle et a un poids moléculaire très élevé.
- 3) Les liaisons chimiques entre les principaux composants du bois entraînent la formation de complexes lignine-polysacchides.

Shiraishi et coll. [38], Auki et coll. [39] ont montré que la matière cellulosique peut être converti en matériau thermoplastique par modification chimique (estérification et éthérification) des fonctions hydroxyles. Les groupements fixés sont généralement volumineux. En effet, le volume libre créé lors de la destruction du réseau tridimensionnel de la lignine et de l'introduction de chaînes carbonées augmente la flexibilité des chaînes polymériques et permet donc le ramollissement ou la fusion de la matière cellulosique. Toutefois, on constate une diminution sensible des propriétés mécaniques. Aussi, l'ajout d'un plastifiant permet d'y remédier.

I.4.3 Les différentes modifications chimique de la cellulose :

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes

chimiques de modification. Cependant il existe d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure I.17. Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales (C-2-C-3), aux liaisons éthers (liaisons $\beta(1-4)$) et à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

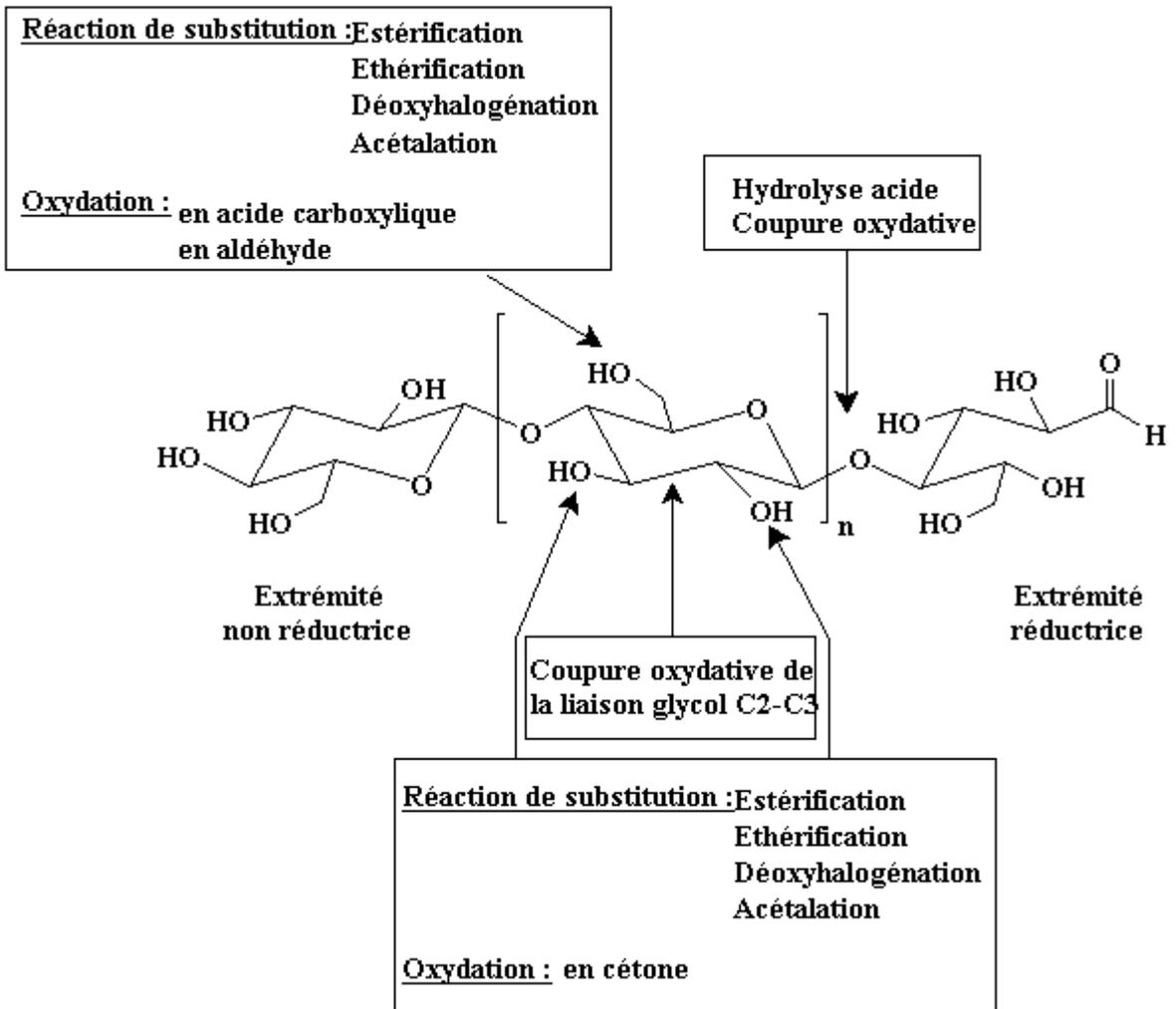


Figure I.17 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire),
- modifications des groupements hydroxyles.

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène.

I.4.4 Estérification de la cellulose « obtention de matériaux thermoplastique » :

I.4.4.1 Synthèse et propriétés des esters carboxyliques de cellulose :

Les méthodes d'obtention d'esters sont extrêmement nombreuses. De manière générale, la réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau. Cependant, cette réaction est réversible et correspond en fait à un équilibre entre l'ester et l'acide (figure I.18).

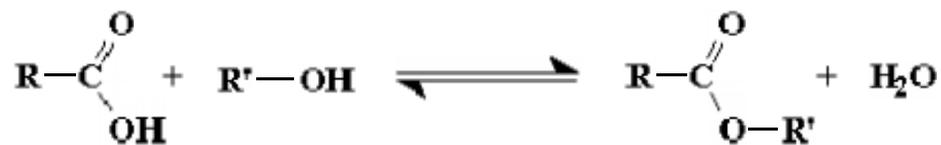


Figure I.18 : Schéma général de la réaction d'estérification.

Pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore ester de cet acide (figure I.19).

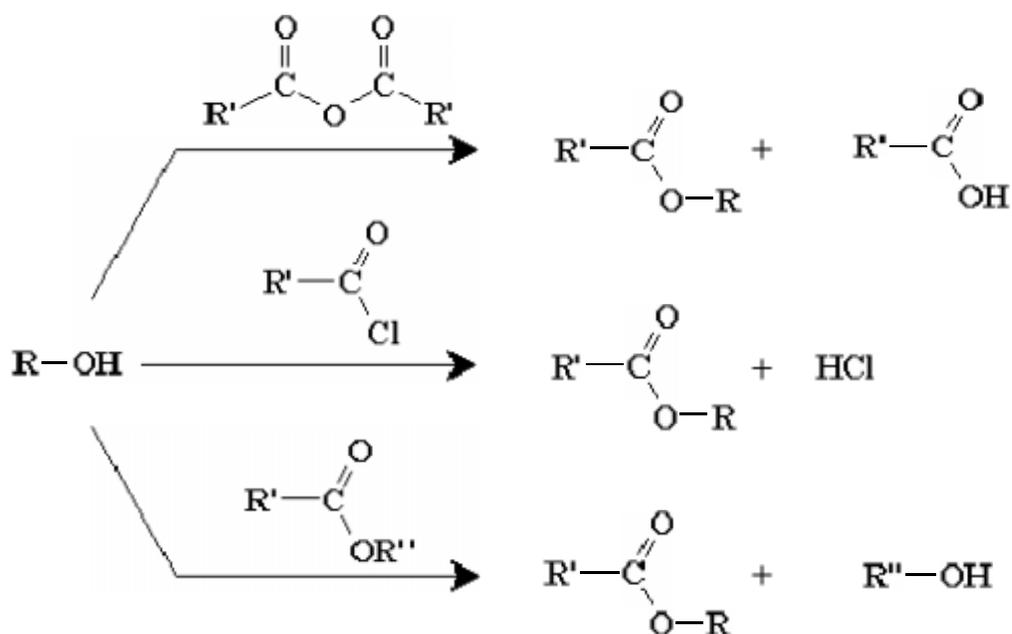


Figure I.19 : Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.

De tels systèmes ont été utilisés pour l'acylation de la cellulose.

I.4.4.1.1 Utilisation des anhydrides :

L'une des voies les plus importantes est l'utilisation des anhydrides. Ceux-ci peuvent être employés seuls ou avec un catalyseur tel que la triéthylamine [40], le chlorure de paratoluènesulfonyle ou plus couramment la pyridine. Les anhydrides peuvent aussi être couplés à des acides carboxyliques libres dans le but de former des esters mixtes [41]. Toutes les réactions citées précédemment durent entre une heure et quelques jours et se font généralement à haute température.

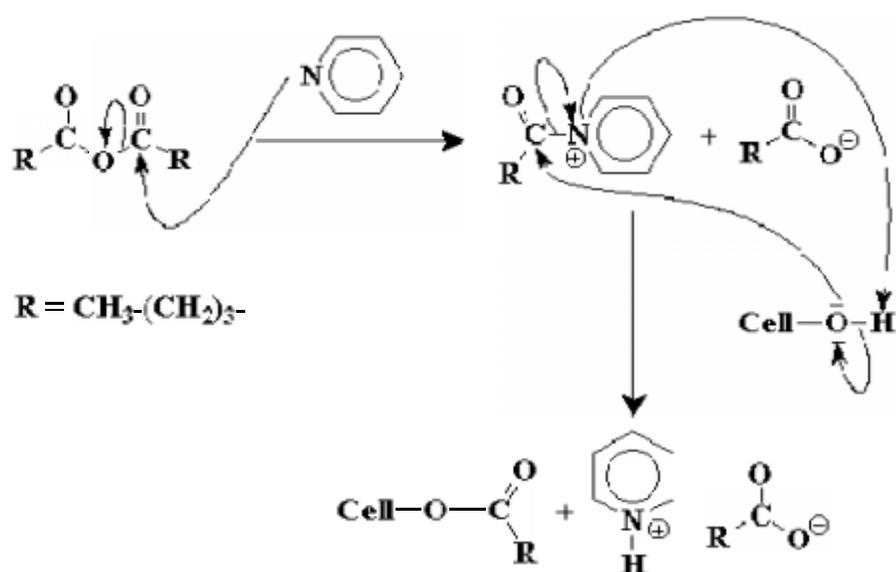


Figure I.20 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia [42].

I.4.4.1.2 Utilisation des acides carboxyliques libres

Dans la plupart des cas, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour faciliter l'estérification de la cellulose par des acides carboxyliques libres. Ce système de catalyseurs est composé de pyridine et d'un chlorure d'acide sulfonique tel que le chlorure de tosylé [43], ou le chlorure de mésityle. [44,45] Toutefois, dans certains cas particuliers, si on emploie des polyacides possédant deux atomes de carbone entre deux fonctions acides, il n'est pas nécessaire d'utiliser de catalyseur. En effet, le diacide se cyclise facilement en anhydride et c'est la forme anhydride qui réagit avec la cellulose [46]. Les temps de réaction sont du même ordre qu'avec les anhydrides.

I.4.4.1.3 Utilisation des chlorures d'acyles

L'estérification par les chlorures d'acyle implique la formation d'un acide fort, l'acide chlorhydrique, celui-ci peut entraîner la diminution du degré de polymérisation de la cellulose par rupture des liaisons osidiques. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'ajouter une base au milieu réactionnel pour neutraliser cet acide au fur et à mesure de sa formation. La base la plus souvent utilisée est la pyridine [47]. La pyridine permet également de fixer l'acide chlorhydrique formé lors de la synthèse in situ de l'anhydride tosyl-carboxylique (figure I.21), les temps de réaction sont compris entre 2 et 24 heures.

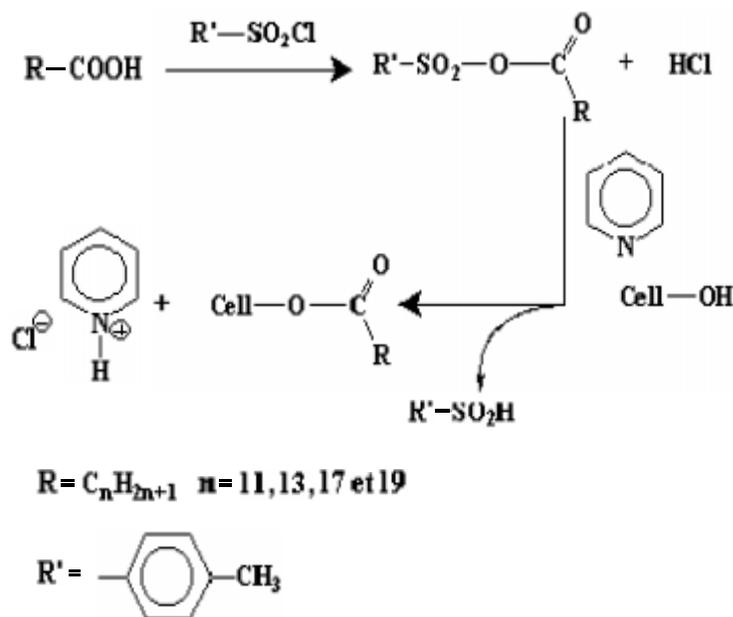


Figure I.21 : Acylation de cellulose en présence du couple R'SO₂Cl/Pyridine [48].

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse d'esters carboxyliques aromatiques de cellulose, mais aussi d'esters celluloses d'acides gras. Ce système catalytique a aussi été employé pour l'acétylation de cellulose à partir de différents sels d'acide acétique [49].

I.4.4.1.4 Transestérification :

Il est possible de faire subir une transestérification à la cellulose (figure I.22), pour cela, on fait réagir des esters vinyliques pendant 70 heures sur le polymère dissous.

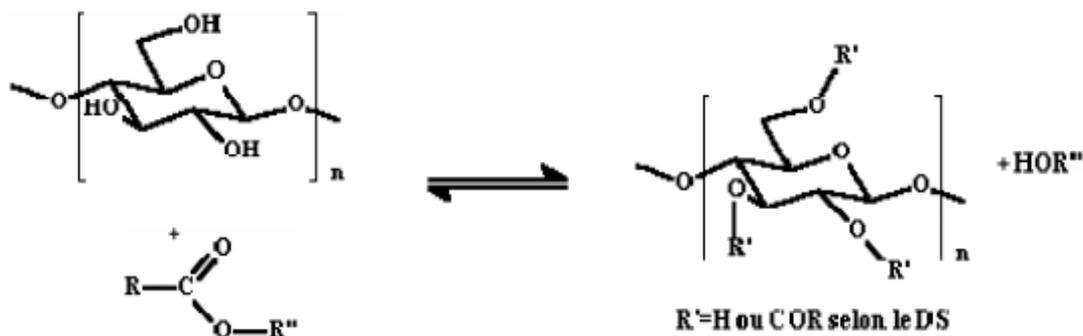


Figure I.22 : Schéma général de la transestérification de la cellulose.

Les esters vinyliques sont utilisés dans les réactions de transestérification car l'alcool formé au cours de cette réaction se tautomérise en acétaldéhyde, ce qui déplace l'équilibre de la réaction vers l'ester de cellulose (figure I.23). Cette réaction a été aussi menée en phase hétérogène, qui a été catalysée par voie enzymatique [50]. Dans ce dernier cas, on remarque que la réaction est sélective (seule la position 6 est modifiée).

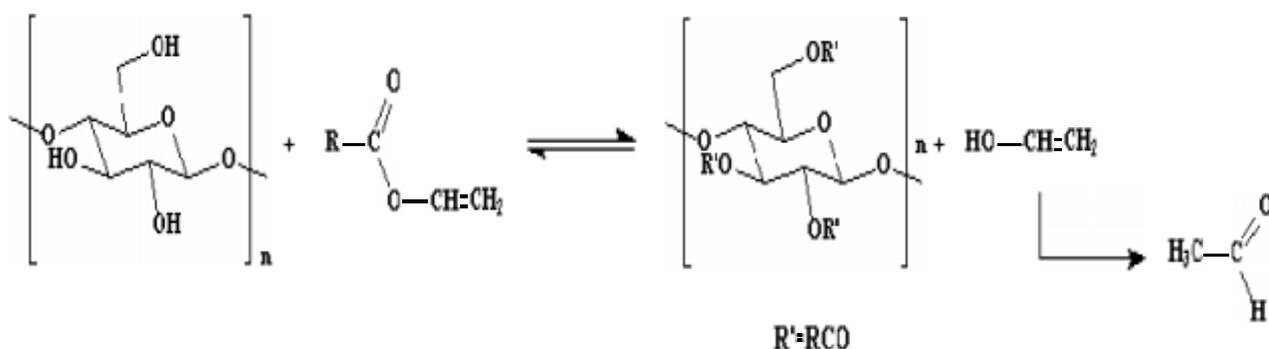


Figure I.23 : Transestérification de la cellulose par des esters vinyliques.

I.4.4.2 Purification des esters de cellulose :

Pour la purification des esters de cellulose, la littérature rend compte de trois méthodes :

- Le lavage des esters solides : si la réaction a été effectuée en phase homogène, l'ester est préalablement précipité avec de l'eau. Le solide est lavé avec de l'eau s'il s'agit d'un ester à courte chaîne ou avec un solvant organique (méthanol, isopropanol, éther diéthylique) qu'il s'agisse d'un ester à chaîne courte ou longue [51].
- La méthode par dissolution/précipitation : l'ester gras de cellulose est dissous dans un minimum de chloroforme puis précipité avec du méthanol ou de l'éthanol. Cette manipulation est répétée plusieurs fois [52,53 ,54].
- L'extraction de Soxhlet : c'est la méthode la plus utilisée. Le solvant d'extraction peut être de l'eau si l'agent acylant possède une courte chaîne. Cependant, quelle que soit la longueur de cette chaîne, on peut utiliser du méthanol ou un mélange d'éthanol et d'acétone [55].

I.4.4.3 Caractérisation des esters de cellulose

Une des caractéristiques significatives des esters de cellulose est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre moyen de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il est donc compris entre 0 et 3. Il existe plusieurs méthodes de détermination du DS. La volumétrie est la plus classique. L'ester de cellulose est saponifié puis on procède à un dosage en retour de la solution résultante. La RMN du proton et l'analyse élémentaire sont également utilisés pour la détermination du DS [56,57].

S'ajoutant au DS, les esters peuvent être caractérisés par la distribution des chaînes sur les unités glucose. Cette distribution peut être déterminée par RMN du carbone ou du proton. Pour une analyse très rigoureuse, on procède à une méthylation suivie d'une hydrolyse et d'une séparation par chromatographie [58]. Toutes ces études aboutissent aux mêmes résultats : le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués.

I.4.4.4 Propriétés des esters de cellulose :

I.4.4.4.1 Solubilité :

La solubilité des esters de cellulose varie avec la longueur de la chaîne et avec le degré de substitution. Une étude a été menée sur des acétates de cellulose de différents DS (tableau I.3). Cette étude montre que les acétates de cellulose sont solubles dans le DMSO à condition que leur DS soit supérieur à 1 et sont toujours insolubles dans le THF et le chloroforme.

Tableau I.2 : Solubilité d'acétates de cellulose à la concentration de 1 g/100 mL.

DS	DMF	DMSO	Pyridine	THF	Chloroforme
0.63	G	G	G	I	I
0.83	G	G	G	I	I
1.04	G	S	I	I	I
2.72	G	S	G	G	G

- G: Gonflement.
- S: Soluble.
- I: Insoluble.

Les esters de l'acide laurique fortement substitués ($DS > 1,5$) sont solubles dans la pyridine, le THF et le chloroforme [57].

I.4.4.4.2 Analyse thermique :

La température de transition vitreuse des triesters de cellulose varie de 100°C pour les triacétates à 70°C pour les tristéarates. La température de fusion des esters de cellulose de fort DS diminue de 300°C à 100°C pour des longueurs chaîne de deux à six carbones puis remonte légèrement jusqu'à 120°C pour le stéarate [59]. La température de dégradation des propionates de cellulose se situe à 230°C . Les esters gras (entre les laurates et les eicosanoates), eux, se dégradent aux alentours de 210°C . Ces résultats montrent que les esters gras de cellulose peuvent être thermoformables car leurs températures de dégradations sont supérieures à leurs températures de fusion.

I.4.4.4.3 Biodégradabilité :

Les études de Glasser et coll. [60] sur la biodégradation enzymatique des esters de cellulose montrent une forte biodégradabilité pour les faibles DS quelle que soit la longueur de la chaîne (aux environs de 80%). Elle diminue ensuite rapidement avec l'augmentation du DS et est nulle lorsque le DS atteint 2 pour les acétates, 1,7 pour les propionates, 0,3 pour les laurates et 0,2 pour les myristates. Cependant de meilleurs résultats peuvent être obtenus en utilisant directement un microorganisme. En effet, une perte de masse de 6% a été mise en évidence pour un laurate de cellulose de DS 2.

CHAPITRE II

Synthèse des polymères synthétiques

II.1. Les polymères :

Le terme de macromolécule ou molécule géante (polymère), est apparu dans la littérature vers 1920. Il est dû à H. STAUDINGER, qui fut le premier à admettre l'existence de macromolécules linéaires dont la masse molaire est supérieure à 10.000g/mole (10Kg/mole). Les polymères sont constitués de longues chaînes formées d'unités de monomères liés par covalence.

La relation entre les propriétés physiques de ces matériaux et leur structure moléculaire est d'une importance extrême : la découverte des longues chaînes polymériques et la définition précise de leur structure ont donné naissance à une science nouvelle, orientée à la fois vers la synthèse de nouvelles macromolécules pour la chimie organique et vers des recherches théoriques pour une meilleure compréhension des propriétés de ces nouveaux matériaux [61].

Il y a des macromolécules partout, à l'intérieur de nous même ou à notre extérieur. Les uns sont naturels et d'autres sont synthétiques.

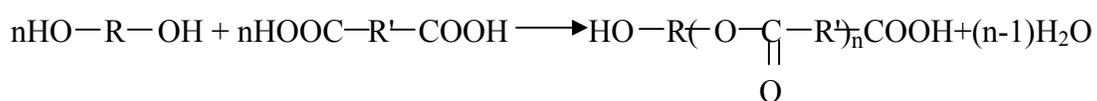
II.1.1 Les polymères synthétiques :

Les macromolécules en forme de polymères synthétiques sont constitués d'unités répétées de monomères.

Un homopolymère est constitué d'un seul type de monomère par exemple :



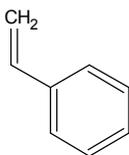
Un copolymère est constitué de plus qu'un type d'unité de monomère par exemple :



Un échantillon de polymère synthétique à un large rangé de masses molaires (polydisperse). En solution, les polymères ont des configurations différentes en fonction du solvant. Les polymères synthétiques sont la base des fibres synthétiques, plastiques et caoutchouc synthétique [62].

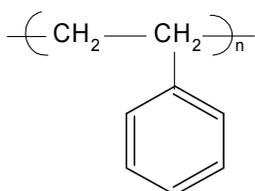
II.1.1.1 Le polystyrène :

Le polystyrène (PS en abrégé) est le homopolymère obtenu par la polymérisation des monomères de styrène



Styrène

Le polystyrène est une matière dure, cassante et très transparente. il est Parmi les plastiques industriels usuels, c'est un produit de très large diffusion, offrant un vaste champ d'application. L'application la plus connue est le polystyrène expansé, sorte de mousse blanche compacte qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs, mais c'est aussi le plastique transparent et dur utilise pour de nombreux types de boites et boîtiers.

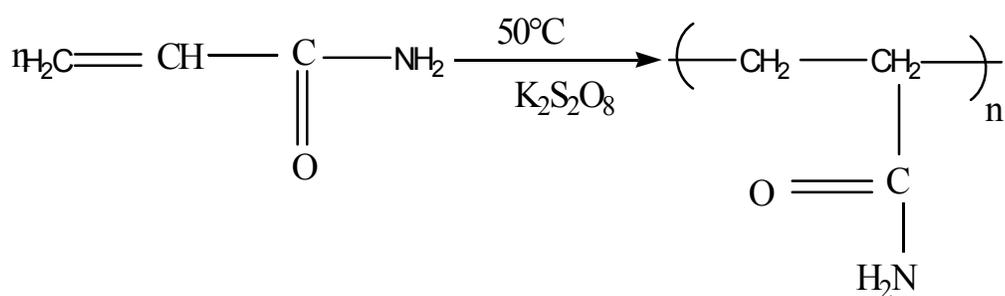


Polystyrène

II.2 Synthèse de polyacrylamide :

La synthèse a été effectuée par polymérisation radicalaire en milieu aqueux avec le persulfate de potassium ($K_2 S_2O_8$) comme initiateur et à température constante.

La réaction de polymérisation est la suivante :



Acrylamide

Polyacrylamide

II.2.1 Purification des réactifs et des solvants :

II.2.1.1 Purification des réactifs :

- **Le monomère :**

Le monomère d'acrylamide se présente sous forme des cristaux blancs dont le point de fusion est de 84.5°C. Il est soluble dans l'eau, dans le méthanol et dans l'acétone. L'acrylamide a été purifié par cristallisation et recristallisation dans le méthanol à chaud. Les cristaux ont été séparés par filtration et ensuite séchés sous vide à 30°C.

- **L'initiateur :**

Le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) a été purifié de la même manière et dans les mêmes conditions que le monomère.

II.2.1.2 Purification des solvants :

- **L'eau bidistillée :** L'eau utilisée comme solvant est une eau bidistillée sur K_2MnO_4 pour éliminer toute trace d'impureté et d'oxygène.
- **Le méthanol :** Le méthanol utilisé dans l'ensemble de nos manipulations est de 96%. Ce dernier a été distillé juste avant utilisation.

II.2.2 Réaction de polymérisation :

Dans la réaction de polymérisation nous avons suivi la méthode proposée par SCHULZ et AL [63].

On a introduit dans un ballon tricol de 500ml, la solution d'acrylamide ($4.2 \cdot 10^{-1}M$) constituée de 8g dans 260 ml d'eau bidistillée. Le ballon est plongé dans un bain thermostaté à $50^{\circ}C$, au même temps on a préparé 0.4g de persulfate de potassium dans 10 ml d'eau distillée, et on l'ajoute goutte à goutte dans la solution précédente à l'aide de l'ampoule à brome. La réaction de polymérisation a été maintenue à température constante durant 5 heures sous atmosphère inerte en utilisant l'azote anhydre. Une agitation mécanique continue est assurée par un moteur RW 20 IKA-WERK. Le dispositif de polymérisation est représenté par la figure II.1.

La solution polymérique obtenue est concentrée par un "rotavapeur" (1 / 3 du volume initial), et ensuite précipité dans le méthanol, (le rapport volumique étant de 1/7), puis filtré sur un entonnoir buchner. Le polyacrylamide est dissout dans l'eau bidistillée et précipité une deuxième fois dans le méthanol dans le but d'éliminer toute trace d'initiateur et de monomère qui n'ont pas réagi. Il est ensuite filtré sur Buchner, séché sous atmosphère inerte (N_2 anhydre) sous vide à $30^{\circ}C$, et ceci en cassant le vide à chaque fois et sous azote [64,65].

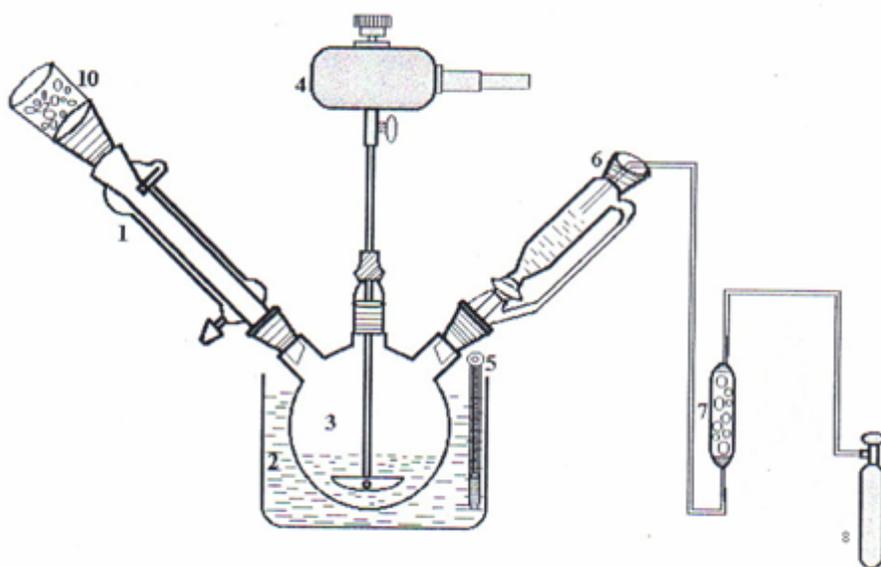


Figure II.1 : Montage de la réaction de polymérisation.

1- Réfrigérant.

2- Bain thermostat.

3- Ballon.

4- Agitateur mécanique.

5- Thermomètre.

6- Ampoule à brome.

7- Tube de CaCl_2 .

8- Azote.

10- CaCl_2 .

II. 3 Caractérisation du polyacrylamide obtenu :

Le polyacrylamide obtenu a été caractérisé qualitativement par spectroscopie infrarouge, et sa masse moléculaire moyenne déterminée par viscosimètre.

II. 3.1 Point de fusion :

Le point de fusion du polyacrylamide obtenu a été mesuré avec un tube capillaire sur un appareil «BARNESTEAD - ELECTROTHERMAL».

$$T_f = 161^\circ\text{C}.$$

II.3.2 Spectroscopie IR :

Les analyses par spectroscopie IR (voir annexe 1) du polyacrylamide sous forme de pastilles avec KB_r montrent :

- la disparition des pics caractéristiques de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) entre 1614.3 cm^{-1} .
- l'apparition de la bande à 3118.7 et 2947.0 cm^{-1} caractéristiques de la liaison (C-H) dans CH_2 .
- l'apparition d'une bande à 1452.3 cm^{-1} causée par la vibration de déformation de la liaison CH .

Tableau II.1 : Interprétation du spectre IR de l'acrylamide [66-67].

Bandes et pics (cm-1)	Groupements
3354.0	vibration de valence non associée de la liaison (N-H) du groupe NH ₂ des amides primaires.
3170.8	vibration de valence associée à la liaison (=N-H) du groupe de NH ₂ des amides primaires.
1676.0	vibration de valence de la liaison (-C=O)
1614.3	vibration de valence de la liaison (-C=C-) groupement vinylique.
1429.2	vibration de valence de la liaison (=C-N).
1282.6 et 1139.9	vibration de déformation dans le plan de (=C-H ₂) du groupe vinylique.
1051.1	vibration déformation dans le plan de (=C-H) du groupe vinylique.
962.4	vibration déformation hors du plan de la liaison (=CH ₂) du groupe vinylique
815.8	vibration déformation hors du plan de la liaison (=CH) du groupe vinylique

Tableau II.2 : Interprétation du spectre IR du polyacrylamide.

Bandes et pics (cm ⁻¹)	Groupements
3517.9	vibration de valence symétrique de la liaison (N-H) des amides primaires.
3118.7 et 2947.0	vibration de valence asymétrique de la liaison (CH ₂) du groupement aliphatique.
1706.9	vibration de valence de la liaison (-C=O) du carbonyle amide.
1463.9	vibration de déformation de la liaison (-CH ₂ -) du groupement aliphatique.
1319.2	vibration de valence de la liaison (=C-N) des amides primaires.
1130.2	vibration de valence de la liaison (-C-C-) du groupement aliphatique.
736.8	vibration de déformation hors plan de la liaison (N-H).

II.3.3 Viscosimètre :

II.3.3.1 Rappel théorique :

II.3.3.1.1 : Viscosité des solutions macromoléculaires diluées : [68]

Lorsque le soluté du mélange binaire, soumis à un écoulement est constitué par une substance macromoléculaire, il est très utile d'introduire une nouvelle grandeur fondamentale en physico-chimie macromoléculaires et qui est désignée sous le nom de " viscosité intrinsèque". Cette quantité est définie à température donnée, par la limite de la viscosité spécifique réduite lorsque la dilution de la solution devient infinie.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$$

η : viscosité absolue de la solution .

η_0 : viscosité absolue du solvant pur.

C : concentration de la solution.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui est homogène à l'inverse de la concentration n'a pas les dimensions d'une viscosité absolue. Elle est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe, à une température donnée, de la viscosité absolue η_0 du solvant et des viscosités absolues η des solutions macromoléculaires de concentrations variables. Chaque viscosité absolue est obtenue, le plus souvent, en déterminant le temps d'écoulement (t) d'un volume V donné, de liquide dans le tube capillaire vertical du viscosimètre .

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques $[\eta]$ dérive de l'équation de HUGGINS :

$$\frac{\eta_p}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

Il consiste à tracer graphiquement, pour des concentrations en polymère inférieures au gramme par décilitre, la variation linéaire de la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration C. la viscosité intrinsèque est alors égale à l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi

obtenue. La pente de cette droite permet le calcul simultané du constant k de HUGGINS dont la valeur est déterminée pour un couple (polymère solvant) donné.

II.3.3.1.2 Détermination de la masse moléculaire :

L'application la plus importante du viscosimétrie en chimie macromoléculaire est incontestablement la détermination des masses moléculaires des polymères. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse moléculaire M d'un échantillon supposé isomoléculaire sont, en effet, reliées par la loi de MARK (1938) et HOUWINK (1940) :

$$[\eta] = KM_w^\alpha$$

Dans laquelle les deux paramètres K et α sont des constantes pour un couple polymère - solvant donné et a une température donnée.

L'exposant α prend, selon le couple polymère -solvant considère, des valeurs comprises entre 0.5 et 1.

Tableau II.3 : Valeurs des constantes k et α de la loi expérimentale de MARK-HOUWINK relatives à quelques systèmes polymère/solvant.

Polymère	Solvant	K.10 ⁵	α
Amylose	KCl aqueux (0.33M) à 25°C	115	0.50
Acétate d'amylose	Chloroforme à 30°C	1.06	0.92
Caoutchouc naturel	Benzène à 30°C	18.5	0.74
Caoutchouc naturel	n-propylcétone 14°C	119	0.50
Polyméthacrylate de méthyle	Benzène à 20°C	5.5	0.76
Polystyrène	Ethylbenzene à 25°C	17.6	0.68
polyacrylamide	Eau à 30°C	68	0.66

II.3.3.2 Protocole expérimental :

II.3.3.2.1 Détermination de la viscosité intrinsèque : [69]

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées sur un viscosimètre capillaire dans un bain thermostaté à 25°C, en utilisant l'eau bidistillée comme solvant (figure II.5). Des solutions de polyacrylamide dans l'eau bidistillée comme solvant de différentes concentrations ont été préparées puis soumises à une agitation continue pendant au moins 24h pour avoir une solution homogène. La solution a été filtrée avant utilisation et un volume $V=7\text{ml}$ a été utilisé à chaque fois. Après un temps de repos de 10mn, la moyenne de plusieurs temps d'écoulement a été déterminée. Le viscosimètre est vidé de la solution puis lavé avec l'eau distillée et séché pour les utilisations suivantes.

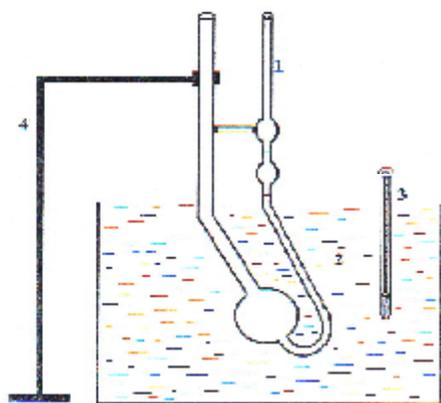


Figure II.2 : Montage du viscosimètre.

1- Viscosimetre d'OSTWALD.

2- Bain thermostat.

3- Thermomètre.

4- Support.

D'après la relation :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

On a aboutit aux résultats suivants :

Tableau II.4 : Résultats du viscosimétrie.

C (g/100ml)	1	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
t _m	28.45	20.11	18.26	16.38	15.10	13.74	13.45
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	1.5	1.26	1.20	1.12	1.09	1.04	0.92
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	1.5	0.756	0.6	0.448	0.327	0.208	0.092

t_m : temps moyen d'écoulement.

En traçant $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = f(C)$ on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est la viscosité

intrinsèque $[\eta]$ Figure (II.3).

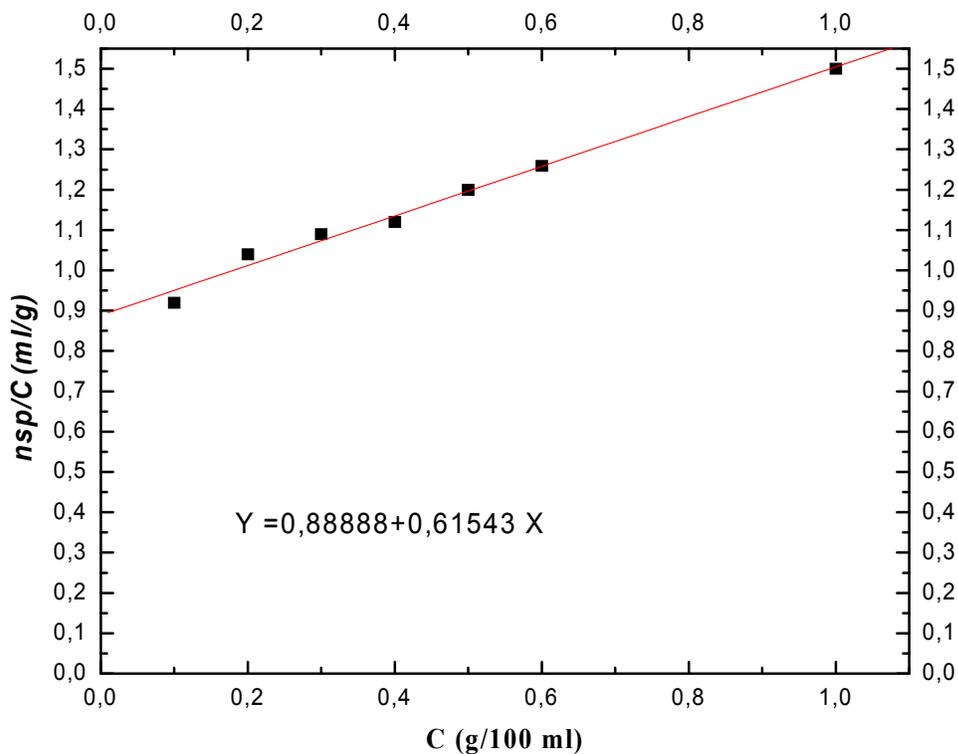


Figure II.3 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du polyacrylamide en fonction de la concentration.

II.3.3.2.2 Détermination de la masse moléculaire :

La masse moléculaire M_w est déterminée à partir de la relation de MARK-HOUWINK

$$[\eta] = KM_w^\alpha$$

Avec : $K = 4.9 \cdot 10^{-3}$ et $\alpha = 0.8$ [69]

$$[\eta] = 4.9 \cdot 10^{-3} M_w^{0.8}$$

On obtient ainsi : $M_w = 210503$ g/mole

II.3.3.2.3 Détermination de degré de polymérisation :

$$\begin{aligned} DP &= M_w / \text{Masse molaire d'acrylamide} \\ &= 210503 / 71.08 \\ &= 2961 \end{aligned}$$

Tableau II.5 : Résultats des mesures viscosimétriques.

K	α	$[\eta]$ (ml/g)	M_w (g/mole)
$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.8	88.88	210503

II .4 Fractionnement du polymère :

II.4.1 Introduction :

Les opérations de fractionnement ont pour but essentiel de séparer et d'isoler par un moyen physico-chimique, les chaînes macromoléculaires ayant des tailles ou des structures différentes.

Les premières expériences de fractionnements d'un polymère utilisaient une méthode de précipitation fractionnée. Progressivement d'autres techniques sont apparues et ont conduit à des améliorations expérimentales très sensibles.

Ainsi la mise au point d'extractions sélectives a permis des fractionnements d'une plus grande finesse que par précipitation. Plus récemment, les méthodes de dilution chromatographiques et des opérations de permutaton sur gel autorisent des séparations sans manipulations trop longues en raison des possibilités d'automatisation qu'elles offrent.

La nécessité du fractionnement des polymères s'impose à plus d'un titre. Il est en effet reconnu que la présence de faibles masses moléculaires modifie de façon notable les propriétés physiques d'un composé macromoléculaire et il est indispensable de préciser cette action par une étude portant sur des échantillons soigneusement fractionnés. Les conditions de la synthèse et le traitement ultérieur du polymère peuvent être choisis en fonction des qualités requises [69,70].

II.4.2 Protocole expérimental :

On utilise la méthode de précipitation fractionnée par addition de non solvant. La solution de polyacrylamide dans l'eau, de concentration de 1g/ 100ml, est placée dans une burette. Un volume de méthanol 7 fois celui de la solution est placé dans un bécher. La solution de polymère est ajoutée progressivement au méthanol sous une agitation continue jusqu'à l'apparition d'un trouble. On chauffe jusqu'à 40°C, Le trouble disparaît. On laisse la solution reposer et revenir à la température initiale et le mélange est laissé au repos abandonné plusieurs heures. La phase concentrée est séparée par décantation ou siphonage elle est ensuite dissoute dans une petite quantité de solvant et enfin isolée en versant la solution dans le précipitant pur. Le solide obtenu après filtration est séché sous vide et sous atmosphère inerte à 30°C.

Le surnageant est traité à nouveau par une quantité supplémentaire de précipitant d'une manière à obtenir une nouvelle fraction. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'une large quantité de précipitant soit sans effet.

On obtient trois fractions dans les mêmes conditions.

Tableau II.6 : Regroupe $[\eta_{int}]$ des 3 fractions et leurs masses moléculaires.

Fractions	f1	f2	f 3
$\eta_{int}(ml/g)$	86.32	82.35	78.49
M_w (g/mole)	M_{w1}	M_{w2}	M_{w3}
	202952	191352	180207

Les variations des viscosités spécifiques en fonction de la concentration des trois fractions de polyacrylamide sont représentées au Figure II.4.

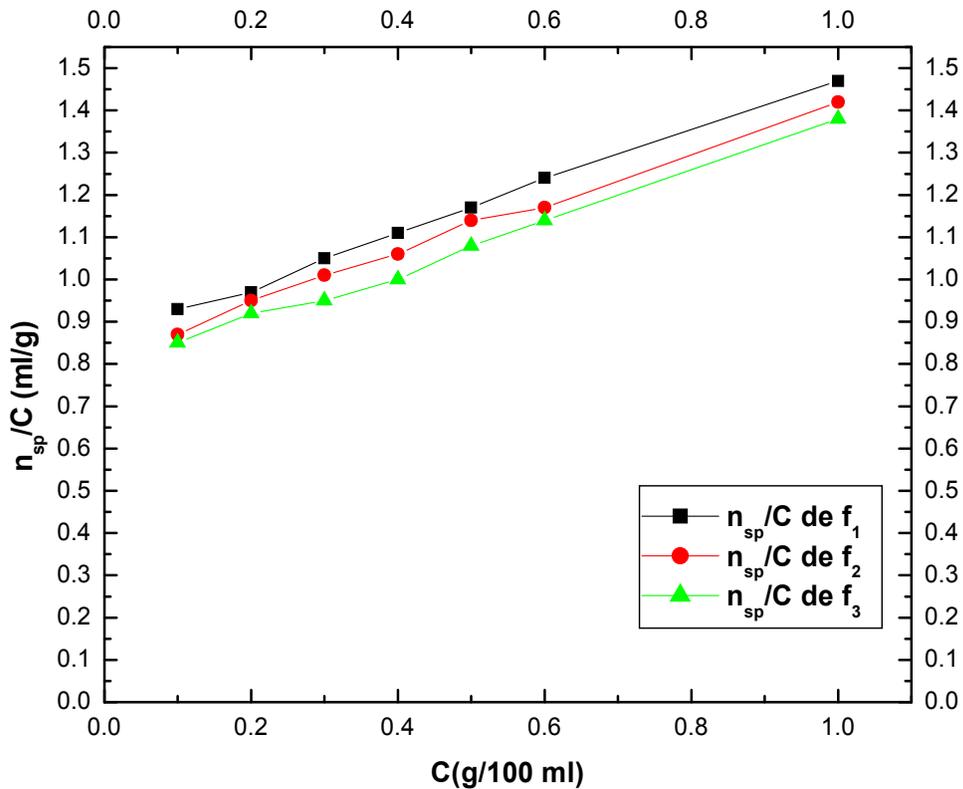


Figure II.4 : Variations des viscosités spécifiques en fonction de la concentration des trois fractions de polyacrylamide.

II.5 Synthèse de polystyrène :

Le styrène est distillé avant chaque réaction de polymérisation. La réaction de polymérisation est menée d'une manière à éviter tout contact avec l'air humide.

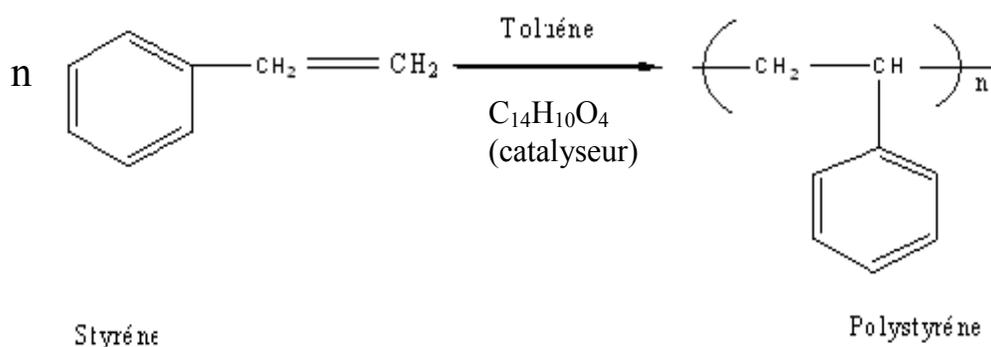
Le montage utilisé lors de cette polymérisation est constitué par le dispositif réactionnel suivant :

- ballon tricol de 500 ml.
- ampoule à brome.
- bain marie thermostaté.
- agitateur.

- un réfrigérant munit d'un tube rempli de CaCl_2 anhydre pour éviter tout contact avec l'air humide.

Le dispositif général de polymérisation du styrène est comme celui du polyacrylamide. Le polystyrène a été obtenu par est une polymérisation radicalaire, à une température constante de 60°C . On utilise le peroxyde de benzoyle comme catalyseur et le toluène comme solvant.

La polymérisation du styrène répond à la formule suivante :



II.5.1 Le mode opératoire :

La solution est constituée de styrène et de toluène. Le rapport monomère/solvant étant de 1/3, le catalyseur peroxyde de benzoyle (10^{-3} mole/l, par rapport au styrène), est dissout dans 10 ml de toluène. Le ballon est plongé dans un bain thermostaté à 60°C , le peroxyde de benzoyle en solution est ajouté goutte à goutte à la solution du monomère à l'aide de l'ampoule à brome. La réaction de polymérisation est maintenue à température constante durant 8 heures sous atmosphère inerte (azote), et sous agitation continue pendant la réaction [71].

La solution polymérique obtenue est concentrée jusqu'au (1/3). Après refroidissement, la solution précipité dans le méthanol et sous agitation (le rapport volumique solution/méthanol est de 1/7). La phase solide est récupérée par filtration sur buchner et ensuite rincé avec le méthanol.

II.5.2 Caractérisations du polystyrène :

Le polystyrène a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, sa masse moléculaire moyenne est déterminée par viscosimétrie.

II.5.2.1 Analyse par spectroscopie IR-TF :

Les analyses spectroscopique IR-TF (voir annexe 4) du polystyrène dissout dans le CCl₄ montrent :

- la disparition des pics caractéristiques de la double liaison (C=C) à 1600.8 cm⁻¹.
- l'apparition de la bande à 2997.2 et 2964.4 cm⁻¹ caractéristiques de la liaison (C-H) dans CH₂.
- l'apparition d'une bande de vibration à 1436.9cm⁻¹ causée par la vibration de déformation de la liaison C-H dans CH₂.

Tableau II.7 : Interprétation du spectre IR-TF de styrène.

Bandes et pics (cm⁻¹)	Groupements
3026.1 et 3082.0	Vibration de valence de la liaison (=C-H) du noyau aromatique.
1600.8	Vibration de valence de la liaison (-C=C-) du groupement vinylique.
1492.8	Vibration de déformation de la liaison (C-H) de noyau aromatique.
1028.0	Vibration de déformation dans le plan de la liaison (=C-H) du groupe vinyle.
906.5	Vibration de déformation hors du plan de la liaison (=CH ₂) du groupement vinylique.

Tableau II.8 : Interprétation du spectre IR-TF du polystyrène.

Bandes et pics (cm⁻¹)	Groupements
3105.2	Vibration de valence de la liaison (=C-H) de noyau aromatique.
2997.2 et 2964.4	Vibration de valence asymétrique de la liaison (-CH ₂ -) aliphatique.
1596.9	Vibration de valence de la liaison (-C=C-) du noyau aromatique.
1436.9	Vibration de déformation la liaison (=C-H) de cycle aromatique.
779.2	Vibration de déformation hors du plan de la liaison (-C=C-) du noyau aromatique.

II.5.2.2 Détermination de la masse moléculaire du PS par viscosité :

II.5.2.2.1 Détermination de la viscosité intrinsèque :

Des solutions polymériques de différentes concentrations ont été préparées suivant les mêmes étapes que le polyacrylamide.

D'après la relation :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Tableau II.9 : Résultats de la viscosité.

C (g/100ml)	1	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
t _m	27.6	20.59	19.04	17.71	16.61	15.6	14.61
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	1	0.492	0.38	0.284	0.204	0.13	0.059
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	1	0.82	0.76	0.71	0.68	0.65	0.59

En traçant $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = f(C)$ une droite a été obtenue, dont l'ordonnée à l'origine est la viscosité intrinsèque $[\eta]$, Figure II.5.

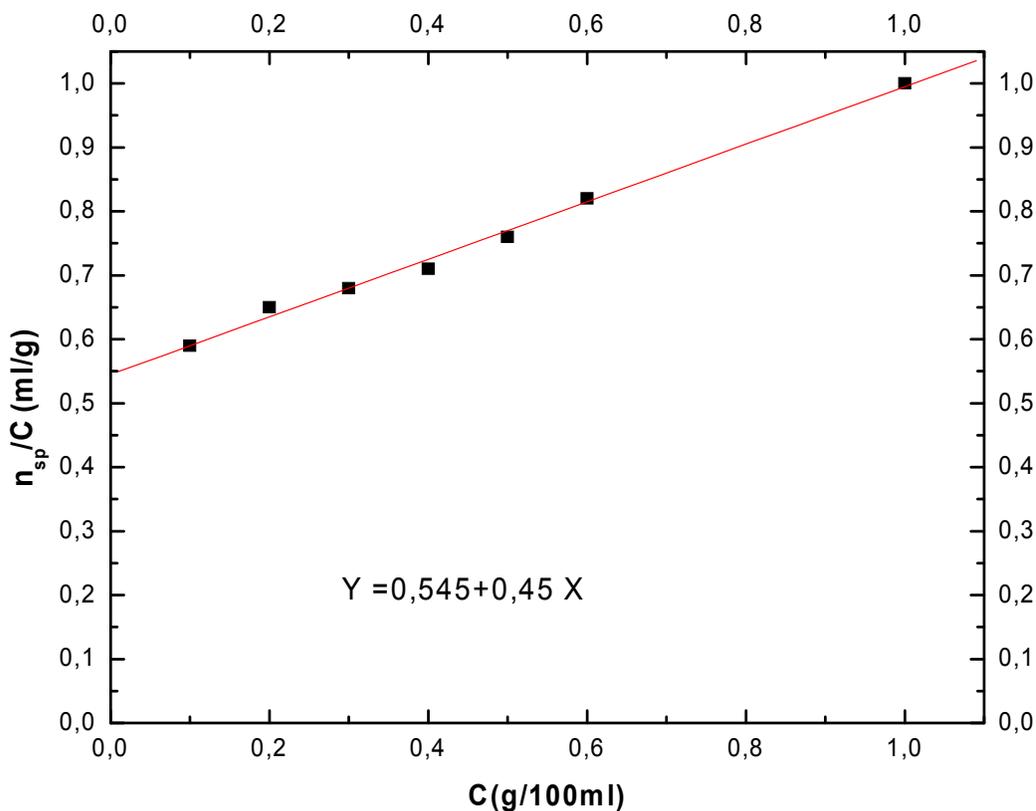


Figure II.5 : Variation de la viscosité spécifique du polystyrène en fonction de la concentration

II.5.2.2 Détermination de la masse moléculaire :

On a la relation :

$$[\eta] = KM_w^\alpha$$

Avec : $k = 11.8 \cdot 10^{-3}$ et $\alpha = 0.72$ (dans le toluène à 25°C) [71]

$$[\eta] = 11.8 \cdot 10^{-3} M_w^{0.72}$$

$$M_w = 122914 \text{ g/mol.}$$

Le degré de polymérisation = $M_w / \text{Masse molaire du styrène}$

Le degré de polymérisation = $122914 / 104.14$

Le degré de polymérisation = 1180

Tableau II.10 : Résultats des mesures viscosimétriques.

K	α	$[\eta]$ (ml/g)	M_w
11.8 10^{-3}	0.72	54.5	122914

II.5.3 Fractionnement du polystyrène :

Nous avons disposé d'un échantillon de masse moyenne ($M_w = 122914$), et pour une étude fondamentale et rigoureuse à cause du comportement du polystyrène en solution, et pour une meilleure interprétation des résultats, il est nécessaire d'avoir une distribution du polymère très réduite. Pour arriver à ce résultat il est impératif de fractionner ce polymère et de caractériser parfaitement les échantillons [72].

On a utilisé la méthode de précipitation fractionnée d'addition de non solvant, d'où l'obtenir des trois fractions dans les mêmes conditions.

Tableau II.11 : Regroupe $[\eta_{int}]$ les trois fractions et leurs masses moléculaires.

Fractions	f_1	f_2	f_3
$\eta_{int}(ml/g)$	52.59	46.05	43.40
$M_w(g/mole)$	M_{w1}	M_{w2}	M_{w3}
	116972	97270	89584

Les variations des viscosités spécifiques en fonction de la concentration des trois fractions de polystyrène sont représentées par la Figure (II.6).

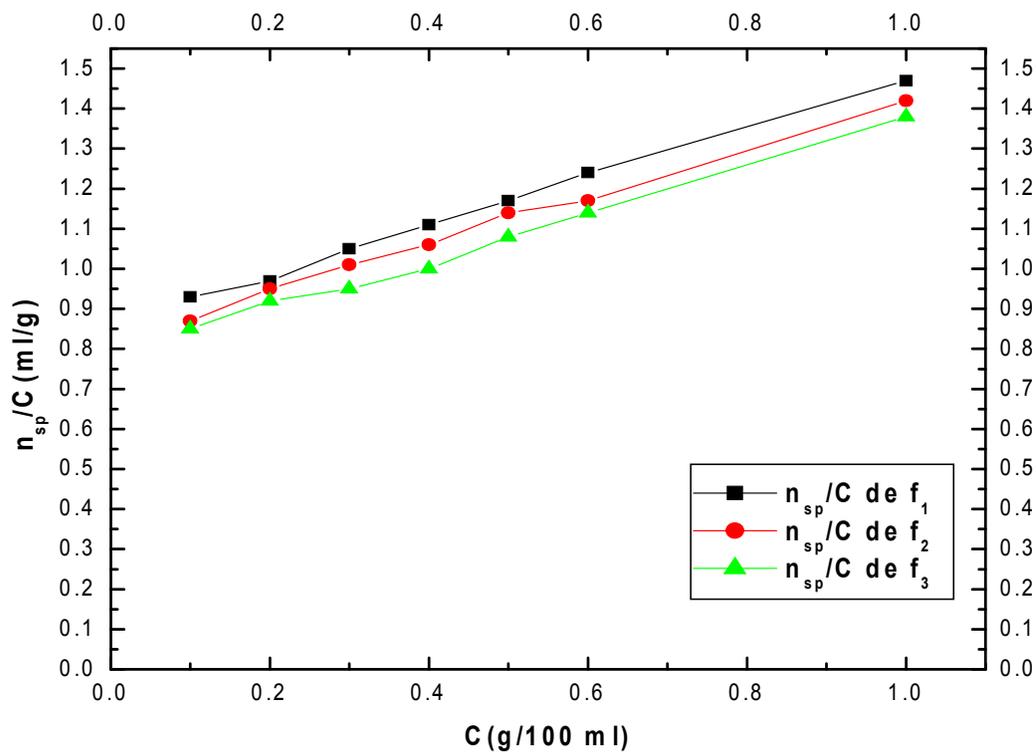


Figure II.6 : Variations des viscosités spécifiques des trois fractions de polystyrène en fonction de la concentration.

CHAPITRE III

Obtention de la cellulose a partir de la plante

Alfa

Introduction :

La deuxième partie de l'étude expérimentale qui a été effectuée dans notre laboratoire, consiste en l'obtention du polymère naturel qui est la cellulose à partir de la plante de stipa tenacissima, par la méthode d'extraction solide liquide.

III.1. Choix de la plante Alfa (*Stipa tenacissima*) :

Dans notre travail nous avons choisi comme source de polymère naturel, la plante stipa tenacissima qui est très riche en fibres cellulosiques et très utilisée dans la production du papier. ce choix peut s'étendre a tous les déchets cellulosiques.

III.2 Etude taxonomique de stipa tenacissima :

L'alfa (de l'arabe halfa) est une plante herbacée vivace de la famille des Poacée, originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la Méditerranée, qui sert notamment à fabriquer des papiers d'impression de qualité. Par extension, le terme désigne aussi le papier fabriqué à partir de cette plante.

III.2.1 Nom scientifique :

Macrochloa tenacissima (synonyme : *Stipa tenacissima*), famille des Poacées, sous-famille des Pooideae, tribu des Stipeae.

III.2.2 Systématique de la plante :

Le genre *Stipa tenacissima* appartient à la famille des Poacées. La systématique de la plante peut être résumée dans le (tableau III.1)

Tableau III.1 : Place de *Stipa tenacissima* dans la systématique

Classification classique	
Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Liliopsida
Ordre	Cyperales
Famille	Poacées
Genre	Macrochloa
Classification phylogénétique	
Ordre	Poales
Famille	Poacées

III.2.3 Description générale :

L'alfa pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes « nappes » dans les régions d'aridité moyenne (Figure III .1).



Figure III.1: La plante de *stipa tenacissima*.

III.2.4 Distribution : [73]

Cette espèce est originaire de l'ouest du bassin méditerranéen : Afrique du Nord, du Maroc à la Libye, et Europe du Sud (Espagne, Italie).

L'alfa couvre notamment de vastes zones des hauts plateaux algériens (Figure III.2).



Figure III.2 : Nappe alfatière.

III.2.5 Utilisation de la plante :

Les plus jeunes feuilles d'alfa peut être pâturé par les chevaux, les chameaux ; mais la plante est trop riche en lignine pour constituer un fourrage pour les autres herbivores.

L'alfa est une plante utilisée pour ses fibres. On en tire une pâte à papier recherchée. Ses feuilles peuvent être s'employer dans la fabrication de cordages et d'objets de sparterie.

C'est une plante qui présente aussi un intérêt sur le plan écologique pour lutter contre l'érosion dans les régions de steppes arides.

III.2.6 Les steppes alfatières sont en voie de disparition :

La céréaliculture, l'accès à la propriété foncière et la mise en valeur, ainsi que le surpâturage, sont entrain de réduire la steppe de façon rapide et irréversible.

L'alfa est une des espèces les plus représentatives de flore steppique. Elle revêt une importance à la fois écologique, économique et phytosanitaire.

L'alfa est une graminée pérenne arido-active. Sa disparition résulte des labours de la cueillette pour des utilisations diverses, artisanales (sparerie) et surtout industrielles (papeterie) [74].

III.3 Détermination de la composition de la plante :

III.3.1 Détermination des matières sèches, minérales et organiques : [75]

III.3.1.1 La matière sèche :

La matière sèche est déterminée à partir d'un échantillon brut, qui est introduit dans un creuset en céramique préalablement séché, puis pesé (m_0) et placé dans l'étuve à 105°C jusqu'à un poids constant. Après refroidissement dans un dessiccateur, le creuset contenant la matière sèche est pesé (m_1).

Le taux d'humidité est alors obtenu à partir de l'équation ci dessous :

$$\mu\% = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \quad [76]$$

III.3.1.1.1 Mode opératoire :

Nous avons pris $m_0=2g$ de *stipa tenacissima*.

- 1- Nous avons mis l'échantillon dans l'étuve à une température de 103-105°C pendant 4 heures.
- 2- Nous avons pris l'échantillon et on le laisse refroidir dans un dessiccateur qui contient du $CaCl_2$ et ensuite on a pesé l'échantillon obtenu.
- 3- On répète la première et la deuxième opération sur l'échantillon obtenu jusqu'à ce que le poids se stabilise.

Nous avons obtenu m_1 (matière sèche) = 1.8784g

III.3.1.1.2 Résultats :

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\begin{aligned} m_0 &\longrightarrow 100\% \\ (m_0 - m_1) &\longrightarrow \mu\% \\ \mu\% &= [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \\ \mu\% &= 6.08\% \end{aligned}$$

III.3.1.2 La matière minérale :

Nous avons utilisé un échantillon séché dans une étuve à une température de 80° C pendant dix heures.

III.3.1.2.1 Mode opératoire :

La matière minérale est déterminée sur le même échantillon sec, nous avons pesé $m_0=2$ g de l'échantillon puis chauffé lentement pour une carbonisation lente. Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse est pesée (m_2).

La masse m_2 est la masse de charbons plus la masse de matières minérales. Après, nous avons rincé l'échantillon m_2 avec l'eau distillée pour solubiliser les sels minéraux, on a séché l'échantillon pour obtenir m_3 (masse du charbon sec). alors la masse des sels minéraux est m_4 .

$$m_4 = m_2 - m_3$$

Le taux de matière minérale est alors :

$$T_{mm} \% = \frac{m_4}{m_0} \cdot 100$$

III.3.1.2.2 Les résultats :

$$m_0 = 1.6046\text{g}$$

$$m_2 = 0.7842\text{g}$$

$$m_3 = 0.2842\text{g}$$

$$m_4 = 0.0192\text{g}$$

$$T_{mm} \% = 1.19\%$$

III.3.1.3 La matière organique :

La matière organique est donc déterminée par différence :

$$T_{mo} \% = \frac{m_3}{m_0} \cdot 100$$
$$= 17.71\%$$

III.4 Extraction solide liquide par (Soxhlet) :

III.4.1 Rappel théorique :

Les extracteurs fermés à lit fixe, permettent le traitement des solides de toutes tailles, avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisé sous une pression ou non.

Les appareils de laboratoire de types (Soxhlet) sont les plus simples et les plus adaptés à notre travail.

Le corps de l'extracteur est surmonté d'un réfrigérant, contenant une cartouche spéciale en cellulose, remplie de solide (échantillon de la plante), qui surmonte un réservoir de solvant, (ballon d'un litre). Le solvant est chauffé à ébullition puis condensé par réfrigération, traverse le lit de solide pour donner une solution qui est soutirée. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact en permanence avec le solvant. Une fois l'extraction est terminée, suivi du non coloration du condensât dans le réservoir.

III.4.2 Extraction de la cellulose des parois végétales de *stipa tenacissima* :

L'extraction de la cellulose de co-produits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études [77]. Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose » car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure mais plutôt une matière enrichie en cellulose. Les méthodes d'enrichissement peuvent être divisées en deux grandes catégories suivant la nature de la cellulose obtenue (cellulose I ou cellulose II) :

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles.
- L'extraction en milieu acide ou neutre qui conserve la structure parallèle des chaînes.

III.4.3 Protocole expérimental : [78,79]

Nous avons rincé l'échantillon de la matière végétale (*Stipa tenacissima*) avec l'eau distillée et on la découpée en petits morceaux, dans le but de faciliter l'opération d'extraction. Nous avons pris 15g de *stipa tenacissima* et on procède ensuite à l'extraction au Soxhlet (Figure III.4) des cires, résines, corps gras, tannins, carbohydrates à faibles poids moléculaires libres pendant 6 heures avec un mélange de 400 ml toluène -éthanol 2:1 (v:v) , puis nous avons mis l'échantillon dans un volume de 400 ml de NaOH (1M) à température de 25°C, pendant 8 heures .On a filtré et récupéré le solide qui est le cellulose et le filtrat qui sont :l'hémicellulose et les lignine.(voir protocole).

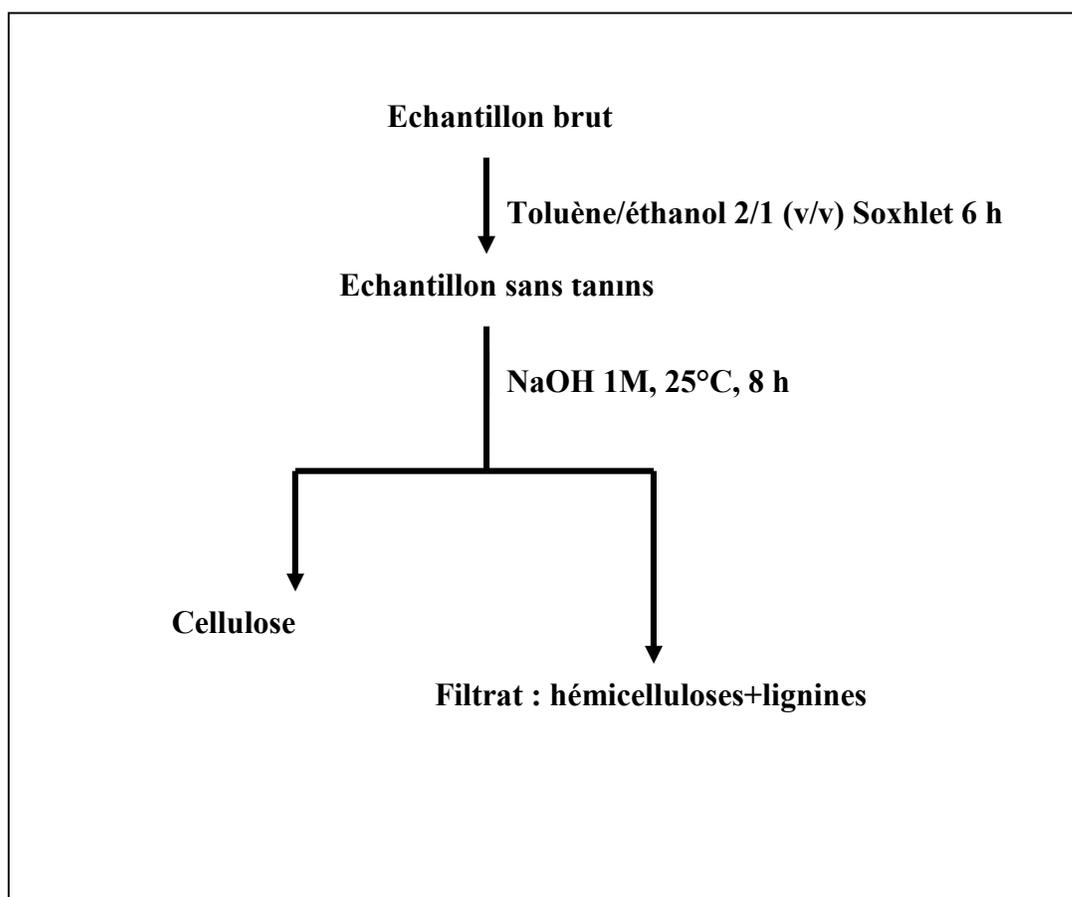


Figure III.3 : protocole d'extraction de la cellulose en milieu basique

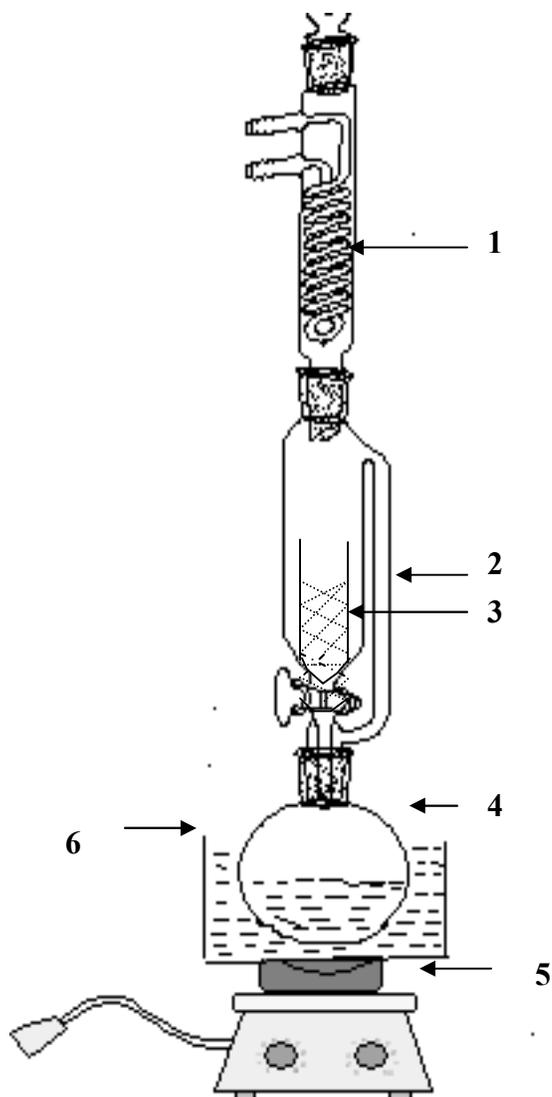


Figure III.4 : Montage d'extraction solide/liquide de la cellulose par (Soxhlet).

1- Réfrigérant.

2- Soxhlet.

3- Pochette d'échantillon (cartouche).

4- Ballon contenant solution des solvants.

5- Plaque chauffante.

6 - Bain de huile.

III.4.4 Analyse spectroscopique :

La cellulose obtenue sous forme de pastilles avec KBr a été analysée par spectroscopie infrarouge (voir annexe 5), et on a obtenue les résultats suivants :(tableau III.2)

Tableau III.2 : Interprétation du spectre IR de la cellulose.

Pics et bandes (cm ⁻¹)	Groupements
3419.8	Vibration de valence du groupement hydroxyle O-H.
2900.7	Vibration de valence correspondant a C-H, CH ₂
1637.5	H ₂ O adsorbée. [80]
1431.1	Vibration de déformation de la liaison O-H.
1373.2	Vibration de déformation de la liaison (CH ₂) du cycle.
1317.3	Vibration de déformation de la liaison C-H du cycle.
1164.9	Vibration antisymétrique du pont C-O-C.
1114.8	Vibration de valence antisymétrique du cycle.
1033.6	Vibration de déformation de la liaison C-H

III.5 Le blanchiment de la cellulose :

Pour les applications industrielles, la cellulose obtenue à partir des ressources végétales doit être décolorer après les traitements acide et alcalin. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaOCl , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer les traces de pigments résiduels.

Durant le processus de blanchiment, le réactif utilisé ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la plante.

Le textile, le papier et les industries domestiques et commercial sont tous intéressés par le blanchiment pour obtenir des effets de blanchiment plus élevés sur la cellulose sans endommager le polymère et le dégrader [81].

III.5.1 Procédé de blanchiment :

Dans un cristalliseur de 500 ml contenant une solution de NaOH 18% + H_2O_2 (2/1, v/v), nous avons mis la cellulose extraite à température de 40°C pendant un jour .Nous avons observé un changement de la couleur vers le blanc, puis on a filtré et rincé avec l'eau distillée jusqu'à avoir un $\text{PH}=7$.Après nous avons mis l'échantillon dans une solution diluée d'hypochlorite de sodium (eau de javel).Le blanchiment a été effectué pendant une journée et ceci pour aboutir à un produit complètement blanchit [82].

CHAPITRE IV

Introduction :

Les biopolymères (cellulose, hémicelluloses et lignine) sont responsables des propriétés physico-chimiques des matériaux les contenant. Ainsi leur dégradation s'effectue soit par la chaleur soit par l'humidité, les micro-organismes ou soit par les radiations U.V. affectant les propriétés du bois. Par contre, une modification chimique, par exemple l'estérification améliore les propriétés d'hydrophobicité et de thermoplasticité [83,84].

Dans ce chapitre nous avons synthétisés les films plastiques, par un simple mélange d'une matière végétale pure qui est la cellulose et des polymères synthétiques. Ces films plastiques ont été analysés par spectroscopie IR-TF.

IV.1 Fabrications des films plastiques :

Dans notre travail on obtient des films plastiques par deux méthodes différentes :

- **Estérification de la cellulose.**
- **Par mélange avec polymère synthétique.**

IV.1.1 Estérification de la cellulose « obtention de matériaux thermoplastique »:

Le processus général adopté pour la synthèse de films plastiques par acylation de cellulose est représenté sur la figure IV.1. La cellulose est dans un premier temps dissoute dans le système de solvant LiCl/DMA. Elle est ensuite acylée par anhydride acide carboxylique et les esters de cellulose sont purifiés et le casting suivie de l'évaporation de celui-ci à pression et température ambiante. Le film est enfin récupéré sur les parois du récipient.

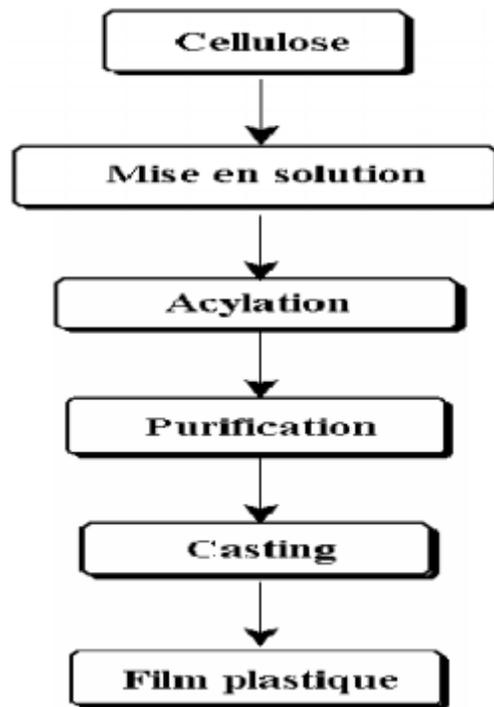


Figure IV.1 : Stratégie de synthèse adoptée pour l'obtention de films plastiques d'esters de cellulose

IV.1.1.1 Protocole expérimental : [34]

IV.1.1.1.1 Matériels :

Dans la réaction d'estérification nous avons utilisé le matériel suivant :

- La cellulose extraite séchée à une température de 40-45°C, sous vide.
- Le N-N diméthylacétamide (DMA_C) distillé.
- Le chlorure para-toluène sulfonique (*p*-TsCl), sous azote.
- Le chlorure de lithium (LiCl) séché à 200°C.
- L'anhydride d'acide.

IV.1.1.1.2 Dissolution de la cellulose :

Un mélange de 1g de cellulose et 30ml de N-N diméthylacétamide a été chauffé à 150°C pendant 26 min, à l'aide d'un système à reflux. Après nous avons ajouté 0.7g de LiCl. Le mélange a été chauffé à 166°C pendant 8 min. ensuite il a été refroidi à température ambiante et laissé pendant une nuit pour une dissolution complète.

IV.1.1.1.3 Acétylation de cellulose :

La solution de la cellulose précédente a été diluée à 1%, avec l'addition du solvant.

Dans 20ml de la solution de la cellulose, 0.4g du chlorure para-toluènesulfonique a été ajouté suivie par l'addition goutte à goutte de 6ml d'anhydride acétique à l'aide d'une ampoule à brome. La température constante de la réaction est de 60°C pendant 10 heures.

La réaction a été terminée en versant le mélange dans une quantité d'eau distillée puis refroidir , le produit a été filtré et rincé abondamment avec l'eau distillée.

Le filtrat a été gardé pour déterminer le degré de substitution.

IV.1.1.1.4 Mécanisme réactionnel :

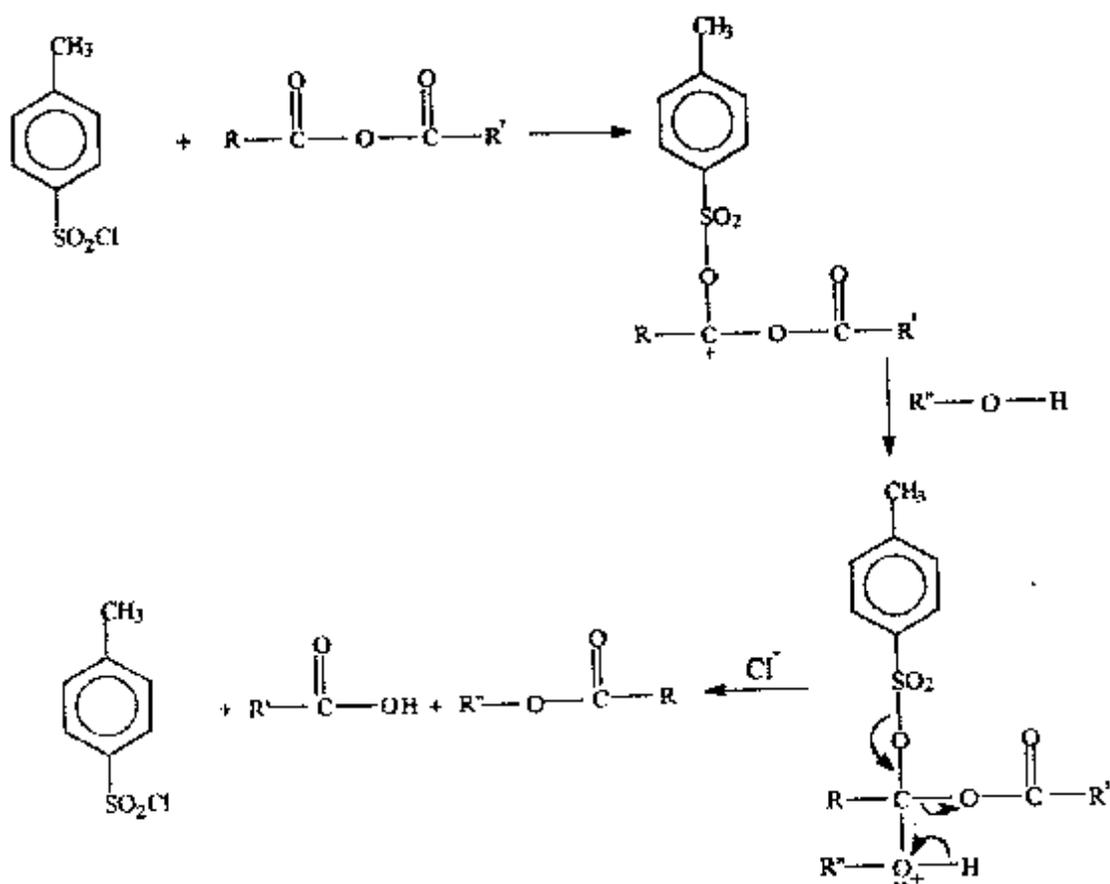


Figure IV.2 : Mécanisme général de la réaction d'alcool et l'anhydride acétique avec l'utilisation de p-TsCl comme catalyseur.

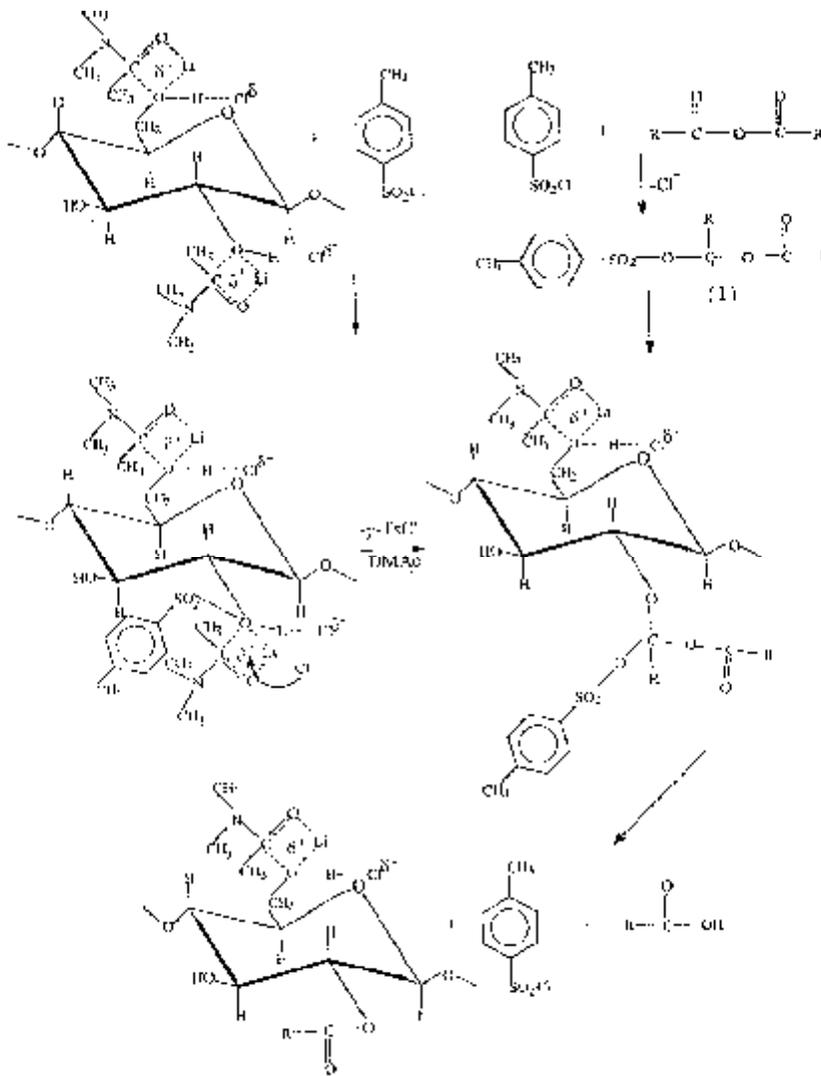


Figure IV.3 : Proposition d'un mécanisme réactionnel de l'acétylation de la cellulose avec l'utilisation du *p*-TsCl comme catalyseur.

IV.1.1.1.5 Détermination du degré de substitution :

Le filtrat qui contient les anhydrides n'ayant pas réagi a été titré avec 0.1 M NaOH. La quantité de l'anhydride consommé dans la réaction est équivalent à la quantité de AcOH libéré. Le degré de substitution a été calculé de la manière suivante

$$\text{Anhydride consommé (mmol)} = (102/1000).(VSV_1/V_2).$$

V : le volume de NaOH consommée.

S : la concentration du NaOH.

V₂ : le volume du filtrat utilisé pour le titrage.

V₁ : le volume total du filtrat.

$$\text{DS} = \text{Anhydride consommé}/3.0864$$

IV.1.1.1.5.1 Les résultats :

V=40ml, S = 0.1 M, V₁ = 350ml, V₂ = 20ml.

Anhydride consommé = 7.14

$$\text{DS} = 2.31$$

Après l'acétylation de la cellulose le produit obtenu a été purifié puis moulé dans une boîte de pétri pour former des films plastiques.

IV.1.1.1.6 : Analyse des films par spectroscopie IR:

Les films obtenus ont été analysés par spectrométrie Infra-Rouge, nous avons observés l'intensité de la bande d'absorption de vibrations des liaisons O-H (3070.5- 3648.1 cm⁻¹) a

diminué, et l'apparition d'une nouvelle bande très intense qui caractérise la fonction d'ester C=O vers 1716.5 cm⁻¹ (voir annexe 6).

IV.1.2 Mélange cellulose/ polymères synthétiques :

La réalisation des mélanges des polymères (des matériaux composites) a pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux à propriétés améliorées (Utracki, 1989). De plus, élaborer un nouveau matériau à partir d'un mélange des polymères qui sont moins coûteux et biodégradables et par la même valoriser les déchets cellulosiques et polymériques. Les mélanges sont aussi réalisés pour générer rapidement et économiquement une gamme de matériaux de différentes propriétés chimiques, mécaniques ou autres [85]. D'un point de vue écologique, les mélanges de polymères permettent d'augmenter la vitesse de biodégradation des films composites comparée à celle des polymères parents [86]. Cependant, il faut étudier les critères de miscibilité des mélanges de polymères pour éviter la séparation de phase.

IV.1.2.1 Les Critères de miscibilité des mélanges de polymères :

Les degrés de compatibilité d'un mélange de deux polymères se présentent sous trois niveaux différents [87]:

- les deux polymères sont non-miscibles en toute proportion, et forment deux phases distinctes et ne forme pas mélange, quelle que soit la température utilisée,
- les polymères sont partiellement miscibles,
- les polymères sont totalement miscibles en toute proportion, et forment une phase unique dans le mélange.

Il existe quelques critères simples pour discuter la compatibilité ou l'incompatibilité des éléments à former les mélanges [85]. L'observation visuelle simple de l'opacité d'un film peut être révélatrice de la présence d'hétérogénéité. Toutefois, la transparence du film est une preuve de compatibilité.

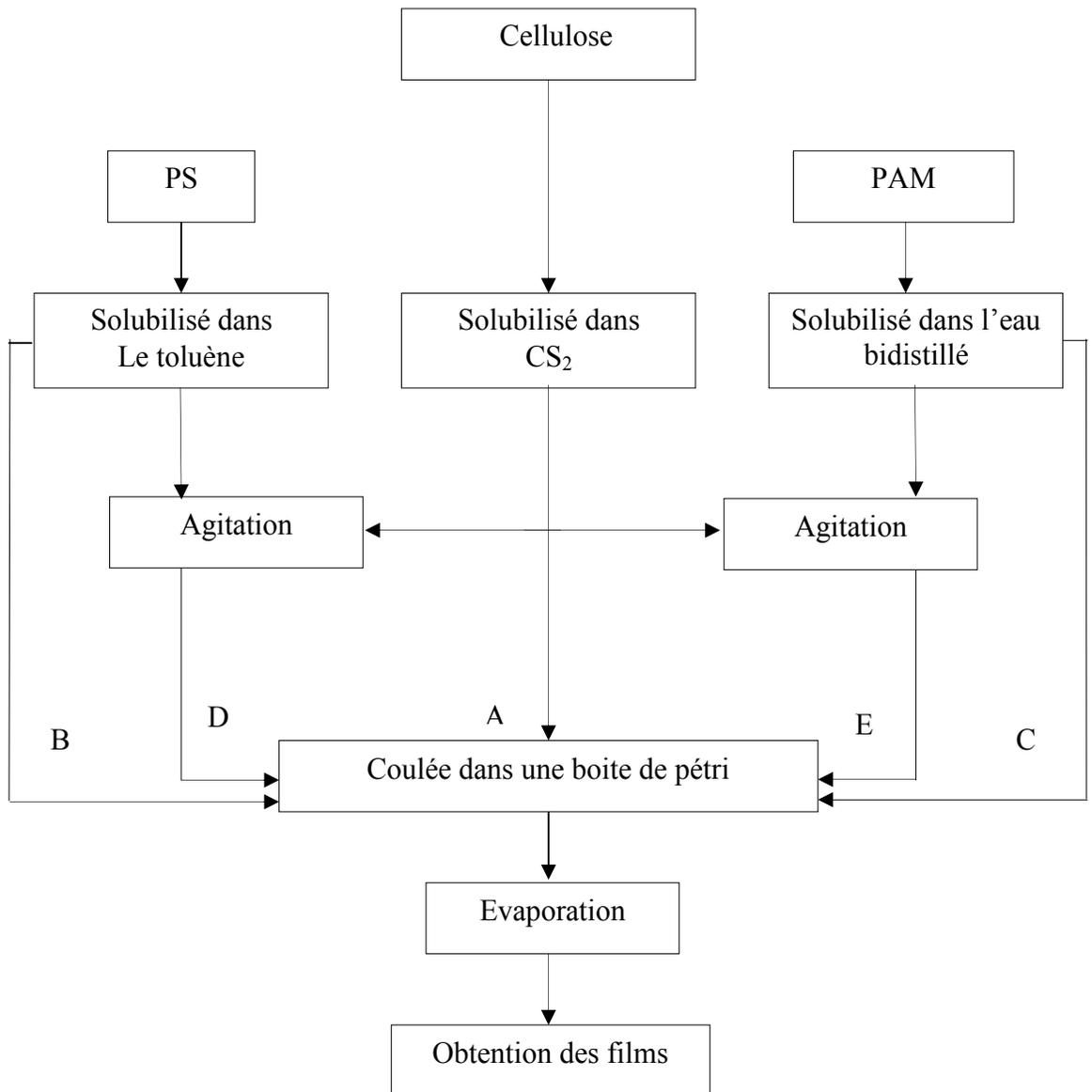


Figure IV.4 : Protocole d'obtention des films.

A : Cellulose pure.

B : Polystyrène pur.

C : Polyacrylamide pur.

D : Mélange (cellulose, PS).

E : Mélange (cellulose, PAM).

IV.1.2.2 Fabrication des films :

IV.1.2.2.1 Films en polystyrène, polyacrylamide purs :

Les films de polystyrène, polyacrylamide pur sont fabriqués en utilisant la même méthode utilisée par (Ikejima et al, 2000 ;Olabarrieta et al,2001) [87, 88].

L'élaboration de ces matériaux sous forme de films s'effectue par casting.

Nous avons utilisé le toluène et l'eau bidistillée respectivement comme des solvants qui donnent des films transparents.

Le processus de l'obtention des films a été schématisé dans la Figure IV.4. Les films de polystyrène et polyacrylamide pur sont fabriqués selon la procédure suivante: une solution de 2 % (w/w) de chaque polymère est préparée en solubilisant 5 g de ces polymères dans 250 ml de toluène et l'eau bidistillée respectivement sous agitation magnétique (300 rpm). La solution obtenue est filtrée pour éliminer les impuretés à l'aide d'un système de filtrage équipé d'une pompe à vide. Ensuite, la solution est coulée dans une boîte de pétri et séchée à une température comprise entre 50 et 60°C. Les films formés sont démoulés puis stockés à 23 ± 2 °C.

IV.1.2.2.2 Film de cellulose pure :

IV.1.2.2.2.1 Dissolution de la cellulose :

La cellulose peut être filée ou mise sous la forme de films grâce à une réaction qui la transforme en un xanthate soluble. La dissolution de la cellulose dans la soude caustique qui s'appelle la mercerisation est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18% [89]. Puis l'adjonction de sulfure de carbone (CS_2) permet d'obtenir le xanthate de cellulose et la pâte visqueuse à l'origine du nom "viscose".

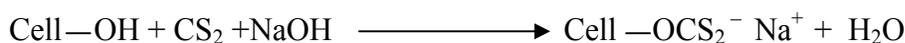


Figure IV.5 : Cellulose solubilisé dans le CS₂ (pâte de xanthate).

IV.1.2.2.2 Mode opératoire : [90]

Dans un ballon de 500ml on a introduit 3g de cellulose dans 100ml d'une solution aqueuse contenant de 18 à 20 % d'hydroxyde de sodium. On laisse l'agitation pendant 0.5-1 heure à température de 25°C-30°C. La majorité de l'hydroxyde de sodium est absorbée par le polymère gonflé, bien qu'une fraction puisse se trouver sous forme d'alkoxydes de cellulose. La pulpe de cellulose est ensuite comprimée pour faire sortir l'hydroxyde en excès.

La cellulose alcaline a été traitée par 200 ml de sulfure de carbone à 30°C environ et l'ensemble est dissous dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium, ce qui donne naissance à une xanthate sodique de cellulose.



IV.1.2.2.3 Spectroscopie IR de xanthate de cellulose :

L'analyse par spectrométrie Infra-Rouge (voir annexe 7) de la fraction visqueuse obtenue après la réaction a permis de confirmer l'intensité de la bande d'absorption de vibrations des liaisons O-H (3200 - 3500 cm⁻¹) a diminué jusqu'à la disparition, et l'apparition des nouvelles bandes intenses qui caractérisent les fonctions C=S, C-S entre (1255.6 -1103.2 cm⁻¹). Après la dissolution de la cellulose on obtient un film de la même manière précédente.

IV.1.2.2.3 Fabrication des films par mélange :

Pour réaliser les mélanges de cellulose/ polystyrène, cellulose/polyacrylamide respectivement nous avons effectué une étude préliminaire, en utilisant des compositions différentes en cellulose par rapport à l'autre matière comme il suit :

100/0 ,95/5,90/10,80/20,60/40,50/50,30/70,10/90 ,0/100. Le mélange de deux solutions a été effectué sous agitation magnétique (300rpm).Le processus de mélange est présenté dans la protocole IV.4.

IV.2 Etude de la compatibilité des mélanges :

Dans cette étude, l'incorporation du polystyrène et le polyacrylamide dans la matrice de cellulose est plus important. Nous avons employé des quantités de ces derniers jusqu'à 50 %, et 80 %, w/w. Malheureusement les films obtenus sont de qualités médiocres. Il sont très opaques et très cassants, donc difficiles à obtenir pour les mélanges contenu à plus de 30% de polyacrylamide et 40% de polystyrène. Pour ces raisons, nous présenterons seulement ici les résultats du mélange de cellulose/polystyrène, cellulose/polyacrylamide pour les compositions : 100/0; 90/10; 80/20; 70/30; 0/100. Par ailleurs, ces mélanges ont l'avantage de contenir la cellulose en phase majoritaire assurant les propriétés biodégradables. La miscibilité de ces mélanges est étudiée par la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

IV.3 Analyse par spectroscopie IR-TF :

La spectroscopie infrarouge est très utile pour examiner la présence de liaisons hydrogène et d'autres interactions dans un mélange miscible de deux polymères.

IV.3.1 Analyse par spectroscopie IR-TF du mélange cellulose/polystyrène :

Les spectres IR de la cellulose (voir annexe 5), du polystyrène (voir annexe 4) et des mélanges cellulose/polystyrène (voir annexe 9). Les pics à 3371.3 cm^{-1} et 1157.2 cm^{-1} sont caractéristiques du groupement O-H et C-O-C dans le spectre de la cellulose pure. L'absorption à 2925.8 cm^{-1} , 2871.6 cm^{-1} et 1651.0 cm^{-1} représentent les groupements CH_2 , CH et C=C dans le spectre de polystyrène pur. En ce qui concerne le spectre de mélange cellulose/ polystyrène, il est une simple superposition de ces deux polymères purs. En d'autres termes, les bandes spectrales ne sont pas affectées par la composition du mélange. Ce comportement pourrait signifier qu'il n'y

a pas d'interaction spécifique entre la cellulose et le polystyrène ou peut-être l'interaction des deux polymères est trop faible pour être détectée par spectroscopie IR-TF. Par conséquent, les deux polymères ne sont pas complètement miscibles.

IV.3.2 Analyse par spectroscopie IR-TF du mélange cellulose/polyacrylamide :

Dans le spectre IR-TF du mélange cellulose/polyacrylamide, nous avons trouvé les mêmes résultats que celles du mélange cellulose/polystyrène. Il y' a une simple superposition de deux polymères purs cellulose et polyacrylamide (voir annexe 9), il n'y a pas d'interaction spécifique entre la cellulose et le polyacrylamide. Par conséquent, les deux polymères ne sont pas complètement miscibles.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est attaché à valoriser la cellulose en tant que l'emballage biodégradable. Ce matériau est bien connu pour ses propriétés biodégradable mais il présente l'inconvénient d'être sensible à l'humidité et cassant limitant ainsi ses applications dans le domaine de l'emballage, de même les plastiques sont non biodégradables. L'objectif principal de notre étude est donc d'améliorer l'élasticité de la cellulose et la biodégradabilité des emballages en plastique.

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé le polyacrylamide par réaction de polymérisation radicalaire pour obtenir un polymère synthétique avec une masse moléculaire moyennes.

- ✚ La masse moléculaire du polyacrylamide obtenue a été mesurée par viscosimétrie, méthode conçue pour les masses moléculaires moyennes .
- ✚ On obtient la masse moléculaire désirée par méthode de fractionnement qui sert à diminué les masses moléculaires.
- ✚ La méthode d'analyse spectroscopie Infra rouge montre les fonctions principales de polyacrylamide.
- ✚ Avec la même manière, on obtient un polystyrène fractionné.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons fait l'extraction de la plante stipa tenacissima avec l'appareil Soxhlet qui permet d'obtenir la cellulose pure et qui a été utilisée ensuite dans l'obtention des matériaux composites.

Les mélanges cellulose/polyacrylamide ont été effectués pour fabriquer des films composites dans lesquels les particules polyacrylamide sont bien incorporées et réparties dans la matrice de la cellulose.

Nous sommes particulièrement intéressés aux mélanges cellulose/polystyrène car le polystyrène par rapport à d'autres polymères synthétiques utilisés pour l'emballage, car il est disponible commercialement en grande quantité.

Les mélanges cellulose/Polyacrylamide et cellulose/polystyrène ont pour but d'améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau du film de cellulose. L'efficacité du Polyacrylamide et le polystyrène incorporé réside dans l'augmentation de l'élasticité du film de la cellulose.

Les propriétés thermiques et mécaniques du mélange cellulose/polyacrylamide et cellulose/polystyrène ont également montré que la cellulose et le PAM, PS ne sont que partiellement compatibles.

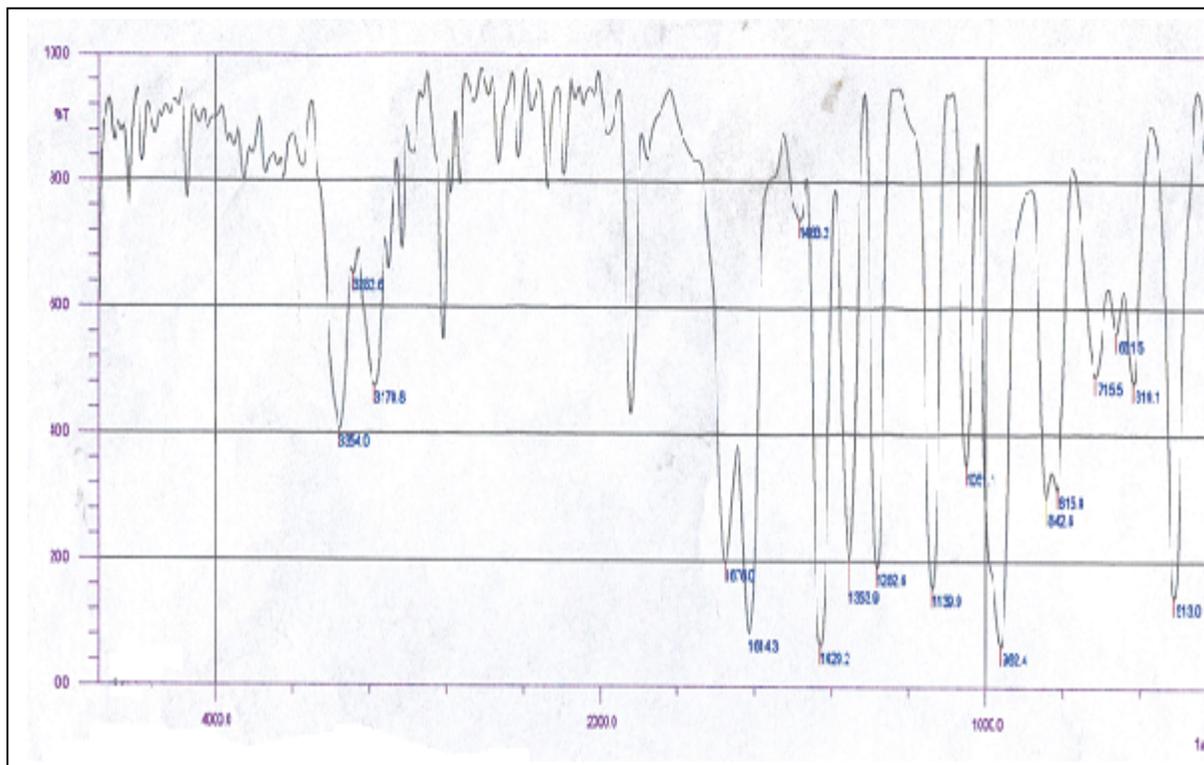
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E Chanliaud, Thèse de doctorat, ENSIA, Université Paris XI, pp129 ,**1995**
- [2] A Gandini , MN Belgacem, Polymeric Materials Encyclopedia, J Salamone, CRC Press Inc., Boca Rota, 11, 8518 1996.
- [3] BL Ridley, MA O'Neill, D Mohnen, Phytochem, 57, 929-967, **2001**.
- [4] R Alén, Papermaking science and technology, chap1 Structure and chemical composition of wood, 3, pp11-57, 2000.
- [5] BAZUS A, Thèse Doctorat Université Toulouse, **1991**.
- [6] Changde Zhang, Loren M. Price, William H. Biomacromolecules, 7, 139 -145, **2006**.
- [7] MR Kasaai, J. Appl, Polym. Sci., 86, 2189-2193, **2002**.
- [8] T Röder , B Morgenstern , N Schelosky , O Glatter, Polymer, 42, 6765-6773, **2001**.
- [9] Madson M.A., Feather M.S. Carbohydrate Research, 70, 307 - 311, **1979**.
- [10] Sundararajan P.R., Marchessault R.H. Adv. Carbohydr. Chem. Biochem, 36, 315 - 332, **1979**.
- [11] Fenger D, macromolecular symposium, 83, 311 - 323, **1994**.
- [12] Wilson J.D., Hamilton J.K. J. Chem. Educ., 63 (1), 49 - 53, 1986.
- [13] LMK Kroon-Batenburg, B Bouma, J Kroon, Macromol, 29, 5695-5699, **1996**.
- [14] RJ. Marhoefer, S Reiling, J Brickmann, Ber. Bunsen-Ges, 100, 1350-1354, **1996**.
- [15] AC O'Sullivan, Cellulose, 4, 173-207, **1997**.
- [16] RC Sun , JM Fang , J Tomkinson , CAS Hill, J. Wood Chem. Technol, 19, 287- 306, **1999**.
- [17] RL Whistler, MS Feather, Methods Carbohydr. Chem, 5, 144-145,**1965**
- [18] A Girard, Ann. Chim. Phys, 24, 333, **1881**.
- [19] B Morgenstern , W Berger, Acta Polymer., , 44, 100-102,**1993**.
- [20] HS Kwatra , JM Caruthers , BY Tao, Ind. Eng. Chem. Res, 31, 2647-2651, **1992**.
- [21] P Talába , I Sroková , P Hodul , A Ebringerová, Chem. Papers, 50, 365-368, **1996**.
- [22] C Vaca-Garcia , ME Borredon, Bioresource Technol, 70, 135-142, **1999**.
- [23] AF Turbak, RB Hammer, RE Davies, HL Hergert, Chemtech, 51-57, **1980**.
- [24] T Heinze, T Liebert, P Klüfers, F Meister, Cellulose, 6, 153-165, **1999**.
- [25] T Röder, B Morgenstern, Polym, 40, 4143-4147, **1999**.
- [26] DC Johnson, MD Nicholson, FC Haigh, Appl. Polym. Symp, 931-943, 1976.
- [27] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, Polym. J, 22, 1101-1103,**(1990)**.

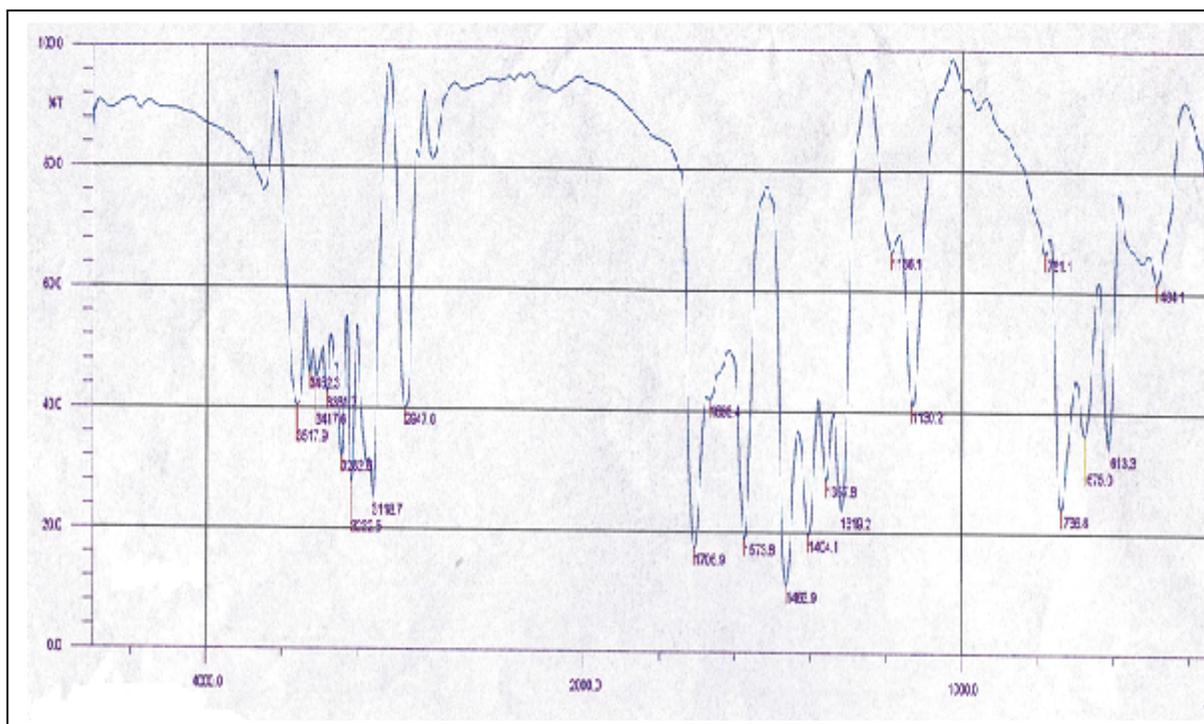
- [28] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, *Macromol. Chem.Phys.*, 201, 627-631, **2000**.
- [29] TL Vigo, N Sschinvala, *Polym. Adv. Technol*, 10, 311-320, **1999**.
- [30] L Petrus, DG Gray, JN BeMiller, *Carbohydr. Res*, 268, 319-323, **1995**.
- [31] A Takaragi, M Minoda, T Miyamoto, HQ Liu, LN Zhang, *Cellulose*, 6, 93-102, **1999**.
- [32] E Sjöholm, K Gustafsson, B Eriksson, W Brown, A Colmsjö, *Carbohydr. Polym*, 41, 153-161, **2000**.
- [33] C Vaca-Garcia, S Thiebaud, ME Borredon, G Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 315-319, **1998**.
- [34] B Tosh, CN Saikia, NN Dass, *Carbohydr. Res.*, 327, 345-352, **2000**.
- [35] Sophie Thieboud, *These de Doctorat, Université Toulouse*, **1995**.
- [36] GERSDORFER M., MEYER J., ECKES P., *Microbiology Reviews*, 103, 355-364, **1992**.
- [37] ENU P, GUYONNET R., BOURGOIS J., *Angew. Makromol. Chem.*, 190, 67-80, **1991**.
- [38] RAISHI N., MATSUNAGA T., YOKOTA T., *Journal of Applied Polyiner Science*, 24, 2361-2368, **1974**.
- [39] SHIRAISHI N., TANAHASHI M., YOKOTA T., YAMADA T., *Wood Research and Technical Notes*, **1980**.
- [40] AA Sioumis, AFA Wallis, VP Puri, *Polym. Int.*, 25, 203-209, **1991**.
- [41] WG Glasser, BK McCartney, G Samaranayake, *Biotechnol. Prog.*, 10, 214-219, **(1994)**.
- [42] B Tosh, CN Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 16-17, 143-153, **1999**.
- [43] b CJ Malm, JW Mench, DL Kendall, GD Hiatt, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 684-688, **(1951)**.
- [44] JE Sealey, G Samaranayake, JG Todd, WG Glasser, *J. Polym. Sci. B : Polym. Physics*, 34, 1613-1620, **1996**.
- [45] WG Glasser, U Becker, JG Todd, *Carbohydr. Polym.*, 42, 393-400, **2000**.
- [46] P Talaba, I Srokova, P Hodul, A Ebringerova, *Chem. Papers*, 50, 365-368, **1996**.
- [47] CQ Yang, X Wang, *Textile Res. J.*, 66, 595-603, **1996**.
- [48] JE Sealey, G Samaranayake, JG Todd, WG Glasser, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 34, 1613-1620, **1996**.
- [49] YU Shimizu, A Nakayama, J Hayashi, *Cellulose Chem. Technol.*, 25, 275-281, **1991**.
- [50] C Gourson, R Benhaddou, R Granet, P Krausz, L Saulnier, JF Thibault, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 75-78, **1999**.
- [51] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 627-631, **2000**.

- [52] C Gourson, R Benhaddou, R Granet, P Krausz, B Verneuil, P Branland, G Chauvelon, JF Thibault, L Saulnier, J. Appl. Polym. Sci., 74, 3040-3045, **1999**.
- [53] CQ Yang, X Wang, Textile Res. J., 66, 595-603, **1996**.
- [54] G Chauvelon, L Saulnier, A Buleon, JF Thibault, C Gourson, R Benhaddou, R Granet, P Krausz, J. Appl. Polym. Sci., 74, 1933-1940, **1999**.
- [55] C Vaca-Garcia, S Thiebaud, ME Borredon, G Gozzelino, J. Am. Oil Chem. Soc., 75, 315-319, **1998**.
- [56] U Erler, D Klemm, Makromol. Chem., 13, 195-201, **1992**.
- [57] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromol. Chem. Phys., 201, 627-631, **2000**.
- [58] A Senso, P Franco, L Oliveros, C Minguillon, Carbohydr. Res., 329, 367-376, **2000**
- [59] CJ Malm, JW Mench, DL Kendall, GD Hiatt, Ind. Eng. Chem., 43, 684-688, **1951**.
- [60] J Heinrich, P Mischnick, J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. , 37, 3011-3016, **1999**.
- [61] P.Papon, J. Leblend, Thermodynamique des etats de la matiere , Hermann, edition des science et des arts,Paris, p421 ,**1990**.
- [62] R.A.Farrington, A.Daniels, Physical Chemistry, (5^{eme} edition SI Version), John Wiley et sons,N Y,P639 **1973**.
- [63] SHULZ, H. CHERDRON, N.KERN, Macromolecules.Chem.28, 197 ,**1959**.
- [64] Zeng, J.Suen, A.M.Schiller, Amer.Cyamid.Co, 2,777, **1958**.
- [65] Nanzar, These de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg ,**1985**.
- [66] M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morril "Spectrometric Identification of Organic Compounds" John Wiley & sons, pp82-116, 1974.
- [67] Furnis, A.J Hannaford, P.W Smith, G.Vogel's, "Partical Organic Chemistry" 5th edition,N-Y ,**1994**.
- [68] Champetier "Chimie Macromoléculaire" Tome II, Harmann, Paris, **1972**.
- [69] W.Krevlen "Properties of Polymers" II edition, Elsevier, Amsterdam, p177, **1976**.
- [70] Lamide "Thermodynamics of Polymer Solution» Elsevier, Amsterdam, pp 58-106 **1990**.
- [71] A.HAOUAM, Thèse DE Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. **1987**.
- [72] M.GHOUTI, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 30 Mars ,**1989**.
- [73] Maester, F.T, Bautista, S. Cotrina, J.Bellot, J .Ecological Applications.11, 1641-1655,**2001**.
- [74] Aidoud, A.Les parcours à alfa des hautes plaines algériennes. Variation inter-annuelle et productivité. 4^{eme} CITP, Mentpellier (France), 198-199, **1991**.

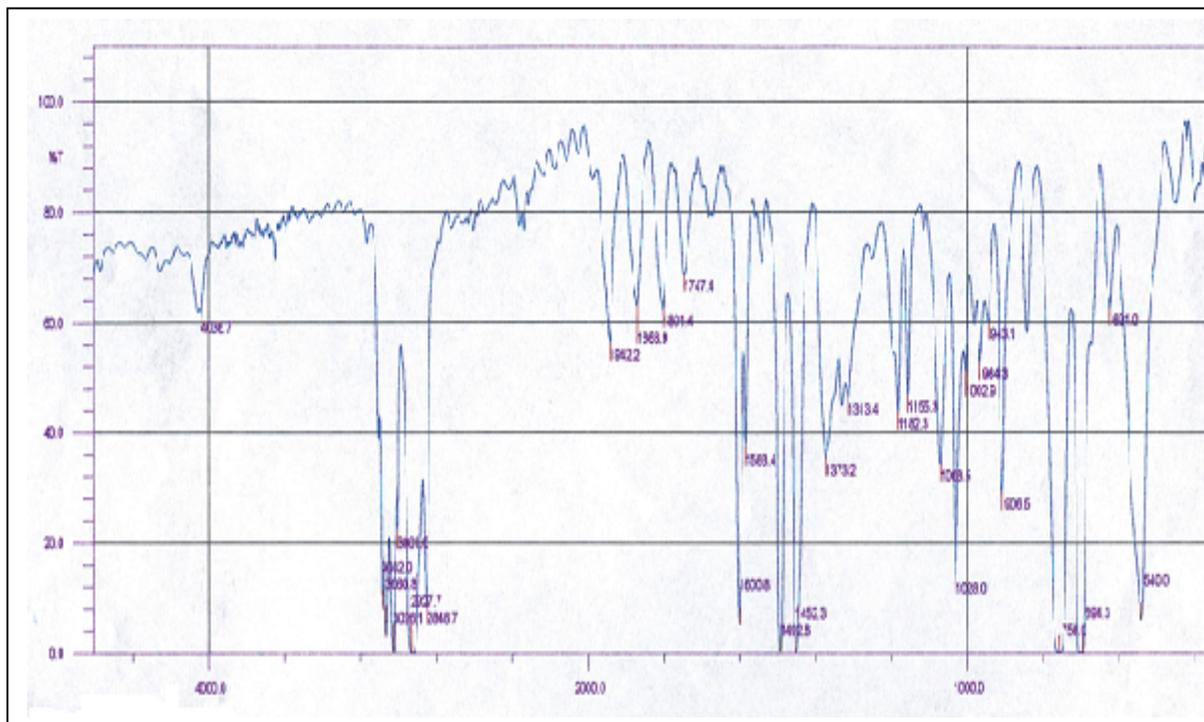
- [75] Sophie Thiebaud, These de Doctorat, Institut National Polytechnique Toulouse **1995**.
- [76] Guide du laboratoire en chimie, pp 328-329, **1975**.
- [77] BB Sithole, Can. Appita J. 45, 260-264, **1992**.
- [78] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, Polym. J. 22, 1101-1103, **1990**.
- [79] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromol. Chem. Phys., 201, 627-631. **2000**.
- [80] Mohamed Yacine BOUMGHAP, These de doctorat, Université DESHERBROOK CANADA, **1996**.
- [81] No, H.K., S.P. Meyers, and K.S. Lee, 37, 575-579. **1989**.
- [82] ROBERT E. BROOKS and SAMUEL B. MOORE, Cellulose, J, 7, 263-286, **2000**.
- [83] Nugraha Edhi SUYATMA, Thèse De Doctorat Universite de Reims, **2006**.
- [84] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, Polym. J. 22, 1101-1103, **1990**.
- [85] T Heinze, R Dicke, A. Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromol. Chem. Phys., 201, 627-631. **2000**.
- [86] Belhaneche-Bensembra, N. and A. Bedda. Ann. Chim. Sci. Mater., 26, 79-90. **2001**.
- [87] Ikejima, T and Y. Inoue. Carbohyd. Polym.41, 351-356. **2000**.
- [88] Olabarrieta, I., D. Forsström, U.W. Gedde and M.S. Hedenqvist ,. Polym., 42, 4401-4408. **2001**.
- [89] Nicolas JOLY, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, **2003**.
- [90] Emile Franta, La polymérisation, Principes et applications, PP, 769-770, 3^{eme} édition Paris, **1994**.



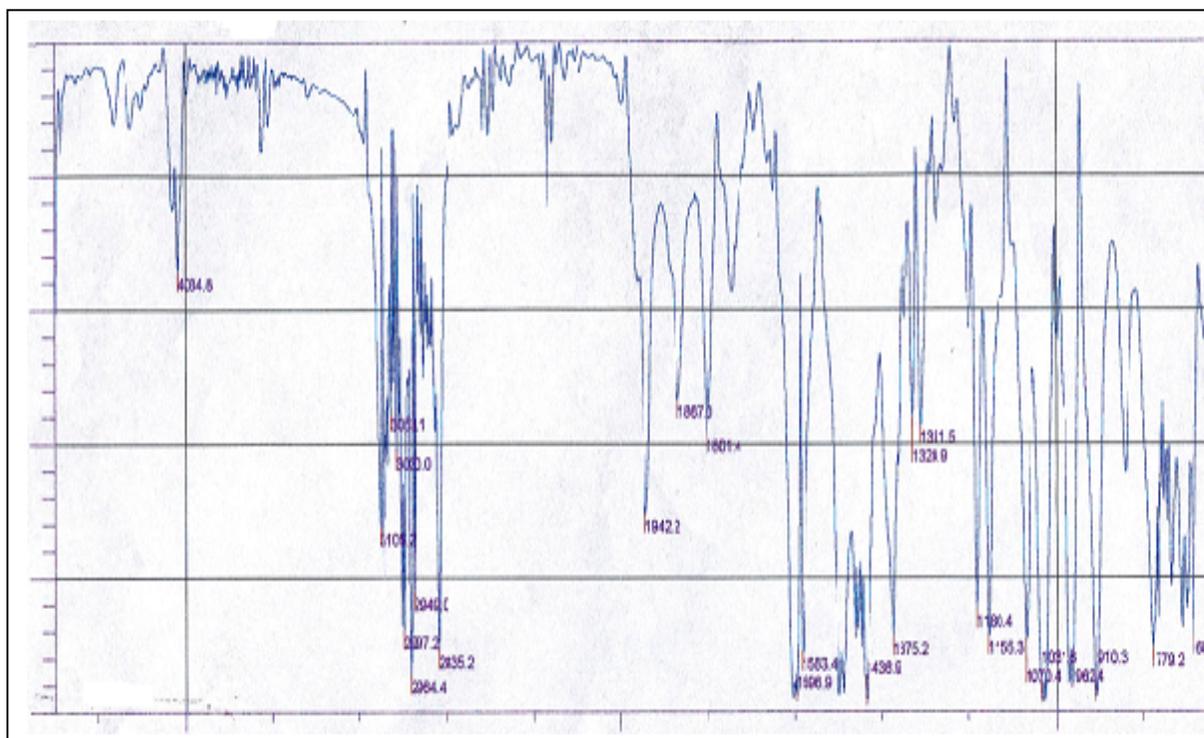
Annexe 1 : Spectre IR d'acrylamide



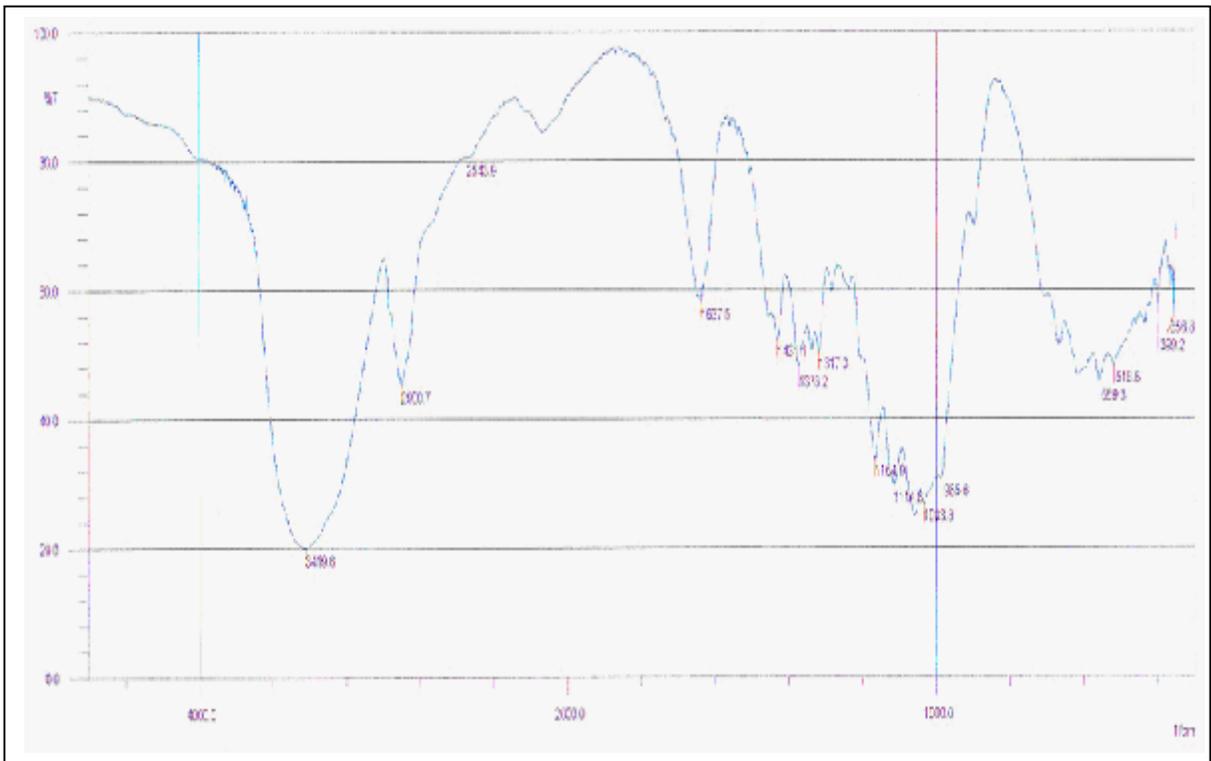
Annexe 2 : Spectre IR de polyacrylamide



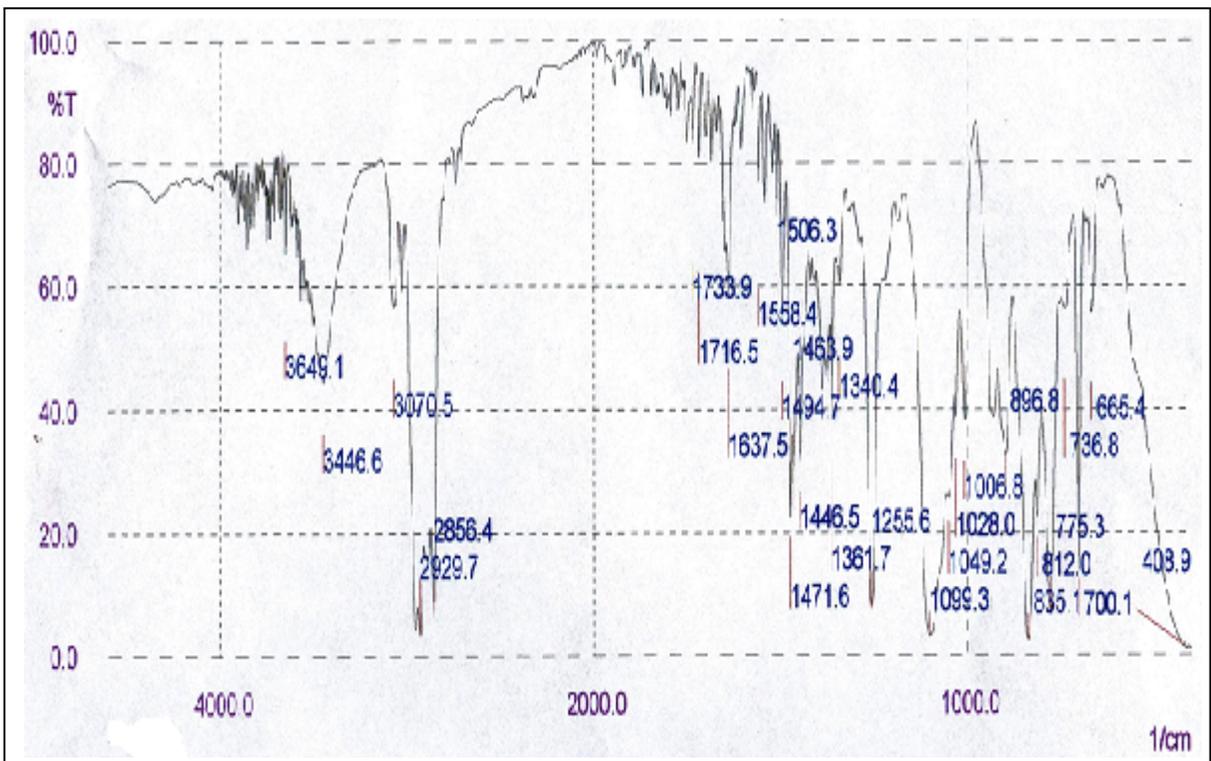
Annexe 3 : Spectre IR de styrène



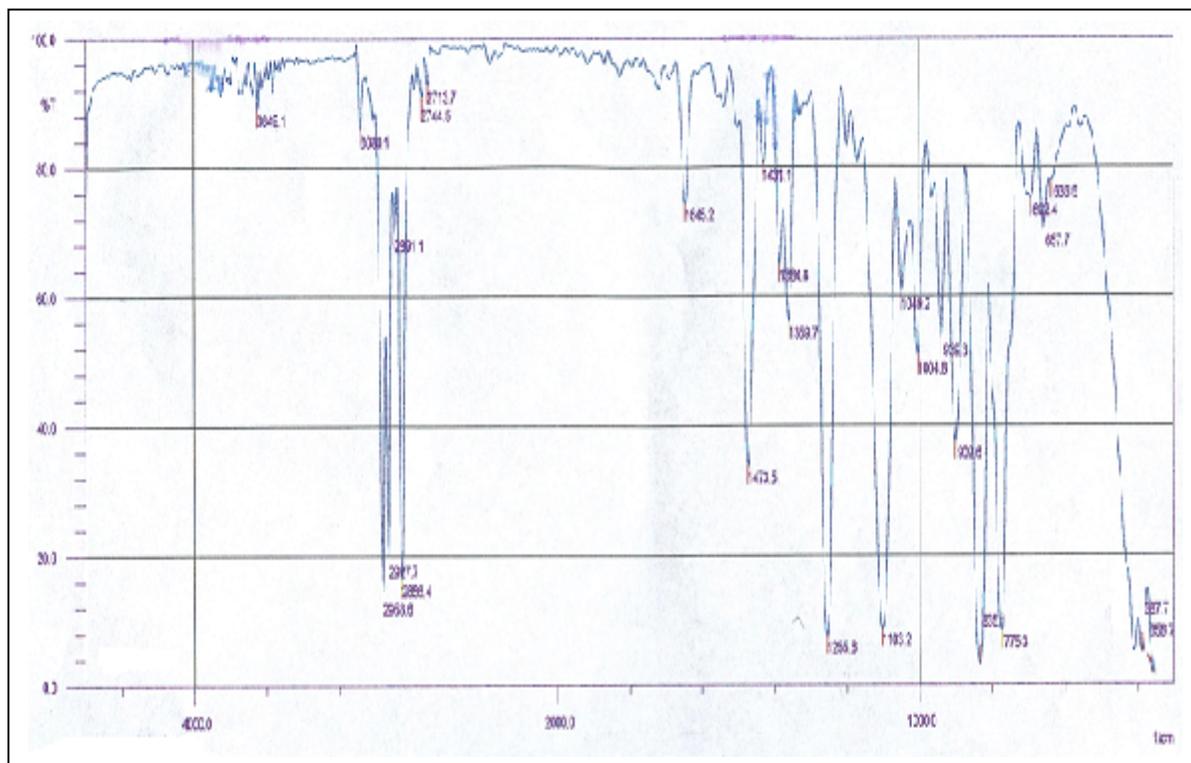
Annexe 4 : Spectre IR de polystyrène



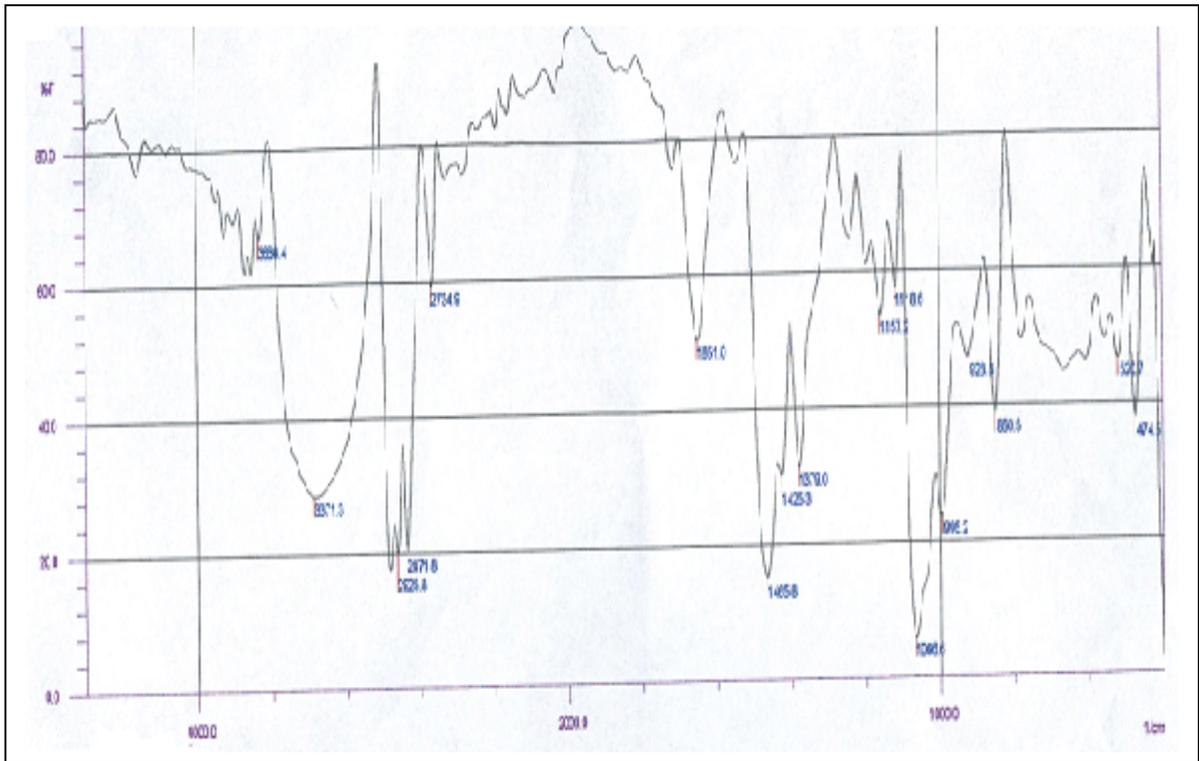
Annexe 5 : Spectre IR de cellulose



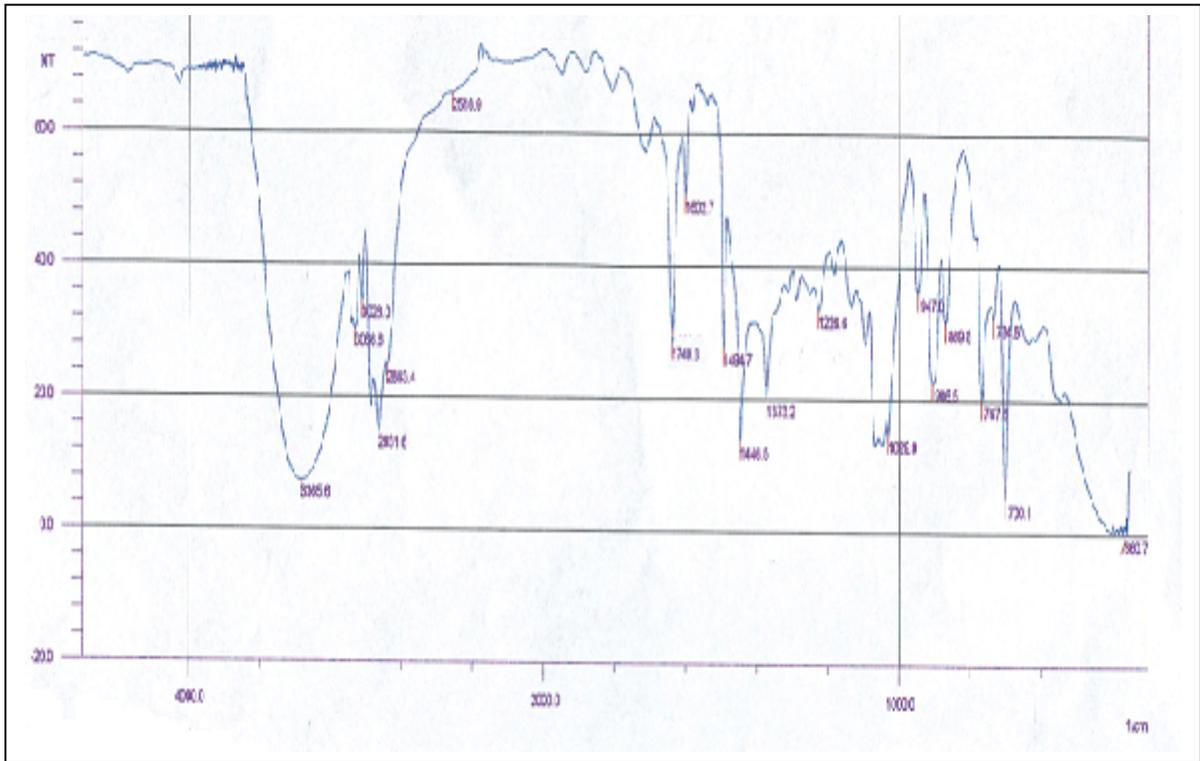
Annexe 6 : Spectre IR d'acétate de cellulose



Annexe 7 : Spectre IR de xanthate de cellulose



Annexe 8 : Spectre IR de mélange cellulose/polystyrène.



Annexe 9 : Spectre IR de mélange cellulose/polyacrylamide.

RESUME

Le présent travail vise à trouver des voies originales de valorisation de deux sous produits (déchets de plastiques et cellulosiques) en abondance et qui créent une source de pollution. Trouver une solution de remplacement aux matériaux plastiques d'origine pétrochimiques est un axe de recherche très exploité car il présente un enjeu économique important et une perspective écologique cruciale.

Les ressources fossiles sont utilisées pour l'élaboration de millions de tonnes de plastique par an de part le monde (ce qui représente un bon pourcentage du pétrole extrait), et risquent, dans moins d'un demi-siècle, d'être épuisées. Cette raréfaction créera une forte augmentation de leur coût et un manque en matériaux plastiques. De plus, ces matériaux ne sont recyclés qu'aux alentours de moins de 50 % principalement comme combustible. Elles ne sont pas biodégradables et constituent un des déchets industriels et ménagers les plus importants.

Pour participer à solutionner ce problème nous avons envisager, par le biais de ce travail, à produire un produit biodégradable en associant une souche naturelle, en l'occurrence la cellulose, aux plastiques synthétisés ou sous forme de déchets, les sachets et autres. Ceci se fera par l'obtention d'une matière plastique par préparation simple de mélange d'une souche naturelle qui est la cellulose, ou une de ses dérivées, et l'addition simple de polymères en solution à savoir le polystyrène et le polyacrylamide et parallèlement la synthèse de plastique en associant la cellulose aux polymères par mélange.

Mots clés :

Plastique, Pétrochimique, Biodégradable, Souche naturelle, Polystyrène, Polycrylamide, Cellulose