

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

N° d'ordre:
Série :

MEMOIRE De thèse
Pour obtenir le grade de titulaire de

Magister
En

Chimie Analytique et Physique

***Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites
à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de
Polystyrène***

OPTION
Chimie des surfaces

Présenté PAR
Mr. KHENNAOUI Badis

Devant le jury :

Président	: B. KEBABI	Prof.	Université Mentouri Constantine
Rapporteur	: A. HAOUAM	Prof.	Université Mentouri Constantine
Examineurs	: S. BENSAAD	Prof.	Université Mentouri Constantine
=	: E-L. LAIFA	M.C	Université Mentouri Constantine

SOUTENU LE : / / 2009

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire ‘‘POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX’’
département de Chimie, Faculté des Sciences de l’Université Mentouri Constantine.

Qu’il me soit permis d’exprimer ici à mon encadreur Monsieur le Pr : **A. HAOUAM**
Professeur à l’université mentouri, je lui apporte ici le témoignage de ma profonde
reconnaissance pour les conseils qu’il n’a cessé de me prodiguer au cours de la réalisation de
ce travail.

- 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.
- Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à **M^{me} S. BEN SAAD** Professeur à l’université Mentouri de Constantine, d’avoir accepté de juger ce travail.
- J’exprime toute ma gratitude à Mr. **L. EL-ADOUI**, Maître de conférence à l’université Mentouri de Constantine, d’avoir accepté de faire partie de ce jury et d’examiner ce travail.
- Je voudrais ici aussi, exprimer mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Grace à dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire.

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile:

A mon très cher père LAKDAR, qui a toujours fait preuve d'amour et de courage pour assurer à tous une bonne éducation, qu'il puisse jouir de ce qui à été le fruit de ses encouragements et de ses sacrifices, il a toujours été pour moi l'un de ces extraordinaires pères aux talents multiples, je n'ai rien de plus cher à lui dédié que ce modeste mémoire en témoignage de ma gratitude.

A ma très chère mère KHEDIDJA, qui m'a toujours été d'un grand soutien moral, par ses encouragements, elle à toujours demeuré dévouée à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part.

Je tiens à remercier spécialement tous mes chers frères, Et à tous mes amis, pour leur soutien moral.

MERCI

LISTE DES ABREVIATIONS

AcOH : Acide acétique

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CS₂ : Disulfure Carbone

DMAc : N-N dimethylacetamide

DMF : N-N diméthylformamide

DMSO : 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

PTsCl : Le chlorure para-toliénesulfonique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

THF : Tétrahydrofurane

UV : Ultra Violet

AAm : AcrylAmide

S: Styène

PAM: Polyacrylamide

PS: Polystyrène

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1.
----------------------------	----

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

HISTORIQUE.....	3.
I.1. Classification des polymères organiques.....	4.
I.1.1. Selon leur origine.....	4.
I.1.1.1. Les polymères naturels.....	4.
I.1.1.2. Les polymères artificiels.....	4.
I.1.1.3. Les polymères synthétiques.....	4.
I.1.2. Selon leur domaine d'application.....	5.
I.1.2.1 Les polymères de grande diffusion.....	5.
I.1.2.2. Les polymères techniques.....	5.
I.1.2.3 Les polymères spéciaux.....	5.
I.1.3. Selon leur structure (dimensionnalité).....	5.
I.1.3.1. Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels).....	5.
I.1.3.2. Celle des polymères bidimensionnels.....	5.
I.1.3.3. Celle des polymères tridimensionnels.....	6.
I.2. les polymères naturels des règnes végétal.....	6.
I.2.1. Composition chimique de la paroi des cellules du bois.....	6.
I.2.1.1. Les substances non saccharidiques du bois.....	8.
I.2.1.1.1. Les composés extracellulaires.....	8.
I.2.1.1.1.1. Les extractibles simples.....	8.
I.2.1.1.1.2. Les tannins.....	8.
I.2.1.1.2. Les lignines.....	10.
I.2.1.2.3. La cellulose.....	14.
I.3. La cellulose.....	14.
I.3.1. Généralités et structure.....	14.
I.3.2.2. Méthodes d'obtention de la cellulose.....	17.
I.4. Modifications chimiques de la cellulose.....	19.
I.4.1. Traitement préalable à la transformation.....	21.
I.4.1.1. Activation de la cellulose.....	21.
I.4.1.2. Dissolution de cellulose.....	21.

I.4.2. Modification du squelette cellulosique.....	23.
I.4.3. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose.....	26.
I.4.3.1. Les désoxy-substitutions.....	26.
I.4.3.2. Éthers de cellulose et analogues.....	28.
I.4.3.3. Esters de cellulose et analogues.....	32.
I.4.3.3.1. Esters inorganiques de cellulose.....	32.
I.4.3.3.2. Carbamates de cellulose.....	32.
I.4.4. Acylation de la cellulose.....	33.
I.4.4.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques.....	34.
I.4.4.2. Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques.....	35.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Analyses thermiques.....	36.
II.1.1. Indice de fluidité (Melt flow index :MFI).....	36.
II.1.2 Point de ramollissement vicat.....	37.
II.2. Analyses physiques.....	38.
II.2.1.Densité.....	38.
II.2.2.Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif.....	39.
II.3.Analyses mécaniques.....	41.
II.3.1. Dureté SHOR D.....	41.
II.3.2. comportement au choc.....	42.
II.3.2.1.Principe des essais.....	42.
II.3.2.2. Méthodes pendulaires.....	42.
II.3.2.2.1. Principe.....	42.
II.3.2.2.2. Méthode Charpy.....	43.
II.3.2.2.3. Méthode par flexion d'éprouvettes encastrées à une extrémité : méthode Izod.....	44.
II.3.2.2.4 Méthode par choc-traction.....	44.
II.3.2.3. Méthode par chute de masses.....	44.
II.3.3.Traction uniaxiale.....	47.
II.3.3.1. Différents types d'éprouvettes.....	48.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTAL-1
(OBTENTION ET SYNTHÈSE DES POLYMERES)

II.1 : OBTENTION DE LA CELLULOSE A PARTIR DE LA PLANTE ALFA

Introduction.....	50.
III.1.1. choix de la plante alfa.....	50.
III.1.2. Etude taxonomique de stipa tencissima	50.
III.1.2.1. Nom scientifique	50.
III.1.2.2. Systématique de la plante.....	50.
III.1.2.3. Description générale.....	52.
III.1.2.4. Distribution	53.
III.1.2.5. Utilisation de la plante.....	53.
III.1.2.6. Les steppes alfatières sont en voie de disparition.....	53.
III.1.3. Détermination de la composition de la plante.....	54.
III.1.3.1. Détermination des matières sèches, minérales et organiques.....	54.
III.1.3.1.1. La matière sèche.....	54.
III.1.3.1.1.1. Mode opératoire.....	54.
III.1.3.1.1.2. Résultats.....	54.
III.1.3.1.2. La matière minérale.....	55.
III.1.3.1.2.1. Mode opératoire.....	55.
III.1.3.1.2.2. Les résultats.....	55.
III.1.3.1.3. La matière organique.....	55.
III.1.4. Extraction solide liquide par (Soxhlet).....	55.
III.1.4.1. Rappel théorique.....	55.
III.1.4.2. Extraction de la cellulose des parois végétales de stipa tencissima.....	56.
III.1.4.3. Protocole expérimental.....	56.
III.1.5. Le blanchiment de la cellulose.....	60.
III.1.5.1. Procédé de blanchiment.....	60.

II.2 : SYNTHÈSE DES POLYMERES SYNTHÉTIQUE

Introduction.....	61.
II.2.1. Les polymères synthétiques.....	61.
II.2.2. Synthèse de polyacrylamide.....	62.
II.2.2.1. Purification des réactifs et des solvants.....	62.
II.2.2.1.1. Purification des réactifs.....	62.
II.2.2.1.2. Purification des solvants.....	62.

II.2.2.2. Réaction de polymérisation.....	63.
II.2.3. Caractérisation du polyacrylamide obtenu.....	65.
II.2.3.1. Point de fusion.....	65.
II.2.3.2. Spectroscopie IR.....	65.
II.2.3.3. Viscosimètre.....	68.
II.2.3.3.1. Rappel théorique.....	68.
II.2.3.3.1.1 : Viscosité des solutions macromoléculaires diluées.....	68.
II.2.3.3.1.2. Détermination de la masse moléculaire.....	69.
II.2.3.3.2. protocole expérimental.....	71.
II.2.3.3.2.1. Détermination de la viscosité intrinsèque.....	71.
II.2.3.3.2.2. Détermination de la masse moléculaire.....	75.
II.2.3.3.2.3. Détermination de degré de polymérisation.....	75.
II.2.4. Fractionnement du polymère.....	75.
II.2.4.1. Introduction.....	75.
II.2.4.2. Protocole expérimental.....	76.
II.2.4.3. Résultat viscosimétrie du fractionnement.....	77.
II.2.4.3.1. Fraction1.....	77.
II.2.4.3.1.1. Détermination de la masse moléculaire.....	78.
II.2.4.3.1.2. Détermination de degré de polymérisation.....	79.
II.2.4.3.2. Fraction 2.....	79.
II.2.4.3.2.1. Détermination de la masse moléculaire.....	80.
II.2.4.3.2.2. Détermination de degré de polymérisation.....	81.
II.2.4.3.3. Fraction 3.....	81.
II.2.4.3.3.1. Détermination de la masse moléculaire.....	83.
II.2.4.3.3.2. Détermination de degré de polymérisation.....	83.
II.2.5. le polystyrène.....	84.
II.2.5.1. Synthèse de polystyrène.....	84.
II.2.5.1.1. Le mode opératoire.....	85.
II.2.5.2. Caractérisation du polystyrène :.....	86.
II.2.5.2.1. Analyse par spectroscopie IF-TF.....	86.
II.2.5.2.2. Détermination de la masse moléculaire du PS par viscosimétrie.....	88.
II.2.5.2.2.1. Détermination de la viscosité intrinsèque.....	88.
II.2.5.2.2.2. Détermination de la masse moléculaire.....	89.
II.2.5.2.2.3. Détermination de degré de polymérisation.....	89.
II.2.5.3. Fraction du polystyrène.....	90.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTAL-2
(RESULTATS ET DISCUSSION)

Introduction.....	93.
IV.1. Fabrications des films plastiques.....	93.
IV.1.1. Mélange cellulose/ polymères synthétiques.....	93.
IV.1.1.1. Les Critères de miscibilité des mélanges de polymères.....	93.
IV.1.1.2. Fabrication des films.....	95.
IV.1.1.2.1. Films en polystyrène, polyacrylamide pur.....	95.
IV.1.1.2.2. Film de cellulose pure.....	95.
IV.1.1.2.2.1. Dissolution de la cellulose.....	95.
IV.1.1.2.2.2.Mode opératoire.....	96.
IV.1.1.2.2.3.Spectroscopie IR de xanthate de cellulose.....	96.
IV.1.1.2.3.Fabrication des films par mélange.....	96.
IV.2.Etude de la compatibilité des mélanges.....	96.
IV.3.Analyse par spectroscopie IR-TF	97.
IV.3.1.Analyse par spectroscopie IRTF du mélange cellulose/polystyrène.....	97.
IV.3.2.Analyse par spectroscopie IRTF du mélange cellulose/polyacrylamide	97.
CONCLUSION GENERALE.....	98.
LISTE DES FIGURES.....	99.
LISTE DES TABLEAUX.....	102.
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	103.

Introduction General:

L'effet de la pollution sur les différents domaines environnementaux, est bien clair et évident. La situation est grave, et nous avons commencé à subir des nuisances sur le plan de la santé publique; des dégâts matériels et humains, et des pertes irrécupérables des ressources précieuses du globe à savoir, la couche d'ozone, le réchauffement climatique et la déforestation; à titre d'exemple.

Les matériaux polymériques synthétiques, appelés plus communément « plastiques », sont largement présents dans de très nombreux domaines d'applications, en raison de leur compétitivité sur les plans fonctionnels (large gamme de propriétés) et économique. De cette utilisation intense et de leur grande résistance, résulter une forte augmentation des rejets qui leur sont associés. De par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse 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. En raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre. Aujourd'hui ces matières représentent environ 30% du volume des déchets solides municipaux,

Malgré les efforts accomplis ces dernières années dans la mise en place de filières adaptées à la gestion de ces déchets, la grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination. Néanmoins, Il existe plusieurs voies pour diminuer les quantités de déchets dus aux emballages plastiques par:

- le recyclage qui consiste en la collecte des déchets pour les valoriser, les réutiliser tels quels ou les réintroduire dans le cycle de production dont ils sont issus. Mais cette méthode conduit souvent à des produits présentant une qualité inférieure à Celle des composés originaux. La mise en place de systèmes de collectes est alors nécessaire 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.
- l'incinération qui peut être une technique intéressante, si elle est combinée à une valorisation énergétique de la combustion et si les procédés sont bien maîtrisés. Mais cela produit l'émission d'importantes quantités de gaz CO₂ et certains matériaux peuvent conduire au dégagement de certains gaz toxiques comme le PVC.

- la mise en décharge: la voie la plus utilisée, mais qui ne peut plus accueillir que des déchets ultimes ou l'enfouissement. Or ce n'est pas efficace car les plastiques pétrochimiques ne sont pas biodégradables.
- et en fin la biodégradation, qui ne peut s'appliquer qu'à une gamme bien particulière de matériaux. Qui doivent être, évidemment, formulés de façon à être assimilables par les microorganismes. Cette voie est adaptée au traitement des produits souillés, de faibles poids.

Une solution serait de créer le développement de nouveaux matériaux d'emballage respectueux de l'environnement, dits « écoemballages ».

Une voie possible de substitution des plastiques pétrochimiques peut être la modification chimique de polysaccharides. Ces composés sont présents en grandes quantités dans la structure des végétaux, notamment dans l'industrie du bois et les sous produits de l'agriculture, elles représentent de ce fait une matière première abondante et renouvelable. Ils permettraient aussi, 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 et agricoles. 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 faibles quantités.

Donc pour participer à solutionner ce problème nous avons envisagé par le biais de ce travail, à produire une matière composite 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 de mélange simple ou greffe, d'une solution cellulosique ou un de ses dérivées, et l'addition de polymères en solution à savoir le polystyrène et le polyacrylamide. Dans une étape ultérieure des tests de la biodégradabilité seront entrepris.

Ce travail à été partagé en quatre chapitres :

CHAPITRE I : Etude bibliographique.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales.

CHAPITRE III : partie expérimentale-1 - (Obtention et synthèse des polymères)

CHAPITRE IV : partie expérimentale-2 - (Résultats et discussion)

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

HISTORIQUE

Le terme de polymère est très ancien puisque, dès 1866, Berthelot mentionnait que « le styrolène (le styrène actuel), chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de Staudinger (prix Nobel 1953), pour être acceptée et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie « macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée.

Entre-temps, les polymères artificiels et synthétiques avaient conquis leur droit de cité et étaient utilisés comme succédanés de substances rares (celluloïd pour le remplacement de l'ivoire, soie artificielle...) ou comme matériaux présentant des propriétés nouvelles engendrant ainsi de nouvelles applications (bakélite...).

La variété des polymères synthétiques découverts par Staudinger est impressionnante et nombre de matériaux polymères utilisés couramment de nos jours ont été préparés pour la première fois par ce chercheur génial. Ses travaux n'ont pas tardé à retenir l'attention des chercheurs de l'industrie chimique et, dès 1933, la firme ICI, au Royaume-Uni, obtenait un polyéthylène dont la production mondiale est encore de plusieurs dizaines de millions de tonnes par an. Peu de temps après (1938), des chercheurs de la firme Du Pont de Nemours conduits par Carothers, après quelques désillusions dans le domaine des polyesters, découvraient les polyamides (connus sous le nom de nylons) et démontraient que les chimistes polyméristes étaient capables d'inventer des matériaux de caractéristiques mécaniques supérieures à celles des matériaux issus des règnes végétal ou animal[1].

A la fin de la Seconde Guerre mondiale, les polymères avaient montré leur capacité à se substituer à de nombreux matériaux traditionnels mais n'avaient cependant pas réussi à se départir d'une réputation de qualité médiocre des objets qu'ils servaient à fabriquer. Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de

recherche industriels, ont abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et les polymères ont maintenant pénétré les secteurs les plus avancés de la technologie [1].

Les polymères sont partout ; ils sont utilisés dans tous les aspects de la vie quotidienne et il n'est plus question de les ignorer. Avec l'amélioration de leurs propriétés ils ont perdu leur mauvaise réputation et, plus que jamais, on peut dire : « Il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications. »

Qu'appelle-t-on polymère plusieurs réponses peuvent être données mais, pour l'instant, seule l'une d'elle est proposée. La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre **d'unités répétitive** plus communément appelées **unités** (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples [1].

Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé **le degré de polymérisation (DP)** ; il est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères ; lorsqu'il est faible le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type monomère dont le motif se répète dans la molécule ; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères [1].

I.1. Classification des polymères [1].

I.1.1. Selon leur origine : on peut les classer en trois catégories

I.1.1.1. Les polymères naturels sont issus des règnes végétaux à l'animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc. ;

I.1.1.2. Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

I.1.1.3. Les polymères synthétiques, totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

I.1.2. Selon leur domaine d'application [1] : il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

I.1.2.1 Les polymères de grande diffusion (encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

I.1.2.2. Les polymères techniques ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;

I.1.2.3 Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

I.1.3. Selon leur structure (dimensionnalité) : les polymères peuvent encore être classés en trois catégories : [1].

I.1.3.1. Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I. 1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme de polymolécularité ;

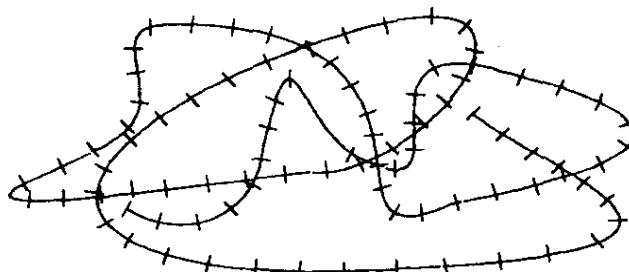


Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire .

II.1.3.2. Celle des polymères bidimensionnels, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont

encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2) ;

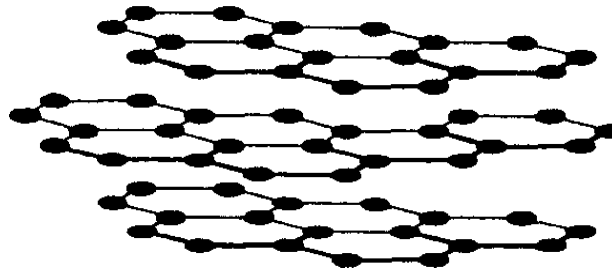


Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

I.1.3.3. Celle des polymères tridimensionnels, qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la (figure I.3).

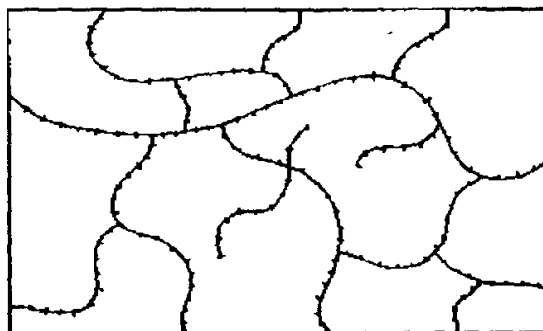


Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [1]

I.2. les polymères naturels des règnes végétal

I.2.1. Composition chimique de la paroi des cellules du bois

Le bois, d'une manière générale, peut être divisé en deux grandes familles, les bois durs ('hardwood') et les bois tendres ('softwood'), différenciés par les types de cellules dont ils sont formés. Ces différences entraînent une variation de leur composition chimique selon la catégorie du bois étudié. Dans les deux cas, les cellules sont hétérogènes chimiquement

parlant et sont élaborées à partir d'une matrice polymérique formée de polysaccharides (principalement de la cellulose et des hémicelluloses) et de lignines. Ces macromolécules ne sont pas distribuées uniformément dans la paroi des cellules du bois et leur concentration relative varie selon la position des cellules dans l'arbre. Les constituants non structuraux (les extractibles, par exemple), qui représentent une fraction mineure, sont composés majoritairement de substances de bas poids moléculaire et sont présents à l'extérieur des parois cellulaires [2]. (La figure I.4) indique les différences de composition chimique entre les bois durs et les bois tendres [3].

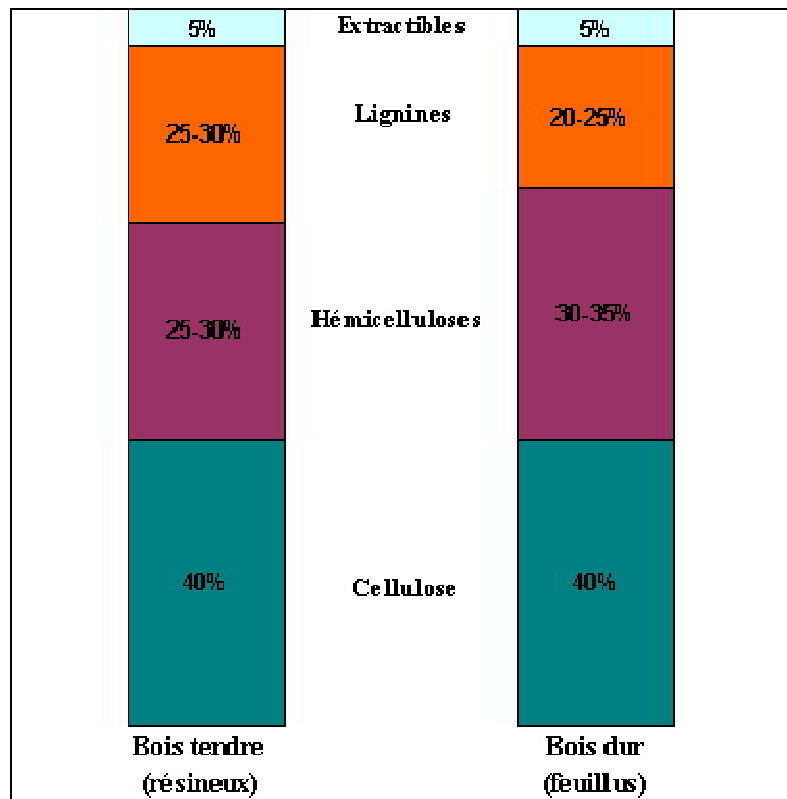


Figure I.4 : Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre[3].

Dans les deux cas, le pourcentage massique de cellulose est du même ordre de grandeur, mais les bois tendres contiennent moins d'hémicelluloses et plus de lignines que les bois durs. De ce fait l'holocellulose, partie polysaccharidique des cellules végétales constituée de la cellulose et des hémicelluloses, tient une part plus importante dans la composition des bois durs que dans celle des bois tendres.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux structures et caractéristiques de chaque famille de constituants du bois.

I.2.1.1. Les substances non saccharidiques du bois

I.2.1.1.1. Les composés extracellulaires

I.2.1.1.1.1. Les extractibles simples

Par définition, les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau. Ce terme d'« extractibles » peut englober les constituants du bois autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés), la plupart ayant des masses moléculaires faibles. Ces substances peuvent être lipophiles ou hydrophiles et sont considérées comme des composants non structuraux du bois qui représentent environ 2 à 8% de la matière sèche. Les extractibles peuvent être isolés de deux manières - l'extraction au Soxhlet et l'extraction au Soxtec (immersion de l'échantillon dans un solvant en ébullition). Le terme « résine » est souvent utilisé pour englober tous les extractibles lipophiles (exceptions faites des substances phénoliques) pouvant être extraits par des solvants organiques non polaires. De manière générale, les composants majeurs des résines des bois résineux sont des acides gras ou leurs esters glycériques, et des terpènes (figure I.5)[4].

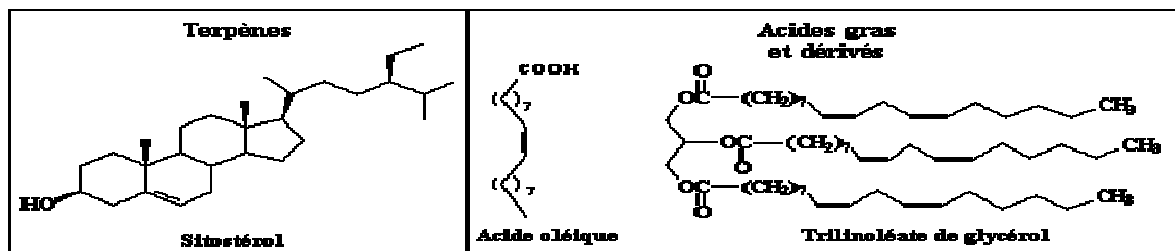


Figure I.5 : Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres.

I.2.1.1.1.2. Les tannins

Souvent classés dans les extractibles, les tannins 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 tannins hydrolysables et les tannins condensés[5].

- Les tannins hydrolysables sont un mélange de composés phénoliques simples, comme l'acide ellagique, et d'esters de glucides, principalement d'acides gallique et digallique (figure I.6). Ces esters portent le nom de gallotannins et ont été utilisés comme substrats dans la fabrication de résines phénol-formaldéhyde.

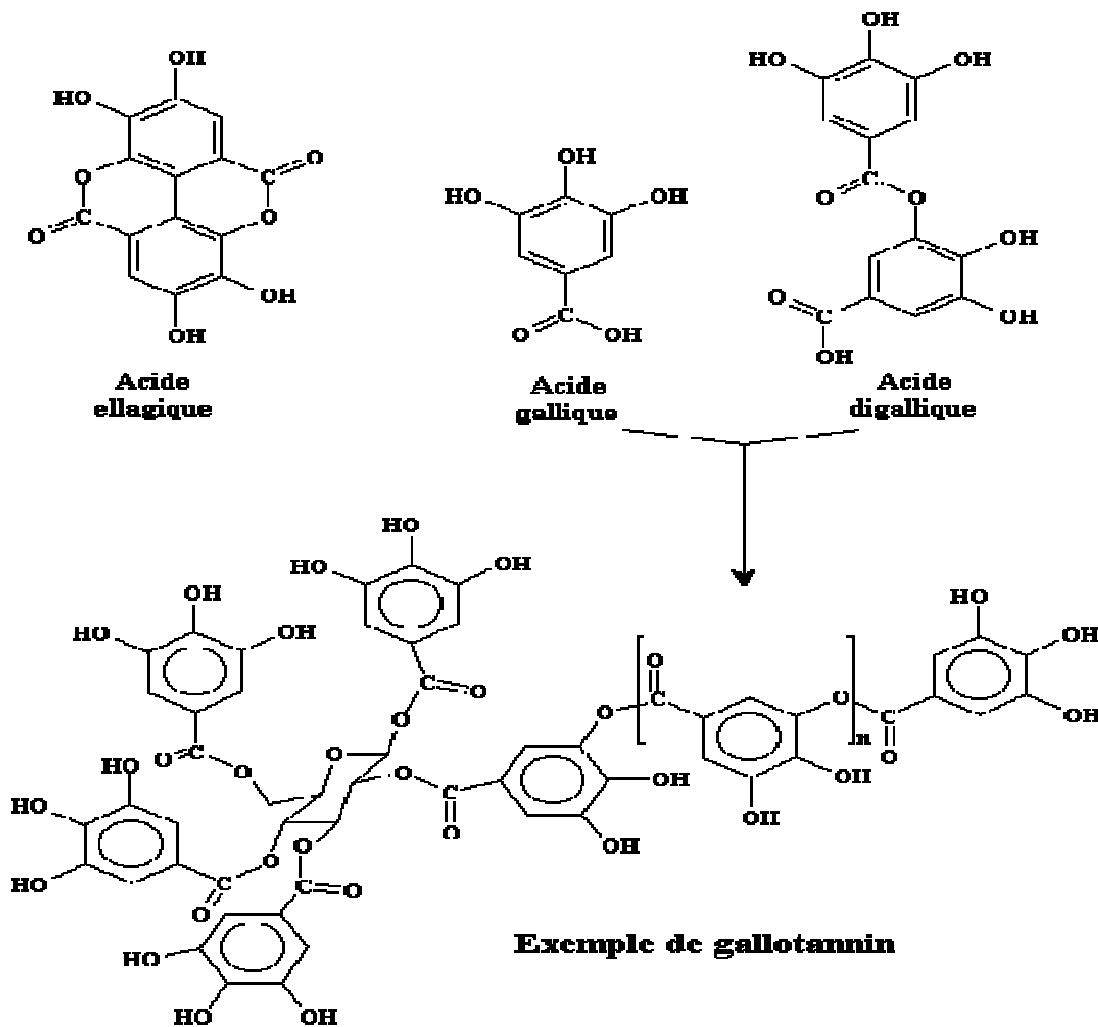


Figure I.6: Unités de base des tannins hydrolysables du Châtaignier [3].

Les tannins condensés sont constitués d'un monomère appelé flavonoïde pouvant être répété de 2 à 30 fois selon leur origine (figure I.7). Ces tannins portent aussi le nom de tannins catéchiques.

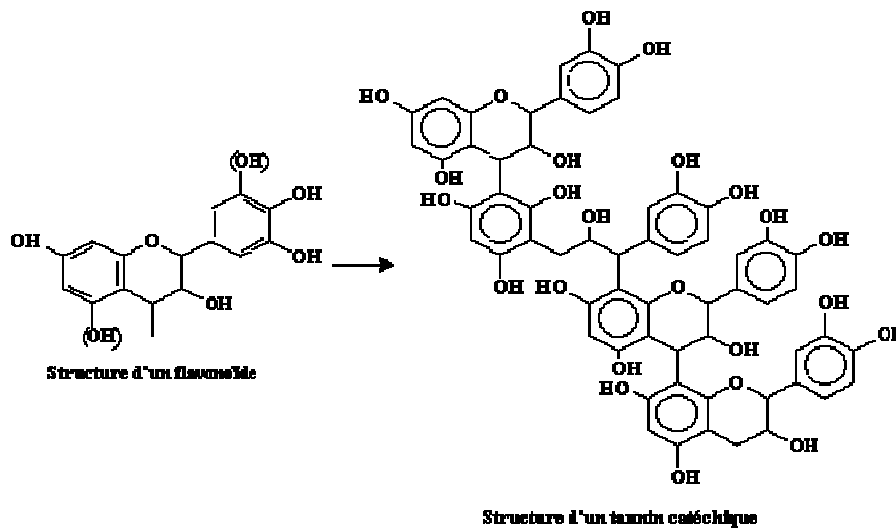


Figure I.7 : Unité de base des tannins condensés[4].

Ils sont souvent utilisés sur le plan industriel pour la préparation d'adhésifs.

I.2.1.1.2. Les lignines

Les lignines sont des polymères pariétaux qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans le bois. Dans leur état natif (non modifié ou non déstructuré), on parle de protolignines. Elles consistent en l'assemblage d'unités phénylpropanes possédant un atome d'oxygène (groupements hydroxyles ou éthers) en position *para* et zéro à deux substituants en position *ortho* de cet oxygène. (La figure I.8) représente ces différentes unités, qualifiées d'unités C-9[6]. Les positions 3 et 5 peuvent être *O*- ou *C*-substituées.

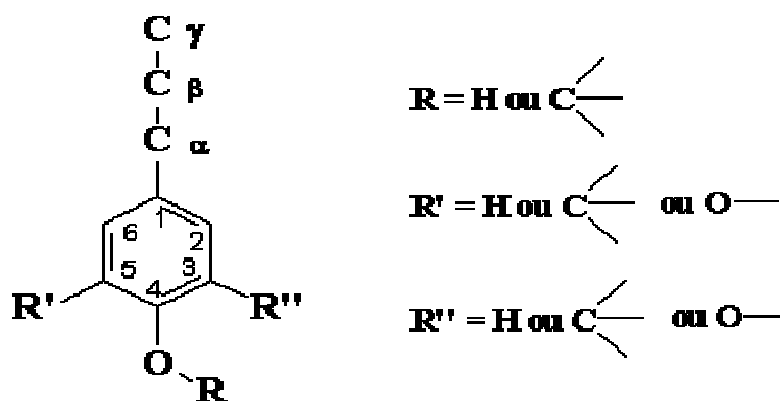


Figure I.8 : Représentation de l'unité C-9 caractéristique des lignines.

Ces différents éléments structuraux détectés dans les protolignines proviennent, d'après des tests *in-vitro*, de l'oxydation des alcools *p*-hydroxycinnamiques (figure I.9), à savoir les alcools *p*-coumaryliques, coniféryliques et sinapyliques [6].

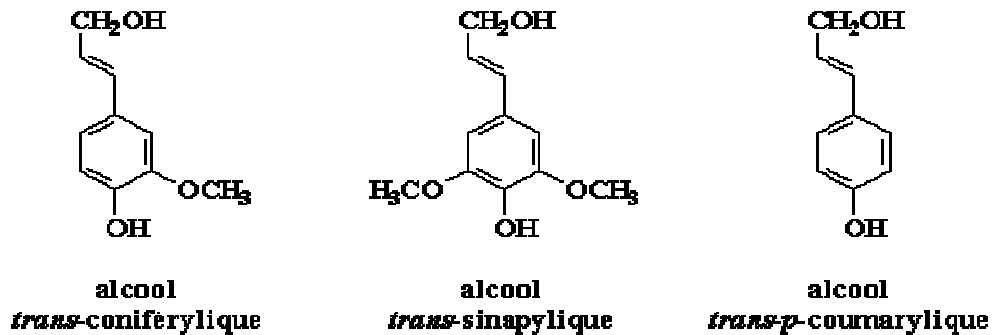


Figure I.9 : Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.

La structure des lignines est très complexe à cause de la présence de nombreux types de liaisons entre les diverses unités C-9. Les plus rencontrées sont répertoriées sur la (figure I.10). Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels que la cellulose ou le caoutchouc naturel, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de façon désordonnée.

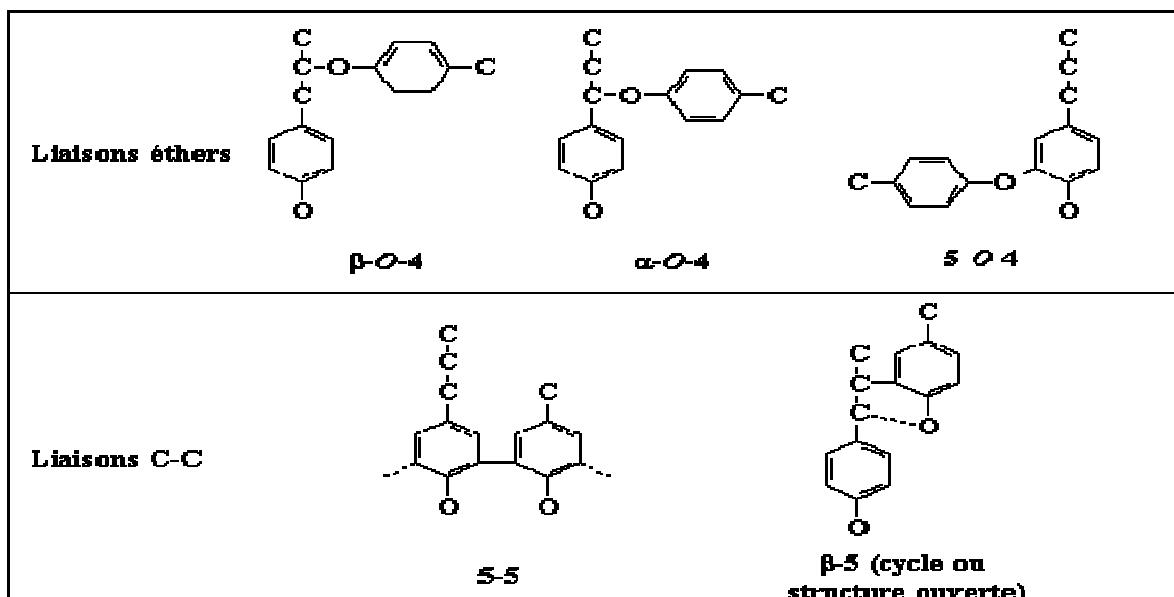


Figure I.10 : Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines [6].

De plus, les protolignines sont liées de façon covalente aux différents polysaccharides de structure des cellules du bois, [7]. Ce qui rend difficile leur isolation quantitative sous leur forme inchangée. Les types de liaisons lignines-polysaccharides les plus fréquemment rencontrés sont répertoriés dans le tableau 1[3].

Tableau 1 : Liaisons lignines-hémicelluloses les plus fréquemment rencontrées dans le bois[3].		
Éthers benzyliques	Esters benzyliques	Phénylglycosides
Bois tendres	Bois durs et tendres	

Les considérations précédentes montrent qu'il est difficile de déterminer précisément leur structure et donc de les définir chimiquement.

Pour effectuer l'analyse structurale des lignines, il existe différentes méthodes de dégradation qui permettent la production de synthons significatifs de la structure des protolignines. Les quatre plus importantes sont : [5].

- L'acidolyse ; elle permet la dégradation par hydrolyse acide des fonctions éthers (liaisons β -O-4) par action d'acide chlorhydrique ou borohydrique,
- La thioacidolyse ; elle entraîne la rupture des liaisons éthers par solvolysse avec le couple acide de Lewis (BF_3 étherate par exemple) / éthanethiol, souvent en présence de nickel de Raney pour désulfurer,
- L'oxydation par le permanganate ; cette méthode permet l'obtention d'un mélange d'acides carboxyliques par oxydation des chaînes latérales des unités phénylpropanes,
- L'ozonolyse ; le principe de cette méthode est d'oxyder les noyaux aromatiques tout en conservant les chaînes latérales intactes.

- Cependant, il est possible d'effectuer des analyses par des techniques spectroscopiques, telles que la RMN du proton et du carbone 13 ou encore par spectroscopie UV-Visible. Ces techniques permettent une analyse quantitative des groupes fonctionnels libres sur les lignines et une analyse des différents types d'éléments structuraux (noyaux aromatiques et chaînes latérales). Les groupements fonctionnels les plus représentés dans les lignines du bois sont répertoriés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Groupes fonctionnels présents dans les lignines natives (pour 100 unités C-9) [3].		
Groupes fonctionnels	Lignines de bois tendres	Lignines de bois durs
Hydroxyles phénoliques	20-30	10-20
Hydroxyles aliphatiques	115-120	110-115
Méthoxyles	90-95	140-160
Carbonyles	20	15

Il faut noter la très grande proportion des fonctions hydroxyles libres, qu'elles soient aliphatiques ou aromatiques.

Sur la (figure I.11) est représentée une structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre, rendant compte des différents aspects structuraux énoncés précédemment.

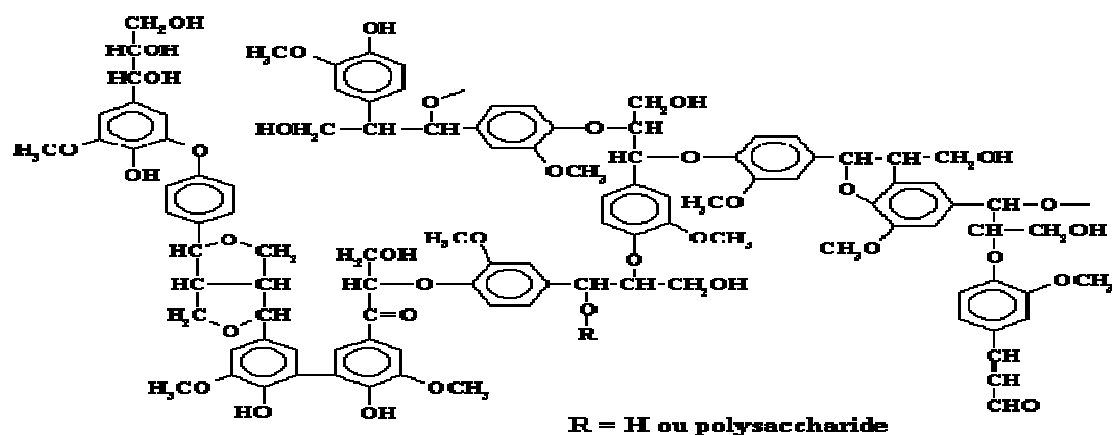


Figure I.11 : Structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre.

La méthode d'extraction qui paraît la moins destructrice pour les lignines est la méthode dite de Montiès[8]. Il s'agit d'une acidolyse par l'acide chlorhydrique dans le dioxane (figure I.12).

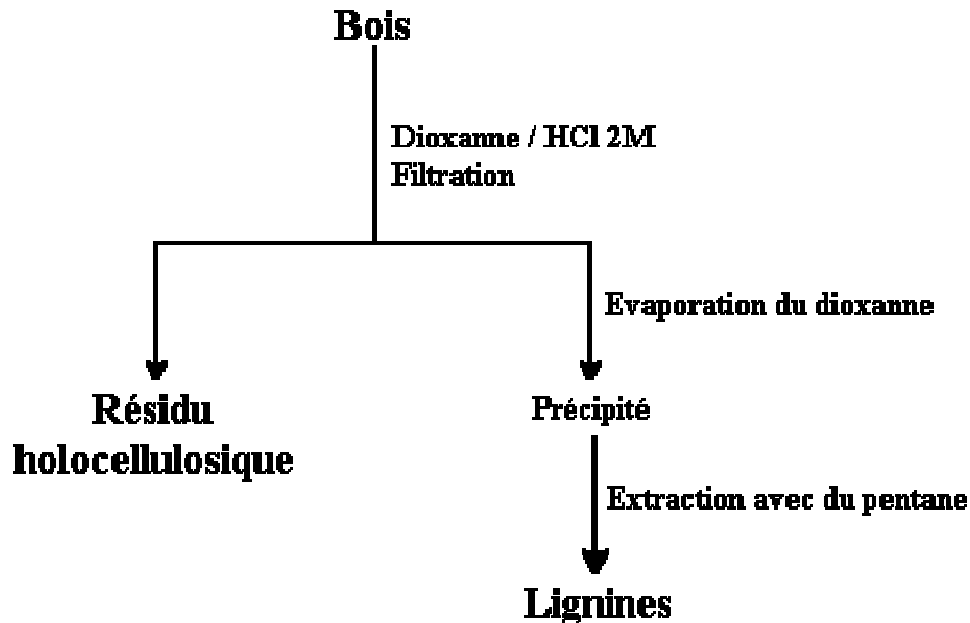


Figure I.12 : Méthode de Montiès pour l'extraction des lignines du bois[8].

I.2.1.2.3. La cellulose

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton. Nous nous proposons d'analyser plus en détails les données bibliographiques dans le paragraphe suivant.

I.3. La cellulose

I.3.1. Généralités et structure

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type $\beta(1\rightarrow4)$. L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure I.13).

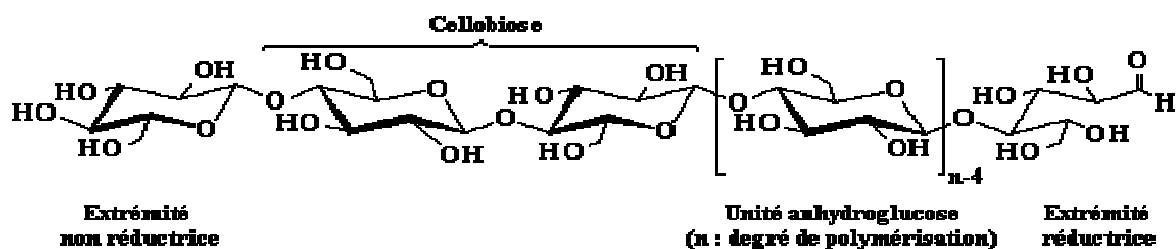


Figure I.13 : Représentation de la chaîne de cellulose.

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre. La forme hémiacétal est en équilibre avec la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique.

Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale (tableau 3).

Tableau 3 : 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 [9]:

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

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 [10,11].

L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse, après hydrolyse et dérivatisation, 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 très petites quantités dans le polymère.

La diffraction des rayons X par des monocristaux de 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 en position 3' (figure I.14). Il existe d'autres liaisons hydrogène pouvant mettre en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose.

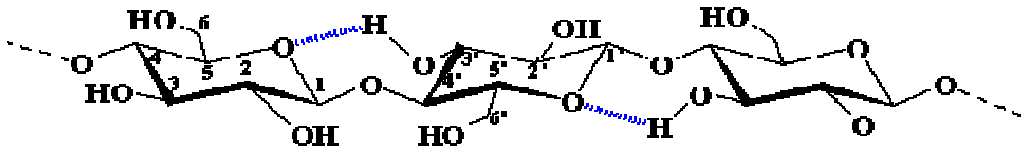


Figure I.14 : Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure I.15). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

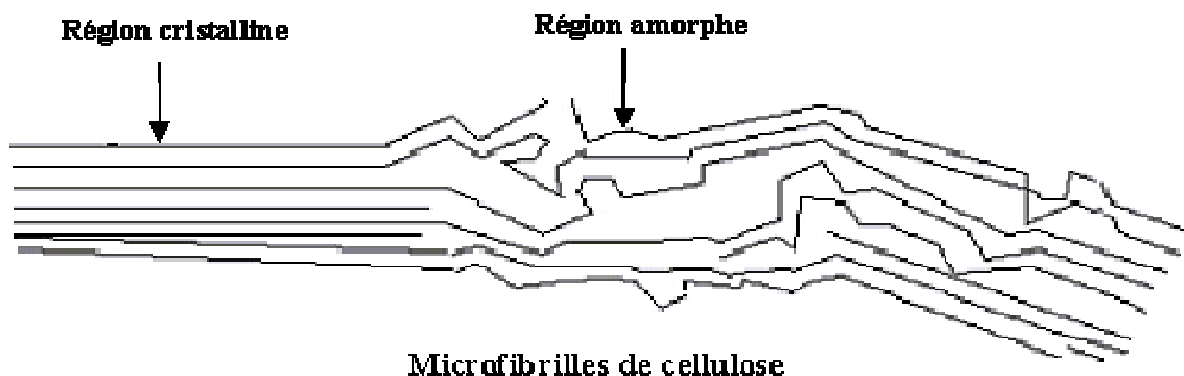


Figure I.15 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

I.3.2.2. 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.16). Les traitements appliqués aux échantillons végétaux peuvent être chimiques ou physico-chimiques.

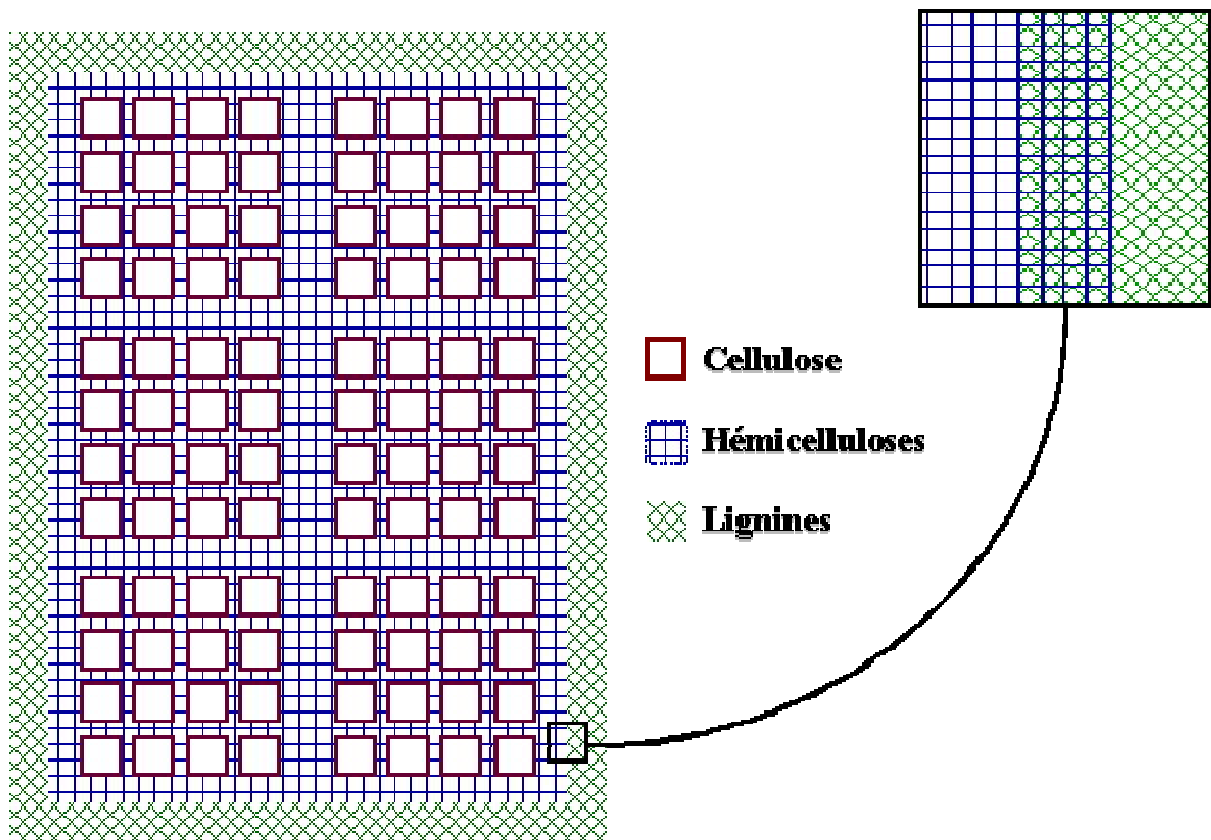


Figure I.16 : Représentation schématique de la paroi des cellules du bois [2].

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.17)[12]. 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 [13]. 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%.

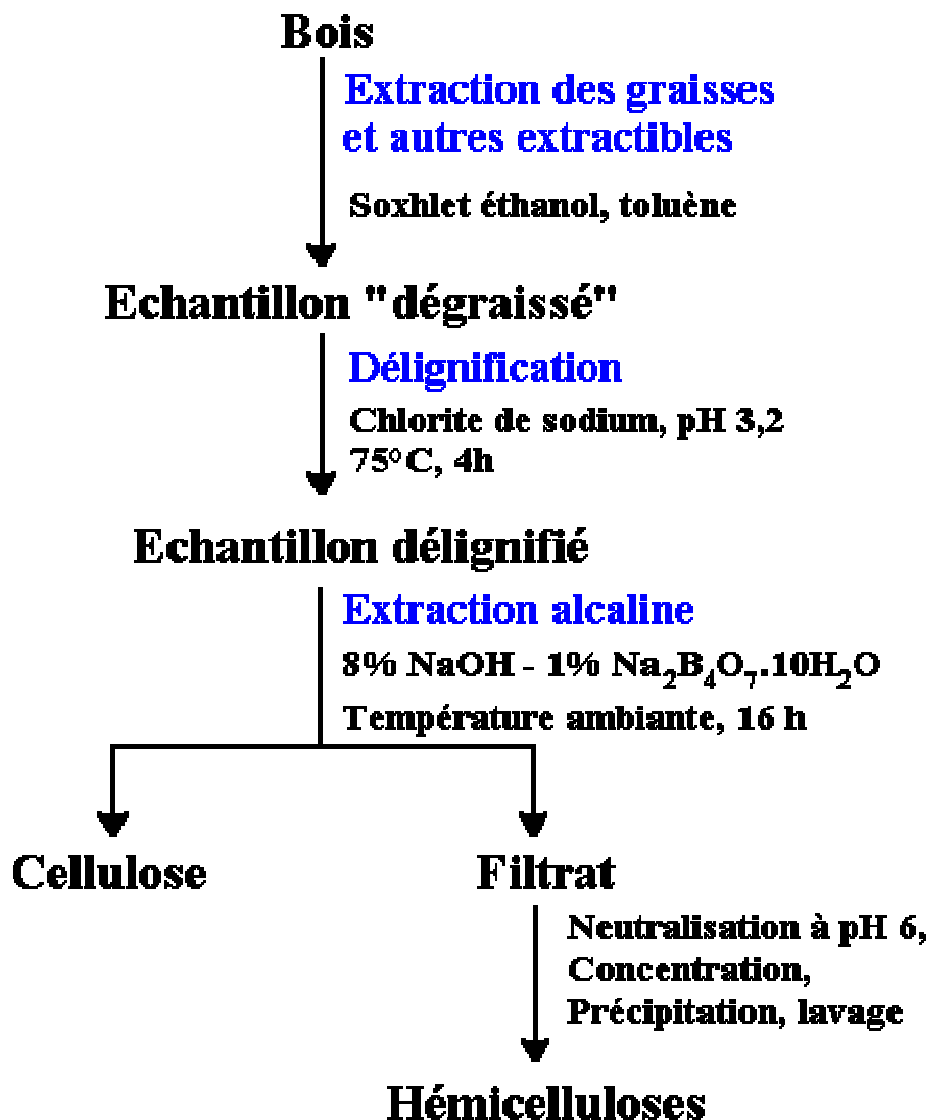


Figure I.17 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll[12].

La deuxième grande voie de fractionnement de la biomasse est un traitement physico-chimique appelé explosion à la vapeur. Elle consiste en la solubilisation par de la vapeur d'eau

à très haute température et sous forte pression des différents constituants des échantillons étudiés. Une représentation du principe de l'explosion à la vapeur est schématisée sur la (figure I.18)[14].

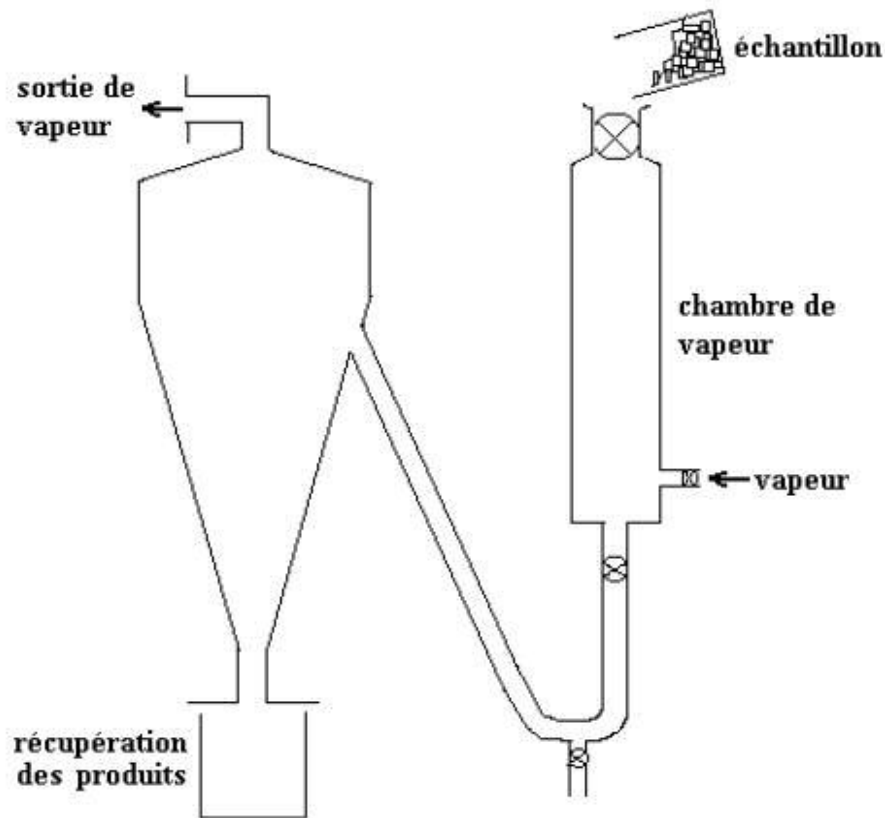


Figure I.18 : Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur (« vapocraquage »)
[14].

I.4. Modifications chimiques 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. Il existe cependant 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.19)[15]. 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).

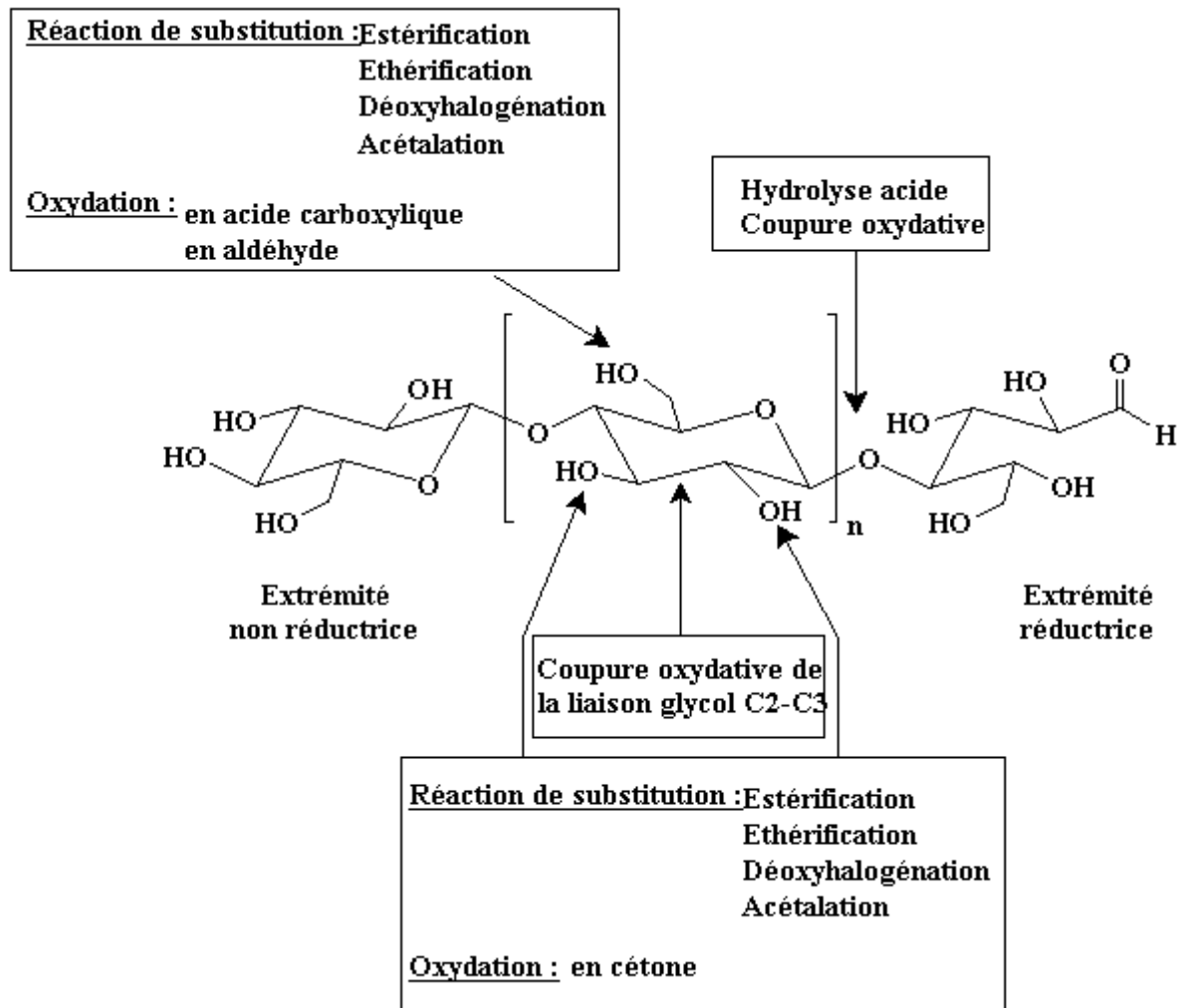


Figure I.19 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [15].

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.4.1. Traitement préalable à la transformation

I.4.1.1. Activation de la cellulose

L'activation de la cellulose correspond à un traitement du polymère préalable à sa dissolution ou à sa modification. Le plus classique consiste en l'immersion du polymère 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 » [16]. Une cellulose partiellement hydrolysée. Dans ce cas, l'acide va aussi permettre un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.

D'autres méthodes mettent en jeu l'immersion de la cellulose dans une solution d'ammoniac pendant une heure, [17]. 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% [18]. 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 permettent 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 [19]. Enfin, Vaca-Garcia et coll [20]. 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.4.1.2. Dissolution de cellulose

Les procédés et méthodes de modifications de polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion n'a pas lieu car elle se décompose avant de fondre. Il peut donc être nécessaire de la dissoudre.

Pour que la dissolution soit efficace, les molécules de solvant doivent pénétrer assez profondément dans la structure de la cellulose pour diminuer sa cristallinité. Le gonflement de la cellulose, provoqué par certains solvants polaires ou basiques, n'est pas suffisant.

Turbak et coll [21]. ont classé les différents réactifs et solvants pour la dissolution de la cellulose en quatre catégories, correspondant aux propriétés chimiques des groupements hydroxyles du polymère. La cellulose peut être considérée comme un composé amphotère, mais il faut aussi considérer les possibilités de complexation et de dérivatisation. Si la cellulose est considérée comme une base, on peut utiliser des acides protiques (acide sulfurique, acide trifluoroacétique) ou de Lewis (thiocyanate de calcium). Des bases organiques (amines ou oxydes d'amine) ou inorganiques (hydrazine) sont utilisées dans le cas d'une cellulose « acide ». Si on considère les possibilités de complexation des hydroxyles, il est possible d'utiliser des complexants inorganiques à base de cadmium par exemple ou, comme cela a été montré récemment, le chlorure de lithium. Dans le cas des solvants dérivatisants, on peut utiliser des solvants tels que le mélange sulfure de carbone/soude ou le mélange DMSO/*para*formaldéhyde qui permettent la dissolution de cellulose après sa modification. Cependant, toutes ces méthodes présentent des inconvénients. En effet, certaines ne permettent qu'une dissolution partielle du polymère, d'autres nécessitent des traitements agressifs à haute température ou encore entraînent une dégradation de la cellulose. Dans le cas des solvants dérivatisants, la dégradation du polymère est accompagnée d'une modification des fonctions hydroxyles.

En 1979, McCormick et coll [22]. ont rapporté qu'un mélange constitué de chlorure de lithium et de N,N-diméthylacétamide permet l'obtention d'une solution homogène de cellulose. Il s'agit en fait d'un solvant complexant - le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène, qui rigidifient la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution, par complexation des hydroxyles. Le DMA permet la solvatisation du complexe LiCl-cellulose. (figure I.20) [23].

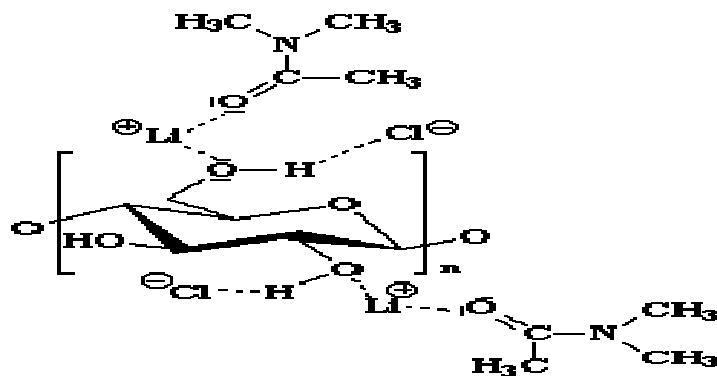


Figure 20 : Schéma représentant le complexe $[Li-DMA]^+Cl^-/cellulose$ [23].

De plus, il a été montré que ce solvant n'altère pas la cellulose et ne la dégrade que très peu[24]. Cette stabilité du polymère en solution est très intéressante dans le cadre des modifications chimiques puisqu'il est possible d'utiliser des solutions mères de cellulose et de les stocker sans avoir d'altération du squelette cellulosique. Cependant, pour être dissoute, la cellulose doit être préalablement traitée. Ce prétraitement peut être assimilé à une activation. L'un des traitements les plus utilisés est une série d'échange de solvant eau/méthanol/DMA, permettant une dissolution rapide de cellulose dans des conditions assez douces (température inférieure à 100°C, temps de dissolution n'excédant pas un jour) [21]. D'autres méthodes sont utilisées mais se font à des températures élevées. Par exemple, El Seoud et coll [25]. portent la cellulose, mise en suspension dans une solution de LiCl/DMA, à 150°C puis à 170°C et le solvant est distillé à 25% afin d'éliminer l'eau liée à la cellulose. Enfin, après refroidissement de la solution et agitation pendant une nuit, une solution limpide de cellulose est obtenue.

D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) [26]. ou fluorure de tetrabutyl ammonium trihydrate/DMSO [27]. Cependant, c'est le système LiCl/DMA précédemment décrit qui est le plus utilisé, non seulement pour la modification chimique de la cellulose, mais aussi pour son analyse qualitative[10].

I.4.2. Modification du squelette cellulosique

Comme nous l'avons vu précédemment, la cellulose peut être considérée comme un polytriol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus.

L'hydroxyle primaire, présent sur le carbone C-6 du squelette cellulosique, peut être transformé en acide carboxylique par action d'un agent oxydant. Cette oxydation a été réalisée notamment par Tahiri et coll [27]. par action d'une quantité catalytique du sel d'oxoammonium 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidine (TEMPO) en milieu aqueux, en présence de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Le produit obtenu est un sel sodique du polymère d'acide glucuronique, qui est soluble dans l'eau. Les conditions réactionnelles et le produit obtenu sont représentés sur la (figure I.21).

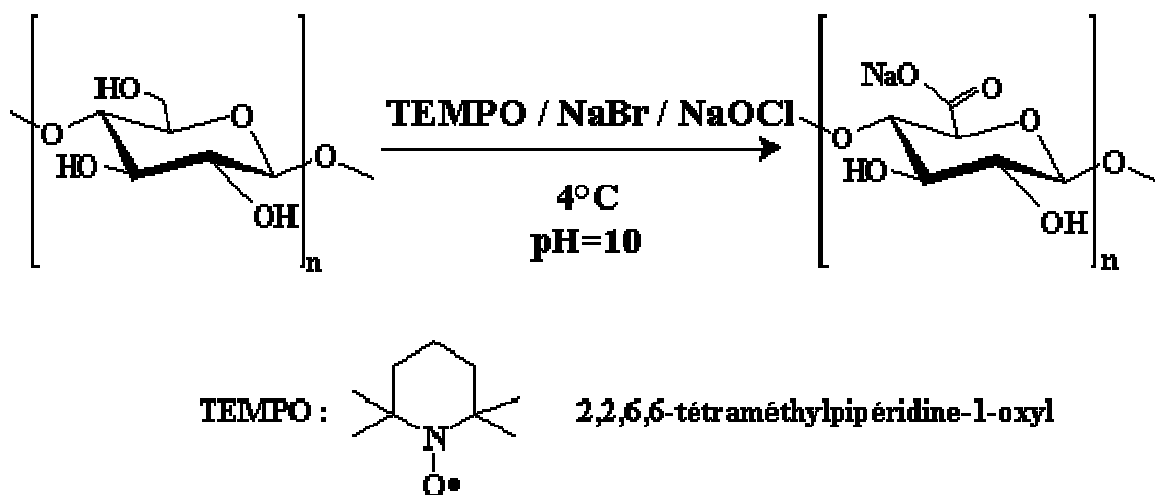


Figure I.21 : Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO [28].

Cette réaction peut aussi être menée à partir de la cellulose, par action de N_2O_4 dans le chloroforme pour donner l'acide polyglucuronique, avec cependant des réactions concurrentes.

D'autres types d'oxydation peuvent avoir lieu au niveau des hydroxyles secondaires. L'une d'entre elles permet la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison C-2--C-3 et oxydation des alcools en aldéhydes (figure I.22). Celle-ci est réalisée en présence de periodate de sodium (NaIO_4) et est appelée oxydation periodique. Varma et coll[29]. ont réalisé cette réaction en solution aqueuse, à diverses températures et avec des quantités variées de réactifs. Des études plus poussées sur l'oxydation periodique effectuées dans notre laboratoire ont montré une dégradation du polymère due à une suroxydation au niveau des extrémités réductrices du polymère. Ce phénomène implique évidemment une diminution du DP[30]. Les fonctions aldéhydes ainsi obtenues peuvent être oxydées en acides carboxyliques ou réduites en alcools primaires. Ces aldéhydes peuvent être à leur tour modifiés par amination, conduisant, par action d'une amine primaire, à une imine-cellulose [31]. facilement réduite en amine-cellulose par action d'un réducteur (NaBH_3CN , par exemple). Cette amination réductrice peut conduire à la formation de films plastiques hydrophobes dans le cas d'une amine à longue chaîne[32]. ou à des gels ayant une haute capacité d'échange d'anions par fixation de polyalkylamines sur le dialdéhyde cellulose [33].

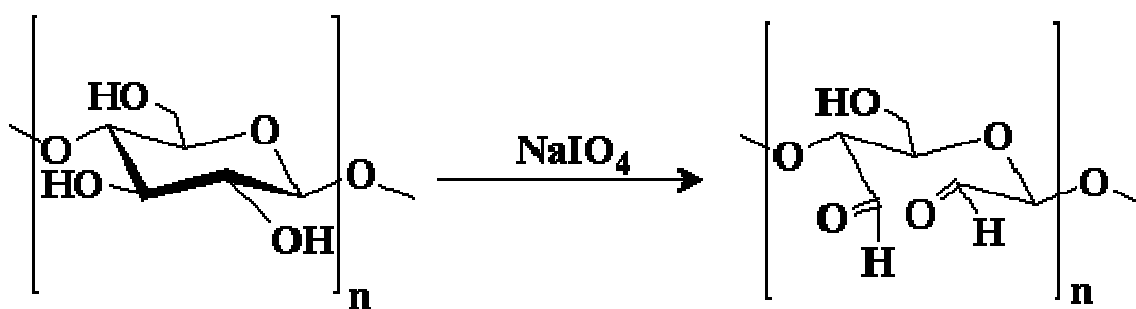


Figure I.22 : Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du *periodate* de sodium[29].

Ce type de coupure oxydative peut également être réalisé par action, sur la cellulose, du nitrate d'ammonium cérique (CAN) qui va, comme dans le cas du *periodate* de sodium, entraîner la rupture de la liaison C-2-C-3 pour former une fonction aldéhyde et une fonction radicalaire sur un carbone portant un groupement hydroxyl (figure I.23) [34]. Ce composé est ensuite greffé par l'acrylonitrile qui, après polymérisation, conduit à la formation d'un copolymère greffé : cellulose/polyacrylonitrile.

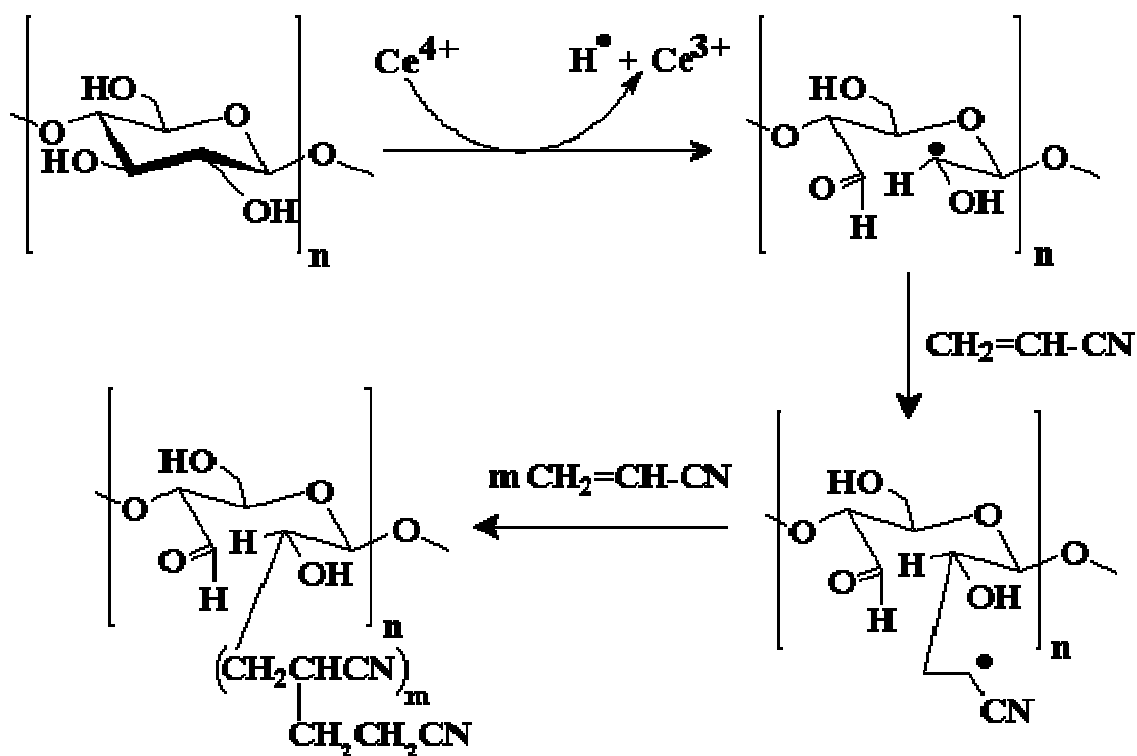


Figure I.23 : Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique[33].

Les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 peuvent aussi être transformées en cétones. Dans ce cas, la 6-O-méthylcellulose, mise en présence de permanganate de potassium, conduit à la formation d'une dicéto-6-O-méthylcellulose (figure I.24) [35].

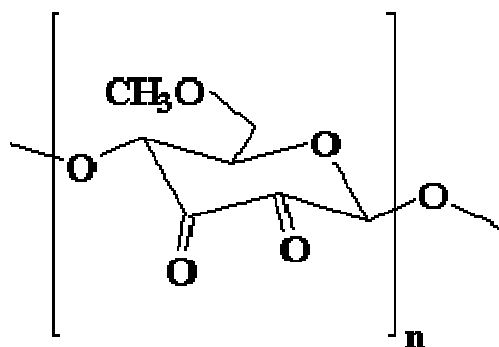


Figure I.24 : Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose[35].

I.4.3. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose

I.4.3.1. Les désoxy-substitutions

Les réactions de désoxy-substitutions les plus courantes sont les désoxyhalogénations et la synthèse d'aminocellulose. Il s'agit, en fait, du remplacement d'un ou plusieurs groupes hydroxyles par un halogène ou un groupement amine.

- La désoxyhalogénéation.

La préparation de dérivés halogénés de la cellulose a été étudiée le plus souvent en solvant non aqueux (comme le système LiCl/DMA). Les dérivés halogénés peuvent être la matière première de réactions de substitutions pour fonctionnaliser la cellulose. Cette réaction a préférentiellement lieu sur le carbone 6, puis sur la position 3, mais il n'est pas reporté dans la littérature de substitution en C-2. De plus, la réaction sur le carbone 3 entraîne une inversion de Walden (figure I.25) [36]. La disubstitution peut être réalisée par action, en phase homogène, du chlorure de sulfuryl ou du mélange tribromoimidazole/triphénylphosphine sur la cellulose[37].

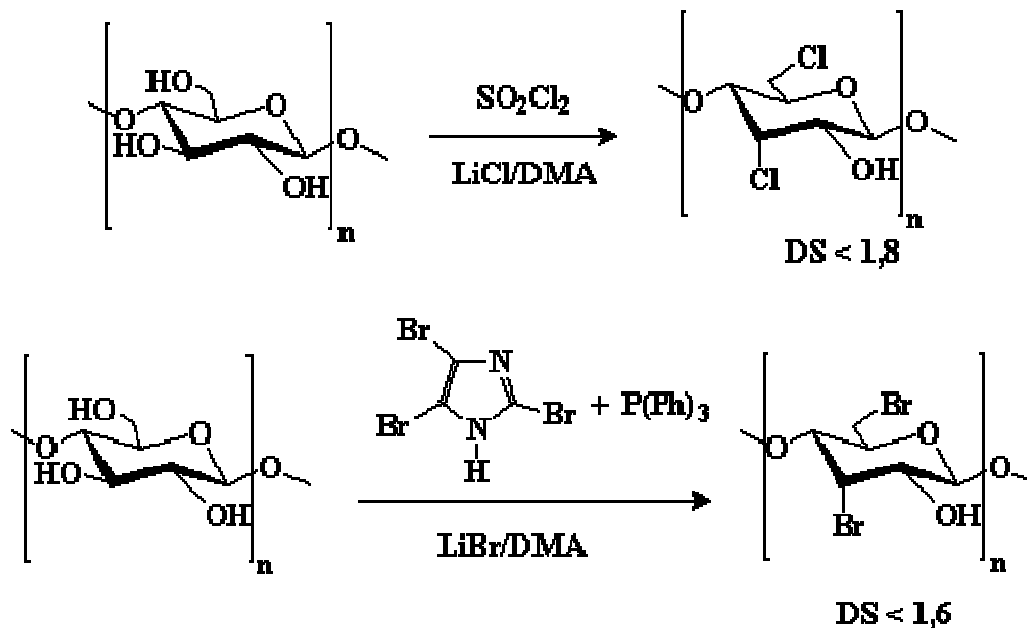


Figure I.25 : Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution).

▪ **L'amination.**

Tiller et coll[38]. ont réalisé l'amination de cellulose après protection des positions 2 et 3, et tosylation de la position 6. Cette position 6 est substituée par une diamine en milieu basique pour donner un composé cellulosique aminé. La chaîne fixée est, dans ce cas, une longue chaîne aminée en position terminale ou une polyamine aromatique (figure I.26) [39]. Ces aminocelluloses ont été synthétisées pour servir de support pour l'immobilisation d'enzymes utilisées comme capteurs biologiques.

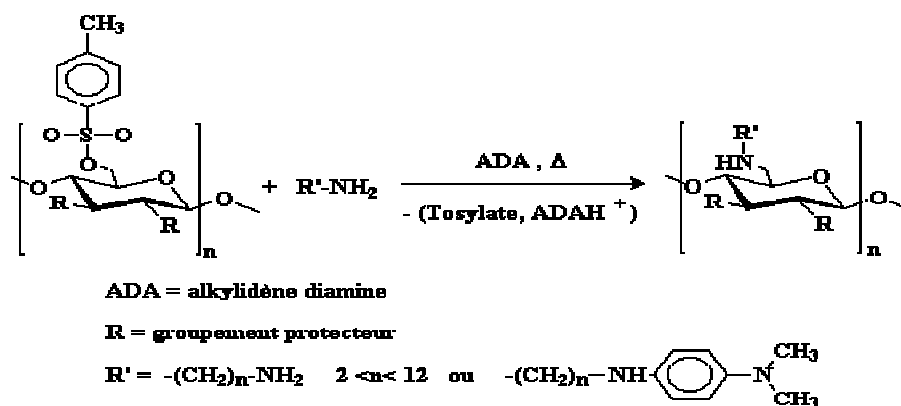


Figure I.26 : Méthode d'obtention d'aminocellulose[39].

I.4.3.2. Éthers de cellulose et analogues

La cellulose peut être éthérisée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose CMC) ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC).

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [40]. Cette CMC peut être ensuite modifiée par amidation de la fonction carboxylique par une amine à longue chaîne (en phase homogène), comme l'indique la (figure I.27)[41]. Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.

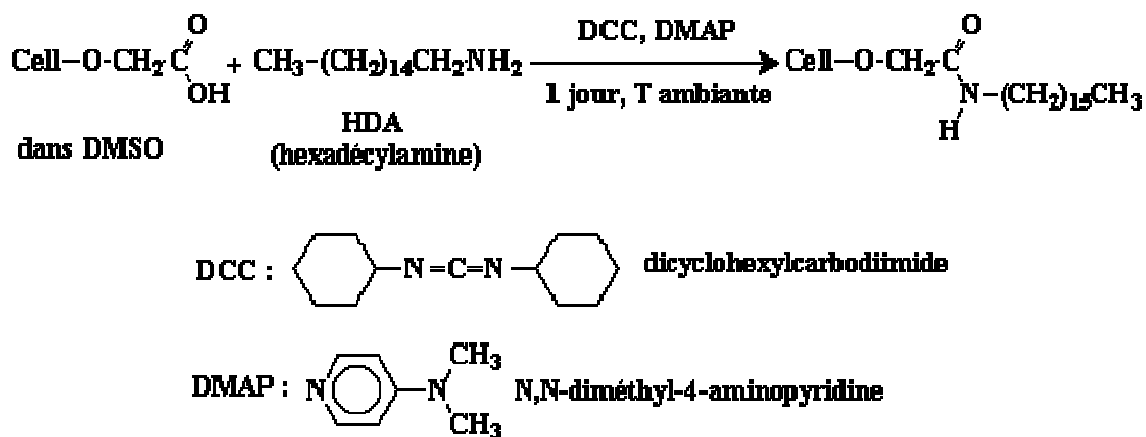


Figure I.27 : Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll[41].

De plus, les celluloses partiellement éthérisées (HPC, HEC ou CMC), sont solubles dans l'eau et les hydroxyles libres peuvent être substitués par réaction d'halogénures d'alkyle ou d'époxydes à longue chaîne pour donner des polymères cellulosiques hydrosolubles (figure I.28) [42].

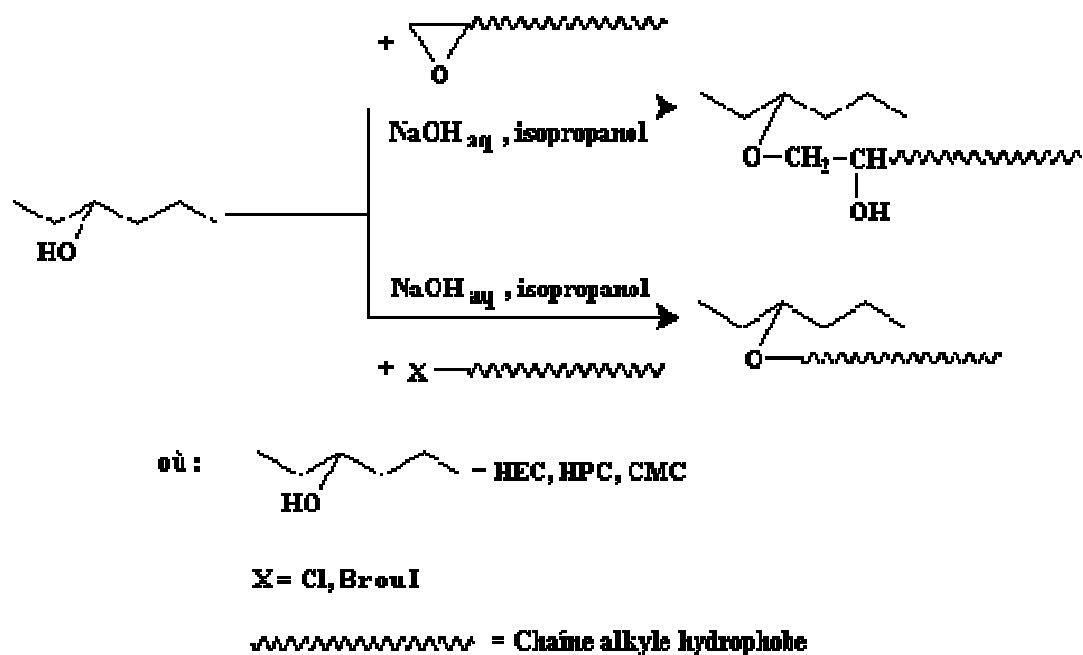


Figure I.28 : Voie de synthèse d'éthers cellulosiques hydrosolubles contenant de longues chaînes hydrocarbonées[42].

A partir de cellulose non-modifiée, Heinze et coll [43]. ont réalisé la synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles par étherification, en présence de chlorure de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylméthane en phase homogène, en utilisant la triéthylamine (TEA) comme base (figure I.29).

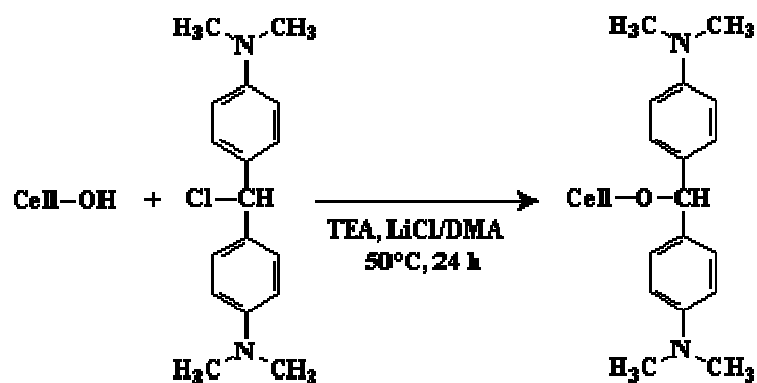


Figure I.29 : Synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles selon Heinze et coll[43].

Les auteurs n'ont pas remarqué de différences notables de réactivité entre les trois hydroxyyles, comme ils l'avaient remarqué pour d'autres synthèses d'éthers de cellulose[39].

Talába et coll [44]. ont aussi rapporté la synthèse d'éthers de cellulose fonctionnalisés par des sulfates, par action, en phase homogène, du 2-bromoéthanesulfonate de sodium sur la cellulose. La réaction est catalysée par la pyridine. Les hydroxyyles restants sont alors étherifiés par des bromures d'alkyles à 10 ou 12 carbones, toujours en présence de pyridine. Les dérivés cellulosiques hydrosolubles ainsi obtenus ont été étudiés du point de vue de leurs propriétés tensioactives (figure I.30).

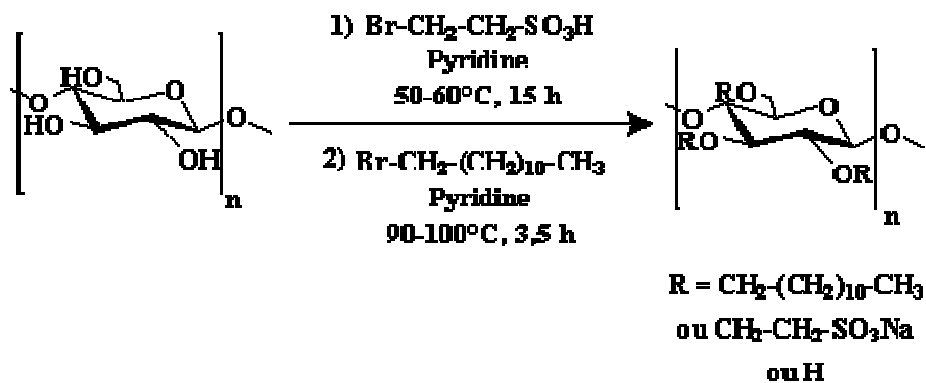


Figure I.30 : Tensioactifs cellulosiques synthétisés par Talába et coll[44].

A ce type de greffage peuvent être assimilées les réactions de silylation de cellulose. Dans ce cadre, Liu et coll [45]. ont réalisé la silylation de cellulose, en phase homogène dans le système de solvant LiCl/DMA. Pour cela, ils ont utilisé deux types de chlorosilanes, le chloropropyltrichlorosilane et le chloropropyltriéthoxysilane, en présence de pyridine comme catalyseur (figure I.31).

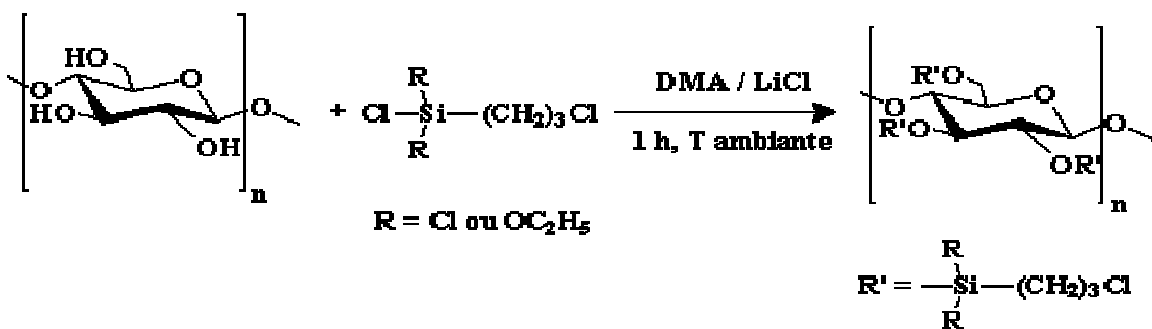


Figure I.31 : Silylation de cellulose selon Liu et coll[45].

Ce produit subit ensuite une autocondensation par hydrolyse dans l'eau distillée entraînant la formation du composé greffé-polymérisé, dont la structure hypothétique est représentée par la (figure I.32). Par leur caractère hydrophobe, leur excellente stabilité et une faible capacité d'adsorption, ces dérivés celluloses sont de bons candidats pour une utilisation en tant que phase stationnaire pour chromatographie d'exclusion stérique.

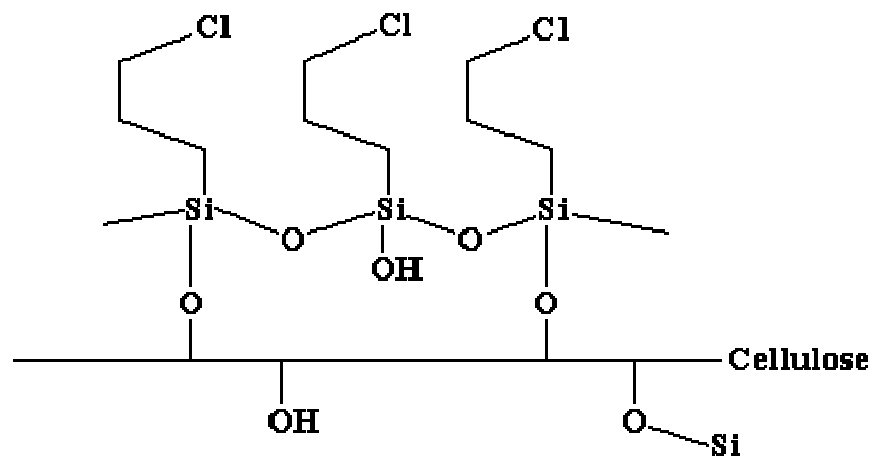


Figure I.32: Structure hypothétique du polymère après autocondensation [45].

La silylation de la cellulose est surtout utilisée dans le cadre de ses modifications régiosélectives. La sélectivité des modifications peut être contrôlée par la variation du milieu réactionnel. En effet, dans les systèmes LiCl/DMA/pyridine ou NMP/NH₃, la silylation est orientée vers les positions 6 et 2 ou 6 respectivement (figure I.33) [46].

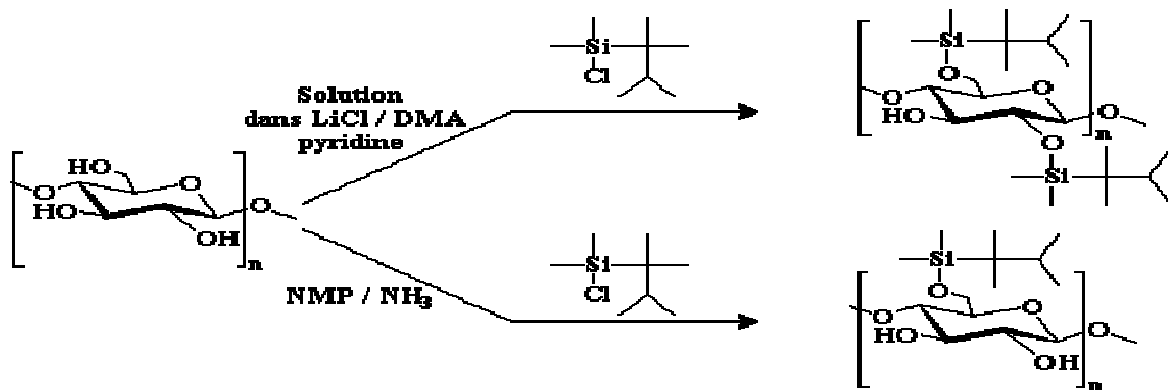


Figure I.33 : Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu réactionnel [46].

Les groupements silylés peuvent jouer le rôle de groupements protecteurs ou d'agent activant selon les substituants présents sur l'atome de silicium.

I.4.3.3. Esters de cellulose et analogues

I.4.3.3.1. Esters inorganiques de cellulose

Les esters inorganiques de cellulose représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [47]. ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants[48]. Ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcelluloses)[49]. Enfin, notons la possibilité de synthèse de nitrate de cellulose[50].utilisés notamment en tant que vernis à bois (vernis nitrocellulosiques). Toutes ces réactions peuvent être classées dans la famille de réactions de synthèse d'esters inorganiques de cellulose.

I.3.3.3.2. Carbamates de cellulose

La synthèse de carbamates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose. Williamson et coll [51].ont synthétisé des carbamates aromatiques de cellulose par action d'un isocyanate sur la cellulose en présence de pyridine et en phase homogène (figure I.34). Ces carbamates de cellulose sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide [52].

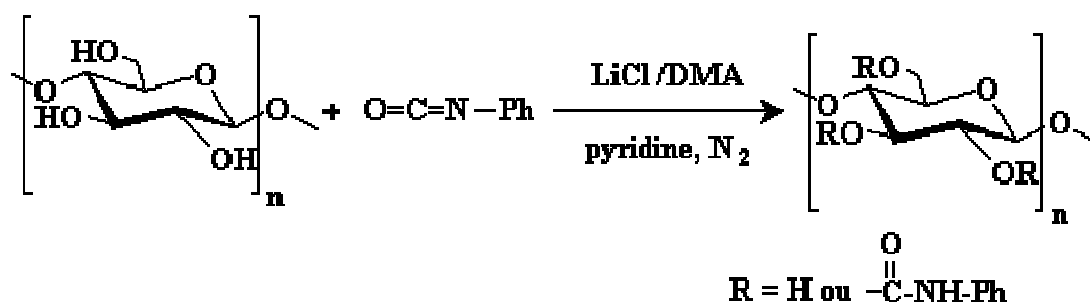


Figure I.34 : Synthèse de carbamates de cellulose selon Williamson et coll[51].

I.4.4. Acylation de la cellulose

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.35).

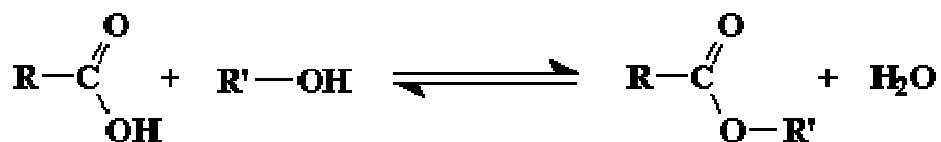


Figure I.35 : Schéma général de la réaction d'estérification.

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.36).

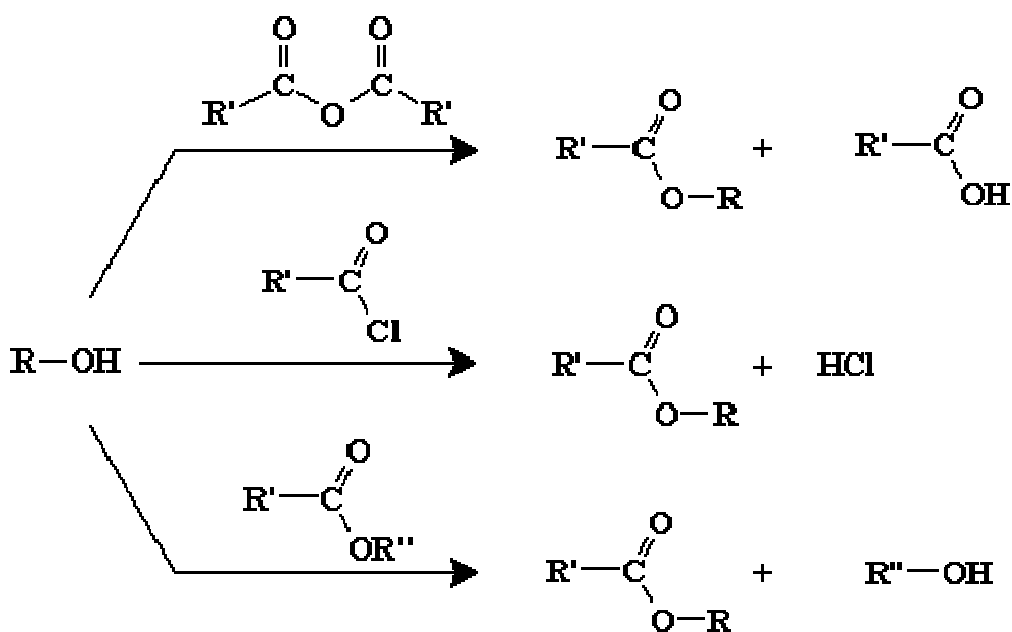


Figure I.36 : Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.

De tels systèmes ont été utilisés pour l'acylation de la cellulose [53].

I.4.4.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques

L'estérification directe de la cellulose peut être effectuée par action d'acides carboxyliques en présence d'agents de condensation, tel que le DCC, en milieu basique (figure I.37) [54]. Dans ce cas de figure, le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée, produit de l'hydratation du DCC.

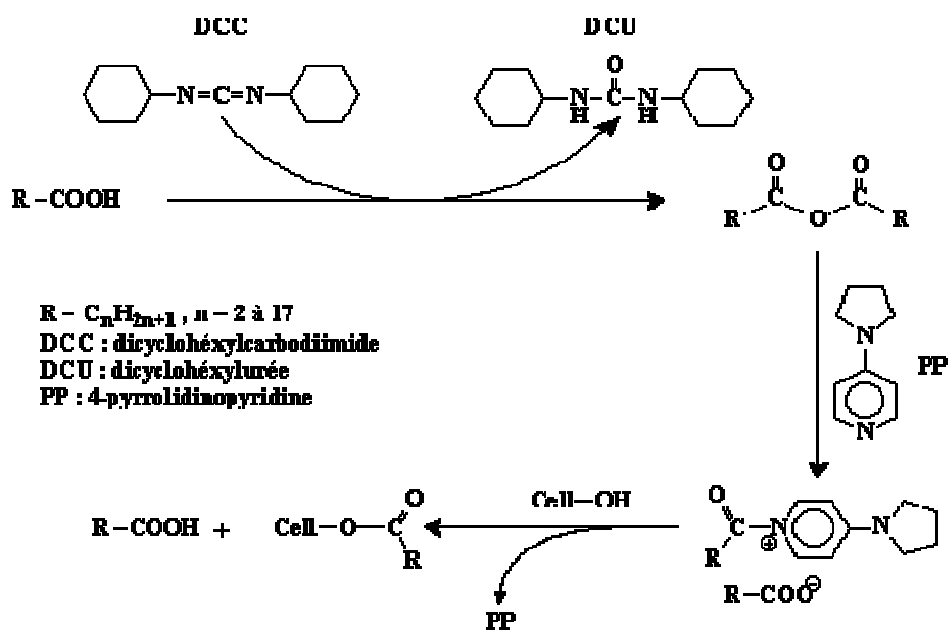


Figure I.37 : Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasser[54].

Une autre méthode utilise les chlorures d'acides méthanesulfonique⁴⁹ et *para*-toluènesulfonique [55]. Ces chlorures d'acides sulfoniques jouent le même rôle que le DCC, et la pyridine est utilisée pour les mêmes raisons que la PP. La pyridine permet également de fixer l'acide chlorhydrique formé lors de la synthèse *in situ* de l'anhydride tosyl-carboxylique (figure I.38).

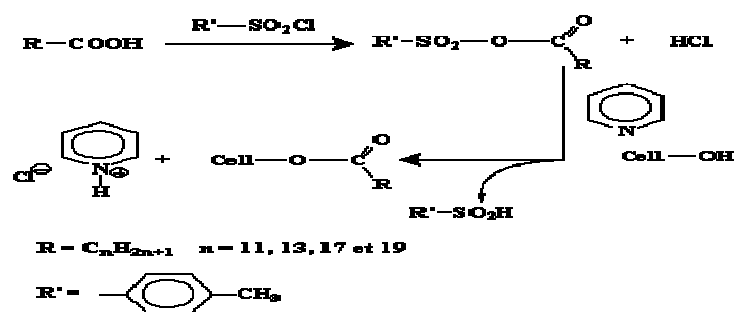


Figure I.38 : Acylation de cellulose en présence du couple R'SO₂Cl/Pyridine[55].

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse d'esters carboxyliques aromatiques de cellulose, [56]. mais aussi d'esters cellulosiques d'acides gras[57]. Ce système catalytique a aussi été employé pour l'acétylation de cellulose à partir de différents sels d'acide acétique[58].

I.4.4.2. Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques

L'acylation par des anhydrides carboxyliques est réalisée en présence d'un catalyseur basique, par exemple la pyridine. Tosh et Saikia[59]. Ont publié le mécanisme de cette réaction, qui passe par l'intermédiaire acylpyridinium permettant l'acylation par l'anhydride pentanoïque (figure I.39).

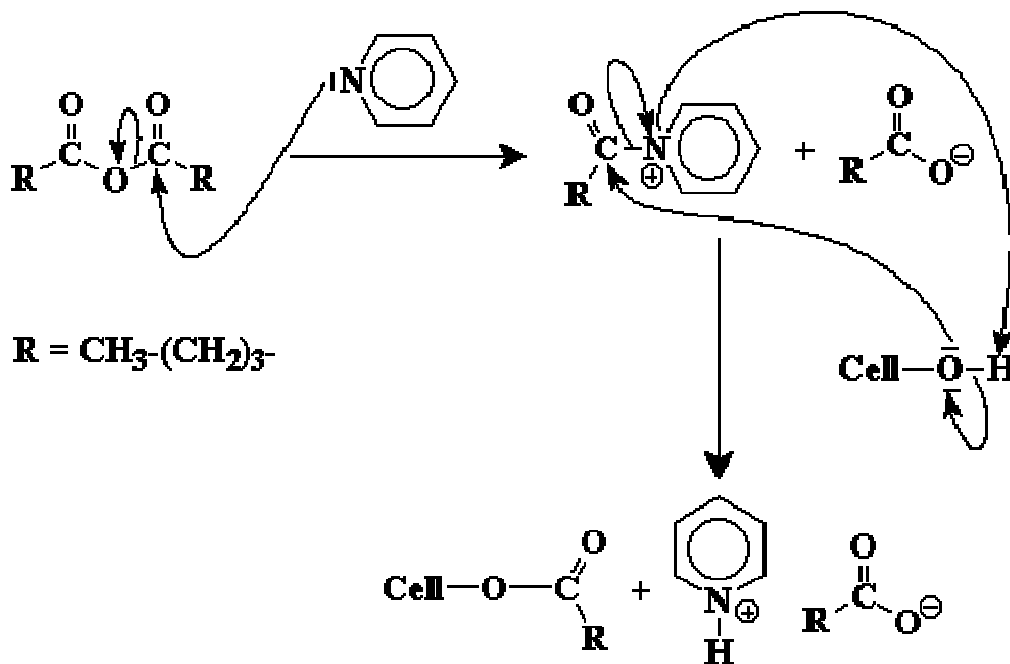


Figure I.39 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia[59].

CHAPITRE IV

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Analyses thermiques

II.1.1. Indice de fluidité (Melt flow index :MFI)

Le Melt flow Index(MFI) est un test de controle qualité qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière. C'est le taux de polymère fondu, en gramme qui est exclu par la filière capillaire en 10 minutes par une charge spécifique (figure II.1)

L'unité est le gramme par 10 minutes. La masse spécifique pour tester les résines polyéthylène est 2,16Kg. Mais on rencontre aussi des essais réalisés avec des masses de 5Kg (MI5), ou 21,6Kg (High load Melt, HLMI), fonction de la viscosité de la résine à tester. L'essai a lieu à une température de 190°C

[60].

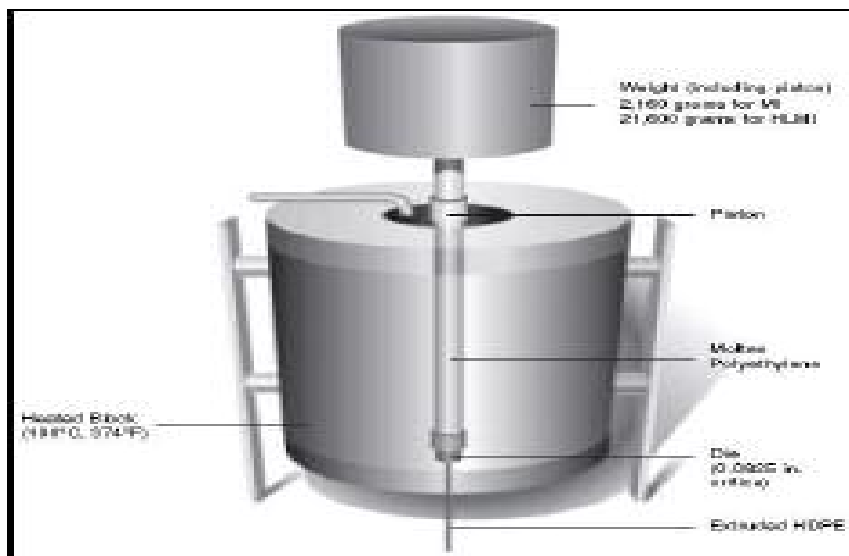


Figure II.1 :Appareillage de mesure du Melt Flow Index

Le MFI (MI) est une indication de la viscosité du polymère, et donc de sa masse molaire moyenne. Une résine de faible viscosité s'écoulera facilement et aura un fort MI. Cet indice permet de classer les résines en fonction de leurs applications : pour un type de polymère donné, les résines de MI élevé seront utilisées pour l'extrusion et celles de MI faible pour l'injection.

Le MFI est un test fournissant une seule valeur de viscosité dans des conditions spécifiques, et une permettant pas de savoir comment va se comporter la résine sous d'autres conditions, l'avantage est que c'est un test simple et rapide, c'est pourquoi il est très utilisé [81].

Ainsi le MFI c'est la mesure de la fluidité à l'état fondu qui donne des indications sur la vitesse d'extrusion du polymère fondu. En générale, une haute valeur de MFI correspond à

une bonne valeur de possibilité de traitement, un MFI bas indique au contraire des polymères à haute résistance mécanique. Ainsi le MFI c'est la mesure de la fluidité à l'état fondu qui donne des indications sur la vitesse d'extrusion du polymère fondu.

❖ **Protocole expérimentale :** Cette méthode d'analyse est réalisée conformément à la norme ASTM D-1239

Porter l'appareil plastomère à une température de 190°C pendant au moins 15 minutes, puis nettoyer le cylindre avec du coton et installer la filière. Verser environ 4g du produit à analyser dans le cylindre et introduire le piston avec une légère pression. Préchauffer le produit à analyser sans poids pendant 3 min puis avec poids pendant 3 min et ensuite couper la partie extrudée qui contient des bulles d'air, laisser le produit s'écouler pendant 10 min et couper d'un seul coup la partie extrudée. Finalement peser cette masse qui correspond au MFI de ce produit en g/10min.

II.1.2 Point de ramollissement Vicat

Cette méthode d'analyse est suivie conformément à la méthode ASTM D-648 qui indique la température effective à laquelle commence le ramollissement du produit, c'est-à-dire au-delà de laquelle la pénétration augmente rapidement.

Le point de ramollissement Vicat correspond à la température à laquelle une aiguille plate ayant une section de 1mm² pénètre de 1 mm dans une plaque d'échantillon d'une épaisseur 3.15 mm avec une charge de 1 kg et une vitesse uniforme de montée de la température. (figure II.2)

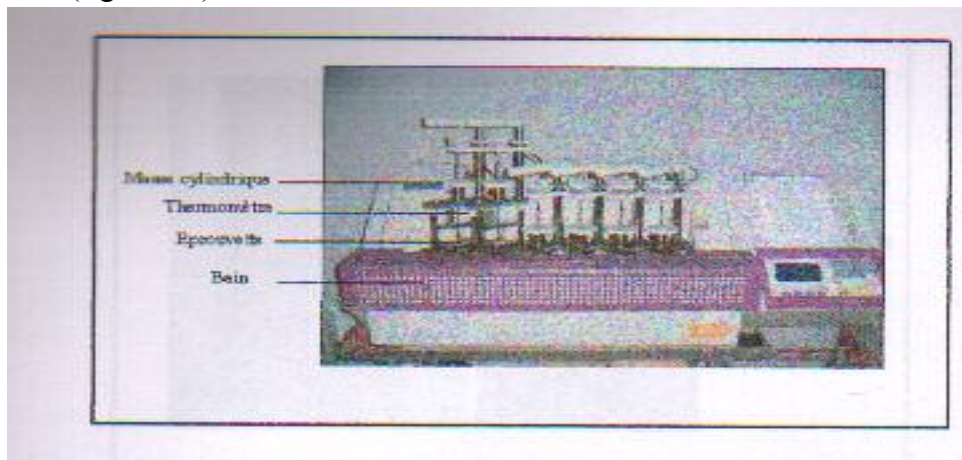


Figure II.2 : Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat.

II.2. Analyses physiques

II.2.1. Densité

La densité est mesurée par la technique de la colonne à gradient de densité. Cette colonne est constituée d'un mélange de deux liquides miscibles : eau et ethanol, de composition variable de haut en bas de la colonne, formant ainsi un gradient de densité comprenant les densité extrêmes de la série de matériaux à étudier. L'introduction des billes de densité certifiée avec une précision de 10^{-4} permet d'étalonner la colonne. Les valeurs de la densité sont des moyennes sur trois essais [61].

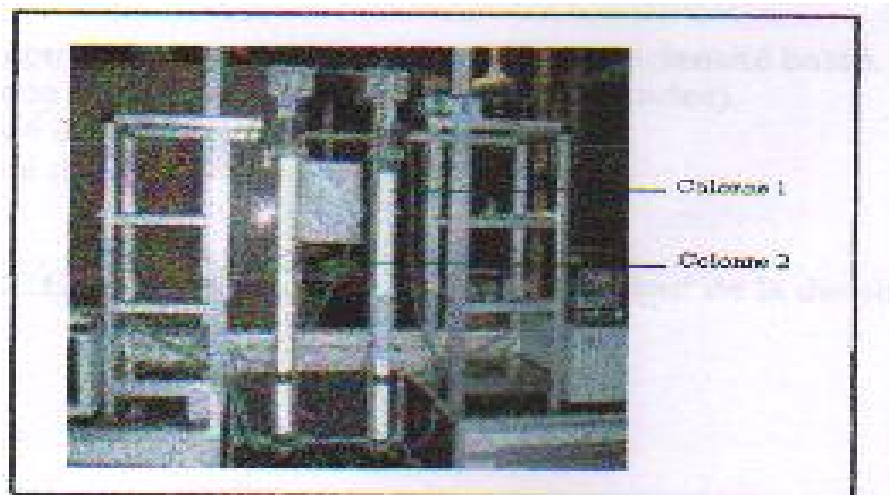


Figure II.3 : Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.

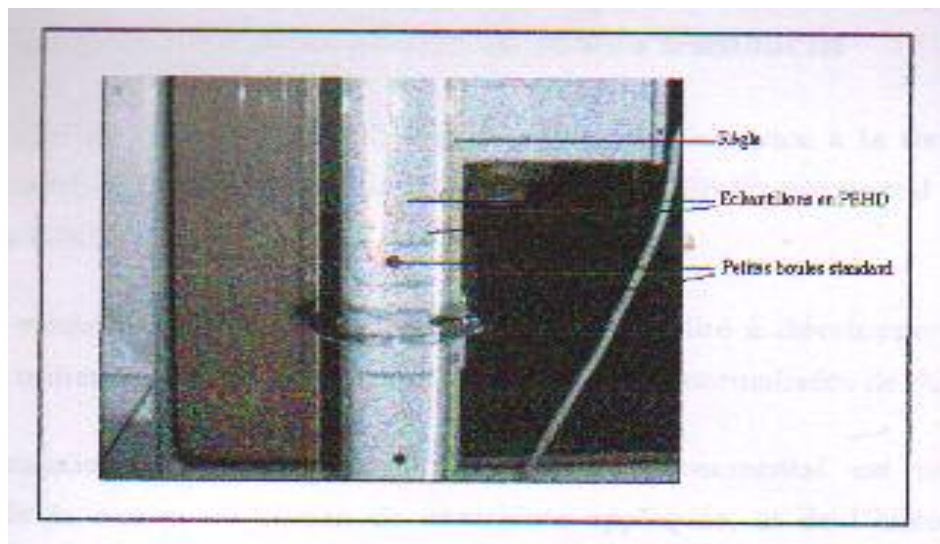


Figure II.4 : Une partie d'une colonne à gradient de densité.

❖ **Protocole expérimental :** Cette méthode d'analyse est effectuée en accord avec la méthode ASTM-D-1505

Prendre environ de 7 gr de polymère et faire une petite plaque circulaire de 3mm d'épaisseur et de 3cm de diamètre à l'aide de la presse. Couper un petit morceau et l'imbiber dans l'isopropanol puis le plonger dans la colonne de densité. Après 15 min lire la hauteur puis calculer la densité selon la formule suivante :

$$\text{Densité} = ((Y/Z) \times (B-A)) + A$$

Avec :

Y : Distance entre le spécimen et le flotteur de densité basse.

Z : Distance entre les deux flotteurs (petites boules).

A : Distance du 1^{er} flotteur.

B : Densité du 2^{ème} flotteur.

Note :

Un fichier EXCEL est installé sur le PC pour le calcul de la densité.

II.2.2.Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

La norme ASTM-D-1693 [62] décrit un test de résistance à la fissuration lente en milieu tensioactif, tel qu'il est utilisé dans l'industrie : Environmental Stress-Cracking Résistance ou ESCR.

Cette méthode consiste à déterminer la susceptibilité à développer une fissure sous contrainte en milieu environnemental, dans des conditions normalisées de déformation.

La fissuration sous contrainte en milieu environnemental est une propriété très dépendante de la nature du niveau de contrainte appliquée, et de l'histoire thermique du matériau.

La présence d'une entaille permet à la fissure de commencer plus tôt une fracture fragile est favorisé par l'état de contrainte et de déformation généré par l'entaille, ainsi la géométrie de l'entaille joue un rôle important et peut affecter les temps de rupture (au même titre que la contrainte, la température ou l'agent tensioactif) [63].

Le réactif du test peut être un agent tensioactif, un savon, ou une quelconque substance organique liquide qui n'est sensiblement pas absorbées par les polymères, l'utilisation de cet agent ne change pas le classement des matériaux entre eux [64].

En fonction des paramètres de solubilité, on distingue 3 types de comportement pour l'agent : solubilisation du polymère, stress cracking, ou sans action [65,66].

❖ Protocole expérimental

Les échantillons sont moulés sous pression en plaque d'épaisseur contrôlée entre 3 et 3.15mm, 10 spécimens de dimension (38.1x2.7mm) sont coupés pour chaque analyse et immergés dans l'eau bouillante (100°C) pendant 1 heure, ensuite maintenus à 23°C et à 50% d'humidité relatif pendant 24 heures, puis la surface de chaque spécimen est entaillée en son centre à l'aide d'une lame (figure(A)). Les échantillons sont ensuite pliés mécaniquement vers l'extérieur à vitesse contrôlée puis introduit dans le port-échantillon (figure(B)). Enfin les port-échantillon avec les 10 spécimens sont immergés dans l'éprouvette (tube) qui contient le réactif (IGEPAL CQ-630)(figure(C)) puis le tout dans un bain thermostat à 50°C.

L'observation de l'apparition de fissures est visuelle (soit à l'œil nu soit au microscope*10).

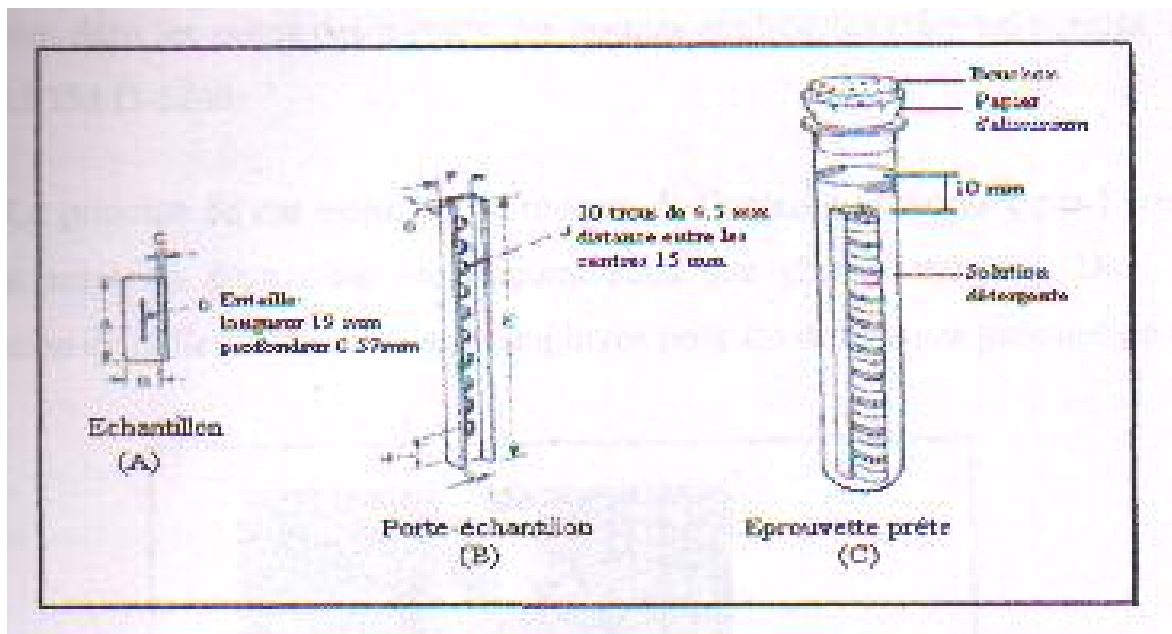


Figure II.5 : Géométrie et préparation d'une éprouvette pour le test ESCR.

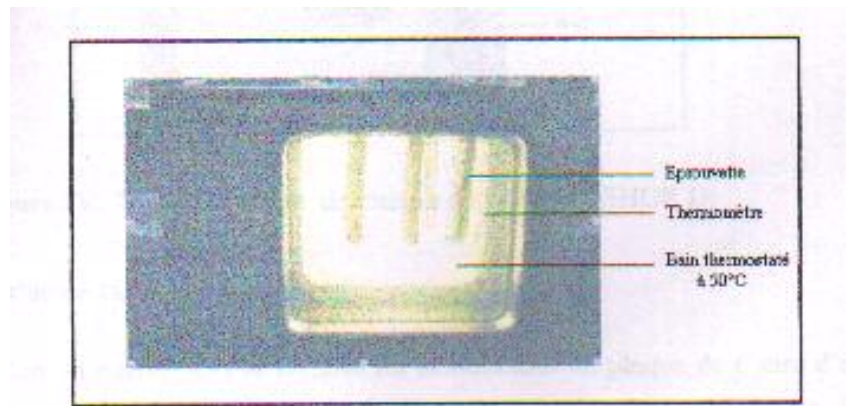


Figure II.6 : Equipement du test ESCR.

II.3. Analyses mécaniques

II.3.1. Dureté SHOR D

C'est une propriété complexe à mesurer qui exprime la résistance à la déformation.

Elle est normalement déterminée selon des méthodes légèrement modifiées initialement employées dans les essais des métaux, les normes applicables étant les normes ASTM D785-51 et ASTM D-2240.

Le principe de ces essais est la mesure de l'entaille provoquée par l'application d'une bille en acier ou d'un cône en diamant sous une charge standard. Des dispositifs de pénétration de taille différente sont employés pour les différentes gammes de dureté

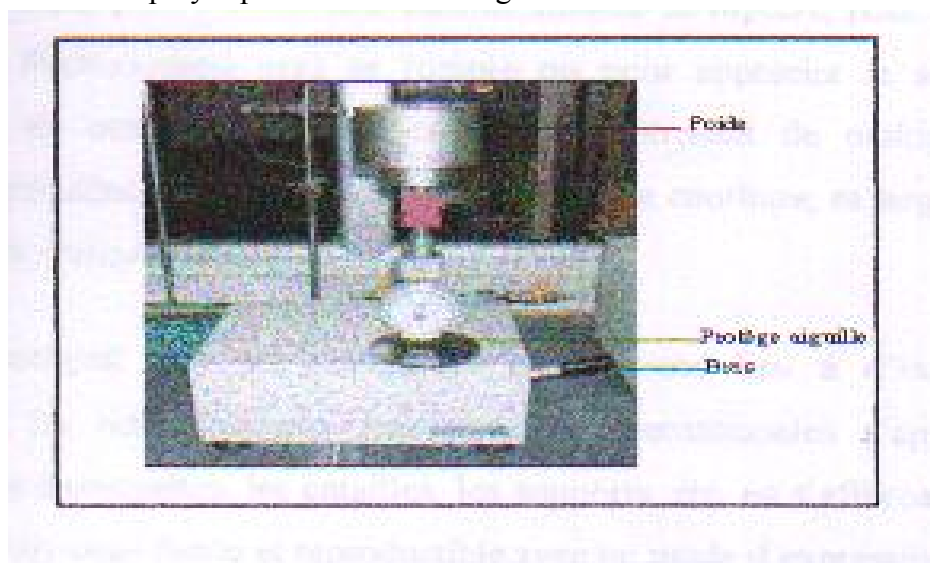


Figure II.7 : Appareillage de mesure de la dureté SHOR D.

❖ Protocole expérimentale

Selon la norme ASTM D-2240 les échantillons en plaque de 6mm d'épaisseur sont préparés à l'aide de la presse, puis placés sous l'aiguille. En agissant sur le bras du levier

jusqu'à pénétration de l'aiguille on peut lire la valeur indiquée par celle-ci. Trois essais sont réalisés en différents points, puis la moyenne est calculée.

II.3.2. comportement au choc

II.3.2.1.Principe des essais

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau-éprouvette, la fragilité étant d'avantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à la température, ainsi que de la géométrie (entailles) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes.

Tous les équipements actuels de laboratoire et les méthodes normalisées associées découlent directement de l'étude des métaux ; ils correspondent à l'application d'une énergie par percussion (pendule ou chute d'une masse) et à la mesure, dans le meilleur des cas, de son affaiblissement après rupture.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture, pour fragiliser les éprouvettes lisses qui fléchissent sans se rompre ou pour apprécier la sensibilité à des défauts générateurs de concentrations de contraintes, introduit de multiples paramètres par sa géométrie (entailles, en U ou en V), par son rayon de courbure, sa profondeur et ses conditions de réalisation.

On conçoit que ces techniques aient donné lieu à d'innombrables travaux de commission de normalisation françaises et internationales s'appuyant sur des essais, modifiant les éprouvettes, les entailles, les supports, etc. en s'efforçant vainement de trouver la méthode physique simple et reproductible avec un mode d'expression universel.

Il y a deux types d'essais suivant l'appareillage et le mode de sollicitation :

- Les méthodes pendulaires pour sollicitation uniaxiales.
- Les méthodes par chutes de masses pour multiaxiales.

IV.3.2.2. Méthodes pendulaires

IV.3.2.2.1. Principe

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante.

On utilise une masse à mouvement pendulaire ; l'angle de remontée du pendule après

le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Chaque appareil est généralement équipé de plusieurs pendules (marteaux) interchangeables, correspondant à divers niveaux d'énergie. Une gamme de 0.5 à 50 J s'applique à l'ensemble des plastiques.

La géométrie du percuteur dépend du mode de sollicitation. On distingue ainsi trois méthodes (Charpy, Izod ou Dynstat et choc-traction).

II.3.2.2.2. Méthode Charpy

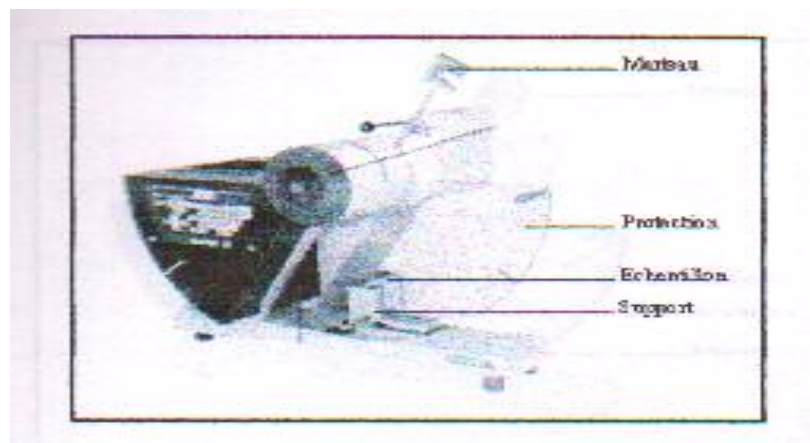


Figure II.8 : Appareillage pour le calcul de la résilience Charpy.

On opère par flexion d'une éprouvette repose sur deux appuis simples, avec une charge, centrale (marteau) (ISO179, NF T 1-035,ASTM D-256,DIN 53-453). Deux types d'éprouvettes et d'entailles sont prévus dans la norme française de 1983 : l'éprouvette de base(type 1) qui a pour dimension moyennes 80 x 10 x 4mm avec une entaille en V et l'éprouvette dite gros barreau(type2) de dimensions 120 x 15 x 10 mm avec une entaille en U.

Les résultats sont exprimés sous forme de résilience, ou énergie par unité de largeur (j/m) ou bien énergie rapportée à la section, sous l'entaille si elle existe (résilience transversale en j/m^2) et quelque fois rapportée à un volume arbitraire, compte tenu des difficultés de définition du volume contraint (résilience volumique en j/m^3). L'insuffisance physique d'une telle caractéristique rend la notion de résilience largement dépendante de la géométrie.

II.3.2.2.3. Méthode par flexion d'éprouvettes encastrées à une extrémité : méthode Izod

La méthode la plus courante est connue sous la référence Izod(ISO180).Elle est très utilisée aux Etats-Unis (ASTM D-256), mais limitée en France à la caractérisation des polystyréniques (T51-911 indique à la norme ISO 180 et voisine de la norme ASTM D-256).

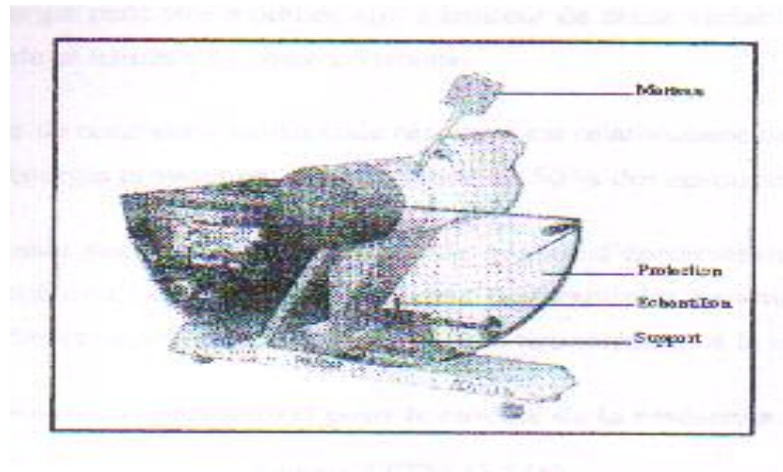


Figure II.9 : Appareillage pour le calcul de la résilience Izod.

La géométrie de »s éprouvettes et de l'en, taille (en V) est analogue à celle des éprouvettes Charpy, avec cependant une longueur plus court.

Une méthode dynstat similaire, mais avec des éprouvettes plus petites, est utilisée en France pour la caractérisation des matières thermodurcies, à usages électriques (T51-017).

II.3.2.2.4 Méthode par choc-traction

Elle a été utilisée bien après la méthode Charpy, en France (NF T51-111) et aux Etats-Unis (ASTM D-1822), pour l'analyse de certains défauts de transformation ou du vieillissement de polymères rigides.

II.3.2.3. Méthode par chute de masses

Le principe consiste à laisser tomber une masse d'une hauteur donnée perpendiculairement à un film, une plaque ou un objet et à observer, pour l'énergie cinétique appliquée, le type de défaillance obtenu : craquelure, rupture, pénétration, éclatement, indentation.

L'énergie peut être modulée soit à hauteur de chute variable et masse constante, soit à la masse variable et hauteur de chute constante.

L'état de contrainte multiaxiale résultant est relativement complexe ; c'est pourquoi on détermine l'énergie provoquant la défaillance de 50 % des éprouvettes testées.

Cet essai nécessite donc une grande qualité d'éprouvettes pour obtenir des résultats statistique cohérents qui intègre l'influence des multiples paramètres liés au matériau, à la préparation des éprouvettes' à la géométrie, à la température, à la vitesse, etc.

❖ **Protocole expérimentale pour la calcule de la résilience Izod :**

(Norme ASTM D-256)

A partir d'une plaque de 6mm d'épaisseur on confectionne des échantillons de dimensions : L=100mm et l=12.7 mm sur lesquels une entaille centrale(en V) des 2.5mm de profondeur est réalisée.

Les figures II.10 et II.11 montrent les éprouvettes avants et après le test.

Pour un souci de reproductibilité des, trois essais sont réalisés et la valeur moyenne est retenue.

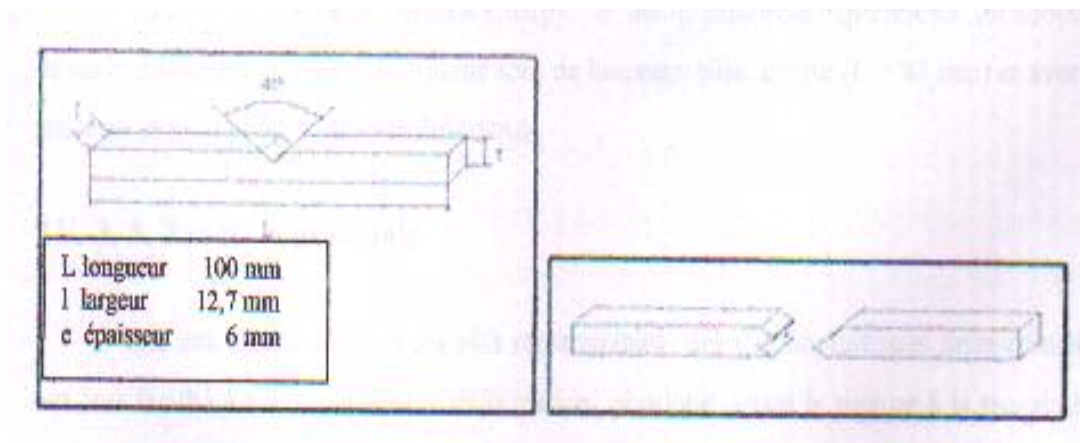


Figure II.10 : Eprouvette avant le test. **Figure II.11 :** Eprouvette après le test.

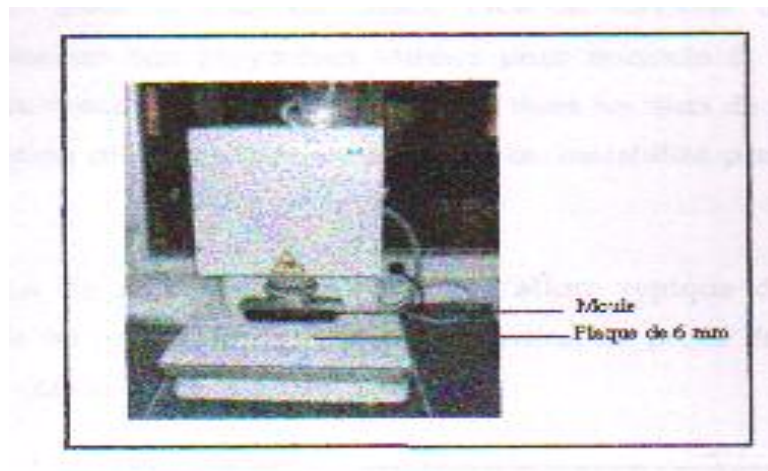


Figure II.12 : Appareillage d'une découpeuse.

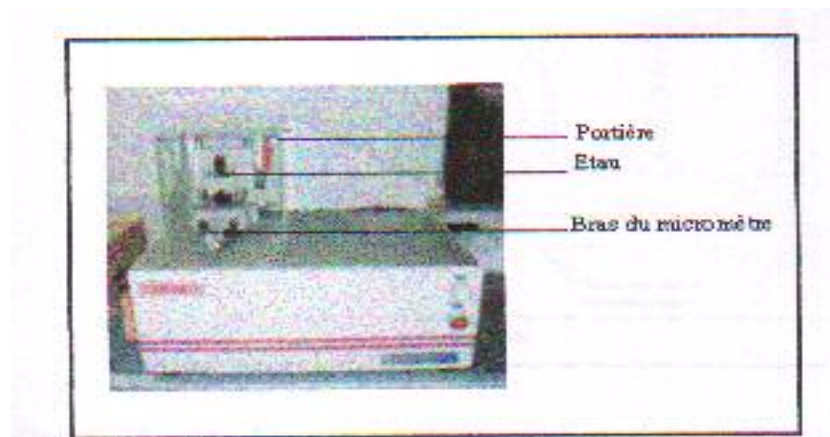


Figure II.13 : Appareil pour faire des entailles pour Izod et Charpy.

❖ **Remarque :**

En ce qui concerne la méthode Charpy, le même protocole expérimental est adopté, à la seule différence que les échantillons sont de longueur plus courte ($L=85$ mm) et avec un marteau et un support de formes différentes.

II.3.3.Traction uniaxiale

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques Semi-cristallins est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à la température ambiante. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse (-100°C pour le PE) est située bien au dessous de la température ambiante [67]. Contrairement aux polymères vitreux pour lesquels la déformation plastique intervient de façon macroscopique et non homogène dans les test de traction uniaxiale. Ce phénomène de déformation plastique appelé striction ou instabilité plastique a été largement étudié [68], [69].

La figure ci-dessous montre l'allure typique de la courbe contrainte-déformation nominale en traction uniaxiale et l'évolution du profil de l'éprouvette tandis que celle-ci est étirée à vitesse d'allongement constante.

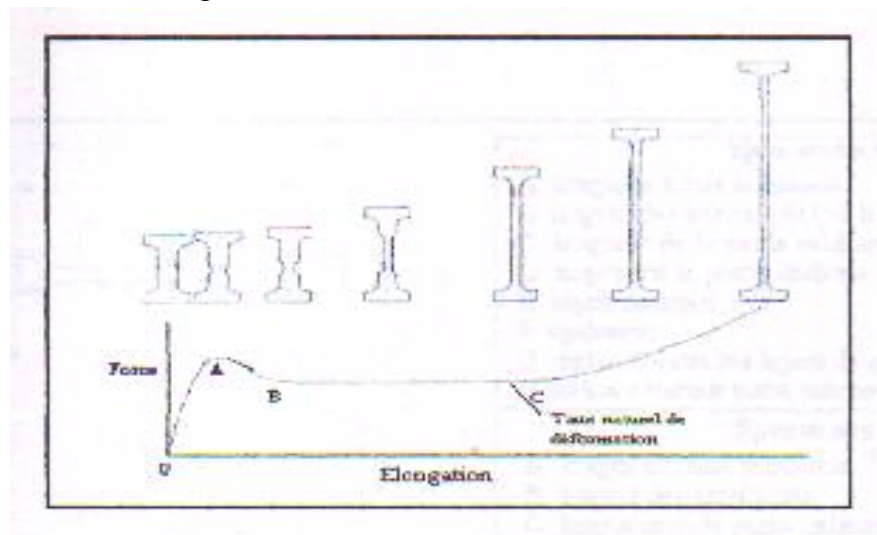


Figure II.14 : Courbe contrainte déformation d'un polymère semi cristallin en traction uniaxiale [60].

A partir de cette courbe, on peut décrire les différents types de déformation :

- De 0 à A il s'agit de la déformation élastique réversible du matériau due à la phase amorphe. la courbe initialement linéaire ; fait apparaître une certaine non-linéarité juste avant le point A, par suite des effets viscoélastiques [70].
- Au point A débute la striction qui correspond à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette (des défauts structuraux tels que de dislocation , des structure en bloc, frontières intercrystallines , des structure globulaires ou fibrillaires ou des couches amorphes dans les polymères peuvent tous

conduire à une distribution non uniforme de la contrainte [71,72] : le point A est appelé seuil de plasticité (la limite d'élasticité).

- De A à B la striction se forme jusqu'à stabilisation.
- De B à C la striction se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation.
- Au-delà de C, la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau [70].

II.3.3.1. Différents types d'éprouvettes

Selon la norme ISO 527 on a trois types des éprouvettes de traction présentés sur la figure II.15.

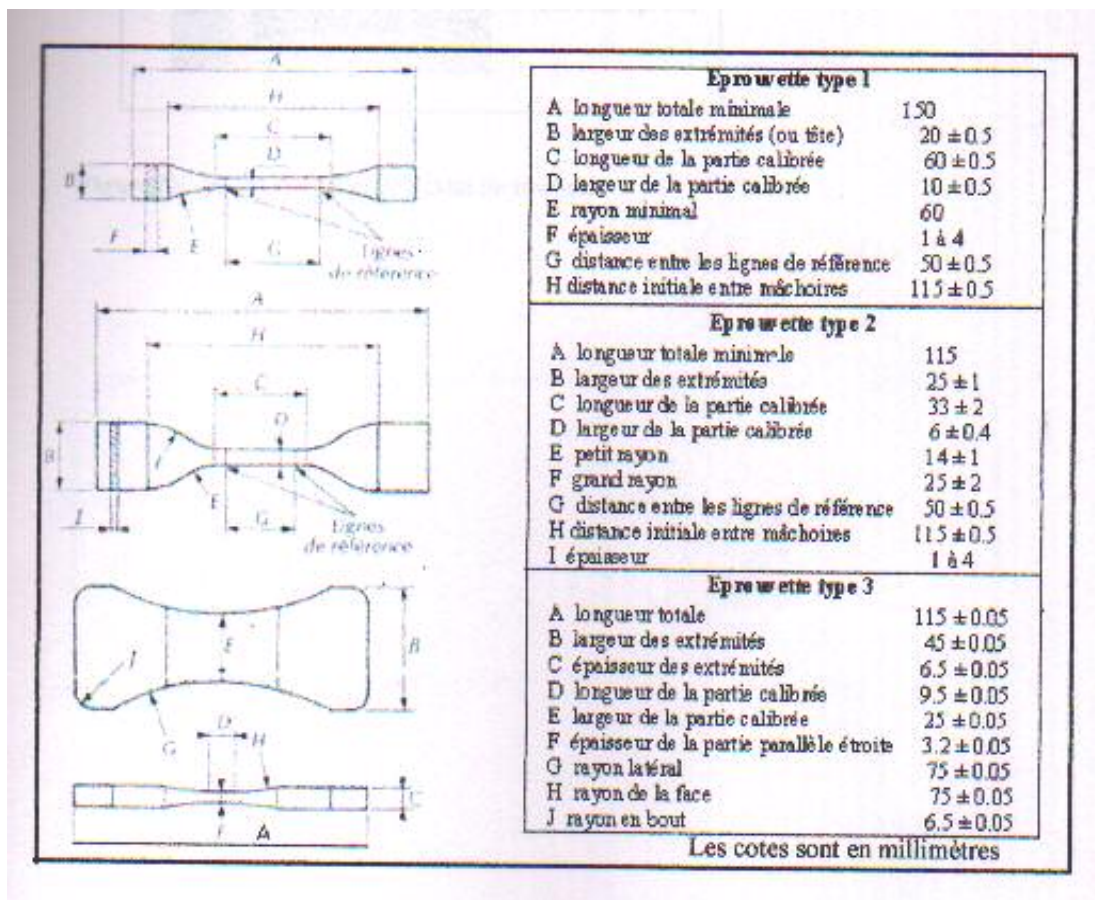


Figure II.15 : Eprouvettes de traction (selon la norme ISO 527).

❖ Protocole expérimental

Une éprouvette de type 2 est installée dans l'appareil entre les deux mors (voir figure II.16), puis après vérification de tous les paramètres, l'essai est exécuté.

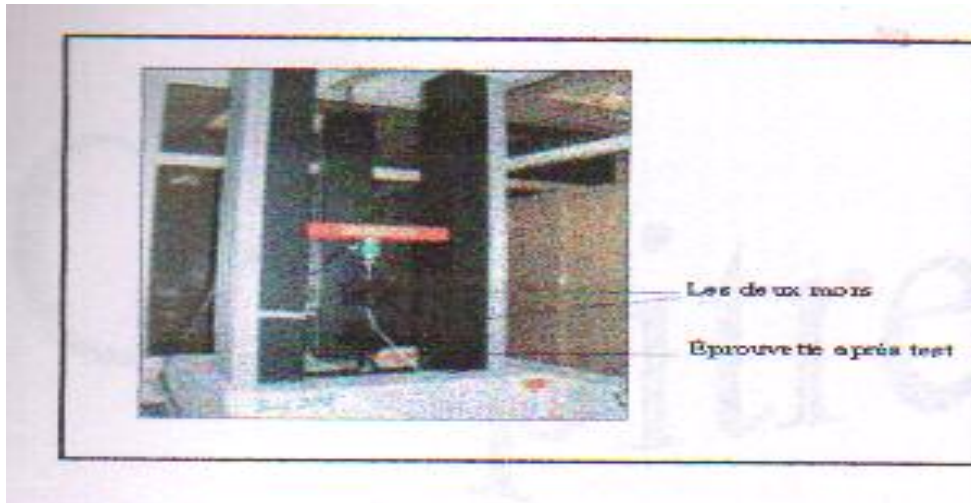


Figure II.16 : Appareil pour l'essai de traction.

CHAPITRE IV OBTENTION ET SYNTHÈSES DES POLYMERES

III.1 : OBTENTION DE LA CELLULOSE A PARTIR DE LA PLANTE - ALFA

Introduction :

La première 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.1.1. Choix de la plante alfa (*alfa tenacissima*):

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

III.1.2. Etude taxonomique de *stipa tenacissima* :

L'alfa (de l'arabe halfa) est une plante herbacée vivace de la famille des Poacées, 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.1.2.1. Nom scientifique :

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

III.1.2.2. 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	plante
Division	Magnoliophyta
Classe	Liliopsida
Ordre	Cyperales
Famille	Poacées
Genre	Maccrochloa
Classification phylogénétique	
Ordre	Poales
famille	Poacées

III.1.2.3. 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.1.2.4. 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.1.2.5. Utilisation de la plante :

Les plus jeunes feuilles d'alfa peuvent être pâturées par les chevaux ; 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 cordage 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.1.2.6. 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 la 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.1.3. Détermination de la composition de la plante :

III.1.3.1. Détermination des matières sèches, minérales et organiques : [75].

III.1.3.1.1. 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 pèse (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 : [76].

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

III.1.3.1.1.1. Mode opératoire :

Nous avons pris $m_0 = 2\text{g}$ de stipa tencissima.

- 1- Nous avons mis l'échantillon dans l'étuve à une température de $103-105^\circ\text{C}$ pendant 4 heures
- 2- Nous avons pris l'échantillon et en 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

III.1.3.1.1.2. Résultats :

Nous avons obtenu m_1 (matière sèche) = 1.8784g

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante

$$\begin{array}{l} m_0 \quad \longrightarrow \quad 100\% \\ (m_0 - m_1) \quad \longrightarrow \quad \mu\% \end{array}$$

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

$$\mu\% = [(2 - 1.8784) / 2 \times 100]$$

$$\mu\% = 6.08\%$$

III.1.3.1.2. La matière minérale :

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

III.1.3.1.2.1. Mode opératoire :

La matière minérale est déterminées sur le même échantillon sec, nous avons pesé $m_0=2g$ 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 charbon plus la masse des 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 :

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

III.1.3.1.2.2. Les résultats :

$$m_0 = 1.6046g$$

$$m_2 = 0.7842g$$

$$m_3 = 0.2842g$$

$$m_4 = 0.0192g$$

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

III.1.3.1.3. La matière organique :

La matière organique est donc déterminée par différence.

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

$$T_{mo}\% = 17.711$$

III.1.4. Extraction solide liquide par (Soxhlet) :

III.1.4.1 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 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 condensat dans le réservoir.

III.1.4.2. Extraction de la cellulose des parois végétales de *stipa tencissima* :

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 grands 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.1.4.3. Protocole expérimental : [78,79].

Nous avons rincé l'échantillon de la matière végétale (*stipa tencissima*) 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 tencissima* et on procède ensuite à l'extraction au Soxhlet (figure III.4) des cires, résines, corps gras, tannins, carbohydrates a faibles poids moléculaires libres pendant 6 heures avec un mélange 400ml toluène -éthanol 2 :1(v : v) puis nous avons mis l'échantillon dans un volume de 400ml 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'emicellulose et les lignines. (Voir le protocole).

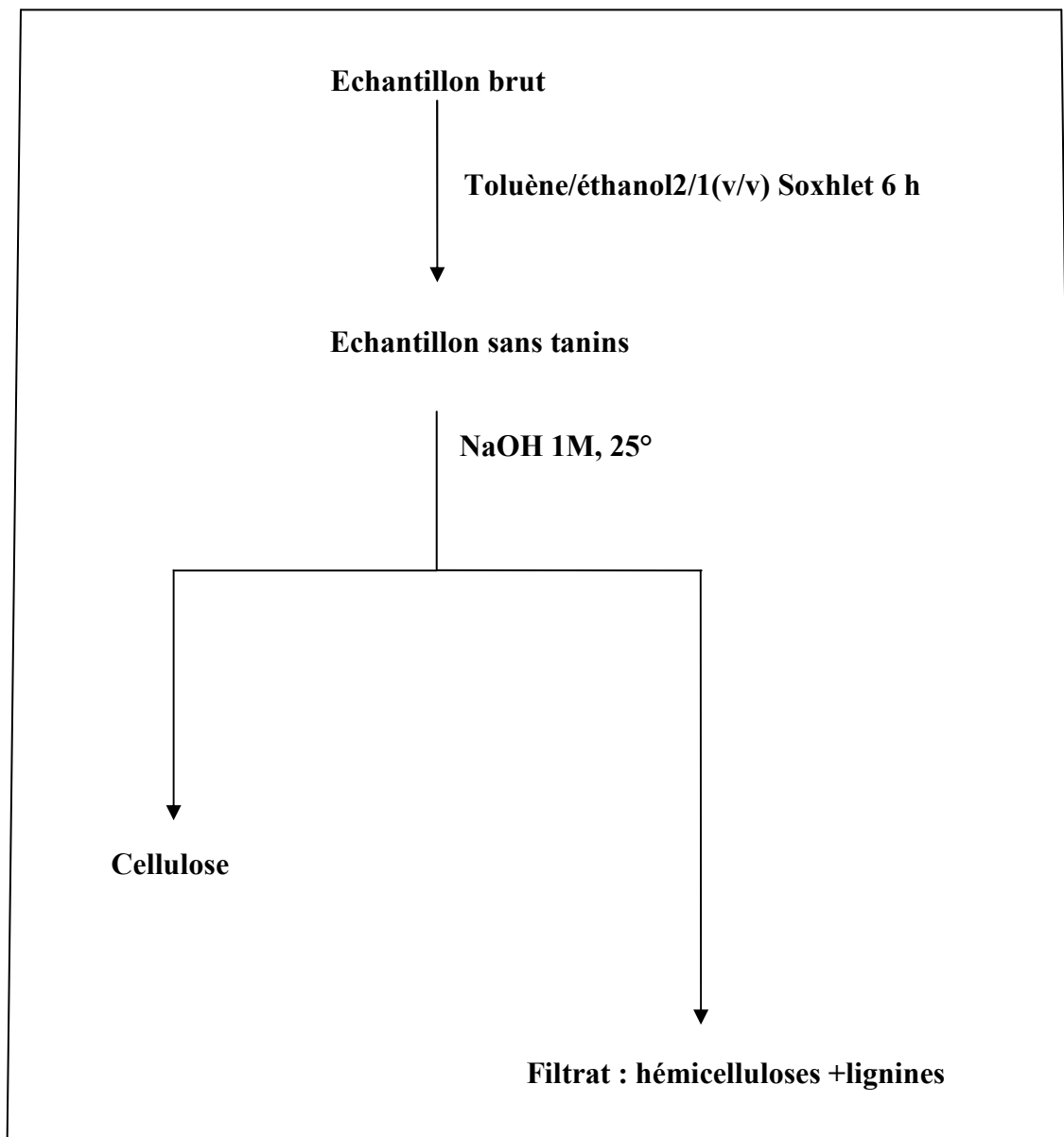


Figure III.3 : protocole d'extraction de la cellulose en milieu basique.

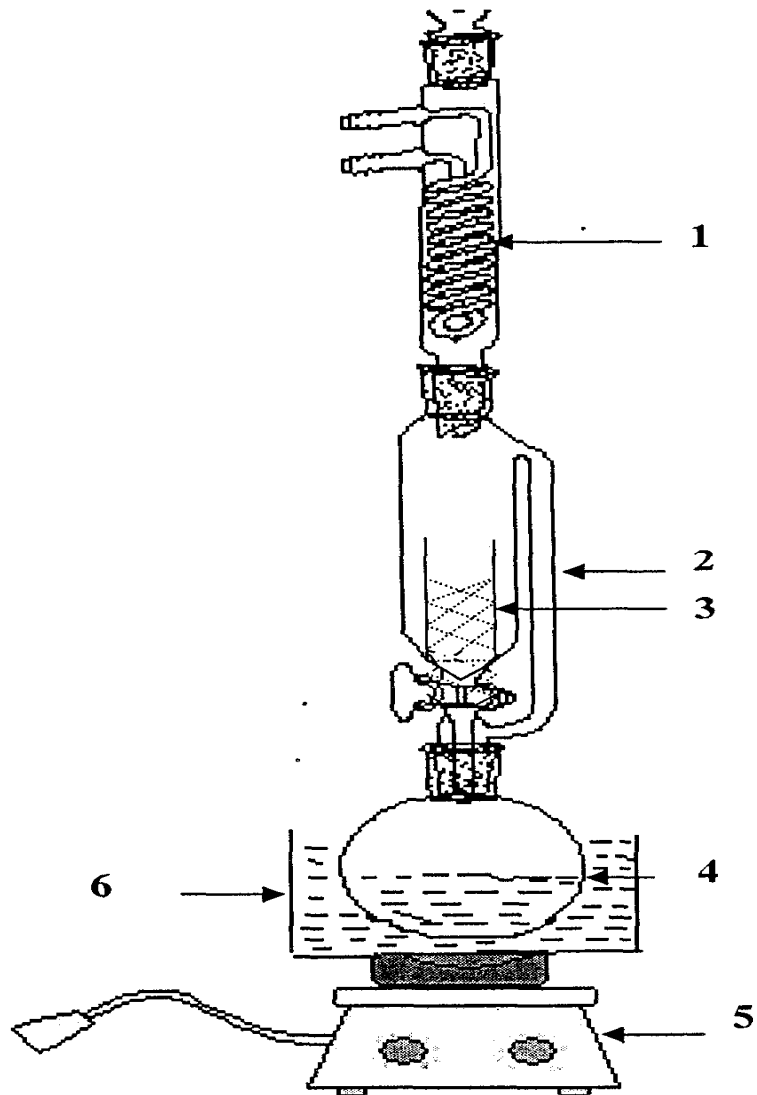


Figure III.4 : Montage d'extraction solide /liquide de la cellulose par (Soxhlet)

- 1. Réfrigérant.**
- 2. Soxhlet.**
- 3. Pochette d'échantillon (cartouche).**
- 4. ballon contenant solution des solvants.**
- 5. Plaque chauffante.**
- 6. bain d'huile.**

La cellulose obtenue sous forme de pastille avec KBr a été analysée par spectroscopie infrarouge (voir annexe 1), et on a obtenue les résultats suivant :(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 à 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 la valence antisymétrique du cycle.
1033.6	Vibration de déformation de la liaison C-H

III.1.5. Le blanchiment de la cellulose :

Pour les applications industrielles, la cellulose obtenue à partir des ressources végétales doit être décoloré après les traitements acide et alcalin. Le blanchiment est souvent réalisé par 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 pigment résiduels.

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

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

III.1.5.1. Procédé de blanchiment :

Dans un cristalliseur de 500ml contenant une solution de NaOH 18% + H_2O_2 (2/1, V/V), nous avons mis la cellulose extraite à température de 40C° pendant un jour

Nous avons observé un changement de la couleur vers le blanc, puis on 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 pour aboutir à un produit complètement blanchit [82].

III.2 : SYNTHESE DES POLYMERES SYNTHETIQUE

Introduction :

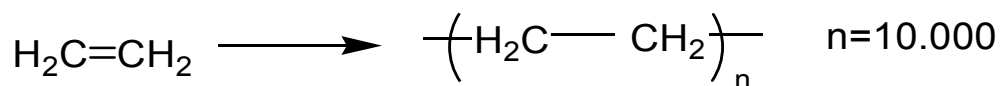
Les polymères synthétiques sont issus de réactions dites de polymérisation, qui transforment des molécules simples appelées molécules monomères (ou monomères) en un assemblage covalent d'unités monomères ou polymère. Lorsqu'un polymère est issu de la polymérisation de plusieurs monomères (désignés dans ce cas par comonomères) de structure moléculaire différente, on le désigne par copolymère.

L'assemblage covalent des unités monomères peut faire intervenir un nombre variable de liaisons ; ce nombre est appelé valence, terme préférable à celui de fonctionnalité dont l'utilisation peut prêter à confusion. Les unités monomères peuvent donc être mono-, di-, tri- ou tétravalentes et les molécules monomères dont elles sont issues sont elles aussi qualifiées de mono-, di-, tri- ou tétravalentes.

III.2.1. Les polymères synthétiques

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

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



Polyéthylène

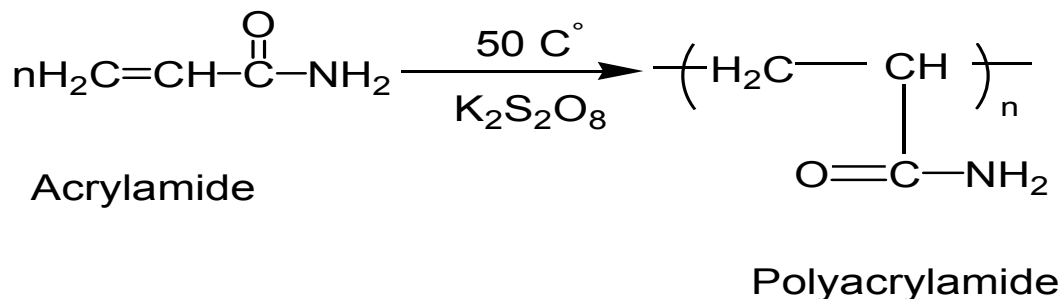
Un copolymère est constitué de plus qu'un type d'unité de monomère par exemple :

Un échantillon de polymère synthétique à un large rangé de masse molaire (polydisperse). En solution, les polymères ont des configurations différentes en fonction du solvant. Les polymères synthétiques sont la base des fibres synthétiques, plastiques sont la base des fibres synthétique [83].

III.2.2. Synthèse de polyacrylamide :

La synthèse a été effectuée par polymérisation radicalaire en milieu aqueux avec le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme initiateur et à température constant.

La réaction de polymérisation est la suivante :



I II.2.2.1. Purification des réactifs et des solvants :

III.2.2.1.1. 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 en suite séchés sous vide à 30°C .

- **L'initiateur :**

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

III.2.1.2. Purification des solvants :

- **L'eau bidistillée :** L'eau utilisée comme solvant est une eau bidistillée sur $KMnO_4$ 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 avant utilisation.

III.2.2.2. Réaction de polymérisation :

Dans la réaction de polymérisation nous avons suivi la méthode proposée par SCHULZ et al[84].

On a introduit dans un ballon tricol de 500ml, la solution d'acrylamide ($4.2 \times 10^{-1} \text{M}$) constituée de 8g dans 260ml d'eau bidistillée. Le ballon est plongé dans un bain thermostat à 50°C , au même temps on a préparé 0.4g de persulfate de potassium dans 10ml d'eau distillée ; et on l'ajoute goutte à goutte dans la solution précédente à l'aide de l'ampoule abrome. 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 RW20IKA-WERK. Le dispositif de polymérisation est représenté par la figure III.1.

La réaction polymérique obtenue est concentrée par un « rotavapeur » ($1/3$ du volume initial), et en suite précipité dans le méthanol, (le rapport volumique étant de $1/7$), puis filtré sur un entonnoir bochner. 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 bochner, séché sous atmosphère inerte (N_2 anhydre) sous vide à 30°C , et ceci en cassant le vide à chaque fois et sous azote [85,86].

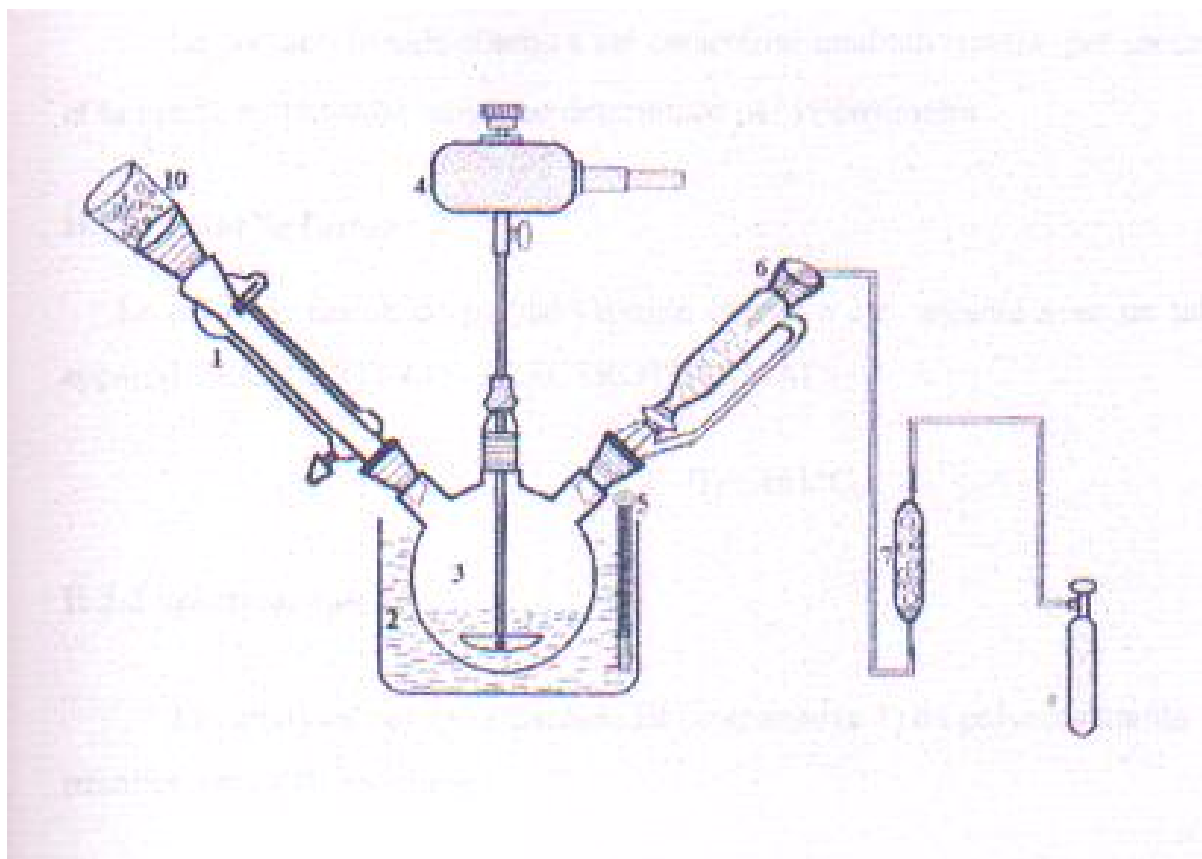


Figure III.5 : Montage de la réaction de polymérisation.

1-Réfrigérant.

2-Bain thermostat.

3-Ballon.

4-Agitateur mécanique.

5- Thermomètre.

6-Ampoule à brome.

7-Tube de CaCl_2 .

8- azote.

9- CaCl_2 .

III.2.3. Caractérisation du polyacrylamide obtenu :

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

III.2.3.1. Point de fusion :

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

$$T_f = 185^\circ\text{C}.$$

III.2.3.2. Spectroscopie IR :

Les analyses par spectroscopie IR (voir annexe 3) du polyacrylamide sous forme de pastilles avec KBr montrent :

- La disparition des pics caractéristiques de la double liaison (C=C) en virant de 1614.3 cm^{-1} .
- L'apparition de la bande à 3118.7 et 2947.0 cm^{-1} caractéristique de la liaison (CH) dans CH_2 .
- L'apparition d'une bande à 1452.3 cm^{-1} causée par la vibration de déformation de la liaison CH.

Tableau III.3 : Interprétation du spectre IR de l'acrylamide [87,88].

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 (=CH ₂) du groupe vinylique.
1051.1	Vibration de déformation dans le plan de (=C-H) du groupe vinylique.
962.4	Vibration de déformation hors du plan de la liaison (=CH ₂) du groupe vinylique.
815.8	Vibration de déformation hors du plan de la liaison (=CH) du groupe vinylique.

Tableau III.4 : 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 symétrique de la liaison (CH ₂) du groupement aliphatique.
1706.9	Vibration de valence de la liaison (-C=O) du carboxyle 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 (NH).

III.2.3.3. Viscosimètre :

III.2.3.3.1. Rappel théorique :

III.2.3.3.1.1 : Viscosité des solutions macromoléculaires diluées : [89].

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 spécifique réduite lorsque la dilution de la solution de vient 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 concentration variable. 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 :

$$\frac{\eta_{SP}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C$$

Il consiste à tracer graphiquement, pour des concentrations en polymère inférieures au gramme par décilitre, la variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration C la viscosité 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 déterminée pour couple (polymère solvant) donné.

III.2.3.3.1.2. Détermination de la masse moléculaire :

L'application la plus importante du viscosimètre 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 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 α a une température donnée.

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

**Tableau III.5 : Valeur des constantes K et α de la loi expérimentale de MARK -
HOUWINK
Relativement à quelques systèmes polymère/solvant.**

Polymère	Solvant	K.10⁵	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	Ethylbenzène à 25°C	17.6	0.68
Polyacrylamide	Eau à 30°C	68	0.66

III.2.3.3.2. protocole expérimental :

III.2.3.3.3.1. Détermination de la viscosité intrinsèque :

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 III.2). 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 14 heures 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 10 mn, 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 :

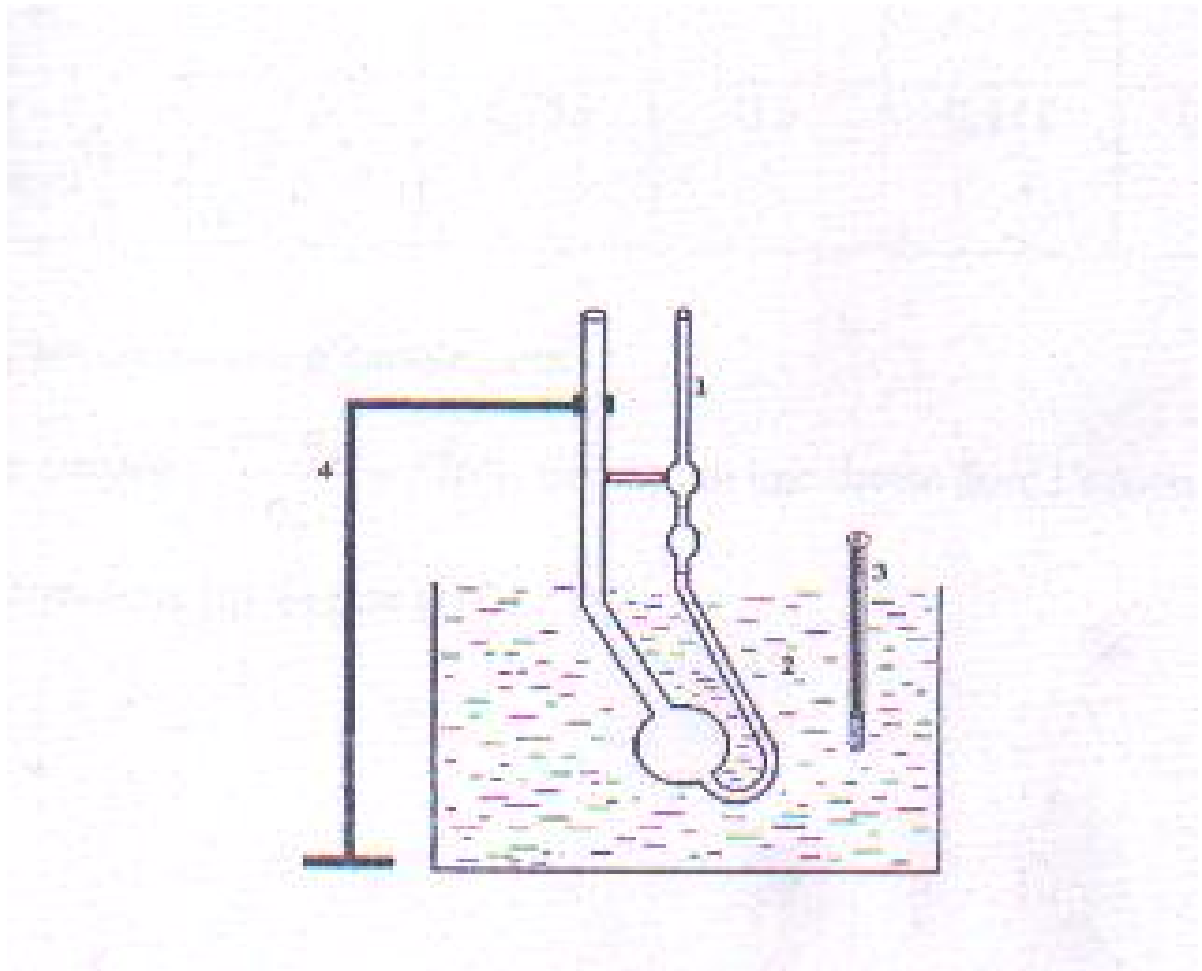


Figure III.6 : Montage du viscosimètre.

- 1. Viscosimètre d'OSTWALD.**
- 2. Bain thermostat.**
- 3. thermomètre.**
- 4. support.**

D'après la relation :
$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

t : le temps d'écoulement de solution (polymère-solvant).

t₀ : le temps d'écoulement de solvant pur.

On a aboutit aux résultats suivants :

Tableaux III.6 : Résultats du viscosimétrie.

C (g/100ml)	1	0.9	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T _m	1 :16.10	1 :9.36	1 :03.19	55.07	40.37	35.54	28.66	22.49
$\frac{t - t_0}{t_0}$	6.175	5.540	4.958	4.192	2.806	2.351	1.702	1.126
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	6.175	4.986	3.966	2.515	1.122	0.705	0.340	0.112

t₀ : 10.605 mn

T_m : temps moyen d'écoulement.

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

intrinsèque $[\eta]$ Figure (III.7).

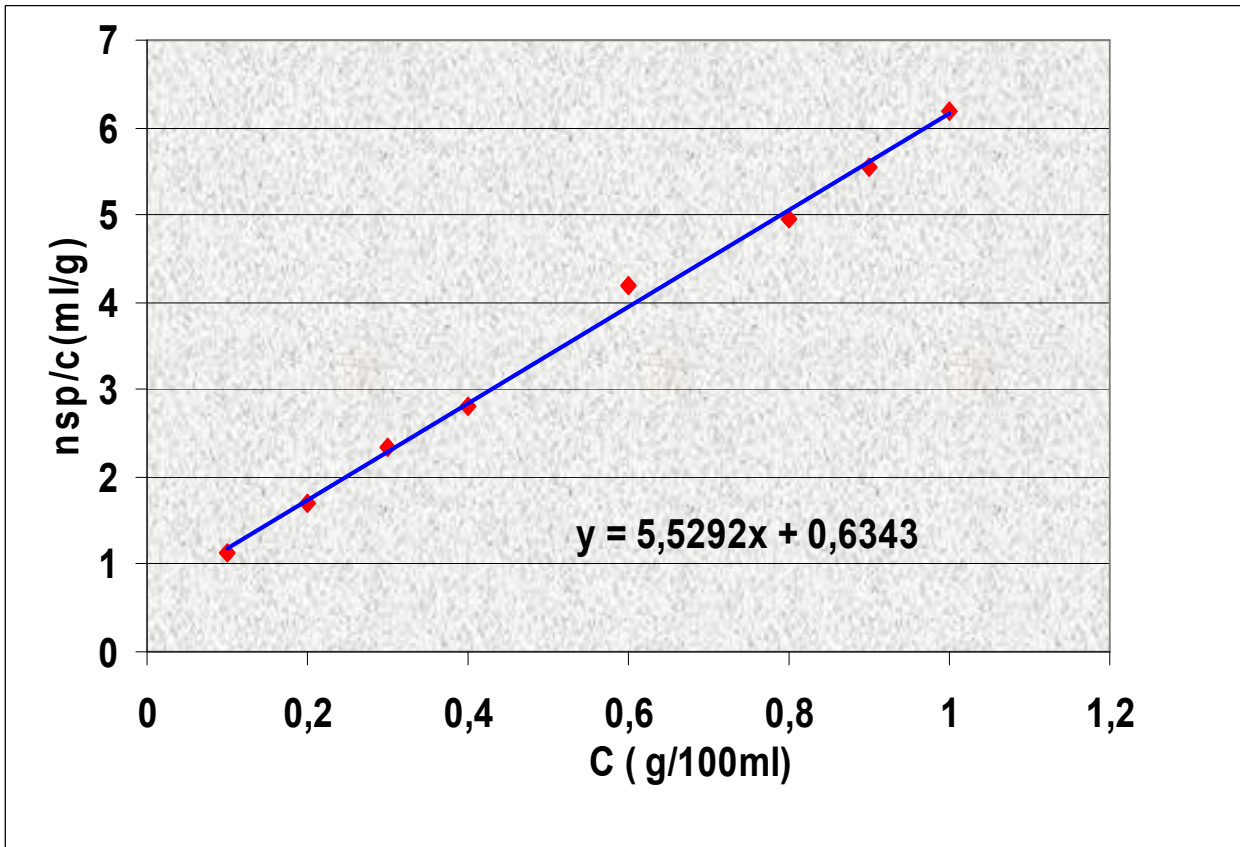


Figure III.7 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du polyacrylamide en fonction de la concentration.

III.2.3.3.2. 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 $\alpha = 0.8$ [90]

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

On obtient ainsi : $M_w = 138077 \text{ g/mol}$

III.2.3.3.3. Détermination de degré de polymérisation :

$$DP = M_w / \text{masse moléculaire d'acrylamide}$$

$$= 138077 / 71.08$$

$$= 1942$$

Tableau III.7 : Résultats des mesures viscosimétriques.

K	α	$[\eta](\text{ml/g})$	$M_w (\text{g/mol})$	DP
$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.8	63.43	138077	1942

III.2.4. Fractionnement du polymère :

III.2.4.1. Introduction :

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

Les premières expériences de fractionnement 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 chromatographique et des opérations de permutaton sur gel autorisent des séparations sans manipulation trop longues en raison de 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 faible masse moléculaire 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 fractionnée. Les conditions de la synthèse et le traitement ultérieur du polymère peuvent être choisis en fonction des qualités requises [90,91].

III.2.4.2. 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 à la repose bondonné 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.

III.2.4.3. Résultat viscosimétrie du fractionnement :

III.2.4.3.1. Fraction 1 :

D'après la relation :
$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

On a aboutit aux résultats suivants :

Tableau III.8 : Résultat viscosimétrie de la fraction 1 :

C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T _m	1 :10.64	1 :07.12	54.79	40.25	35.24	28.59	22.33
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	5.661	5.329	4.166	2.795	2.322	1.696	1.105
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	5.661	4.263	2.499	1.118	0.696	0.339	0.110

t₀ : 10.605 mn

T_m : temps moyen d'écoulement.

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

Viscosité intrinsèque $[\eta]$ Figure (III.8).

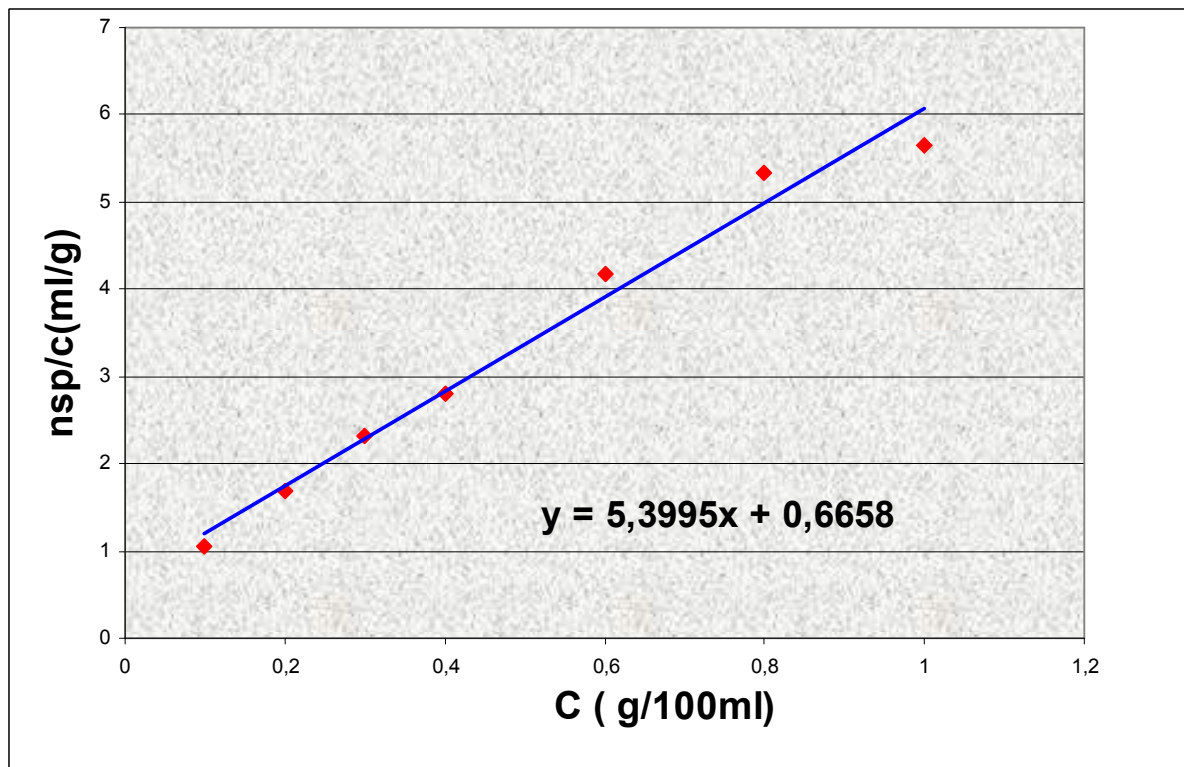


Figure III.8 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp} /C) du polyacrylamide en fonction de la concentration de la fraction 1.

III.2.4.3.1.1. 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 $\alpha = 0.8$ [90]

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

On obtient ainsi : $M_w = 146701$ g/mol

III.2.4.3.1.2. Détermination de degré de polymérisation :

$$DP = M_w / \text{masse moléculaire d'acrylamide}$$

$$= 146701 / 71.08$$

$$= 2063$$

Tableau III.9 : Résultats des mesures viscosimétriques.

K	α	$[\eta](\text{ml/g})$	$M_w (\text{g/mol})$	DP
$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.8	66.58	146701	2063

III.2.4.3.2 .Fraction 2 :

La même méthode de la fraction 1.

Tableau III.10 : Résultat viscosimétrie de la fraction 2 :

C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T_m	1 : 14.66	1 : 05.22	56.34	40.27	35.39	28.61	22.30
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	6.04	5.15	4.312	2.797	2.337	1.698	1.103
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	6.04	4.12	0.862	1.118	0.701	0.339	0.110

t_0 : 10.605 mn

T_m : temps moyen d'écoulement.

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

Viscosité intrinsèque $[\eta]$ Figure (III.9).

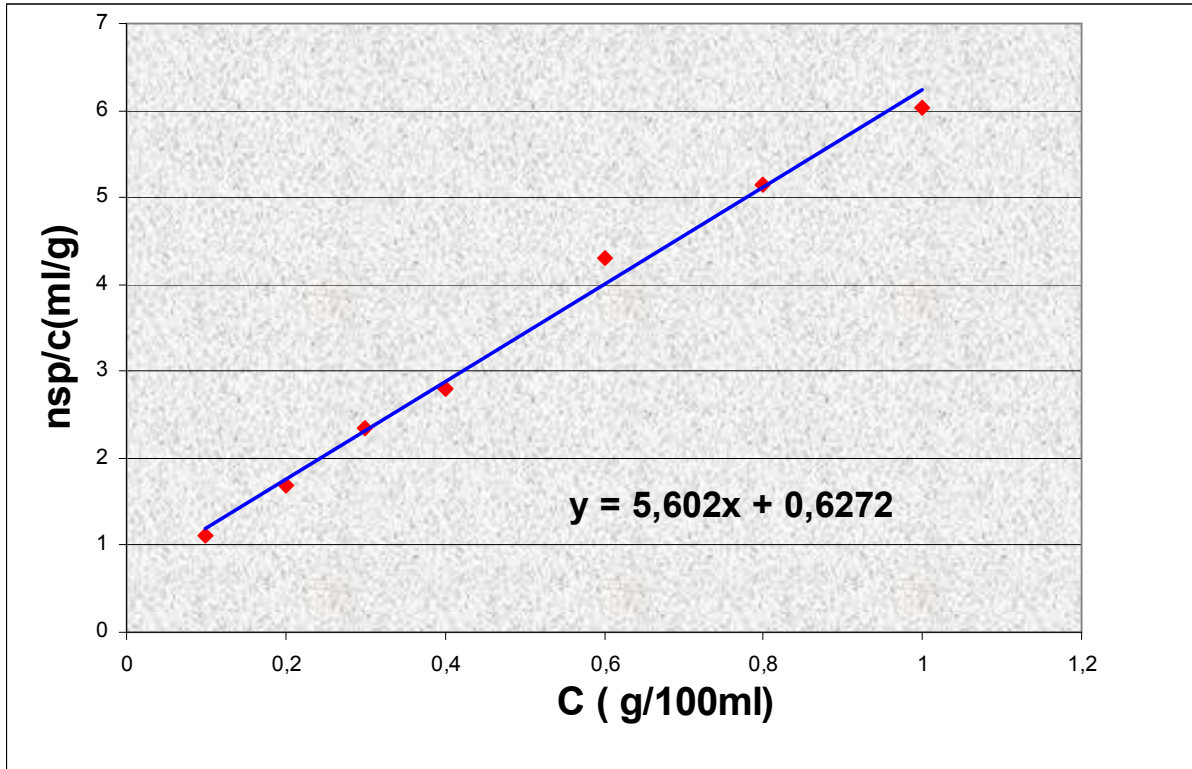


Figure III.9 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du polyacrylamide en fonction de la concentration de la fraction 2.

III.2.4.3.2.1. 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 $\alpha = 0.8$ [90]

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

On obtient ainsi : $M_w = 136148$ g/mol

III.2.4.3.2.2. Détermination de degré de polymérisation :

$$DP = M_w / \text{masse moléculaire d'acrylamide}$$

$$= 136148 / 71.08$$

$$= 1915$$

Tableau III.11 : Résultats des mesures viscosimétriques.

K	α	$[\eta]$(ml/g)	M_w (g/mol)	DP
$4.9.10^{-3}$	0.8	62.72	136148	1915

III.2.4.3.3. Fraction 3 :

La même méthode de la fraction 1.

Tableau III.12 : Résultat viscosimétrie de la fraction 3 :

C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T_m	1 :15.70	1 :02.22	57.17	40.36	35.39	28.59	22.43
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	6.138	4.867	4.389	2.805	2.337	1.695	1.115
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	6.138	3.893	2.633	1.122	0.7011	0.339	0.111

t_0 : 10.605 mn

T_m : temps moyen d'écoulement.

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

Viscosité intrinsèque $[\eta]$ Figure (III.10).

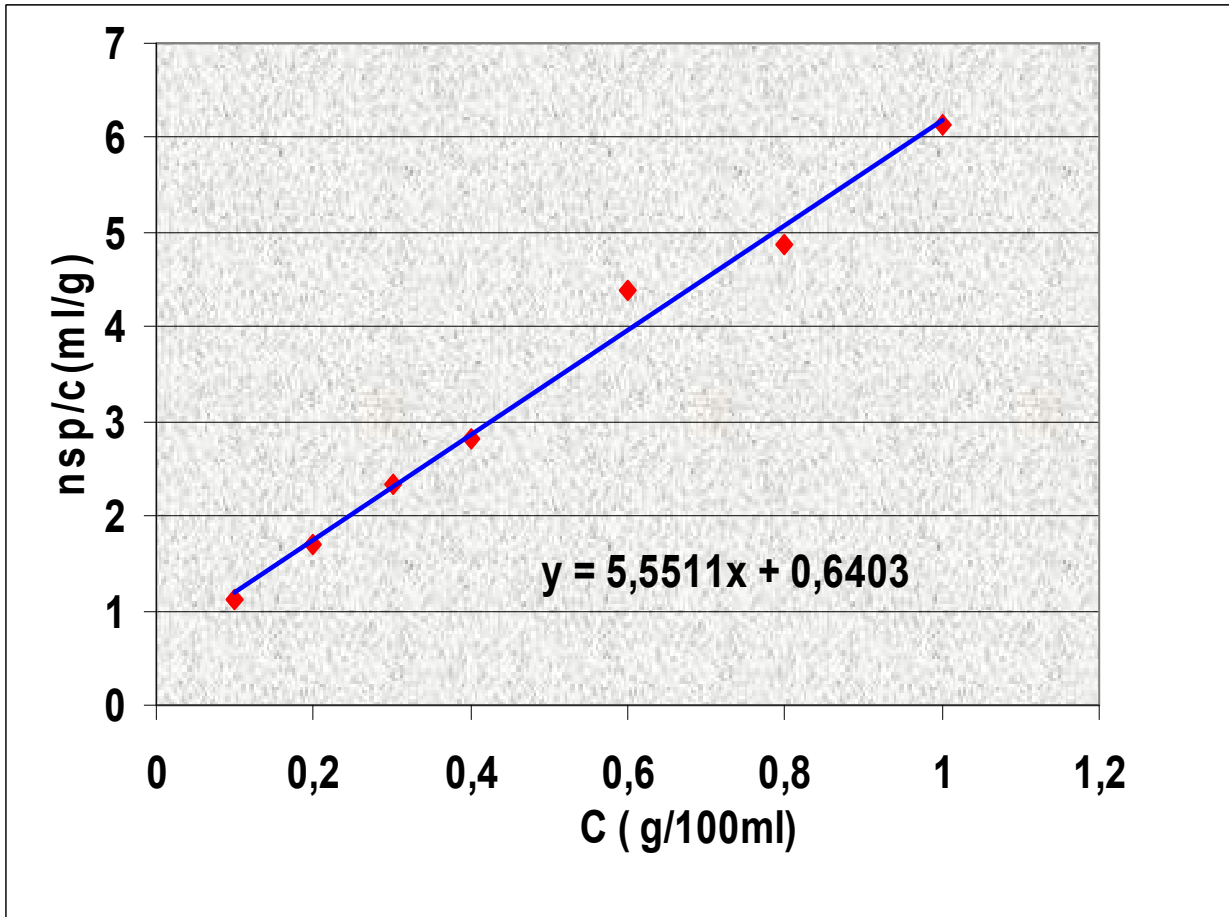


Figure III.10 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du polyacrylamide en fonction de la concentration de la fraction 3.

III.2.4.3.3.1. 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 : $k = 4.9.10^{-3}$ et $\alpha = 0.8$ [90]

$$[\eta] = 4.9.10^{-3} M_w^{0.8}$$

On obtient ainsi : $M_w = 139712 \text{ g/mol}$

III.2.4.3.3.2 .Détermination de degré de polymérisation :

$$DP = M_w / \text{masse moléculaire d'acrylamide}$$

$$= 139712 / 71.08$$

$$= 1965$$

Tableau III.13 : Résultats des mesures viscosimétriques.

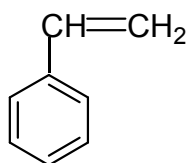
K	α	$[\eta]$(ml/g)	M_w (g/mol)	DP
$4.9.10^{-3}$	0.8	64.03	139712	1965

Tableau III.14 : Regroupe $[\eta]_{int}$ des 3 fractions et leurs masses moléculaires.

fraction	F1	F2	F3
η_{int} (ml/g)	66.58	62.72	64.03
M_w (g/mole)	M_{w1}	M_{w2}	M_{w3}
	146701	136148	139712

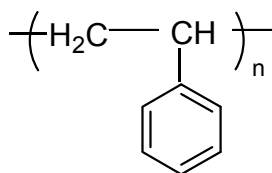
III.2.5.le polystyrène :

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 au choc, mais c'est aussi le plastique transparent et dur utilisé pour de nombreux types de boîtes et boîtiers.



Polystyrène

III.2.5.1. Synthèse de polystyrène :

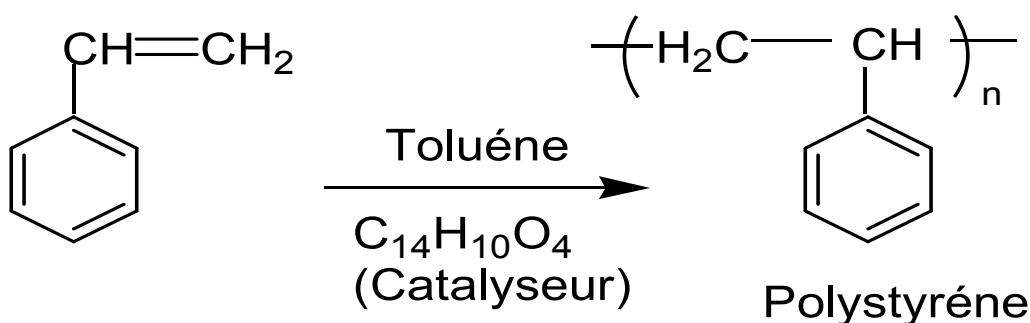
Le styrène est distillé avant chaque réaction de polymérisation. La réaction de polymérisation est menée d'une manière à éviter tout contact avec l'air humide.

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 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 suivant :



III.2.5.1.1. 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 [92].

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.

III.2.5.2. Caractérisation du polystyrène :

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

III.2.5.2.1. Analyse par spectroscopie IF-TF :

Les analyses spectroscopiques IR-TF (voir annexe 5) du polystyrène dissout dans le CCl_4 montrent :

- La disparition des pics caractéristiques de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) à 1600.8 cm^{-1} .
- L'apparition de la bande à 2997.2 et 2964.4 cm^{-1} caractéristique de la liaison (C-H) dans CH_2 .
- L'apparition d'une bande de vibration à 1436.9 cm^{-1} causée par la vibration de déformation de la liaison C-H dans CH_2 .

Tableau III.15 : Interprétation du spectre IR-TF de styrène.

Bandes et pics (cm^{-1})	Groupement
3026.1 et 3082.0	Vibration de valence de liaison ($=\text{CH}$) du noyau aromatique.
1600.8	Vibration de valence de la liaison ($-\text{C}=\text{C}-$) 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 ($=\text{C-H}$) du groupe vinyle.
906.5	Vibration de déformation hors du plan de la liaison ($=\text{CH}_2$) du groupement vinylique.

Tableau III.16 : Interprétation du spectre IR-TF du polystyrène.

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

III.2.5.2.2. Détermination de la masse moléculaire du PS par viscosimétrie :

III.2.5.2.2.1. Détermination de la viscosité intrinsèque :

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

$$\text{D'après la relation : } \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Tableau III.17 : Résultats de la viscosité.

C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T _m	53.15	40.14	37.22	32.48	27.72	20.39	13.12
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	4.849	3.42	3.099	2.577	2.05	1.245	0.765
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	4.849	2.736	1.859	1.03	0.615	0.249	0.0765

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 III.11.

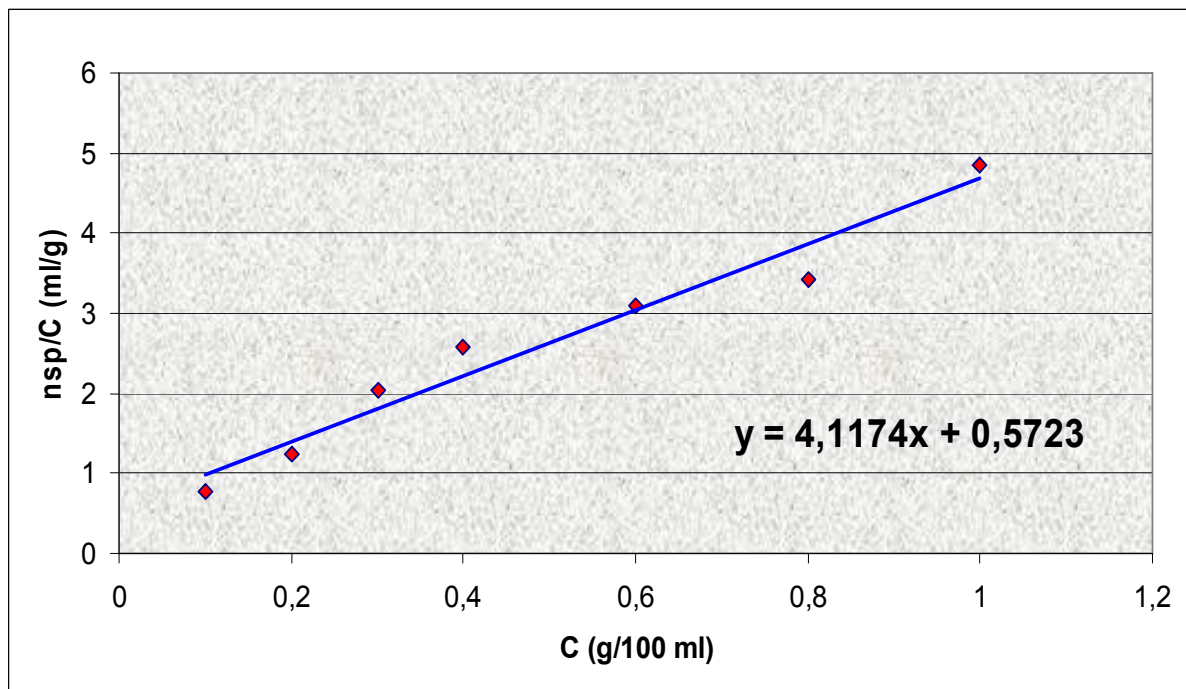


Figure III.11 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du polystyrène en fonction de la concentration.

III.2.5.2.2.2. 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 a 25°C) [92]

$$[\eta] = 11,8 \cdot 10^{-3} M_w^{0,72}$$

On obtient ainsi : $M_w = 131548 \text{ g/mol}$

III.2.5.2.2.3 .Détermination de degré de polymérisation :

$$DP = M_w / \text{masse moléculaire du styrène}$$

$$= 131548 / 104,14$$

$$= 1263$$

Tableau III.18 : Résultats des mesures viscosimétriques.

K	α	$[\eta](\text{ml/g})$	M_w (g/mol)	DP
$4.9.10^{-3}$	0.8	57.23	131548	1263

III.2.5.3. Fraction du polystyrène :

Nous avons disposé d'un échantillon de masse moyenne ($M_w = 131548$), 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 [93].

On a utilisé la méthode de précipitation fractionnée d'addition de non solvant, d'où l'obtention de trois fractions condition.

Tableau III.19 : Regroupe $[\eta]_{\text{int}}$ les trois fractions et leurs masses moléculaires.

Fraction	F₁	F₂	F₃
η_{int} (ml/g)	49.75	45.57	43.17
M_w(g/mole)	M_{w1}	M_{w2}	M_{w3}
	108292	95865	88952

Les variations des viscosités spécifiques en fonction de la concentration des trois fractions de polystyrène sont représentées par la figure (III.12).

Tableau III.20 : Résultats viscosimétriques des trois fractions.

F ₁							
C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T _m	52.79	41.14	36.099	32.45	26.72	19.39	16.026
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	4.813	3.530	2.975	2.573	1.942	1.135	0.775
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	4.813	2.824	1.785	1.029	0.582	2.27	0.077
F ₂							
C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T _m	55.496	39.323	35.885	30.20	28.113	20.13	15960
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	5.111	3.330	2.952	2.325	2.096	1.216	0.757
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	5.111	2.664	1.771	0.93	0.628	0.243	0.075
F ₃							
C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
T _m	54.496	41.45	37.12	31.65	27.45	19.25	15.750
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	5.021	3.564	3.08	2.485	2.023	1.120	0.734
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	5.021	2.851	1.848	0.994	0.606	0.224	0.0734

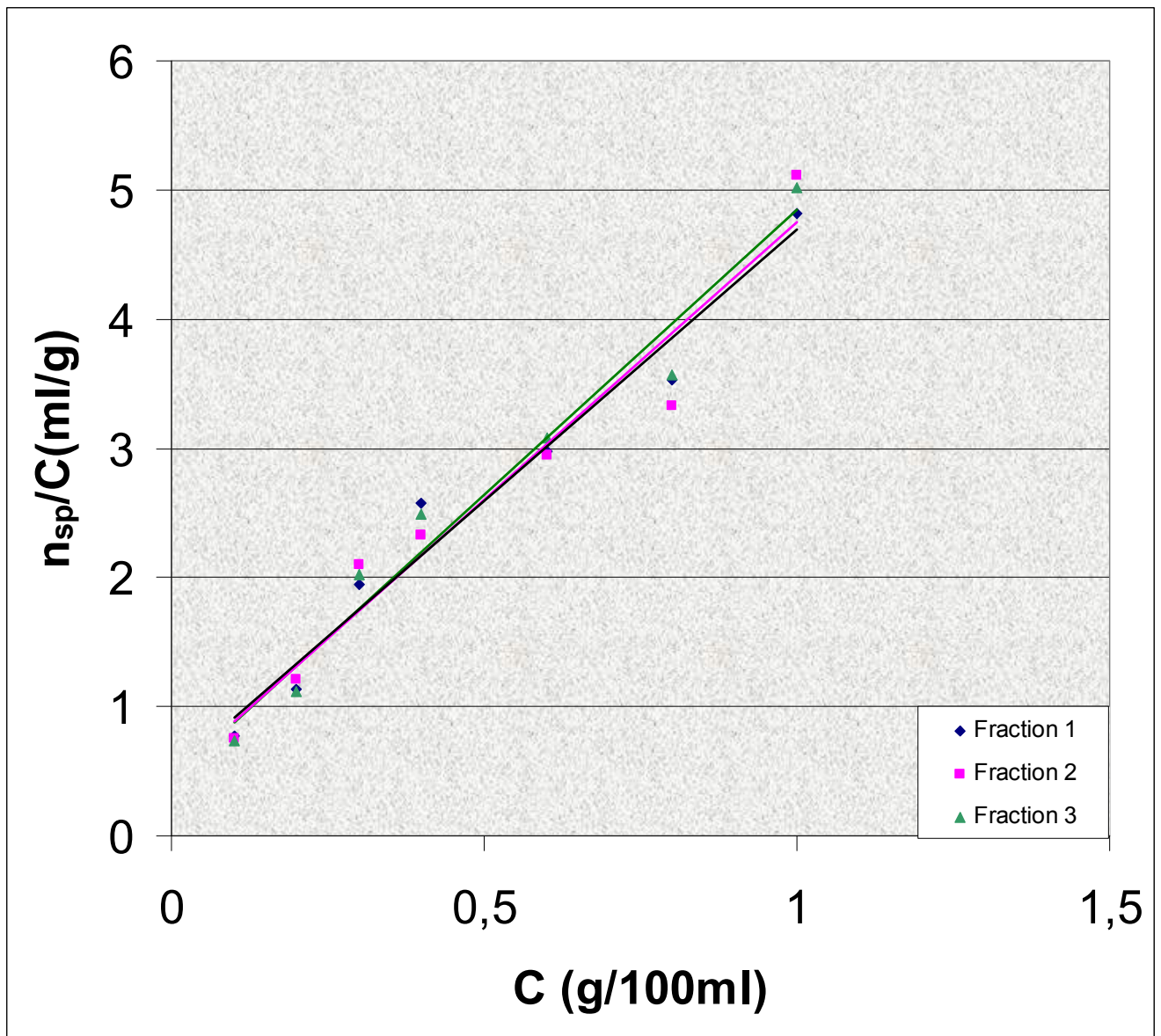


Figure III.12 : Variation des viscosités spécifiques des trois fractions de polystyrène en fonction de la concentration.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

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 [94,95].

Dans ce chapitre nous 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 par :

IV.1.Mélange avec polymère synthétique.

IV.1.1. Mélange cellulose/ polymères synthétiques :

La réaction 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 couteux et biodégradables et par la même valoriser les déchets cellulosiques et polymériques. Les mélange sont aussi réalisés pour générer rapidement et économiquement une gamme de matériaux de différents propriétés chimiques, mécaniques ou autres [96]. 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 [97]. Cependant, il faut étudier les critères de miscibilité des mélanges de polymères pour éviter la séparation de phase.

IV.1.1.1. Les Critères de miscibilité des mélanges de polymères :

Les degrés de compatibilité d'un mélange de deux polymères.se présentent sous trois niveaux différents [98].

- ❖ 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 [96]. 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

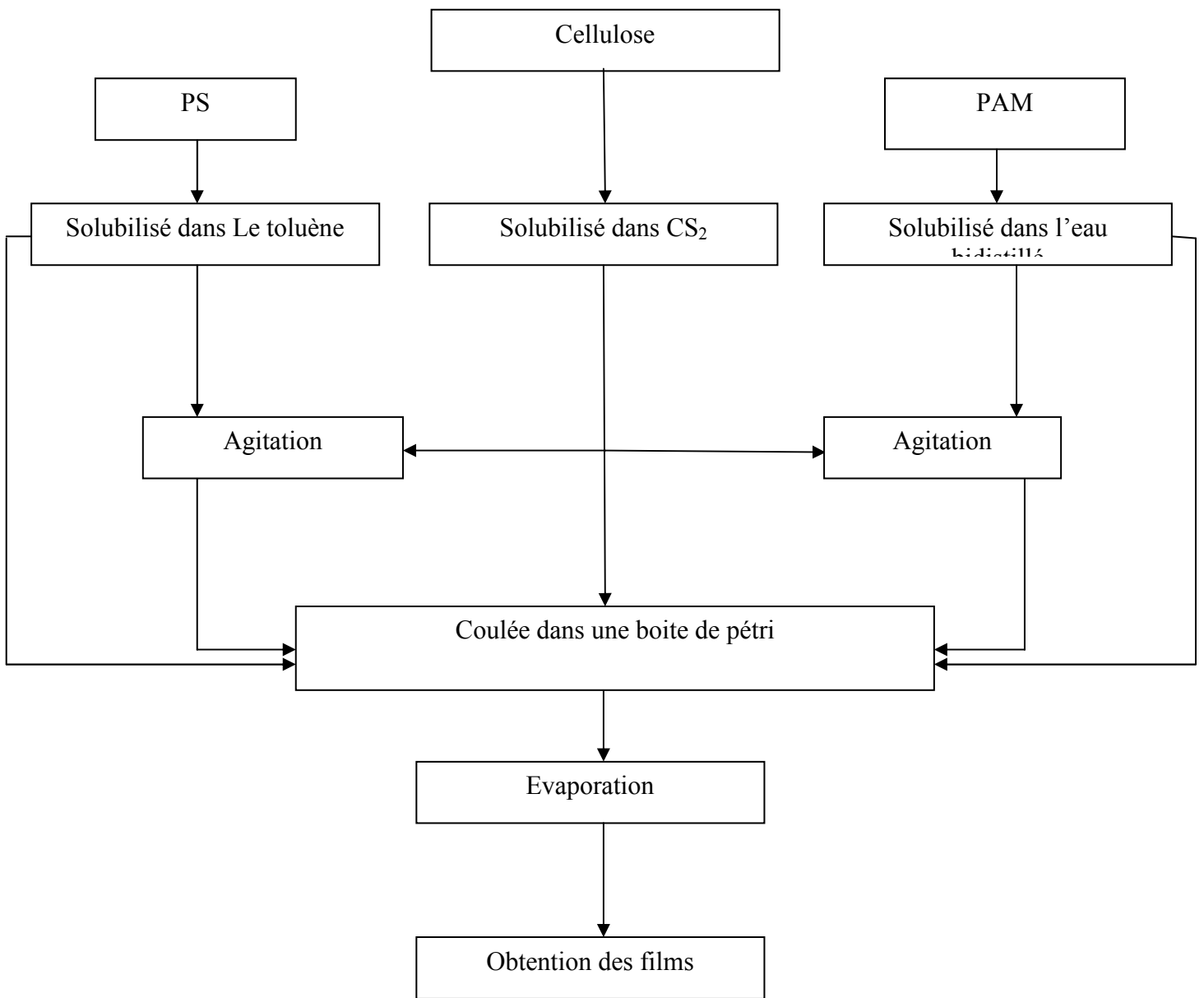


Figure IV.1 : Protocole d'obtention des films.

A: Cellulose.

B: Polystyrène pur.

C : Polyacrylamide pur.

D : Mélange (cellulose, PS).

E : Mélange (cellulose, PAM).

IV.1.1.2. Fabrication des films :

IV.1.1.2.1. Films en polystyrène, polyacrylamide pur :

Les films de polystyrène, polyacrylamide pur sont fabriqués en utilisant la même méthode utilisée par (Ikejima et al, 200 ; olabarrieta et al, 2001) [98,99].

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.1. 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 5g de ces polymères dans 250ml 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.1.1.2.2. Film de cellulose pure :

IV.1.1.2.2.1. 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 mercerisations est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18% [100]. 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 « viscosse ».



Figure IV.2 : Cellulose solubilisé dans le CS_2 (pâte de xanthate).

IV.1.1.2.2.2.Mode opératoire : [101].

Dans un ballon de 500ml on a introduit 3g de cellulose dans 100ml d'une solution aqueuse contenant de 18à 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 plupart de cellulose est ensuite comprimée pour faire sortir l'hydroxyde en excès.

La cellulose alcaline a été traitée par 200ml 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.1.1.2.2.3.Spectroscopie IR de xanthate de cellulose :

L'analyse par spectrométrie Infra-Rouge (voir annexe 6) de la fraction visqueuse obtenue après la réaction a permis de confirmer l'intensité de la bande d'absorption de vibration des liaisons O-H ($3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) a diminué jusqu'à la disparition, et l'apparition des nouvelles bandes intenses qui caractérisent les fonctions C=S, C-S entre ($1255.6 - 1103.2 \text{ cm}^{-1}$). Après la dissolution de la cellulose on obtient un film de la même manière précédente.

IV.1.1.2.3.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 le protocole V.1.

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 dernier jusqu'à 50%, et 80%, W/W. Malheureusement les films obtenus de qualités médiocres. Ils sont très opaques et très cassants, donc difficiles à obtenir pour les mélanges contenus à plus de 30% de polyacrylamide et 40% pour le 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 fourrier (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 IRTF du mélange cellulose/polystyrène :

Les spectres IR de la cellulose (voir annexe 1), du polystyrène (voir annexe 5) et des mélanges cellulose/polystyrène (voir annexe 7). 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 IRTF 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 8), 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

En élaborant ce travail on s'est attaché à améliorer :

- 1- la cellulose en tant qu'emballage biodégradable. Ce matériau est bien connu pour ses propriétés biodégradables mais il présente l'inconvénient d'être sensible à l'humidité et manquant d'élasticité, ce qui limite ses applications dans le domaine de l'emballage, de même les emballages plastique et les déchets qui en découlent sont non biodégradables et pose un grand problème écologique et environnemental. L'objectif principal de notre étude est donc d'améliorer l'élasticité des emballages base de cellulose et rendre biodégradables, les emballages en plastique.
- 2- historique, des polymères synthétiques et naturel, leurs répartitions et l'étude théorique sur la cellulose et les modes de leur obtention.
- 3 - la deuxième partie renferme les technique expérimentales de synthèse de préparation d'obtention de matériaux composites et les méthodes d'analyse spectrales et chimiques aussi bien que, les essais technologiques et en fin l'obtention d'éprouvettes.
- 4- l'obtention des polymères naturels (la cellulose) à partir de l'extraction de la plante stipa tenacissima avec l'appareil soxhlet qui permet d'obtenir la cellulose pure.
- 5-l'obtention de polymères synthétiques, polyacrylamide et le polystyrène par réaction radicalaire et obtenir des masses moléculaires moyennes convenables à notre travail.
- 6- utilisation des ensuite dans l'obtention des matériaux composites.
- 7-mesure des masses moléculaires moyennes des polymères synthétisés.
- 8- fractionnement des polymères obtenus pour améliorer leur indice de distribution.
- 9- analyse par spectroscopie IR des polymères et composites obtenus.
- 10- obtenir 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.
- 11- amélioration des propriétés 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.
- 12-les propriétés thermique et mécanique des matériaux composites issue des mélange cellulose/polyacrylamide et cellulose/polystyrène ont également été optimisés et ne demandent qu'une amélioration dans une étude qui suivra prochainement.

FIGURES DU CHAPITRE I :

Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	5.
Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.....	6.
Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	6.
Figure I.4 : Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre.....	7.
Figure I.5 : Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres.....	8.
Figure I.6: Unités de base des tannins hydrolysables du Châtaignier.....	9.
Figure I.7 : Unité de base des tannins condensés.....	10.
Figure I.8 : Représentation de l'unité C-9 caractéristique des lignines.....	10.
Figure I.9 : Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.....	11.
Figure I.10 : Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines.....	11.
Figure I.11 : Structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre.....	13.
Figure I.12 : Méthode de Montiès pour l'extraction des lignines du bois.....	14.
Figure I.13 : Représentation de la chaîne de cellulose.....	15.
Figure I.14 : Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.....	16.
Figure I.15 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....	16.
Figure I.16 : Représentation schématique de la paroi des cellules du bois.....	17.
Figure I.17 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll.....	18.
Figure I.18 : Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur (« vapocraquage »).....	19.
Figure I.19 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.....	20.
Figure 20: Schéma représentant le complexe $[Li-DMA]^+Cl^-/$ cellulose.....	22.
Figure I.21: Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO.....	24.
Figure I.22 : Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du <i>periodate</i> de sodium.....	25.
Figure I.23 : Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique.....	25.
Figure I.24: Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose.....	26.
Figure I.25 : Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution)....	27.
Figure I.26 : Méthode d'obtention d'aminocellulose.....	27.
Figure I.27 : Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll.....	28.

Figure I.28 : Voie de synthèse d'éthers cellulosiques hydrosolubles contenant de longues chaînes hydrocarbonées.....	29.
Figure I.29 : Synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles selon Heinze et coll.....	29.
Figure I.30 : Tensioactifs cellulosiques synthétisés par Talába et coll.....	30.
Figure I.31 : Silylation de cellulose selon Liu et coll.....	30.
Figure I.32: Structure hypothétique du polymère après autocondensation.....	31.
Figure I.33 : Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu réactionnel.....	31.
Figure I.34 : Synthèse de carbamates de cellulose selon Williamson et coll.....	32.
Figure I.35 : Schéma général de la réaction d'estérification.....	33.
Figure I.36: Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.....	33.
Figure I.37 : Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasser.....	34.
Figure I.38: Acylation de cellulose en présence du couple R'SO ₂ Cl/Pyridine.....	34.
Figure I.39 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia.....	35.
Figure II.1 : Appareillage de mesure du Melt Flow Index.....	36.
Figure II.2 : Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat.....	37.
Figure II.3 : Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.....	38.
Figure II.4 : Une partie d'une colonne à gradient de densité.....	38.
Figure II.5 : Géométrie et préparation d'une éprouvette pour le test ESCR.....	40.
Figure II.6 : Equipement du test ESCR.....	41.
Figure II.7 : Appareillage de mesure de la dureté SHOR D.....	41.
Figure II.8 : Appareillage pour le calcul de la résilience Charpy.....	43.
Figure II.9 : Appareillage pour le calcul de la résilience Izod.....	44.
Figure II.10 : Eprouvette avant le test.....	45.
Figure II.11 : Eprouvette après le test.....	45.
Figure II.12 : Appareillage d'une découpeuse.....	46.
Figure II.13 : Appareil pour faire des entailles pour Izod et Charpy.....	46.
Figure II.14 : Courbe contrainte déformation d'un polymère semi cristallin en traction uniaxiale.....	47.
Figure II.15 : Eprouvettes de traction (selon la norme ISO 527).....	48.
Figure II.16 : Appareil pour l'essai de traction.....	49.

FIGURES DU CHAPITRE III :

Figure III.1 : La plante de stipa tencissima.....	52.
Figure III.2 : Nappe alfatière.....	53.
Figure III.3 : protocole d'extraction de la cellulose en milieu basique.....	57.
Figure III.4 : Montage d'extraction (Soxhlet) de la cellulose.....	58.
Figure III.5 : Montage de la réaction de polymérisation.....	64.
Figure III.6 : Montage du viscosimètre.....	72.
Figure III.7 : la variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp} / C) du polyacrylamide en fonction de la concentration	74.
Figure III.10 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp} / C) du polyacrylamide en fonction de la concentration de la fraction 1.....	78.
Figure III.10 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp} / C) du polyacrylamide en fonction de la concentration de la fraction 2.....	80.
Figure III.10 : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp} / C) du polyacrylamide en fonction de la concentration de la fraction 3.....	82.
Figure III.11 : la variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp} / C) du polystyrène en fonction de la concentration.....	89.
Figure III.12 : Variations des viscosités spécifiques des trois fractions du polystyrène.....	92.

FIGURES DU CHAPITRE IV :

Figure V.1 : Protocole d'obtention des films.....	94.
Figure V.2 : Cellulose solubilisé dans le CS ₂	95.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX DU CHAPITRE I :

Tableau I.1 : Liaisons lignines-hémicelluloses les plus fréquemment rencontrées dans le bois.....	12.
Tableau I.2 : Groupes fonctionnels présents dans les lignines natives (pour 100 unités C-9).....	13.
Tableau I.3 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.....	15.

TABLEAUX DU CHAPITRE III :

Tableau III.1 : Place de <i>stipa tenacissima</i> dans la systématique.....	51.
Tableau III.2 : Interprétation du spectre IR de la cellulose.....	59.
Tableau III.1 : Interprétation du spectre IR de l'acrylamide.....	66.
Tableau III.2 : Interprétation du spectre IR du polyacrylamide.....	67.
Tableau III.3 : Valeur des constantes K et α de la loi expérimentale de MARK -HOUWINK.....	70.
Tableaux III.4 : Résultats du viscosimétrie.....	73.
Tableau III.5 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	75.
Tableau III.6 : Résultat viscosimétrie de la fraction 1.....	77.
Tableau III.7 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	79.
Tableau III.8 : Résultat viscosimétrie de la fraction	79.
Tableau III.9 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	81.
Tableau III.10 : Résultat viscosimétrie de la fraction 3	81.
Tableau III.11 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	83.
Tableau III.12 : Regroupe $[\eta_{int}]$ des 3 fractions et leurs masses moléculaires.....	83.
Tableau III.13 : Interprétation du spectre IR-TF de styrène.....	86.
Tableau III.14 : Interprétation du spectre IR-TF du polystyrène.....	87.
Tableau III.15 : Résultats de la viscosité.....	88.
Tableau III.16 : Résultats des mesures viscosimétriques.....	90.
Tableau III.17 : Regroupe $[\eta_{int}]$ les trois fractions et leurs masses moléculaires.....	90.
Tableau III.18 : Résultats viscosimétriques des trois fractions.....	91.

Référence bibliographique

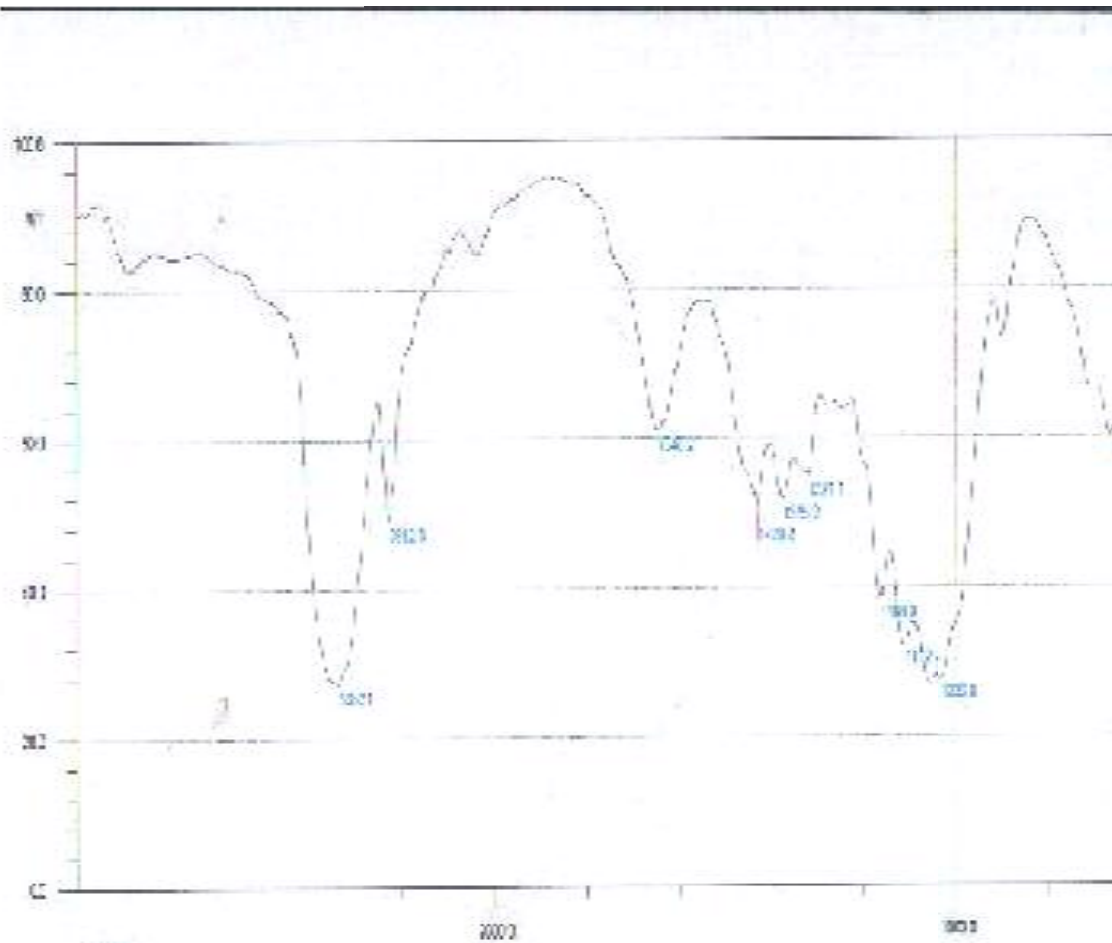
- [1] MICHEL FONTANILLE, YVES GNANOU, Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2^e et 3^e cycles. Dunod, Paris, 4-8, **2005**.
- [2] S Saka, Wood and cellulosic chemistry Second Ed, DNS Hon, N Shiraishi, chap 2 Chemical composition and distribution, pp51-81,**2000**.
- [3] R Alén, Papermaking science and technology, chap1 Structure and chemical composition of wood, **3**, pp11-57,**2000**.
- [4] A Gandini ; MN Belgacem, Polymeric Materials Encyclopedia, J Salamone, CRC Press Inc., Boca Rota, **11**, 8518,**1996**.
- [5] GW McGraw ; TG Rials ; JP Steynberg ; RW Hemingway, Plant Polyphenols, RW Hemingway, PE Laks, Plenum Press, New York, **1992**.
- [6] G Brunow ; K Limdquist ; G Gellerstedt, Analytical methods in wood chemistry, Pulping and papermaking, E. Sjöström ; R Alèn, Springer Series in Wood Sciences, chap 4 Lignin, pp77-124.
- [7] M Lawoko ; G Henriksson ; G Gellerstedt, Holzforschung, **57**, 69-74,**2003**.
- [8] E Chanliaud, « Extraction, caractérisation et propriétés fonctionnelles des hétéroxylanes de son de maïs », Thèse de doctorat n° 1995EIAA0043, ENSIA, Université Paris XI, Université Paris VII, pp129, **1995**.
- [9] PJ Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University, New York, chap 6, **1961**.
- [10] MR Kasaai, J. Appl. Polym. Sci., 86, 2189-2193,**2002**.
- [11] T Röder ; B Morgenstern ; N Schelosky ; O Glatter, Polymer, 42, 6765-6773,**2001**.
- [12] RC Sun ; JM Fang ; J Tomkinson ; CAS Hill, J. Wood Chem. Technol., 19, 287-306, **1999**.
- [13] RL Whistler ; MS Feather, Methods Carbohydr. Chem., 5, 144-145,**1965**.
- [14] M Ibrahim ; WG Glasser, Bioresource Technol., 70, 181-192, **1999**.
- [15] A Isogai, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, Chemical modification of cellulose, pp599-625, **2000**.
- [16] A Girard, Ann. Chim. Phys., 24, 333, **1881**.
- [17] B Morgenstern ; W Berger, Acta Polymer., 44, 100-102, **1993**.
- [18] HS Kwatra ; JM Caruthers ; BY Tao, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2647-2651, **1992**.
- [19] P Talába ; I Sroková ; P Hodul ; A Ebringerová, Chem. Papers, 50, 365-368, **1996**.
- [20] C Vaca-Garcia ; ME Borredon, Bioresource Technol., 70, 135-142, 1999.

- [21] AF Turbak ; RB Hammer ; RE Davies ; HL Hergert, Chemtech, 10, 51-57, **1980**.
- [22] TR Dawsey ; CL McCormick, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., C30, 405-440, **1990**.
- [23] B Morgenstern ; HW Kammer, Trends Polym. Sci., 4, 87-92, **1996**.
- [24] E Sjöholm ; K Gustafsson ; B Eriksson ; W Brown ; A Colmsjö, Carbohydr. Polym., 41, 153-161, **2000**.
- [25] AM Regiani ; E Frollini ; GA Marson ; OA El Seoud, Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd, Atibaia, Brazil, 235-239, **1998**.
- [26] A Takaragi ; M Minoda ; T Miyamoto ; HQ Liu ; LN Zhang, Cellulose, 6, 93-102, **1999**.
- [27] T Heinze ; R Dicke ; A Koschella ; AH Kull ; EA Klohr ; W Koch, Macromol. Chem. Phys., 201, 627-631, **2000**.
- [28] C Tahiri ; MR Vignon, Cellulose, 7, 177-188, **2000**.
- [29] AJ Varma ; MP Kulkarni, Polym. Degrad. Stab., 77, 25-27, **2002**.
- [30] E Fredon, « Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans des co-produits agricoles », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, pp173, **2001**.
- [31] UJ Kim ; S Kuga, Cellulose, 7, 287-297, **2000**.
- [32] E Fredon ; R Granet ; R Zerrouki ; P Krausz ; L Saulnier ; JF Thibault ; J Rosier ; C Petit, Carbohydr. Polym., 49, 1-12, **2001**.
- [33] UJ Kim ; S Kuga, J. Chrom. A, 946, 283-289, **2002**.
- [34] S Farag ; EI Al-Afaleq, Carbohydr. Polym., 48, 1-5, **2002**.
- [35] RM El-Khatib, Carbohydr. Polym., 47, 377-385, **2002**.
- [36] TL Vigo ; N Sachinvala, Polym. Adv. Technol., 10, 311-320, **1999**.
- [37] K Furuhashi ; N Aoki ; S Suzuki ; M Sakamoto ; Y Saegusa ; S Nakamura, Carbohydr. Polym., 26, 25-29, **1995**.
- [38] J Tiller ; D Klemm ; P Berlin, Des. Monomers Polym., 4, 315-328, **2001**.
- [39] P Berlin ; D Klemm ; J Tiller ; R Rieseler, Macromol. Chem. Phys., 201, 2070-2082, **2000**.
- [40] T Heinze ; T Liebert ; P Klüfers ; F Meister, Cellulose, 6, 153-165, **1999**.
- [41] D Charpentier ; G Mocanu ; A Carpov ; S Chapelle ; L Merle ; G Muller, Carbohydr. Polym., 33, 177-186, **1997**.
- [42] LM Zhang, Macromol. Mat. Eng., 286, 267-275, **2001**.

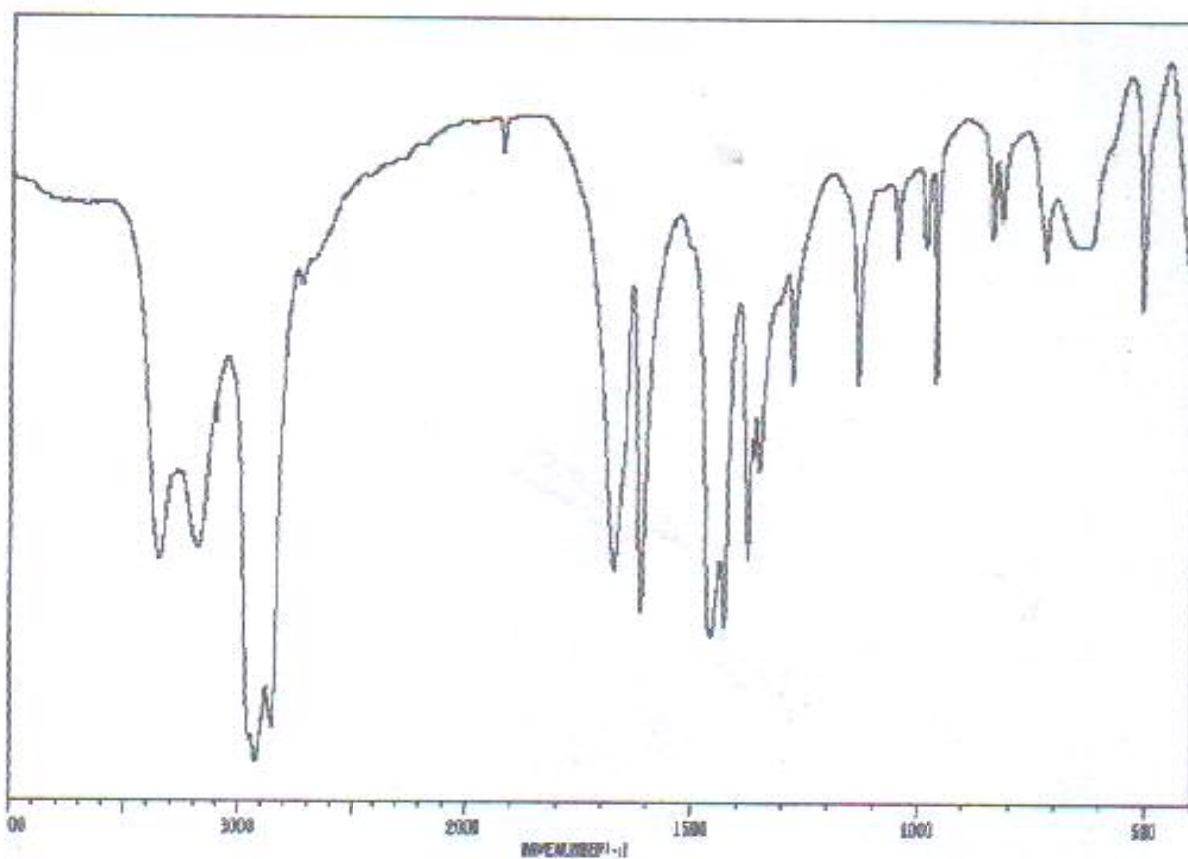
- [43] T Heinze ; U Erler ; U Heinze ; J Camacho ; UW Grunnt ; D Klemm, *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 1937-1944, **1995**.
- [44] P Talába ; I Sroková ; A Ebringerová ; P Hodul ; A Marcincin, *J. Carbohydr. Chem.*, 16, 573-582, **1997**.
- [45] HQ Liu ; LN Zhang, *Chinese J. Polym. Sci.*, 18, 161-168, **2000**.
- [46] D Klemm ; T Heinze ; B Philipp ; W Wagenknecht, *Acta Polymer.*, 48, 277-297, **1997**.
- [47] PL Granja ; L Pouységu ; M Petraud ; B De Jéso ; C Baquey ; MA Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 3341-3353, **2001**.
- [48] T Groth ; W Wagenknecht, *Biomaterials*, 22, 2719-2729, **2001**.
- [49] J Einfeldt ; T Heinze ; T Liebert ; A Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, 49, 357-365, **2002**.
- [50] H Brocannot, *Ann.*, 1, 242-245, **1833**.
- [51] SL Williamson ; CL McCormick, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A35, 1915-1927, **1998**.
- [52] B Chankvetadze ; L Chankvetadze ; S Sidamonidze ; E Kasashima ; E Yashima ; Y Okamoto, *J. Chrom. A.*, 787, 67-77, **1997**.
- [53] L'expression « estérification de cellulose » est très couramment utilisé mais reste un abus de langage puisque l'estérification s'applique à un acide. C'est pourquoi nous parlerons plutôt d'acylation de cellulose ou de synthèse d'esters de cellulose.
- [54] G Samaranayake ; WG Glasser, *Carbohydr. Polym.*, 22, 1-7, **1993**.
- [55] JE Sealey ; G Samaranayake ; JG Todd ; WG Glasser, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 34, 1613-1620, **1996**.
- [56] Y Shimizu ; A Nakayama ; J Hayashi, *Sen'i Gakkaishi*, 49, 352-356, **1993**.
- [57] JE Sealey ; G Samaranayake ; JG Todd ; WG Glasser, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 34, 1613-1620, **1996**.
- [58] YU Shimizu ; A Nakayama ; J Hayashi, *Cellulose Chem. Technol.*, 25, 275-281, **1991**.
- [59] B Tosh ; CN Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 16-17, 143-153, **1999**.
- [60] Julien CAZENAVE , le compromis rigidité/durabilité du polyéthylène Haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon , 42-48, **2005**.
- [61] ASTM-D-1505. Standard Test Method for Density of plastics by the density-gradient column method **2001**.

- [62] ASTM-D 1693. Standard Test Method for environmental Stress-Cracking of Polyethylene Plastics, **2001**.
- [63] Tampa R.B. Environnemental Stress Cracking Resistance of Polyethylene Pipes Materials. Extrait the 16th International Plastic pipe Symposium, **1999**.
- [64] Fleissner M. Experience with a full noth creep test in determining the Stress Cracking performance of polyethylenes. Polymer engineering and science, 38(2), 330-340, **1998**.
- [65] Hansen C.M and just L. Prediction of environmental Stress Cracking plastics with Hansen solubility parameters. Industrial and Engineering Chemistry Research, 40,21-25, **2001**.
- [66] Hansen C.M On predicting environmental Stress Cracking in polymers, polymer degradation and stability, 77(1), 43-53, **2002**.
- [67] Ishikawa M and Narisawa, Crazing in semicrystalline thermoplastics. Advances in polymer science, 91/92, 353-391, **1990**.
- [68] Peterlin A. Mechanical properties of fibrous structure, extrait de « Ultra-high modulus polymers », A Ciferri ; I M Ward, London : Appl. Sci. Pub. Ltd, 279-320, **1979**.
- [69] Ward I. M. Review the yield behavior of polymers. Material Science, 6(11), 1397-1417, **1971**.
- [70] Peterlin, A. molecular model of drawing polyethylene, Materials Science, 6(6), 490-508, **1971**.
- [71] Zhurkov S.N and kuksenko V. S, The micromechanics of polymer fractur. International journal of fracture, 11(4), 629-639, **1975**.
- [72] and Strobl G. A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene. Polymer, 44(6), 1941-1947. **2003**.
- [73] Maester, F.T, Bautista, S. Cortina, 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, Thèse 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 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**.

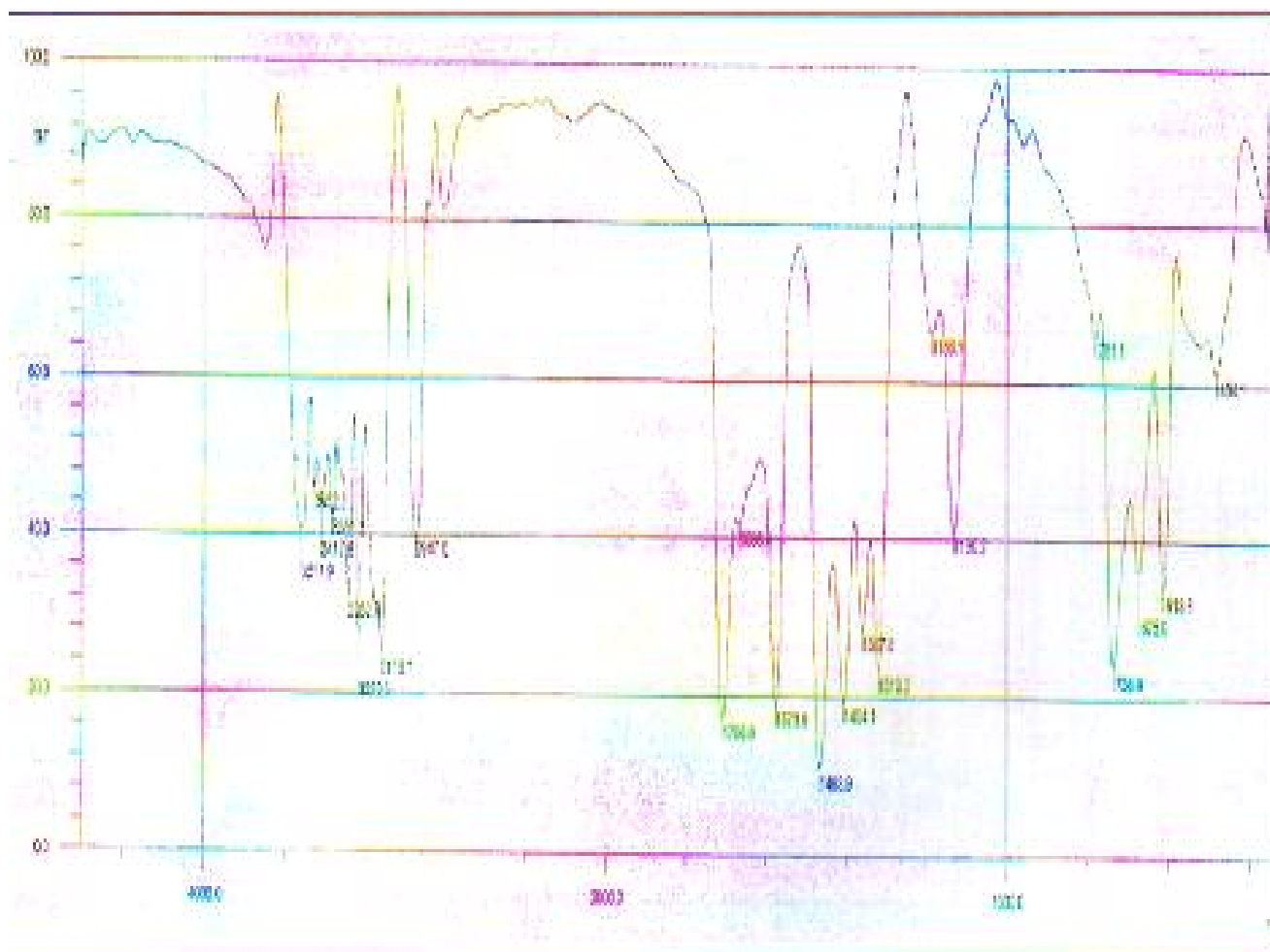
- [80] Mohamed Yacine BOUMGHP, Thèse de doctorat, Université DESHERBROOK CNADA, **1996**.
- [81] No, H.K., S.P. Meyers, and K.S. Lee, 37, 575-579. **1989**.
- [82] ROBERTE. BROOKS and Samuel B. Moore, Cellulose, J, 7, 263-286, **2000**.
- [83] R.A.Farrington, A.Daniel, Physical Chemistry, (5^{eme} edition SI Version), John Wiley et sons, N Y, P639 **1973**.
- [84] SHULZ, H. CHERDRON, N.KERN, Macromolecules. 28,197, **1959**.
- [85] Zeng, J.Suen, A.M.Schiller, Amer. Cyamid. Co, 2, 777, **1958**.
- [86] Nanzar, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1985**.
- [87] M. Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morril « Spectrometric Identification of Organic Compounds » John Wiley et sons, pp82-116, **1974**.
- [88] Furnis,A.j Hannaford, P.W Smith, G.Vogel's , « Partical Organic Chemistry »5th edition,N-y, **1994**.
- [89] Champetier « Chimie Macromoléculaire » Tom II, Harmann, Paris, **1972**.
- [90] W.krevlen « Properties of polymers »II edition, Elsevier, Amsterdam, p177, **1976**.
- [91] Lamide « thermodynamics of polymer Solution » Elsevier, Amsterdam, pp 58-106 **1990**.
- [92] A.HAOUAM, Thèse DE Doctorat, Université luis pasteur, Strasbourg. **1987**.
- [93] M.GHOUTI, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 30 Mars .**1989**.
- [94] Nugraha Edhi SUYATMA, Thèse De Doctorat Université de Reims, **2006**.
- [95] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, Polym.J.22, 1101-1103, **1990**.
- [96] T Heinze, R Dicke, A. Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromol. Chem. Phys., 201, 627-631. **2000**.
- [97] Belhaneche-Bensembra, N. and A. Bedda. Ann. Chim. Sci. Mater., 26, 79-90. **2001**.
- [98] Ikejima. T and Y. Inoue. Carbohyd. Polym. 41, 351-356. **2000**.
- [99] Olbarrieta, I., D. Forsstrom, U.W. Gedde and M.S. Hedenqvist., Polym., 42, 4401-4408. **2001**.
- [100] Nicolas JOLY, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, **2003**.
- [101] Emile Franta, La polymérisation, Principes et applications, pp, 769-770, 3^{eme} édition Paris, **1994**.



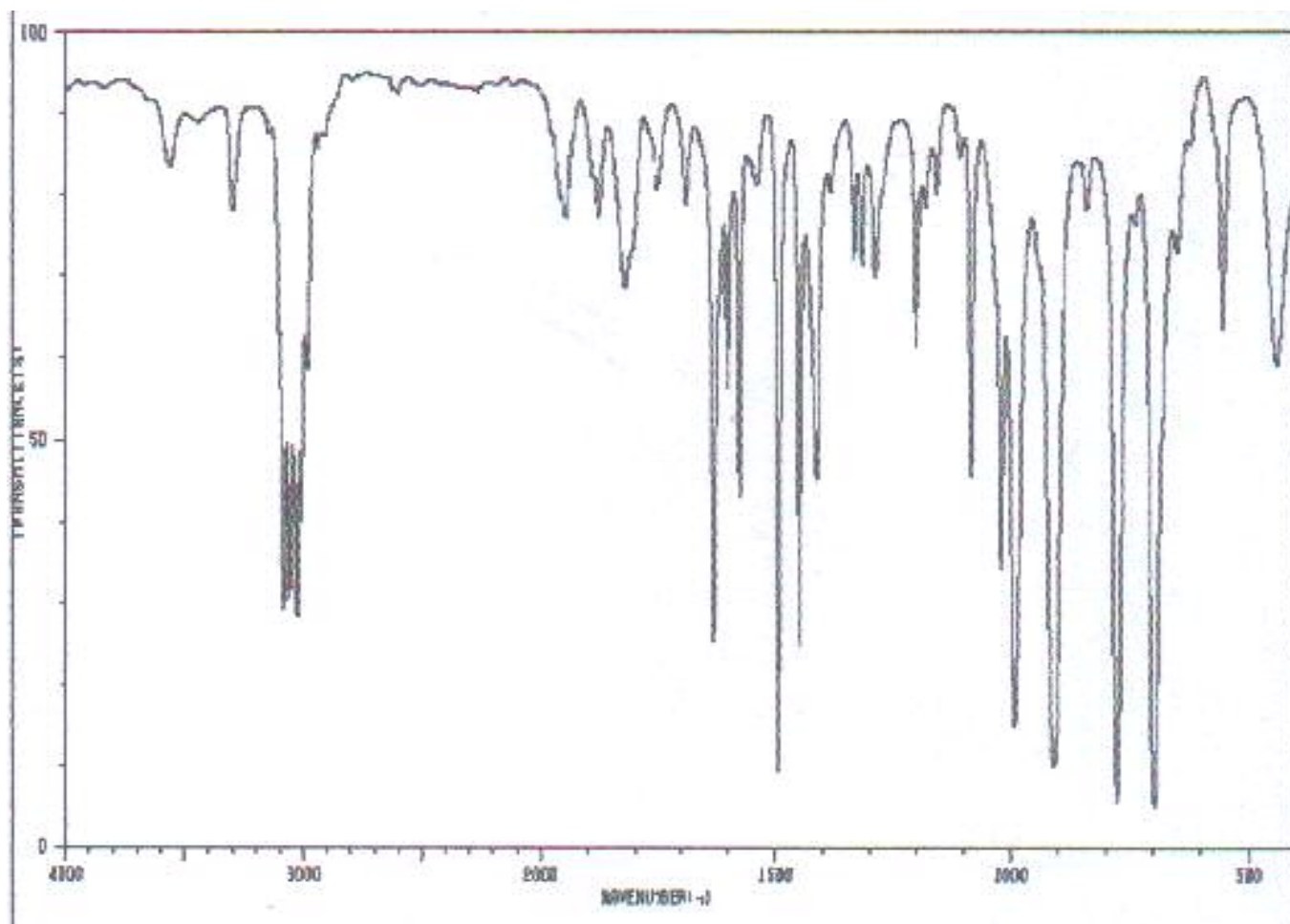
**ANNEXE 01 : Spectre IR de
cellulose**



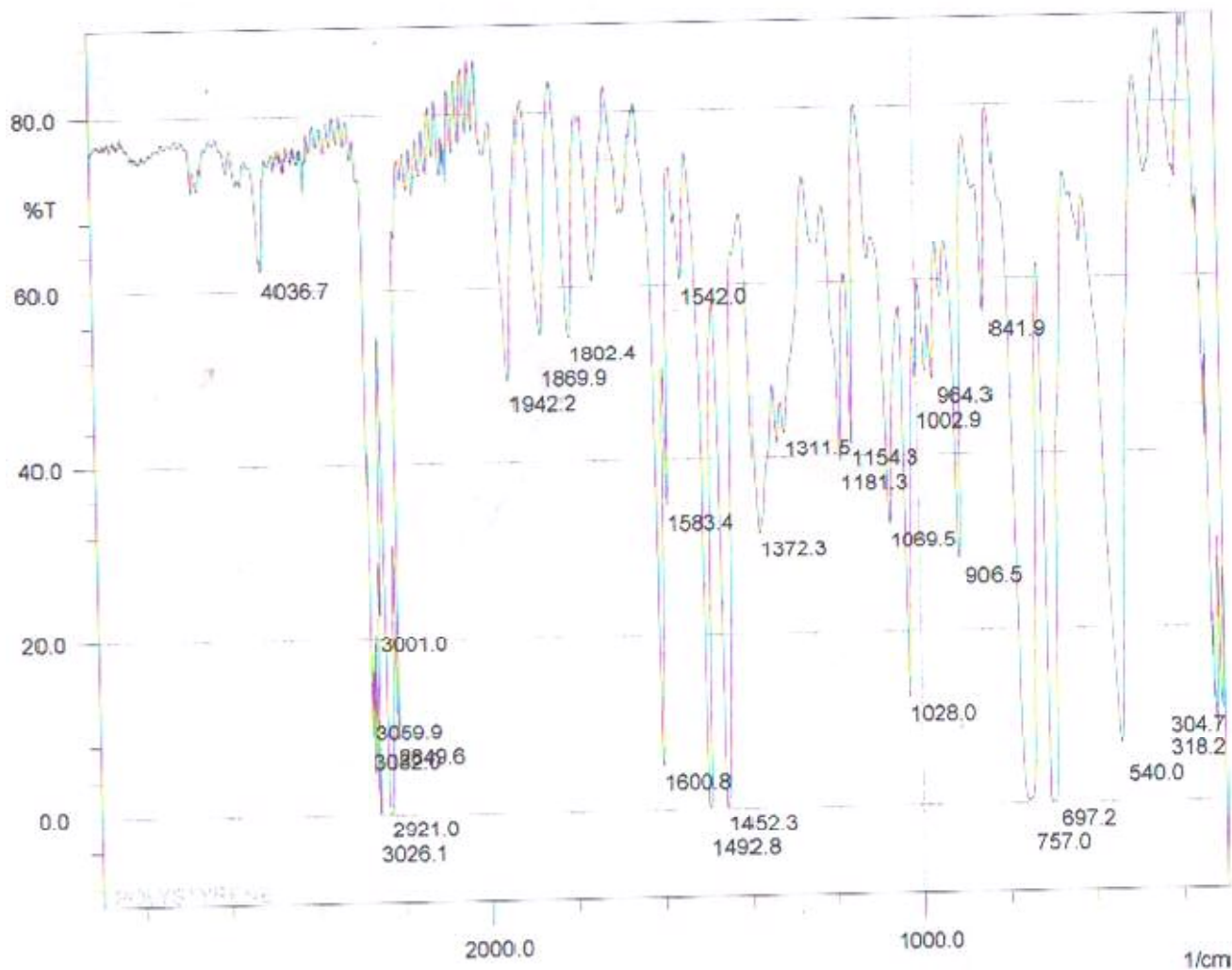
**ANNEXE 02 : Spectre IR
d'acrylamide**



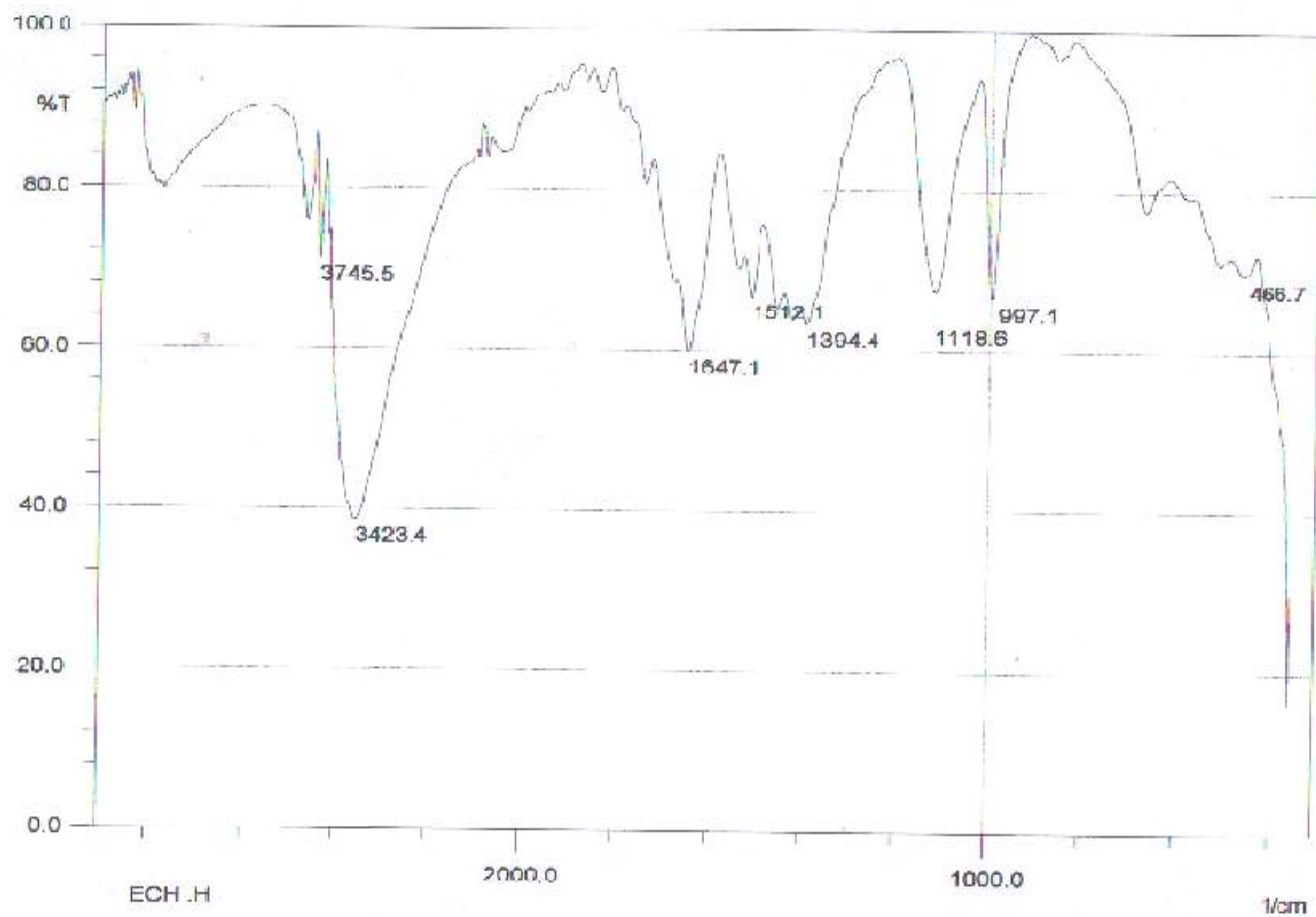
ANNEXE 03 : Spectre IR de polyacrylamide



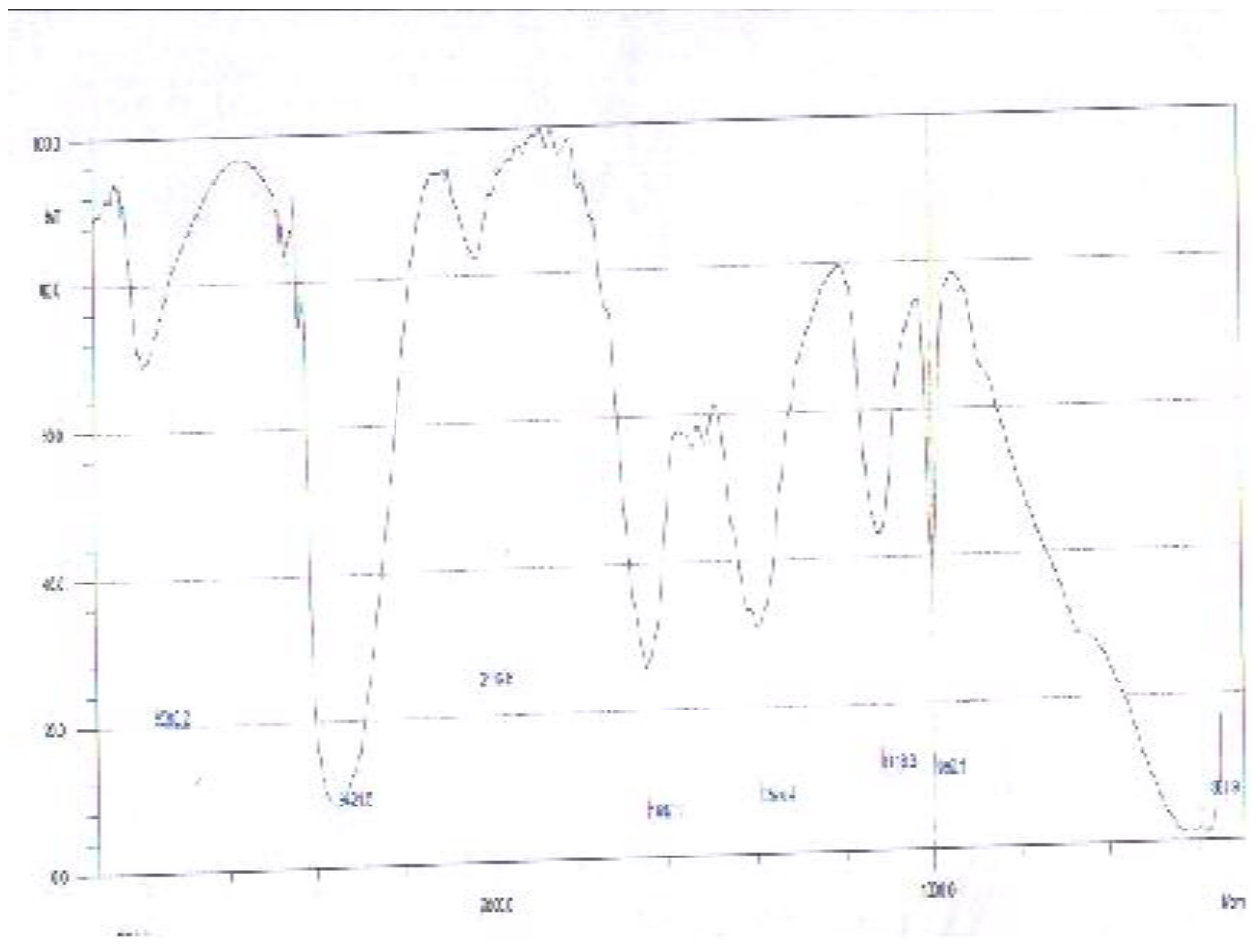
ANNEXE 04 : Spectre IR de styène



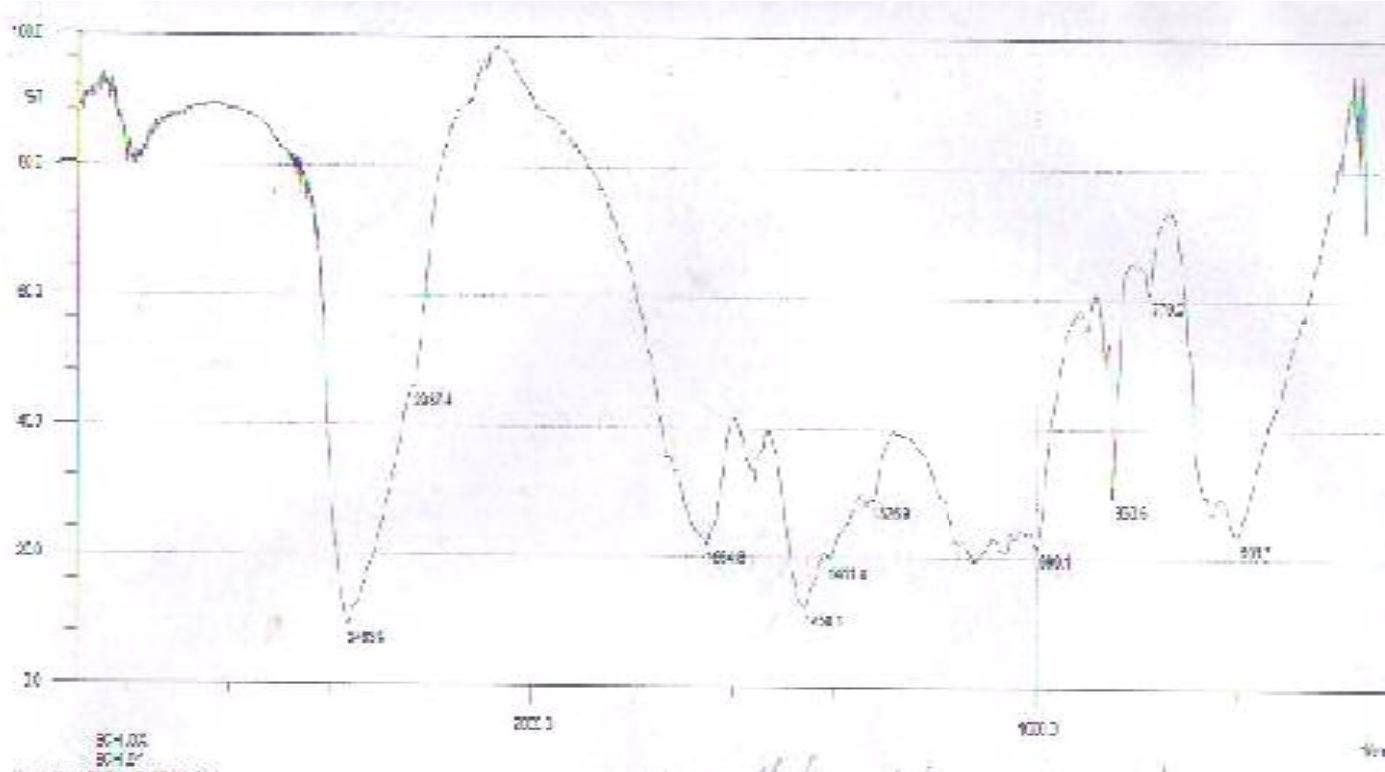
ANNEXE 05 : Spectre IR de polystyrène



ANNEXE 06 : Spectre IR de xanthate de cellulose



ANNEXE 07 : spectre IR de mélange (xanthate de cellulose polystyrène)



**ANNEXE 08 : Spectre IR de mélange
(xanthate de 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 envisagé, 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

Abstract

The present work tends to find new original forms to make sub products of agriculture and plastic industry valuable; these wastes are abundant and sources of pollution. So we have been find some solutions to replace plastic materials of petrochemical origins. For that they present some axes axe of research has that must be exploited because they represent an economical challenge and crucial ecological perspectives. To participate in the elaboration of finding some solutions for this problem we made this studies, proposing the obtaining of biodegradable composite material, by the association of a natural compound (cellulose) and synthetic plastic compounds or plastic wastes (PS,PAM for exemples) . This was made by obtaining of a plastic material produced from natural and synthetic plastics; by simple mixing in a common solvent and blending the two partners, polystyrene and polyacrylamide with cellulose.

Key Words:

Plastics, petrochemic, biodegradable, Naturel source, polystyrene, polyacrylamide, cellulose.

المخلص

قمنا بهذا العمل لتحقيق هدفين اثنين بقصد تثمين بعض المنتجات الإضافية أو بعض المخلفات الفلاحية أو الصناعية، هذه المخلفات تسبب الكثير من التلوث بالإضافة على فقدان ثمنها والاستفادة من إنتاجها. كذلك إيجاد حلول استبدالية للمواد البلاستيكية من أصل بترولي هو في حد ذاته محور بحث مهم لأنه يمثل مصدرا اقتصاديا وإيكولوجيا مهما .

إن المصادر الطبيعية في نضوب مستمر بسبب الاستهلاك المفرط في الصناعة والزراعة خاصة بالنسبة للمصادر البترولية والتي يمكن أن تنب خلال الخمسينية القادمة . هذا النضوب سيحدث إرتفاع كبيرا أسعار المواد البلاستيكية مع زيادة الطلب عليه.

من المعلوم كذلك أن النفايات البلاستيكية صعبة الانحلال في الطبيعة لذلك قمنا بهذا العمل لمعالجة ذلك بواسطة مزج المواد والنفايات البلاستيكية (كالبولي ستيران ، والبولي أكريليميد) مع الألياف الطبيعية كسيليلوز الحلفاء أو المخلفات الزراعية التبن مثلا .

الكلمات الدالة :

البلاستيك ، بتروكيمياء ، مصدر طبيعي ، البولي أكريليميد ، البولي ستيران ، سيليلوز