

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIER ET DE RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**



**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**MEMOIRE**

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

**Spécialité : Chimie Appliquée**

**THEME**

---

**Extraction de la cellulose et fabrication de  
composites PMMA/Cellulose modifiée et  
PMMA/Cellulose modifiée/PEG**

---

**PRESENTE PAR**

**ISSAOUNE Salem Mohamed Seghir et ELKFEL Hoda**

**Mémoire soutenu le devant les membres du jury**

<b>M. KARS</b>	<b>Président</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Blida 1</b>
<b>A.OURADI</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Blida 1</b>
<b>S. HAMMANI</b>	<b>Encadreur</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Blida 1</b>
<b>S.GUERZIZ</b>	<b>Co-Encadreur</b>	<b>Doctorante</b>	<b>Univ. Blida 1</b>

BLIDA, 2024

## Résumé

Dans cette recherche, nous avons préparé un composite PMMA/CM/PEG en variant à chaque fois le poids moléculaire du PEG. La cellulose utilisée est extraite de sciure de bois par traitement avec un solvant eutectique profond (SEP). La cellulose a été modifiée avec du méthacrylate de méthyle (MMA) pour améliorer sa compatibilité et sa dispersion dans une matrice de PMMA. Les analyses FTIR ont confirmé le succès de la modification grâce à l'apparition d'une bande à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , signe des groupes fonctionnels du MMA. Des composites de PMMA/CM ont été fabriqués par polymérisation in situ, et l'ajout de polyéthylène glycol (PEG) a permis de réduire la taille des agglomérats et d'améliorer la compatibilité, surtout avec des poids moléculaires plus élevés de PEG confirmé par les analyses MEB. La diffraction des rayons X a montré une bonne dispersion de la cellulose et cela par la présence des pics caractéristiques de la cellulose sur les spectres. Enfin, les analyses rhéologiques et spectrophotométriques UV-Vis ont révélé une augmentation de l'élasticité et de la viscosité et une amélioration des propriétés optiques, soulignant l'efficacité des composites à bloquer les UV.

### Mots-clés :

Cellulose, SEP (solvant eutectique profond), Extraction, Composites, greffage, Polyméthacrylate de méthyl, Poly éthylène glycol, Préparation des films.

## **Abstract**

In this research, we prepared a PMMA/MC/PEG composite, varying the molecular weight of the PEG each time. The cellulose used is extracted from sawdust by treatment with a deep eutectic solvent (DES). Cellulose was modified with polymethyl methacrylate (MMA) to improve its compatibility and dispersion in a PMMA matrix. The FTIR analyses confirmed the success of grafting by the appearance of a band at 1725 cm<sup>-1</sup>, sign of the functional groups of the MMA. PMMA/MC composites were manufactured by in situ polymerization, and the addition of polyethylene glycol (PEG) reduced agglomerate size and improved compatibility, especially with higher molecular weights of PEG confirmed by SEM analyses. X-ray diffractions showed a good dispersion of cellulose and this by the presence of characteristic peaks of cellulose on the spectra. Finally, rheological and spectrophotometric UV-Vis analyses revealed an increase in elasticity and viscosity and an improvement in optical properties, highlighting the efficiency of composites to block UV.

### **Keywords :**

Cellulose, DES (deep eutectic solvent), Extraction, Composites, grafting, Polymethacrylate of methyl, Poly ethylene glycol, Film preparation.

## ملخص

في هذا البحث، قمنا بإعداد مركب PMMA/CM/PEG، مع تغيير الوزن الجزيئي لـ PEG في كل مرة. يتم استخراج السليلوز المستخدم من نشارة الخشب عن طريق العلاج بمذيب أوتكتيكي عميق (SEP). تم تعديل السليلوز بميثيل ميثاكريلات (MMA) لتحسين توافقه وتشتته في مصفوفة PMMA. أكدت تحليلات FTIR نجاح التعديل بفضل ظهور شريط عند 1725 سم<sup>-1</sup>، وهي علامة على المجموعات الوظيفية لـ MMA. تم تصنيع مركبات PMMA/CM عن طريق البلمرة، وإضافة البولي إيثيلين جليكول (PEG) الذي يقوم بتقليل حجم التكتل وتحسين التوافق، خاصة مع الأوزان الجزيئية الأعلى لـ PEG التي أكدت تحليلات SEM. أظهرت الأشعة السينية تشتتًا جيدًا للسليلوز وهذا من خلال وجود قمم مميزة للسليلوز على الأطياف. أخيرًا، كشفت تحليلات الأشعة فوق البنفسجية و الرابولوجية و عن زيادة في المرونة واللزوجة وتحسن في الخصائص البصرية، مما يسלט الضوء على كفاءة المركبات لمنع الأشعة فوق البنفسجية.

### الكلمات المفتاحية:

السليلوز بمذيب أوتكتيكي، الاستخراج، المركبات، التطعيم، بوليميثاكريلات الميثيل، بولي إيثيلين جليكول، تحضير الفيلم.

## **REMERCIEMENTS**

*Nous remercions dieu le tout puissant pour nous avoir éclairé le bon chemin, et pour toute la volonté et le courage qu'il nous a données pour l'achèvement de ce travail.*

*Notre plus grande gratitude va à monsieur **S. HAMMANI** pour son encadrement, sa disponibilité, son encouragement tout au long de cette recherche et sa confiance qu'il nous a accordée. Nous avons bien apprécié l'autonomie qu'il nous a accordée et ses précieux conseils qui ont contribués à améliorer la qualité de ce travail.*

*Nous tenons à exprime nos vifs remerciements à mademoiselle **S.GUERZIZ** pour sa gentillesse et ses conseils scientifiques et son encouragement durant cette année universitaire.*

*Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury **Pr M. KARS** pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, et **Dr A. OURADI** pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Nous remercions également profondément monsieur **A. AIT YAHIA** le chef département de chimie, pour sa gentillesse et tout son aide pendant le cursus universitaire.*

*Ainsi, que les enseignants et le corps administratif de la faculté des sciences pour la richesse et la qualité de leurs enseignements et les efforts consentis pour nous assurer une formation de qualité.*

*Enfin, nous tenons à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de département de chimie pour leur patience et les bons moments passés durant notre cursus universitaire qui ne pourront que rester inoubliables pour nous. Ainsi que, toutes les personnes qui nous ont aidés et guidés pendant cette période de travail.*

## *Dédicace*

*Avec l'aide de Dieu, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie A :*

*À la précieuse personne de ce monde. Ma chère mère « **CHABANE KARIMA** », la lanterne qui éclaire mon chemin, que je ne pourrai pas accomplir correctement, quoi que je lui donne. A ma chère mère que Dieu la récompense.*

*Mon très cher père « **MOHAMED** » l'homme le plus parfait dans le monde. Le signe d'amour et gratitude pour tous les soutiens et sacrifices dont il a fait preuve à mon égard. Que Dieu vous protège et vous réserve une longue vie pleine de bonheur et de santé.*

*Mes chères sœurs « **ASMA, SARA** », mes frère « **NASSIM, ABD EL RAHIME** », Mes neveux « **AMIR FADI** » et « **TASNIM** », Mes meilleures copines « **AMIRA, YOUSRA, SELMA** », merci pour votre soutiens et encouragements. Je suis énormément reconnaissante de l'amour que vous m'offrez quotidiennement.*

*Mon binôme **ISSAOUNE SALEM** qui m'a soutenu tout le temps que nous avons travaillé ensemble et m'a aidé sans besoin et qui m'a donné la force poursuivre ce travail jusqu'à la fin.*

*Hoda*

# *Dédicace*

*Avec l'aide de Dieu, j'ai pu réaliser ce modeste travail que Je dédie A :*

*A ma très chère maman **FERSADOU FOUZIA**, qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, à qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **ABD EL HAMID**.*

*Aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et mon respect pour mes chers parents. Que Dieu vous bénisse pour moi et bénisse votre santé. J'espère que ce travail vous rendra plus fier de moi.*

*A mon binôme **ELKFEL HODA** pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet et qui depuis des années m'encourage et me comprend.*

*A toute personne que j'ai connue et appréciée particulièrement ceux qui se reconnaîtront par leur amitié et leur amour réciproque.*

**SALEM**

## Abréviations

Ils	Liquides ioniques
IL	Liquide ionique
DES	deep eutectic solvant
SEP	Solvant eutectique profond
PMMA	Polyméthacrylate de méthyl
MMA	Méthacrylate de méthyl
UV	Ultraviolet
MEB	Microscope électronique à balayage
PEG	Polyéthylène glycol
AIBN	Azobisisobutyronitrile
HBD	Donneur de liaisons hydrogène
HBA	Accepteur de liaisons hydrogènes
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier
CM	Cellulose modifié
MC	Modified cellulose
CHCl	Chlorure de choline
EG	Ethylène glycol
Vis	Visible



## Symboles

%	Pourcentage
°C	Degré Celsius
°	Degré
g/cm <sup>3</sup>	Gramme par centimètre cube
Nm	Nanomètre
η	Viscosité
Cm	Centimètre
G	Gramme
>	Supérieur
kHz	Kilohertz
A	Absorbance
μm	Micromètre
v/v	Volume/volume
ml	Millilitre
g/mol	Gramme par mole
pH	Potentiel hydrogène
H	Heure
w/v	Poids/volume
w/w	Poids/poids
H	Humidité
m	Masse
R	Rendement

## Liste des figures

---

<b>Figure I.1</b>	La structure typique de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose dans la biomasse lignocellulosique	2
<b>Figure I.2</b>	La structure de la cellulose	3
<b>Figure I.3</b>	La structure moléculaire de la cellulose	4
<b>Figure I.4</b>	La synthèse du PMMA par voie radicalaire	9
<b>Figure I.5</b>	La structure de PEG	10
<b>Figure I.6</b>	Schéma représentant le nanocomposite	13
<b>Figure I.7</b>	Spectrophotomètre Shimadzu FTIR-8900	16
<b>Figure I.8</b>	Microscope électronique à balayage QUANTA 650	17
<b>Figure I.9</b>	Diffractomètre de rayon X Rigaku Smartlab	18
<b>Figure I.10</b>	Spectrophotomètre UV-1900i Shimadzu	19
<b>Figure I.11</b>	<b>a-</b> Rhéomètre MCR302 d'Anton Paar <b>b-</b> Système de refroidissement Julaba F12	20
<b>Figure I.12</b>	Micromètre numérique	22
<b>Figure I.13</b>	Sonicateur FALC LBS1	23
<b>Figure II.1</b>	Extraction des extractibles et filtration de sciure de bois	25
<b>Figure II.2</b>	Préparation de solvant eutectique profond (CC/EG)	26
<b>Figure II.3</b>	Sciure de bois traitée par DES après le séchage	27
<b>Figure II.4</b>	Cellulose blanchit	28

<b>Figure II.5</b>	Premières étapes de préparation du composite PMMA/Cellulose	30
<b>Figure II.6</b>	<b>a-</b> Purification du polymère <b>b-</b> PMMA/Cellulose	30
<b>Figure II.7</b>	Solutions après dissolution pour la préparation des films	31
<b>Figure III.1</b>	Spectre infrarouge de la cellulose pur	33
<b>Figure III.2</b>	Spectres infrarouges de: <b>a-</b> PMMA, <b>b-</b> PMMA/CM, <b>c-d-e-</b> PMMA/CM/PEG300-2000-6000 et CM	34
<b>Figure III.3</b>	Micrographie MEB <b>a-</b> PMMA/CM <b>b-</b> PMMA/CM/PEG300 <b>c-</b> PMMA/CM/PEG2000 <b>d-</b> PMMA/CM/PEG6000	35
<b>Figure III.4</b>	Diffractogrammes de rayons X de la CM, PMMA, PMMA/CM et PMMA/CM /PEG (300, 2000,6000)	37
<b>Figure III.5</b>	Spectres de la transmittance et de l'absorbance du PMMA, PMMA/CM et PMMA/CM/PEG (300-2000-6000).	38
<b>Figure III.6</b>	Comparaison des gaps optiques directs et indirects pour les composites PMMA/CM et PMMA/CM/PEG à différents poids moléculaires	39
<b>Figure III.7</b>	Évolution des modules élastiques, visqueux et de la viscosité complexe en fonction de la vitesse de cisaillement des échantillons (PMMA, PMMA/CM, PMMA/CM/PEG300, PMMA/CM/PEG2000 et PMMA/CM/PEG6000)	41
<b>Figure III.8</b>	Courbes c'écoulement des composites PMMA/CM/PEG 300, 2000 et 6000.à 25°C	43
<b>Figure III.9</b>	Modélisation des courbes d'écoulement par le modèle de Cross	44

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I.1.</b>	Les propriétés physicochimiques de la cellulose	5
<b>Tableau I.2</b>	Les propriétés physicochimiques de la PEG	11
<b>Tableau II.1</b>	Produit chimique utilisé dans la macération	24
<b>Tableau II.2</b>	Liste des produits chimiques utilisés dans la préparation de DES.	25
<b>Tableau II.3</b>	Liste des produits chimiques utilisés pour le blanchiment.	27
<b>Tableau II.4</b>	Produits utilisés pour la modification du cellulose.	28
<b>Tableau II.5</b>	Produit utilisé pour la fabrication des nanocomposites	29
<b>Tableau III.1</b>	Valeurs du gap optique direct et indirect des différents échantillons étudiés.	40
<b>Tableau III.2</b>	Résultats de la modélisation du comportement rhéologique selon le modèle de Cross pour différents échantillons.	44

# Sommaire

I.	Etude bibliographique	
I.1	Introduction.....	1
I.2	Biomasse.....	1
I.3	Le bois.....	1
I.3.1	Lignine .....	2
I.3.2	L'hémicellulose .....	2
I.3.3	Cellulose .....	3
I.3.3.1	Structure moléculaire de la cellulose .....	3
I.3.3.2	Réactivité de la cellulose.....	4
I.3.3.3	Propriété de la cellulose.....	5
I.3.3.4	Les applications de la cellulose .....	5
I.3.4	Les extractibles .....	5
I.4	L'extraction de la cellulose .....	6
I.4.1	Solvant eutectique profond.....	7
I.5	Les polymères.....	8
I.5.1	Type de polymère.....	8
I.5.1.1	Poly méthacrylate de méthyle (PMMA).....	9
I.5.1.2	Polyéthylène glycol (PEG).....	10
I.6	Modification de la cellulose .....	11
I.7	Nanotechnologie .....	12
I.8	Nanocomposite .....	12
I.8.1	Agent de renforcement .....	13
I.8.1.1	Type des agent de renforcement .....	14
I.9	Propriétés optiques des composites .....	14
I.9.1	Définition de l'absorbance .....	14
I.9.2	Définition de la transmittance.....	14
I.9.3	Le gap optique .....	15
I.9.3.1	Le gap direct .....	15
I.9.3.2	Le gap indirect .....	15
I.10	Méthode de caractérisation .....	16
I.10.1	Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	16
I.10.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	17
I.10.3	Diffraction des rayons X (DRX) .....	17
I.10.4	Spectrophotométrie UV-visible .....	18

I.10.5	Rhéologie.....	19
I.10.6	Micromètre numérique.....	22
I.10.7	Sonication.....	23
II. Partie expérimentale		
II.1	Introduction.....	24
II.2	Protocole expérimentale.....	24
II.2.1	Extraction des extractibles par macération alcoolique.....	24
II.2.2	Prétraitement chimique de la sciure de bois par DES.....	25
II.2.2.1	Préparation de DES.....	25
II.2.2.2	Purification de cellulose par DES.....	26
II.2.3	Blanchiment de la cellulose.....	27
II.2.4	Modification de la surface de cellulose avec méthacrylate de méthyle.....	28
II.2.5	Fabrication des composites PMMA/CM et PMMA/CM avec 5% de PEG à différent poids moléculaire .....	29
II.2.5.1	La polymérisation in situ de PMMA en présence de la cellulose modifiée.....	29
II.2.5.2	Préparation des films.....	31
II.3	Détermination de perte de masse.....	32
II.4	Calcul de rendement .....	32
III. Résultats et discussions		
III.1	Introduction.....	33
III.2	Caractérisation infrarouge .....	33
III.3	Caractérisation par microscopie électronique à balayage .....	35
III.4	Caractérisation par diffraction de rayon X .....	37
III.5	Etude des effets de poids macromoléculaire du PEG sur les propriétés optiques des composites de PMMA/CM/PEG .....	38
III.6	Etude de la masse moléculaire du PEG sur les propriétés rhéologiques de la référence PMMA/CM/PEG.....	40
IV.	Conclusion	
V.	Références bibliographiques	

## Introduction générale

Un matériau composite est formé par la combinaison d'au moins deux substances distinctes, chacune possédant des propriétés chimiques ou physiques marquées. Ce mélange donne naissance à un nouveau matériau aux caractéristiques uniques, différentes de celles de ses constituants.

L'intérêt des composites à base de matériaux renouvelables a énormément augmenté en raison de la demande exponentielle pour un produit à faible impact environnemental, à moindre entretien, et à une meilleure durabilité [1].

Les recherches scientifiques et industrielles se sont récemment tournées vers l'exploitation des fibres naturelles en tant que fibres de renfort, en raison du coût élevé des plastiques et de leur impact négatif sur l'environnement. Parmi ces fibres naturelles, on cite les fibres de bois présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées, biodégradables et un faible coût [1].

La cellulose, est un polysaccharide linéaire constitué de molécules de glucose, qui est le principal constituant de la paroi des cellules végétales, y compris du bois, Sa structure robuste et sa disponibilité abondante en font un matériau d'intérêt dans diverses applications industrielles et environnementales. Le recyclage des résidus de bois pour l'extraction de la cellulose réduit non seulement la consommation de ressources non renouvelables, mais participe également à l'économie circulaire, optimisant ainsi l'utilisation des matériaux naturels tout en minimisant l'impact environnemental.

Le PMMA, ou polyméthacrylate de méthyle, est un thermoplastique connu pour sa clarté exceptionnelle. Il est synthétisé à partir du méthacrylate de méthyle (MMA), où des radicaux libres catalysent une réaction de polymérisation en chaîne, produisant ce matériau hautement transparent [2]. Il est caractérisé par sa transparence (excellentes propriétés optiques, 92 % transmission lumineuse), ses facilités de mise en œuvre, ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance au choc) ses propriétés diélectriques et sa résistance au vieillissement [3].

L'objectif de cette recherche est de développer un processus écologique pour extraire la cellulose à partir de déchets de bois en utilisant le DESs (CC/EG), afin de renforcer la matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). L'ajout de polyéthylène glycol (PEG), un plastifiant disponible en différents poids moléculaires, vise à améliorer les propriétés mécaniques de la matrice. Le PEG joue un rôle crucial pour améliorer la dispersion de la cellulose dans la matrice et optimiser les propriétés mécaniques.

Ce mémoire se divise en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre offre une revue bibliographique détaillée sur la cellulose, explorant les diverses méthodes d'extraction et de modification de sa surface. Il introduit également les bases des nanocomposites, et expose également les techniques de caractérisation employées.
- Le deuxième chapitre se concentre sur la description des matériaux et des méthodes expérimentales utilisées dans cette étude.
- Le troisième et dernier chapitre présente les différents résultats obtenus pour cette étude et leur discussion.

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus et expose les perspectives qui éclairent les recherches futures.



# Chapitre I

## Etude bibliographique



### **I.1. Introduction**

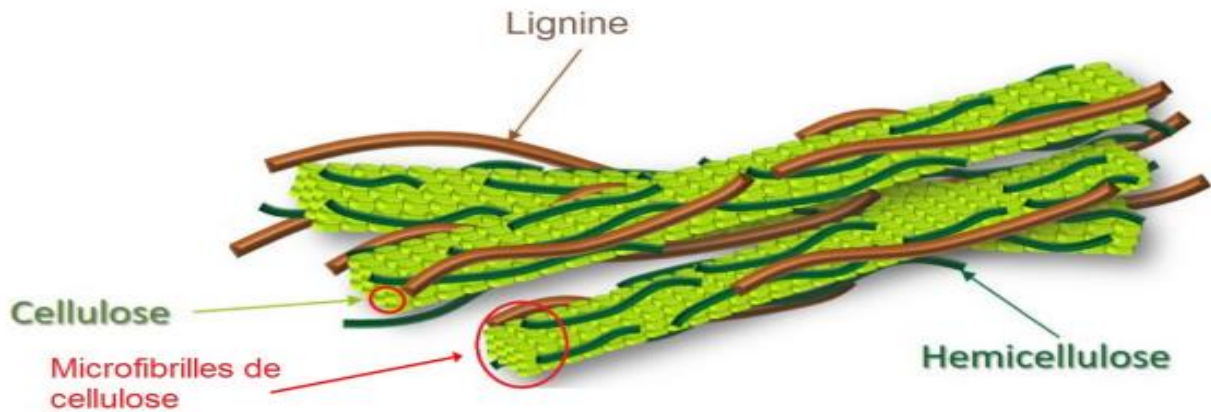
Cette étude bibliographique se concentre sur la composition de la biomasse lignocellulosique, qui inclut la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et d'autres substances extraites du bois. Nous étudions les méthodes pour extraire la cellulose, en particulier les techniques chimiques qui permettent de modifier la surface de la cellulose. Ces modifications sont vitales pour prévenir la formation de grumeaux et pour améliorer la répartition de la cellulose dans les composites polymères.

### **I.2. Biomasse**

Biomasse est le terme utilisé pour décrire toute matière organique issue de sources végétales, y compris les algues. Elle comprend principalement le bois, la forme d'énergie la plus anciennement exploitée par les humains [1]. Les composants lignocellulosiques de la biomasse, tels que la cellulose, l'hémicellulose, et la lignine, en font une source précieuse de matières naturelles renouvelables. En raison de sa composition diversifiée selon les types de plantes, la biomasse est de plus en plus considérée comme une alternative viable aux énergies fossiles dans divers secteurs industriels [4].

### **I.3. Le bois**

Le bois est un matériau composite végétal formé de fibres aux structures complexes. Ces fibres se composent de micro-fibrilles de cellulose, qui ont des structures cristallines et fibreuses, entourées de deux types de polymères amorphes : la lignine et l'hémicellulose. En outre, le bois contient également de petites quantités de composés appelés extractibles, qui sont des composés organiques de faible masse moléculaire et aux structures diverses [5]. La cellulose est le principal composant des parois cellulaires du bois, formant des micro-fibrilles partiellement cristallines disposées en spirales autour de l'axe de la cellule. L'hémicellulose, quant à elle, est constituée de hétéropolysaccharides ramifiés, composés de diverses unités de monosaccharides. La lignine est une macromolécule complexe et hétérogène [6].



**Figure I.1 :** Schéma présentant la structure typique de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose dans la biomasse lignocellulosique [7].

### **I.3.1. La lignine**

La lignine, présente une structure tridimensionnelle complexe composée d'éléments à la fois aliphatiques et aromatiques. Elle agit comme une gaine protectrice autour des microfibrilles et des fibres, augmentant leur résistance à la compression. Similairement aux matrices dans les matériaux composites, la lignine confère solidité aux plantes et aux arbres de haute taille.

La lignine est un polymère peu réactif, hydrophobe et entièrement amorphe. Ses propriétés sont proches d'un matériau plastique. Jusqu'à tout récemment, la lignine était considérée comme un sous-produit indésirable dont il fallait se débarrasser ou en diminuer la teneur dans les plantes ou le bois [8]. Cependant avec le développement de nouvelles technologies, de nombreuses études actuelles portent sur son utilisation pour la formation de film anti-UV, comme antioxydant, comme renfort dans les matrices polymères ou bien encore pour l'encapsulation des fertilisants et herbicides utilisés dans l'agriculture [9,10].

### **I.3.2. L'hémicellulose**

L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide formé de 13 unités monomériques classées en deux groupes : les furanoses, qui sont des cycles à cinq éléments, et les pyranoses, qui sont des cycles à six éléments. Cette diversité dans la composition chimique engendre la formation de nombreuses variétés d'hémicelluloses [11].

En outre, l'hémicellulose est caractérisée par sa nature amorphe, résultant de nombreuses ramifications et d'un degré de polymérisation relativement faible, généralement autour de 200. Sa structure possède de nombreux groupements hydroxyles facilement accessibles, principalement grâce aux chaînes de xyloglucanes, qui améliorent son adhérence aux microfibrilles de cellulose

### I.3.3. La cellulose

La cellulose est un homopolymère et constitue l'un des biopolymères les plus répandus dans la biomasse. On la trouve dans diverses matières végétales telles que le bois, le coton, et représente environ 45 % du poids sec du bois [12,13]. C'est une substance fibreuse, résistante et insoluble dans l'eau, essentielle pour le maintien structural des parois cellulaires des plantes [14]. En plus de sa robustesse mécanique, la cellulose est reconnue pour sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, sa faible toxicité et sa durabilité chimique, attribuées aux liaisons hydrogène fortes, tant intra-moléculaires qu'inter-moléculaires [15].

Sur le plan thermique, la température de transition vitreuse de la cellulose varie de 200 à 230°C, approchant sa température de décomposition thermique, qui est de 260°C [16]. Sa composition chimique inclut 44,4 % de carbone, 6,2 % d'hydrogène, et 49,4 % d'oxygène. La structure chimique détaillée de la cellulose est illustrée dans la figure I.2. [17].

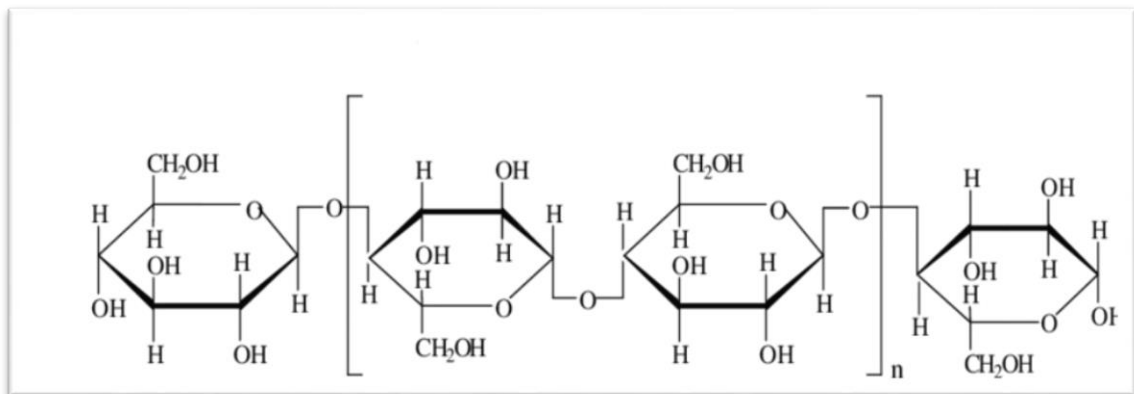


Figure I.2: Structure de la cellulose [17].

#### I.3.3.1. Structure moléculaire de cellulose :

Structuralement, la cellulose est un polymère semi-cristallin basé sur des unités répétitives de cellobiose, qui est formée de deux monomères de D-anhydroglucopyranose reliés par des liaisons  $\beta$ -1-4 glycosidiques. Ces liaisons créent une structure plane (Figure I.3). Chaque

monomère de D-anhydroglucopyranose comprend deux alcools secondaires et un alcool primaire. Les cycles de D-anhydroglucopyranose adoptent typiquement une conformation chaise, qui est plus stable thermodynamiquement. Dans cette conformation, les groupes hydroxyles sont positionnés équatorialement, tandis que les atomes d'hydrogène se trouvent axialement, ce qui permet de former un réseau dense de liaisons hydrogène entre les microfibrilles de cellulose [18]. En raison de cette configuration, la cellulose présente un caractère amphiphile, avec des propriétés hydrophiles dues aux alcools en position équatoriale et hydrophobes en position axiale [19]. Bien que la structure des fibres de cellulose présente de nombreuses hétérogénéités et dépend fortement de leur source, le degré de polymérisation reste élevé, variant de 8 000 pour la ramie à 44 000 pour la Valonia, en passant par 10 000 pour le bois et 15 000 pour le coton [20].

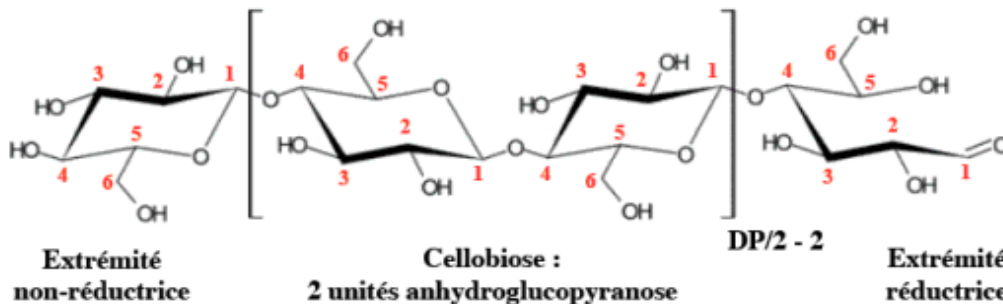


Figure I.3 : Structure moléculaire de la cellulose [21].

### I.3.3.2. Réactivité de cellulose :

Elle est étroitement liée à celle des groupements hydroxyles la constituant. Il a été montré que dans les phases cristallines, le groupement OH (Figure I.3) était celui qui intervenait le plus dans la réactivité de la cellulose alors que le groupement OH est quasi indisponible de par sa contribution pour les liaisons hydrogène intramoléculaires [22]. L'alcool situé sur le C6 étant un alcool primaire, sa réactivité est plus faible comparée au OH, mais reste toutefois supérieure à celle du OH, peu accessible. Dans les phases amorphes, cette fois, il a été montré que la réactivité de l'ensemble des groupements OH était similaire. Cela est principalement dû aux faibles nombres d'interactions hydrogène dans les régions amorphes de la cellulose [23]. De façon générale, la réactivité des groupements hydroxyles dans les phases cristallines est reliée à la structure du réseau de liaisons hydrogène. Plus les distances intermoléculaires entre les

chaînes cellulosiques sont faibles plus les forces de cohésion sont grandes diminuant ainsi la réactivité des fonctions hydroxyles.

**I.3.3.3. Propriétés de cellulose :**

Propriété	Valeur
Formule moléculaire	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) n
Poids moléculaire	(pour n=500) 243000
Densité	1,5 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité	Insoluble dans (eau, acides dilués et la plupart des solvants organiques) Soluble dans la plupart des liquides

**Tableau.I.1 :** Les propriétés physicochimiques de la cellulose [24].

**I.3.3.4. Les applications de cellulose :**

Depuis deux siècles, la cellulose est couramment employée dans des produits de consommation courante et industriels tels que la pâte à papier, le papier, les textiles et les revêtements. Elle trouve également des applications dans les formulations pharmaceutiques orales et les produits alimentaires, offrant un potentiel considérable pour le développement de produits technologiques à la fois pratiques et durables [25].

**I.3.4. Les extractibles**

Les substances extractibles, constituées de molécules de faible poids moléculaire présentes dans la structure poreuse du bois, ne forment qu'un faible pourcentage de sa composition globale. Cependant, elles influencent significativement la qualité et la quantité des bois et des produits dérivés [26]. Ces substances sont nommées "extractibles" en raison de leur solubilité dans divers solvants organiques courants (comme l'hexane, le dichlorométhane, l'acétone, le toluène/éthanol, le méthanol) ou dans l'eau, permettant ainsi leur extraction du bois.

Les extractibles jouent un rôle crucial dans la détermination de certaines propriétés du bois, telles que sa couleur, son odeur, sa durabilité naturelle face aux agents biologiques de

dégradation [14], son acidité, ainsi que sa résistance aux champignons de pourriture et aux insectes. En outre, elles confèrent de la perméabilité au bois et peuvent en augmenter la masse volumique. Ces substances peuvent être extraites par différentes méthodes, y compris l'extraction à chaud avec un appareil Soxhlet, la macération, ou la distillation à la vapeur [27].

### **I.4. Extraction de cellulose**

La principale difficulté liée à l'utilisation des fibres végétales réside dans la complexité de leur structure et la diversité des composés chimiques qui les composent. À l'exception du coton, qui est principalement constitué de fibres de cellulose presque pures, l'extraction de cellulose pure des autres fibres végétales requiert de multiples traitements. Les fibres contiennent de la lignine et de l'hémicellulose, qui affectent significativement leurs propriétés, ainsi que des extractibles qui peuvent modifier leur réactivité. L'élimination de ces composés est donc cruciale pour obtenir de la cellulose pure, mais les traitements nécessaires peuvent endommager les fibrilles de cellulose et altérer leurs propriétés finales. Plusieurs stratégies ont été développées pour le prétraitement de la biomasse lignocellulosique. Ces méthodes sont généralement classées en quatre catégories : prétraitement physique, chimique, biologique, et combinatoire ou multiple.

- **Procédés d'extraction physiques :**

Les performances du prétraitement physique, comme le broyage, sont assez médiocres. L'explosion à la vapeur, qui implique de faire passer de l'eau chaude dans la biomasse, est avantageuse par sa simplicité, mais le rendement en cellulose obtenu est très faible.

- **Procédés d'extraction chimiques :**

L'extraction chimique de la cellulose se réalise en traitant les fibres dans une solution contenant un ou plusieurs agents chimiques sous conditions spécifiques. Ce processus vise à dissoudre la lignine, l'hémicellulose et d'autres matières extractibles qui maintiennent les fibres liées entre elles. Plusieurs agents chimiques peuvent être utilisés comme solvants pour décomposer les substances liantes dans les fibres de la plante.

- **Procédés d'extraction biologiques :**

Le traitement biologique utilise des microorganismes présents dans un milieu de traitement, comme un bain de rouissage, ou des enzymes pour dégrader les matières liantes des fibres. Ce processus active la décomposition de ces composants.

- **Procédés d'extraction combinés :**

Au-delà des méthodes simples, il existe des procédés d'extraction combinés qui impliquent une série de traitements successifs.

### **I.4.1. La méthode solvant eutectique profond (DES)**

Les DES sont largement reconnus comme une nouvelle catégorie d'analogues des liquides ioniques (ILs), partageant de nombreuses caractéristiques et propriétés avec ces derniers [32]. En général, les DES sont constitués d'au moins deux espèces capables de s'associer par des liaisons intermoléculaires non covalentes. Pour obtenir un DES, on mélange un sel d'ammonium quaternaire avec des sels métalliques ou un donneur de liaison hydrogène (HBD) capable de former un complexe avec l'anion halogénure du sel d'ammonium quaternaire [29]. Ces liquides sont appelés solvants eutectiques profonds pour les différencier des liquides ioniques, qui ne contiennent que des anions discrets.

Le terme DES se réfère à des liquides proches de la composition eutectique des mélanges, c'est-à-dire le rapport molaire des composants donnant le point de fusion le plus bas. Leur formule générale peut être décrite par :  $Cat^+ X^- zY$ , où  $Cat^+$  représente principalement tout cation d'ammonium, de phosphonium ou de sulfonium, et X est une base de Lewis, généralement un anion halogénure. Les espèces anioniques complexes se forment entre X et soit un acide de Lewis, soit un acide de Brønsted Y (z désigne le nombre de molécules Y qui interagissent avec l'anion) [28].

Ces solvants sont souvent considérés comme verts et peu coûteux, de plus certains sont aussi biodégradables. Les DES sont également faciles à préparer, puisqu'il suffit de mélanger les composés tout en chauffant au-dessus de la température de fusion des produits purs, ainsi aucune étape de purification n'est nécessaire.



## I.5. Les polymères

Un polymère est l'ensemble des macromolécules composé de nombreuses unités de répétition (appelée monomères ou motifs), liées entre elles par des liaisons covalentes. Ces unités de répétition peuvent être identiques on obtient un homopolymère, par contre, s'ils sont différentes on obtient un copolymère, ce qui confère au polymère une diversité de propriétés physiques et chimiques. Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. Ils sont généralement légers, Ils peuvent être mous, durs, fragiles ou résistants. La structure des macromolécules influencent leurs propriétés mécaniques. On trouve les thermoplastiques, qui ont des chaînes légèrement ramifiées, qui par augmentation de la température atteignent une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leurs structures chimiques, ce phénomène est réversible. Les thermodurcissables dont une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Finalement les élastomères, sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important).

Les polymères sont largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'industrie des plastiques, des matériaux de construction, des textiles, et même dans des applications biomédicales, en raison de leur adaptabilité, de leur légèreté et de leur résistance.

### I.5.1. Type des polymères :

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, artificielle ou synthétique.

#### I.5.1.1. Polymère d'origine naturelle :

Les polymères naturels sont issus du végétal ou de l'animal : on peut citer par exemple la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...) ; celle des protéines (polymères constitués d'un enchaînement d'acides aminés) qui comprend par exemple la kératine (laine, cheveux, ongles) ; ou encore le caoutchouc naturel récolté par saignée de l'arbre hévéa et essentiellement utilisé dans l'industrie du pneumatique.

#### I.5.1.2. Polymère d'origine artificiel

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, dans le but d'adapter certaines de leurs propriétés à un besoin spécifique.

**I.5.1.3. Polymère d'origine synthétique**

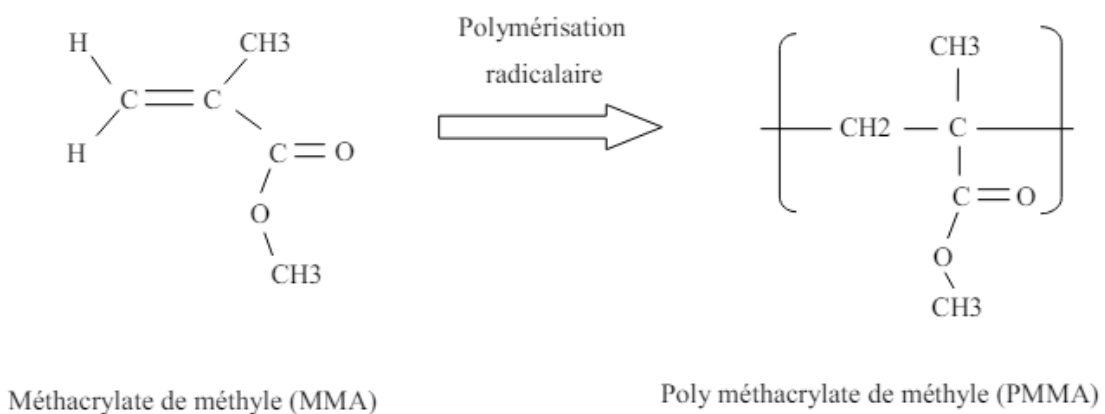
Les polymères synthétiques sont les polymères créés par l'Homme. Ils sont obtenus par polymérisation de monomères, eux-mêmes généralement issus de l'industrie du pétrole [30].

**I.5.1.3.1. Le polyméthacrylate de méthyle :**

Le polyméthacrylate de méthyle est un polymère thermoplastique synthétique transparent obtenu par polymérisation en chaîne dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MMA). Ce polymère est plus connu sous son premier nom commercial de Plexiglas. En raison de ses propriétés optiques, mécaniques et chimiques remarquables, le PMMA est largement employé dans une multitude d'applications. Il est notamment utilisé dans la fabrication de pare-brise et de pare-vents pour véhicules, de lentilles de contact rigides, d'écrans et de lampes LED, ainsi que dans la construction pour des usages tels que les vitrages, les portes et les fenêtres. [31]

• **Synthèse du PMMA :**

La synthèse générale du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) implique la polymérisation radicalaire de l'acide méthacrylique ou de son ester méthyle, le méthacrylate de méthyle (MMA). Cette polymérisation est généralement initiée par des agents tels que les peroxydes organiques ou les azoïques. Une fois initiée, la réaction de polymérisation se poursuit jusqu'à ce que tous les monomères soient consommés. Le PMMA obtenu peut ensuite être purifié et façonné selon les besoins de l'application finale. [31,32].



**Figure I.4 :** Synthèse du PMMA par voie radicalaire [31].

- **Propriétés physiques :**

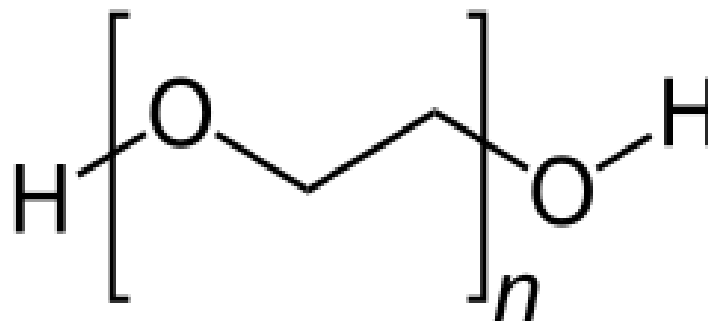
Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) se distingue par ses propriétés physiques remarquables, telles que sa transparence exceptionnelle, sa rigidité notable, sa résistance aux chocs thermiques, sa masse volumique légère et sa stabilité dimensionnelle. Sa transparence élevée, avec une transmission lumineuse pouvant atteindre jusqu'à 92 %, en fait un matériau privilégié pour des applications nécessitant une clarté optique. De plus, sa rigidité et sa résistance aux chocs thermiques en font un choix idéal pour des applications où la robustesse et la durabilité sont essentielles [31,33].

- **Propriétés chimiques :**

Du point de vue chimique, le PMMA présente une bonne résistance aux produits chimiques et aux rayons UV, le rendant adapté à des environnements exposés. Cependant, sa faible résistance aux solvants, en particulier aux carburants et à l'acétone, ainsi que sa sensibilité à certains produits comme le cyanoacrylate, nécessitent une attention particulière lors de son utilisation [31,33].

**I.5.1.3.2. Le polyéthylène glycol :**

Le polyéthylène glycol, également connu sous l'abréviation PEG, désigne une famille de polyéthers linéaires dont la masse molaire ne dépasse pas 35000 g/mol. Ces composés, synthétisés à partir de monomères d'éthylène glycol, se caractérisent par leur solubilité à la fois dans l'eau et les lipides, ce qui les rend précieux pour diverses applications industrielles, notamment dans les secteurs médical et cosmétique [34].



**FigureI.5 :** Structure de PEG [34]

- **Les propriétés du PEG**

**Tableau.I.2** : Les propriétés physicochimiques de la PEG [34].

Propriété	Description
<b>Formule moléculaire</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
<b>Masse molaire</b>	Varie avec le type de PEG (par exemple, PEG 400, 600, etc.)
<b>Point de fusion</b>	4-63 °C, varie selon la masse molaire
<b>Point d'ébullition</b>	250 °C pour PEG-200
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau et plusieurs solvants organiques
<b>Masse volumique</b>	1,110 à 1,21 g/cm <sup>3</sup> , varie selon le type de PEG

## I.6. Modification de la cellulose

La cellulose a plusieurs avantages comme sa stabilité thermique, sa biocompatibilité, son coût abordable et de bonnes propriétés mécaniques, mais elle présente aussi des inconvénients comme sa faible solubilité dans les solvants communs, sa faible résistance au froissement, et un manque de thermoplasticité et de propriétés antimicrobiennes. Pour améliorer ces points faibles, nous modifions la structure de la cellulose en y greffant des monomères. Cette technique ajoute des branches de polymères synthétiques qui améliorent certaines propriétés de la cellulose, comme la stabilité dimensionnelle et la résistance à l'usure, tout en préservant ses caractéristiques de base. Notre étude utilise la méthode de greffage "grafting-from", qui commence par créer des sites actifs sur la cellulose pour initier la polymérisation de monomères, renforçant ainsi ses propriétés sans modifier sa structure fondamentale.

Cette méthode fait partie d'une gamme de techniques de greffage qui inclut aussi "grafting-to" et "grafting-through", chacune offrant différentes façons de lier chimiquement des polymères à la cellulose pour des applications spécifiques et une amélioration ciblée des propriétés [35].

## **I.7. Nanotechnologie**

La nanotechnologie est la science de la conception, de la production et de l'utilisation de structures et de dispositifs ayant une ou plusieurs dimensions d'environ 100 millièmes de millimètre (100 nanomètres) ou moins.

La nanotechnologie a le potentiel d'avoir un impact significatif sur la société. Elle est déjà utilisée par les secteurs de l'information et des communications. Il est également utilisé dans les cosmétiques et les écrans solaires, dans les textiles, dans les revêtements, dans certaines technologies alimentaires et énergétiques, ainsi que dans certains produits médicaux et médicaments. De plus, les nanotechnologies pourraient également être utilisées pour réduire la pollution de l'environnement.

Cependant, les nanoparticules conçues peuvent avoir des propriétés et des effets très différents par rapport aux mêmes matériaux à des tailles plus grandes, ce qui peut entraîner de nouveaux risques pour la santé des humains et d'autres espèces. En effet, les mécanismes normaux de défense humaine peuvent ne pas être en mesure de répondre adéquatement à ces particules modifiées qui peuvent avoir des caractéristiques jamais rencontrées auparavant. En outre, les nanoparticules peuvent également se propager et persister dans l'environnement, et donc avoir un impact sur l'environnement [36].

## **I.8. Nanocomposite**

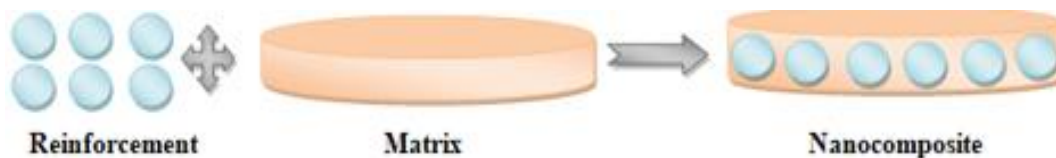
Les nanocomposites sont une classe de matériaux qui combinent deux ou plusieurs substances, dont au moins un nanomatériau, pour créer un nouveau matériau aux propriétés améliorées. Ils sont composés d'un matériau matriciel et d'une phase dispersée de dimensions nanométriques, qui peuvent prendre la forme de particules, de fibres ou d'autres structures. La phase dispersée peut avoir une, deux ou trois dimensions de moins de 100 nanomètres, ou des structures avec des distances de répétition à l'échelle nanométrique entre les différentes phases qui composent le matériau [37,38].

Le principal défi dans le traitement des nanocomposites est d'obtenir une dispersion homogène des nanoparticules, car la qualité de dispersion affecte les interfaces entre les phases et les propriétés finales du nanocomposite [39].

Les nanocomposites peuvent être classés en fonction du type de matériau matriciel, comme les nanocomposites polymères, les nano composites à matrice métallique ou les nano composites à matrice céramique. Ils ont un large éventail d'applications en raison de leur combinaison unique de propriétés, telles que la résistance mécanique, la conductivité électrique, la stabilité thermique et les propriétés optiques [38].

Il existe plusieurs techniques pour l'élaboration des nanocomposites, dont deux méthodes principales :

- **Polymérisation in situ** : Cette méthode consiste à disperser directement des nanoparticules préfabriquées dans un polymère pour former des composites [40].
- **Mélange en solution** : Cette méthode implique de mélanger le polymère et la charge dans un solvant commun, puis d'éliminer le solvant par évaporation [41].



**Figure I.6 :** Schéma représentant la fabrication d'un nanocomposite.

### I.8.1. Agent de renforcement

L'agent de renforcement est une substance ajoutée à une matrice pour améliorer ses propriétés mécaniques, telles que la résistance, la rigidité et la ténacité, sans compromettre sa légèreté ou sa flexibilité. Dans le contexte des matériaux composites, l'agent de renforcement est généralement un matériau solide, tel que des fibres, des particules ou des plaquettes, qui sont incorporés à une matrice polymère pour former un matériau composite. L'ajout d'agents de renforcement permet d'améliorer considérablement les performances des matériaux composites, en en faisant des alternatives attrayantes aux matériaux traditionnels dans de nombreuses applications.

### **I.8.1.1 Type des agents de renforcement :**

Il existe trois principaux types de renforts :

- Renforts organiques (fibres de lin, fibres organiques, carbone...).
- Renforts inorganiques (fibres de verre, silice...).
- Renforts métalliques (fibres de bore, aluminium...).

Ces renforts peuvent être sous forme de particules, de fibres courtes ou longues, tissées ou non. Chaque type de renfort présente des avantages (stabilité améliorée contre le vieillissement UV pour les charges de particules) et des inconvénients (impossibilité d'extruder les fibres longues, difficulté d'imprégnation des fibres dans les thermoplastiques...) [42].

## **I.9. Propriétés optiques des composites**

### **I.9.1 Définition de l'absorbance :**

L'absorbance (A) est une mesure de la quantité de lumière absorbée par un échantillon. Elle est définie comme le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance :

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log(T).$$

L'absorbance est une grandeur sans unité qui augmente lorsque la quantité de lumière absorbée augmente.

### **I.9.2. Définition de la transmittance :**

La transmittance (T) est la fraction de la lumière incidente qui traverse un échantillon. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (I) et l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ) :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La transmittance est une grandeur sans unité qui varie entre 0 (tout absorbé) et 1 (tout transmis)

### I.9.3. Le gap optique :

Le gap optique, également appelé largeur de bande interdite, est la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence d'un semi-conducteur.

Plus précisément, le gap optique représente l'énergie minimale requise pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cette transition s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un photon.

La valeur et la nature du gap optique ( $E_g$ ) sont liées au coefficient d'absorption linéaire ( $\alpha$ ). Pour calculer  $E_g$ , on peut utiliser l'équation :

$$(\alpha \hbar \omega)^m = A (\hbar \omega - E_g)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption linéaire,  $\omega$  est la fréquence,  $\hbar$  est la constante de Planck et  $E_g$  est le gap énergétique optique entre la bande de valence et la bande de conduction.  $A$  est une constante qui dépend de la probabilité de transition, et  $m$  est un indice qui décrit le processus d'absorption optique. Théoriquement,  $m$  vaut 2 pour les transitions directes permises, et 1/2 pour les transitions indirectes permises [43].

#### I.9.3.1. Le gap direct :

Le gap direct se caractérise par la présence d'un quasi-moment commun aux extrémités de la bande de conduction et de la bande de valence. L'équation de gap direct est souvent représentée par :

$$E_g = (\hbar^2 K^2) / (2 m^*)$$

$K$  : est le vecteur d'onde

$m^*$  : la masse effective du porteur de charge

#### I.9.3.2. Le gap indirect :

Le gap indirect se caractérise par la présence d'une différence non nulle entre les vecteurs d'onde des extrémités de la bande de la bande de conduction et de la bande de valence. L'équation de gap indirect est souvent représentée par :

$$E_g = \hbar^2 (k_1^2 + k_2^2) / (2 m^*)$$

$k_1$  et  $k_2$  : est le vecteur d'onde des extrémités de la bande de conduction et de la bande de valence



## I.10. Méthodes de caractérisation :

### I.10.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique prédominante qui repose sur l'absorption de rayonnement infrarouge par un matériau. Elle est largement utilisée pour effectuer une analyse structurale révélant les liaisons entre atomes au sein d'une molécule, ainsi que pour identifier de manière qualitative la structure chimique des composés inconnus [47].

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu FTIR-8900 équipé d'un micro-ordinateur comme illustré dans la figure (I.7). Les échantillons sont préparés sous forme des pastilles contenant 1% du produit à analyser dans une matrice KBr et compression du mélange à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une pression atmosphérique.

---



---

**Figure I.7.** Spectrophotomètre Shimadzu FTIR-8900.

### **I.10.2. Microscope électronique à balayage (MEB) :**

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) est une technique de microscopie qui permet d'obtenir des images de haute résolution de la topographie des surfaces. Dans le domaine des nanocomposites et composites, cette technique peut nous renseigner sur la taille et la distribution des charges dans la matrice [48].

L'analyse microscopique des composites ont été réalisés avec un MEB QUANTA 650 connecté à un microordinateur. Ces analyses ont été effectuées sous vide et à basse pression. La figure (I.8) montre la photographie de MEB utilisé.



---

**Figure I.8.** Microscope électronique à balayage QUANTA 650.

### **I.10.3. Diffraction des Rayons X (DRX) :**

La Diffraction des Rayons X est une technique essentielle en analyse physico-chimique, permettant l'identification des cristaux, la détermination de leurs structures atomiques, ainsi que

la caractérisation de la taille, des dimensions des cristallites, et de la distribution des atomes dans la maille [44].

L'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Smartlab, comme illustré à la figure (I.9). Ce dispositif est relié à un microordinateur. L'échantillon a été placé dans le porte-échantillon, puis l'analyse a été lancée.



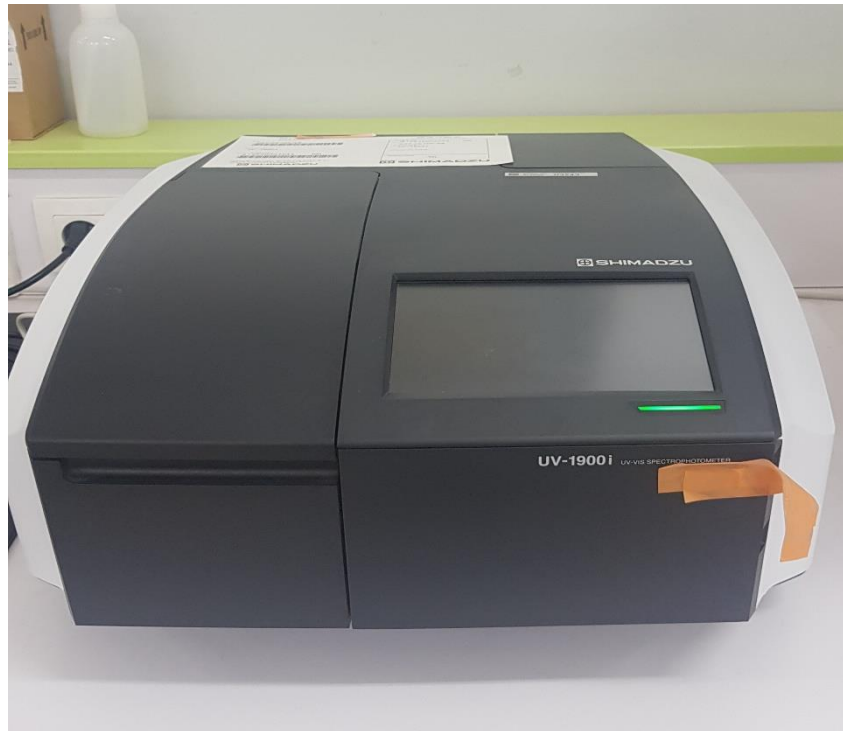
---

**Figure I.9.** Diffractomètre de rayon X Rigaku Smartlab.

### **I.10.4. Spectrophotométrie UV- visible :**

La spectroscopie UV-visible est une technique analytique puissante largement utilisée pour l'identification et la quantification de substances dans divers échantillons. Basée sur l'absorption ou la transmission de la lumière dans les régions ultraviolette (UV) et visible du spectre électromagnétique, cette méthode permet de caractériser les propriétés optiques des molécules.

L'analyse par spectroscopie UV-visible a été réalisée à l'aide d'un appareil de type UV-1900i Shimadzu, équipé d'un micro-ordinateur, comme illustré dans la figure (I.10). L'échantillon a été dispersé dans l'éthanol à des concentrations bien calculé puis placé dans une cuve, laquelle a ensuite été insérée dans l'appareil pour procéder à l'analyse.



**Figure I.10.** Spectrophotomètre UV-1900i Shimadzu

### **I.10.5. Rhéologie :**

La rhéologie est l'étude des propriétés de déformation et d'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Elle concerne les comportements des fluides, pâtes, gels, et solides mous face aux forces de cisaillement et de traction. Le rhéomètre est un instrument essentiel dans cette discipline, permettant de mesurer précisément ces propriétés. Il applique des contraintes de cisaillement ou des forces de traction et mesure la réponse des matériaux, fournissant des données sur la viscosité, l'élasticité, et d'autres propriétés viscoélastiques.

La rhéologie ne se limite pas uniquement à la mesure de la viscosité des fluides ; elle englobe également l'étude de la réponse des matériaux à divers types de déformations, comme l'élasticité, la plasticité et la rupture [49].

Dans cette étude, les paramètres viscoélastiques (module de conservation et de perte, viscosité complexe, l'angle de déphasage) des composites ont été déterminés à 25°C sous air, à l'aide d'un rhéomètre rotationnel à déformation imposée de modèle MCR302 de la société Anton Paar équipé d'une géométrie de type cône-plan de 60mm de diamètre et est connecté à un

système de refroidissement Julaba F12, comme la montre la figure (I.11), ainsi qu'à un micro-ordinateur.

Les tests ont été réalisés à une déformation de 2% correspondant au domaine viscoélastique linéaire des composites identifié préalablement par des balayages en déformation entre 0.01 et 100%) à une fréquence de 10Hz.

Un test complémentaire a été réalisé (test de courbe d'écoulement). Le matériau est soumis à un cisaillement entre 0.001 et 1000Hz à une déformation de 2%.

Tous les tests ont été menés sur des gels d'une épaisseur de 0.121mm exigé par la géométrie cône-plan.

---



**Figure I.11. a-** Rhéomètre MCR302 d'Anton Paar

**b-** Système de refroidissement Julaba F12.

### Loi de comportement rhéologique :

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions  $\tau(\dot{\gamma})$  ou  $\dot{\gamma}(\tau)$  permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad \text{ou} \quad \eta(\tau) = \frac{\dot{\gamma}(\tau)}{\tau} \quad (1)$$

Il est important de supposer que tout comportement rhéologique n'est stationnaire qu'à l'échelle macroscopique puisqu'il résulte d'un équilibre dynamique entre au moins deux processus antagonistes. L'un est responsable de la formation des structures, l'autre de leur rupture. Il en est de même pour le cas d'agrégation-désagrégation ou de floculation-défloculation dans le cas des dispersions des particules, et même d'orientation-désorientation dans le cas des suspensions de fibres ou des systèmes macromoléculaires". Les modèles les plus couramment utilisés sont:

**1. Modèles sans contrainte seuil :**

**1\* Oswald-de-Waele (1925) :** c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \dots\dots\dots(2)$$

Ou k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification. Cette loi décrit le cas des fluides a comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississants.

a/ Lorsque n=1 donc nous avons un comportement Newtonien.

b/ Dans le cas ou n<1 comportement rhéofluidifiant η décroît avec γ̇.

c/ Lorsque n>1 le comportement rhéoépaississement, η croît avec γ̇.

**2\* Modèle de Cross (1965):**

Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda [9], Tient compte des limites du comportement rhéologique. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par η<sub>0</sub>. Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparait et la viscosité est appelé viscosité a cisaillement infini désignée par η<sub>∞</sub>.

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty} = \frac{1}{(1+(\lambda\dot{\gamma})^n)}\dots\dots\dots(3)$$

Ou λ et n sont des constantes ; λ est un temps caractéristique de relaxation. η<sub>0</sub> et η<sub>∞</sub> sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

## 2. Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil ( $\tau_0$ ). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

### 1\* Modèle de Herschel-Bulkley (1926) :

Il est décrit par la loi :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \dots \dots \dots (4)$$

Où  $k$  est la consistance du fluide et  $n$  l'indice d'écoulement. Si  $n < 1$  le fluide est rhéofluidifiant et si  $n > 1$  le comportement du fluide est rhéoépaississants.

### 2\* Modèle de Bingham (1922) :

La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le (Modèle de Bingham)

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \dots \dots \dots (5)$$

Où  $\eta_{pl}$  est la viscosité plastique.

## I.10.6. Micromètre numérique :

Le micromètre numérique est un outil de mesure de haute précision conçu pour évaluer des dimensions extrêmement fines, souvent à l'échelle du micron. Doté d'un affichage numérique,

Pour mesurer l'épaisseur des films préparés, nous avons utilisé le micromètre numérique présenté dans la figure (I.12).

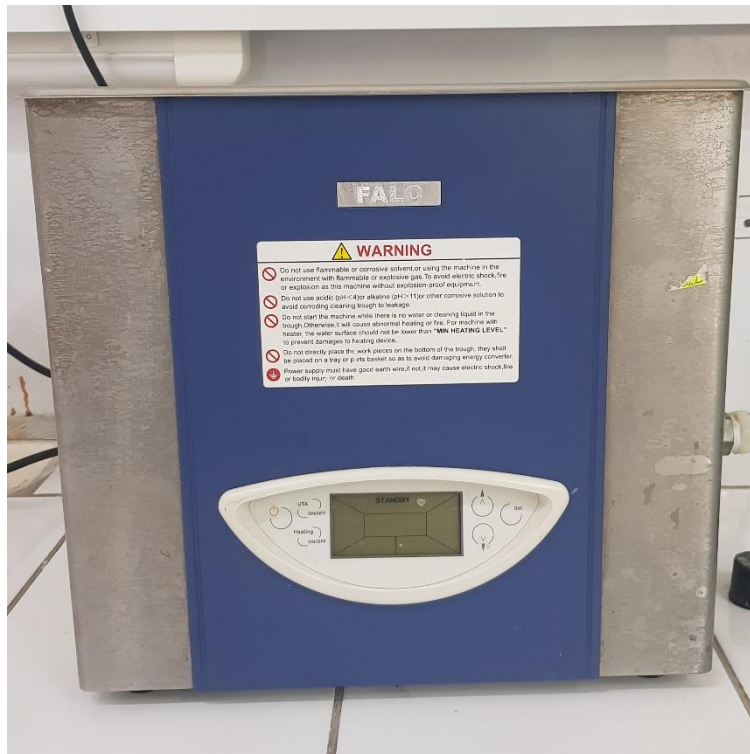


Figure I.12. Micromètre numérique

**I.10.7. Sonication :**

La sonication est une méthode utilisée pour appliquer des ultrasons de haute fréquence à diverses substances afin d'agiter les particules de l'échantillon. La fréquence ultrasonore utilisée est généralement supérieure à 20 kHz Cette technique repose sur le phénomène de cavitation ultrasonique, où des bulles de gaz, formées dans un liquide par les ondes sonores, s'effondrent violemment. L'implosion de ces bulles génère des forces intenses localement, ce qui peut briser les liens physiques et chimiques à une échelle microscopique [44].

Elle est effectuée à l'aide d'un appareil appelé sonicateur, qui convertit l'énergie électrique en vibration mécanique horizontale le long du bain.



**Figure I.13. Sonicateur FALC LBS1**



# Chapitre II

## Partie expérimentale



## II.1. Introduction :

Dans cette partie de travail, nous détaillerons la méthode employée pour extraire, blanchir et modifier la surface de la cellulose. Nous exposerons également le processus utilisé pour préparer les composites PMMA/CM et PMMA/CM/PEG (300, 2000, 6000), en mentionnant les produits, le matériel et les protocoles expérimentaux appliqués.

## II.2. Protocole expérimentale :

### II.2.1. Extraction des extractibles par macération alcoolique :

- Produits utilisés :

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	96	VWS Chemicals

**Tableau II.1.** Produit chimique utilisé dans la macération.

L'extraction des extractibles du bois a été réalisée en mettant 15 grammes de sciure de bois dans un bécher avec 750 ml d'eau et d'éthanol (70:30 v/v). Après agitation à température ambiante, la sciure a été filtrée sous vide et rincée jusqu'à obtenir un pH neutre. La sciure a ensuite été séchée à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse. [44].



Figure II.1. Extraction des extractibles et filtration de sciure de bois

## II.2.2. Prétraitement chimique de la sciure de bois par DES :

### II.2.2.1. Préparation de DES :

- Produits utilisés :

Produits	Formules chimiques	Masse molaire g/mol	Densité à 20-25 °C	Producteur
Chlorure de choline	$C_5H_{14}ClNO$	139.62		SIGMA-ALDRICH
Ethylène glycol (EG)	$C_2H_6O_2$	62,07	1,113- 1,117	Prolabo

Tableau II.2. Liste des produits chimiques utilisés dans la préparation de DES.

Pour le traitement de la sciure de bois, nous avons préparé le système DES en combinant le chlorure de choline avec de l'éthylène glycol (CC/EG) dans un rapport de 2:1. Ce mélange a été placé dans un ballon et agité à une température de 80°C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.



**Figure II.2.** Préparation de solvant eutectique profond (CC/EG).

#### **II.2.2.2. Purification de cellulose par DES :**

Pour extraire la cellulose avec DES, nous avons ajouté 2 g de sciure de bois traitée à 50 ml de DES (CC/EG) dans un ballon. Le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 4 heures dans un bain d'huile, sous agitation magnétique [46].

Par la suite, après avoir retiré le mélange réactionnel du bain d'huile, nous avons ajouté 150 ml d'eau distillée. La sciure de bois prétraitée a ensuite été filtrée sous vide et rincée à l'eau et à l'éthanol jusqu'à atteindre un pH = 7, puis séchée à 60 °C [44].

Après le séchage, la sciure de bois récupérée avait une couleur jaunâtre, indiquant la présence de lignine et d'hémicellulose.



Figure II.3. Sciure de bois traitée par DES après le séchage

### II.2.3. Blanchiment de la cellulose :

- Produits utilisée :

Produits	Formules chimiques	Masse molaire g/mol	Pureté (%)	Densité à 20-25 °C	Producteur
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	99	2,13	PROCHIMA-SIGMA
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01	50	1,11	PROCHIMA - SIGMA

Tableau II.3. Liste des produits chimiques utilisés pour le blanchiment.

Nous avons mélangé une solution de NaOH à 18 % et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans un rapport de 2 :1 (V/V) dans un ballon. Ensuite, nous avons ajouté de la sciure de bois prétraitée avec le DES. Le mélange a été agité à 40 °C pendant 8 heures, puis filtré et rincé jusqu'à atteindre un pH de 7. La décoloration jaune a indiqué l'élimination des lignines et des hémicelluloses. Enfin, le produit a été séché à 60 °C [44,46].



Figure II.4. Cellulose blanchit

#### II.2.4. Modification de la surface de cellulose avec du méthacrylate de méthyle (MMA) :

- Produits utilisée :

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
MMA	$C_5H_8O_2$	100,12	/	/
Hydroquinone	$C_6H_4(OH)_2$	110,11	99-100,5	Panreac

Tableau II.4. Produits utilisés pour la modification du cellulose.

La cellulose a été modifiée en surface en utilisant du méthacrylate de méthyle (MMA). Le MMA a d'abord été purifié avec une solution de NaOH à 3 % pour éliminer l'inhibiteur. Ensuite, la cellulose a été immergée dans une solution de MMA, à un rapport de 1 gramme de cellulose pour 7 millilitres de MMA (1:7 w/v), sous agitation constante à 50°C pendant 2 heures. Pour minimiser les réactions radicalaires aux extrémités non saturées des molécules de MMA, de l'hydroquinone a été ajoutée. Après le traitement, la cellulose modifiée a été séparée par

filtration sous vide, puis lavée successivement à l'eau et à l'éthanol. Elle a ensuite été immergée dans de l'acétone sous agitation pendant 24 heures. Enfin, la cellulose a été séchée à 60°C. [44].

**II.2.5. Fabrication des composites PMMA/CM et PMMA/CM avec 5% PEG à différent poids moléculaire (300/2000/6000) :**

- **Produits utilisée :**

Produit	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
AIBN	$C_8H_{12}N_4$	164,207		
MMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	100,115		
Dioxane	$C_4H_8O_2$	88,105		
Hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	86,18		Supelco
chloroforme	$CHCl_3$	119,38	99,8	BIOCHEM Chemopharma

**Tableau II.5.** Produit utilisé pour la fabrication des composites.

**II.2.5.1. La polymérisation in situ de PMMA en présence de la cellulose modifiée :**

La préparation du composite PMMA/CM a été réalisée par polymérisation in situ. MMA, dioxane, AIBN et 2 % de cellulose modifiée ont été placés dans un ballon rond de 100 ml. Le mélange a été purgé à l'azote pendant 30 minutes, dispersé par ultrasons pendant 30 minutes, chauffé à 60-65 °C pendant 5 heures, puis refroidi à température ambiante. Le mélange réactionnel a été purifié dans 300 ml d'hexane et le précipité séché à 40°C.



Figure II.5. Premières étapes de préparation du composite PMMA/CM



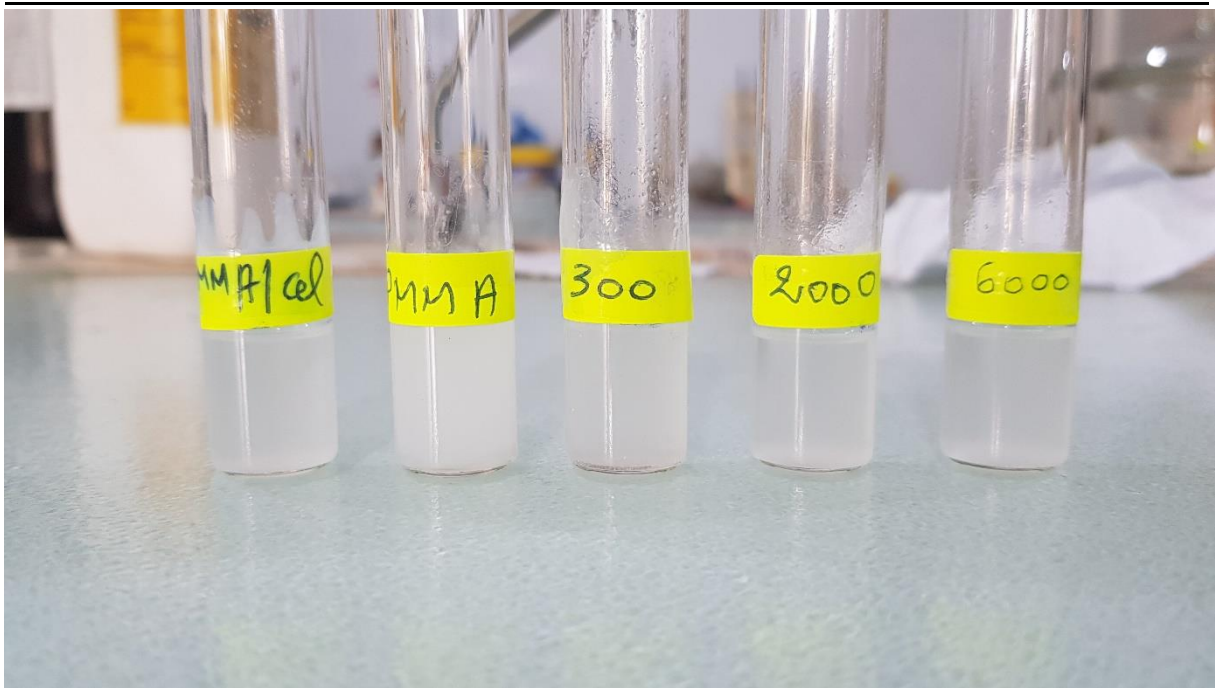
Figure II.6. a- Purification du polymère

b- PMMA/CM



**II.2.5.2. Préparation des films :**

La méthode de coulée – évaporation du solvant a été utilisée pour préparer des films de PMMA/CM/PEG. Le PMMA/CM a été dissous dans du  $\text{CHCl}_3$ , et 5 % de PEG 300, 2000 et 6000 ont été ajoutés sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'une solution visqueuse. Cette solution a ensuite été versée sur une plaque de verre et séchée à température ambiante pour former les films. La même procédure a été appliquée pour la préparation des films de PMMA pur et des composites PMMA/CM.



**Figure II.7.** Vue usuelle de différentes préparations.

### II.3. Détermination de perte de masse

La formule pour calculer la perte de masse est la suivante :

$$\text{perte de masse} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Avec,

$m_0$  : Masse initiale de l'échantillon (g) ;

$m_1$  : Masse de l'échantillon séché (g).

Selon nos calculs, la perte de masse est d'environ 17,33%

### II.4. Calcul de rendement

Afin de mesurer la quantité de cellulose extraite des résidus de bois, nous avons employé l'équation suivante pour calculer le rendement du processus d'extraction

$$R(\%) = \frac{m_c}{m_b} \times 100$$

Avec,

$m_c$  : Masse de la cellulose extraite (g) ;

$m_b$  : Masse de sciure de bois utilisée (g).

Après l'extraction de la cellulose de 2 g de résidus de bois, nous avons obtenu 1,45 g de cellulose pure. Ce qui représente un rendement de 62 %, indiquant ainsi que la méthode employée est efficace pour extraire une quantité significative de cellulose.

# Chapitre III

## Résultats et discussions



### III.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'interprétation et à la discussion des résultats issus de l'extraction et de la modification de la cellulose, ainsi que de la préparation des composites PMMA/CM et PMMA/CM/ 5% PEG (300, 2000, 6000).

### III.2. Caractérisation infrarouge :

Les spectres FTIR de la cellulose pure, Cellulose modifiée, PMMA pur, du PMMA/CM et du PMMA/CM/PEG avec différents poids moléculaires de PEG (300, 2000, et 6000) sont représentés sur la figure (III.1) et la figure (III.2) :

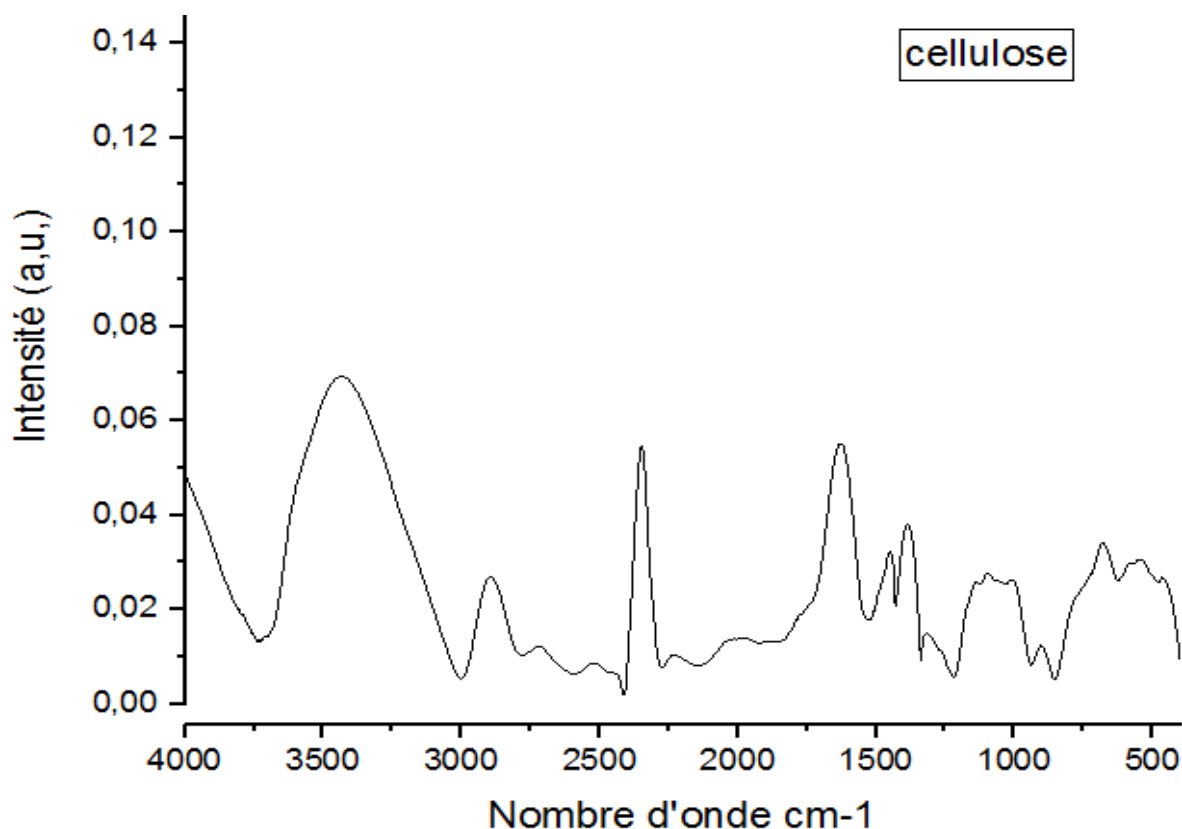
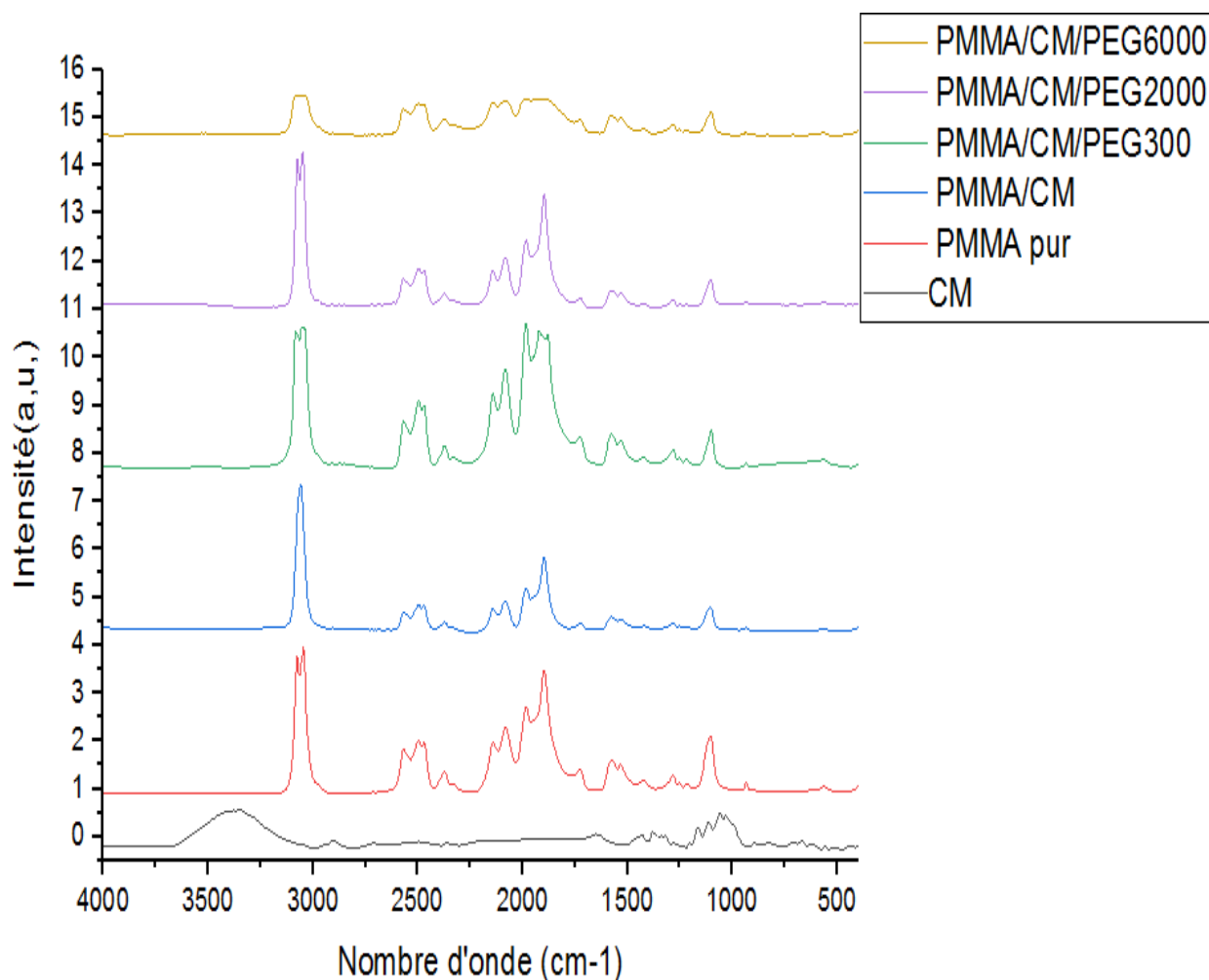


Figure III.1. Spectre infrarouge de la cellulose pur.



**Figure III.2.** Spectres infrarouges de: a-PMMA, b-PMMA/CM, c-d-e-PMMA/CM/PEG300-2000-6000 et CM.

Le spectre FTIR de la cellulose révèle des bandes caractéristiques correspondant à ses divers groupements fonctionnels. En particulier, une bande large à  $3387\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux groupes hydroxyles, tandis qu'une bande à  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H. De plus, des bandes situées entre  $1430$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations de déformation des liaisons CH, et les bandes à  $1160$ ,  $1060$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  sont représentatives des vibrations des liaisons glycosidiques. La présence de ces bandes confirme la formation réussie de la cellulose.

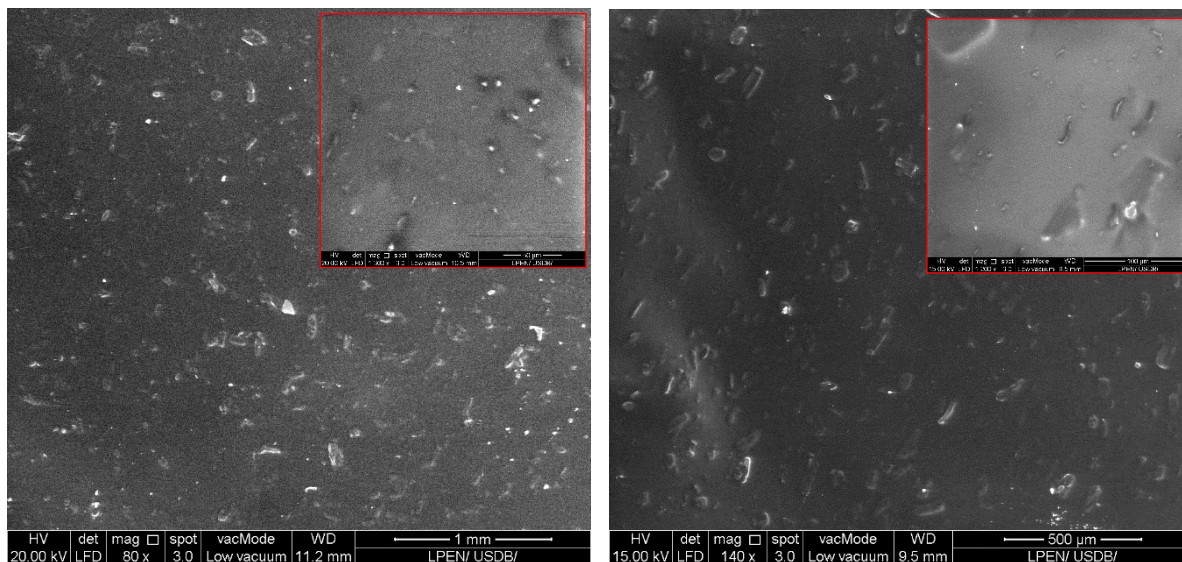
D'autre part, le spectre FTIR de la cellulose modifiée par MMA a montré des pics supplémentaires de faible intensité à environ  $1730\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration d'élongation du groupe carbonyle de l'ester,  $-\text{C}=\text{O}$ , appartenant au MMA, prouvant ainsi la formation de CM.

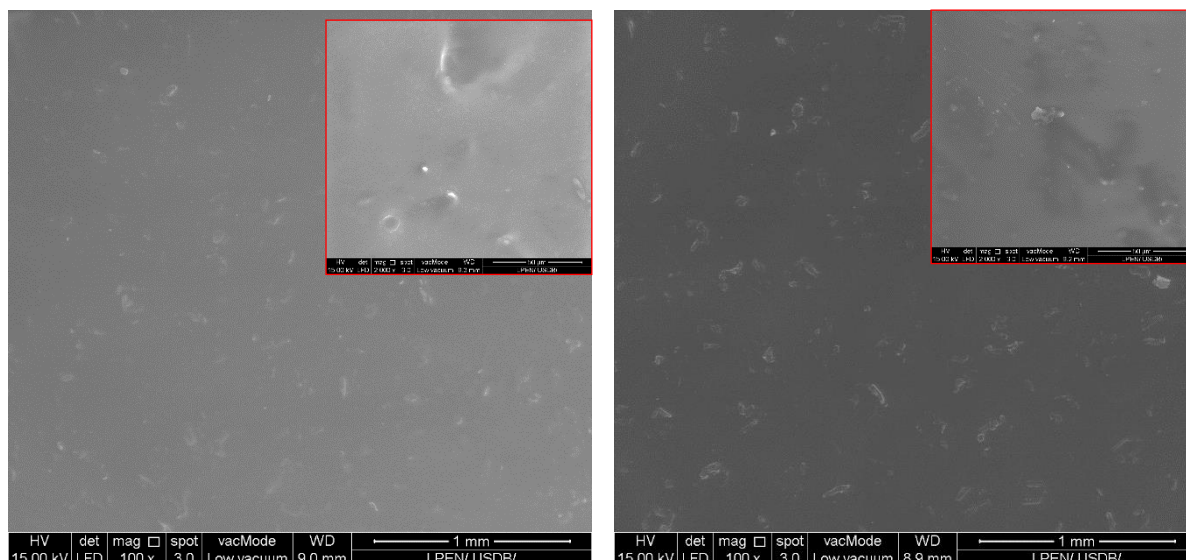
Dans le cas du composite PMMA/ CM les pics restent visibles, mais ils sont modifiés par les groupements hydroxyles (-OH) de la cellulose, ce qui suggère une interaction moléculaire entre la matrice et le renfort. L'étirement C-H près de  $2950\text{ cm}^{-1}$  avec les pics du groupe carbonyle C=O et du groupe ester C-O-C, situés respectivement autour de  $1725\text{ cm}^{-1}$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$ , ils sont toujours présents, mais avec des variations dans leur intensité et leur forme, reflétant la présence des interactions entre la matrice et le renfort.

Les spectres de PMMA/ CM /PEG montrent que l'intensité et la forme des pics varient avec le poids moléculaire du PEG. En particulier, PMMA/CM/PEG300 et PEG2000 affichent des pics plus intenses et un doublet caractéristique autour de  $1725\text{ cm}^{-1}$ . À l'opposé, dans le composite PMMA/CM/PEG6000, les pics sont moins intenses et moins prononcés où la longueur des chaînes est grande [50,53].

### III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Pour analyser l'impact de la modification de surface de la cellulose et de différents poids moléculaires de PEG (300, 2000, 6000) sur la dispersion des fibres cellulosiques et l'homogénéité dans la matrice PMMA, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir une évaluation précise et détaillée de la morphologie obtenue.





**Figure III.3.** Micrographie MEB **a-** PMMA/CM  
**b-** PMMA/CM/PEG300  
**c-** PMMA/CM/PEG2000 **d-** PMMA/CM/PEG6000

Le composite PMMA/CM (figure III-3-a) examiné par microscopie électronique à balayage (MEB) démontre une bonne dispersion du renfort (CM) dans la matrice PMMA. La modification de surface effectuée sur la cellulose par le MMA améliore la compatibilité entre la charge et la matrice, facilitant ainsi une meilleure dispersion.

D'après la figure (III-3-b-c-d), on remarque que l'ajout de 5% PEG de différents poids moléculaires (300, 2000, 6000) influence la dispersion de la cellulose dans la matrice PMMA.

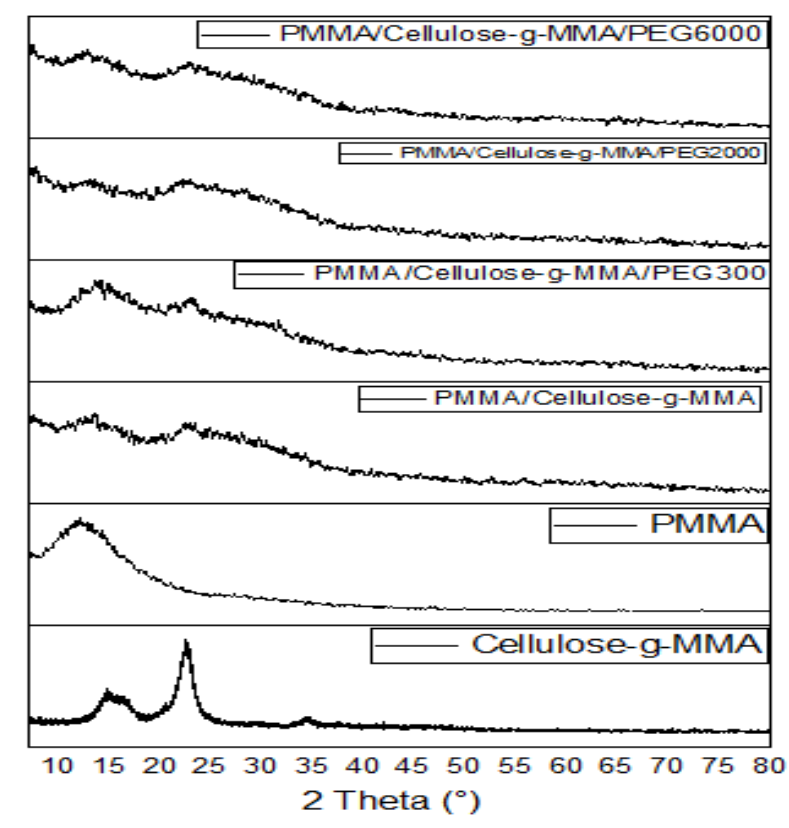
La figure III-3-b, représente la micrographie du PMMA/CM/PEG300, nous remarquons que le PEG300 contribue à réduire la taille des agglomérats (Le PMMA/CM mesure entre 4.2 et 48  $\mu\text{m}$ , tandis que le PEG300 mesure entre 6.6 et 32  $\mu\text{m}$ ).

En revanche, le PEG2000 se distingue par une réduction significative de la taille des agglomérats (de 3.5 à 28.2 $\mu\text{m}$ ), démontrant une compatibilité et une bonne dispersion des fibres de cellulose dans la matrice de PMMA (figure III-3-c).

Bien que le PEG6000 ait la plus haute masse moléculaire, il favorise une meilleure dispersion avec la dimension de taille des agglomérats et n'entraîne pas une réduction significative des agglomérats comparé au composite PMMA/CM/PEG2000. Cela pourrait être dû à la longueur des chaînes de la macromolécule PEG6000 (figure III-3-d).

Ces observations suggèrent que la modification de surface de la cellulose et la masse moléculaire du PEG jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la compatibilité, de la distribution des charges dans la matrice PMMA ainsi que la réduction de la taille des agglomérats [44,50].

#### III.4. Caractérisation par diffraction de rayon X :



**Figure III.4.** Diffractogrammes de rayons X de la CM, PMMA, PMMA/CM et PMMA/CM /PEG (300, 2000,6000)

Les diffractogrammes de rayons X du PMMA pur, de la cellulose modifiée, du PMMA/CM, ainsi que du PMMA/CM contenant 5 % de PEG (300, 2000, 6000) ont été analysés afin de comparer la structure interne des matériaux préparés. Cette étude a également permis d'examiner l'influence du poids moléculaire du PEG sur la structure cristalline du composite PMMA/CM.

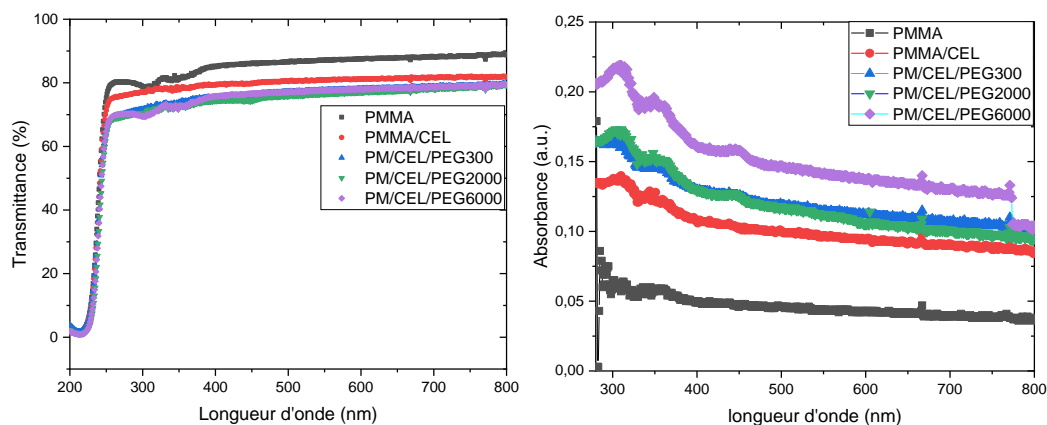
Le diffractogramme de la CM présente des pics caractéristiques à  $2\theta = 15.18^\circ$  ;  $22.78^\circ$  et  $34.49^\circ$ , correspondant respectivement aux plans cristallographiques (001), (101) et (110) indiquant la présence de la phase cristalline de la cellulose. Celui du PMMA pur révèle une bande à  $2\theta = 12,39^\circ$ , caractéristique de sa structure amorphe. Dans le diffractogramme du composite



PMMA/CM, les pics sont légèrement déplacés vers la droite, ce qui témoigne d'une bonne compatibilité et de fortes interactions entre le polymère et le renfort. De plus, l'apparition d'un nouveau pic à  $2\theta = 23^\circ$  confirme la présence de la CM dans la matrice de PMMA, avec une dispersion homogène. Cela indique également que l'encapsulation de la cellulose modifiée dans le PMMA ne modifie pas la structure cristalline de la cellulose. L'élargissement des bandes peut être attribué à la formation d'un réseau cristallin plus grand.

L'ajout de PEG n'entraîne aucun changement remarquable ; des analyses supplémentaires, telles que la DSC, sont nécessaires pour évaluer l'influence du PEG sur les propriétés cristallines du PMMA [51,54,55].

### III.5. Étude des effets de poids macromoléculaire du PEG sur les propriétés optiques des composites de PMMA/CM/PEG :



**Figure III.5.** Spectres de la transmittance et de l'absorbance du PMMA, PMMA/CM et PMMA/CM/PEG (300-2000-6000).

La figure III.5 représente les spectres de la transmittance et l'absorbance de PMMA, PMMA/CM et PMMA/CM/PEG ont été étudiés pour comparer le PMMA pur avec le PMMA/CM et pour déterminer comment l'incorporation de PEG de différents poids moléculaires (300, 2000, 6000) affecte les propriétés optiques du composite PMMA/CM.

Avec le PMMA pur, nous observons une transmittance élevée de 86 % à 500 nm, indiquant une bonne capacité à laisser passer la lumière. Lorsqu'on ajoute 2 % de la cellulose, cette transmittance diminue à 80 %. L'introduction de PEG diminue encore la transmittance, mais seulement à un niveau entre 75 % et 78 %, ce qui montre que l'impact du PEG n'est pas

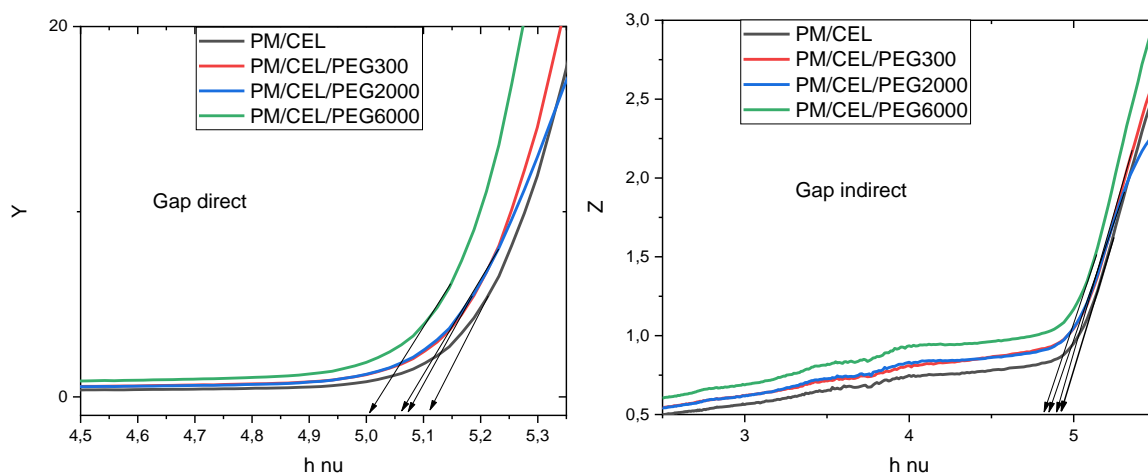
extrêmement marqué comparé à l'état pur du PMMA et qu'il permet de maintenir une bonne partie de la transparence originale du PMMA.

Trois facteurs principaux ont influencé la transmittance des films composites en PMMA renforcés par des celluloses microcristallines : La cristallinité de la matrice, la taille de la charge et l'état de dispersion de la charge [50,51,54,55].

On remarque l'existence d'une bande à environ 358 nm sur le spectre d'absorbance du PMMA. L'incorporation de la cellulose dans le PMMA montre la présence d'une bande autour de 314 nm. L'ajout de PEG au mélange PMMA/CM entraîne l'apparition d'une troisième bande aux alentours de 340 nm, qui s'intensifie à mesure que le poids moléculaire du PEG augmente.

- **Gap optique (direct et indirect) :**

Comme mentionné précédemment à propos des gaps optiques direct et indirect, voici les graphiques correspondants. Ces derniers représentent le gap pour les mélanges de PMMA/CM et PMMA/CM/PEG à différents poids moléculaires de 300, 2000 et 6000.



**Figure III.6.** Comparaison des gaps optiques directs et indirects pour les composites PMMA/CM et PMMA/CM/PEG à différents poids moléculaires

**Tableau III.1.** : Valeurs du gap optique direct et indirect des différents échantillons étudiés.

Echantillons	PM/CM	PM/CM/PEG300	PM/CM/PEG2000	PM/CM/PEG6000
Gap direct	5.10	5.07	5.06	5.00
Gap indirect	4.93	4.90	4.85	4.81
Transparence	81	77	78	78

Pour les mélanges PMMA/CM/PEG300 à PMMA/CM/PEG6000, le gap optique direct diminue de 5.07 à 5.00 et le gap indirect passe de 4.90 à 4.81, confirmant ainsi que les plus grandes masses molaires du PEG contribuent à une diminution négligeable des gaps optiques. D'après le tableau III-1, on remarque que la transparence des films diminue avec l'incorporation du PEG dans le PMMA-cellulose modifiée par MMA, mais elle reste acceptable pour l'utilisation dans les domaines de hautes transparences.

### **III.6. Effet de la masse moléculaire du PEG sur les propriétés rhéologiques de la référence PMMA/CM :**

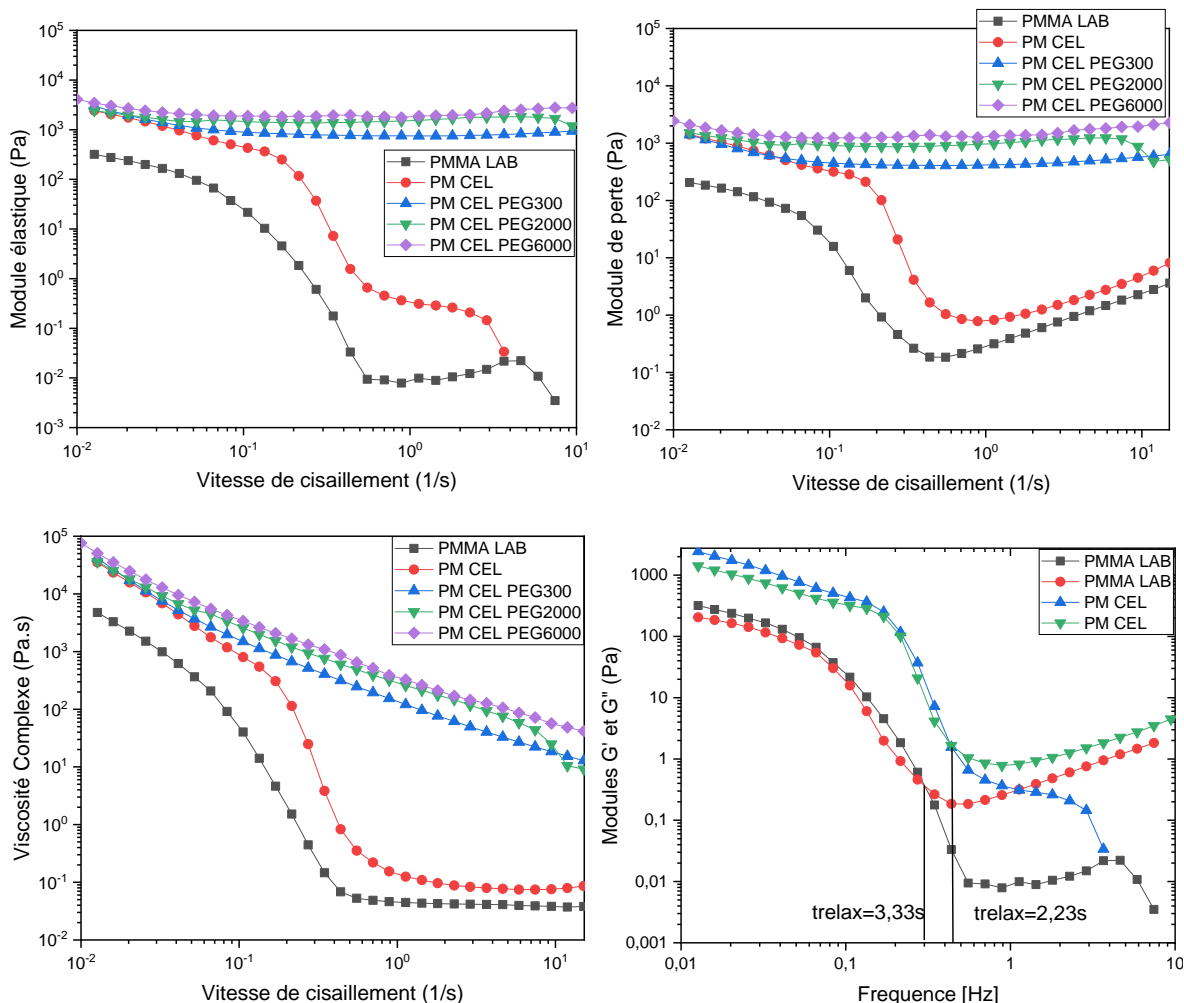
- **La viscoélasticité :**

Afin de mieux comprendre l'effet de la présence de l'agent de couplage sur la mobilité des chaînes macromoléculaires, nous avons étudié, dans un deuxième temps, le comportement rhéologique des films de PMMA/CM contenant 5% en PEG à différentes masses moléculaires (300, 2000, 6000).

L'analyse du comportement viscoélastique linéaire nécessite une étude préalable pour déterminer le domaine linéaire dans lequel les propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\eta^*$ ) sont indépendantes de la déformation jusqu'à une certaine valeur critique de la déformation.

La détermination du domaine linéaire de nos échantillons a été effectuée sur toutes les matrices contenant différentes masses moléculaires en PEG.

La figure (III.7) présente l'évolution du module de stockage ( $G'$ ) de perte ( $G''$ ) et de la viscosité complexe en fonction de la vitesse de cisaillement.



**Figure III.7. :** Évolution des modules élastiques, visqueux et de la viscosité complexe en fonction de la vitesse de cisaillement des échantillons (PMMA, PMMA/CM, PMMA/CM/PEG300, PMMA/CM/PEG2000 et PMMA/CM/PEG6000).

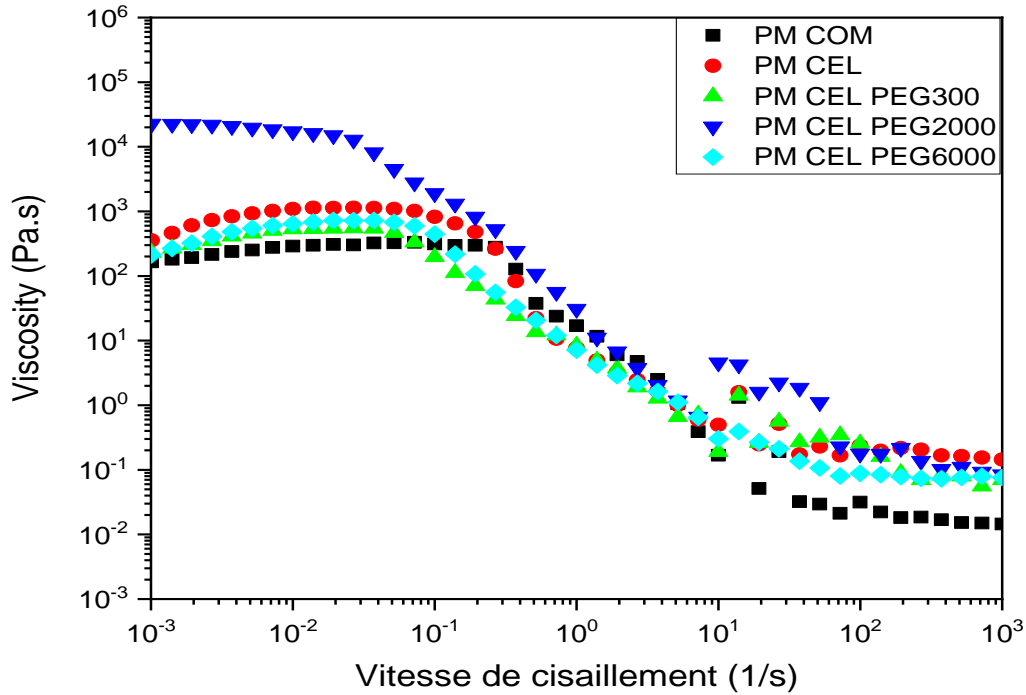
D'après la figure (III.7), on remarque que l'ajout du plastifiant PEG à différentes masses moléculaires contribue à un changement complet du comportement rhéologique des échantillons. Les modules de pertes et de conservation du PMMA et du PMMA/CM se croisent à (0.22 et 0.44 s<sup>-1</sup> respectivement) en passant d'un comportement fluide viscoélastique ( $G'' > G'$ ) à un comportement solide viscoélastique ( $G' > G''$ ). En d'autre part, la position du point de croisement entre  $G'$  et  $G''$  est déplacée progressivement vers des fréquences plus basses et, par conséquent, le temps de relaxation diminue significativement pour PMMA/CM. Ce qui signifie que le degré de mobilité des chaînes augmente par la présence de la cellulose. Donnant ainsi des temps de relaxation de l'ordre de (4.54 et 2.27 s<sup>-1</sup> respectivement pour PMMA et PMMA/CM). L'incorporation du plastifiant dans le composite PMMA/CM montre l'apparition d'un plateau au niveau des modules de cisaillement  $G'$  et  $G''$

sur toute la gamme des fréquences testées. Ce qui signifie que la présence du plastifiant PEG fait passer le composite PMMA/CM d'un caractère fluide (surtout à hautes fréquences) à un comportement de solide viscoélastique pour l'ensemble des composites PMMA/CM/PEG. Les courbes de la viscosité (figure III.7-c), montrent que la viscosité complexe du PMMA et du PMMA/CM est régie par deux plateaux newtoniens et une partie au milieu rhéofluidifiant. La viscosité augmente au fur et à mesure avec l'incorporation des différents additifs. L'incorporation de la cellulose dans la matrice PMMA a augmenté la viscosité du composite significativement de 1510 à 10600 Pa.s à une vitesse de cisaillement de  $0.0257s^{-1}$  On remarque aussi que l'ajout du plastifiant PEG à hauteur de 5 % en poids augmente la viscosité du composite en perdant la partie newtonienne. La viscosité augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du poids moléculaire du plastifiant PEG. La viscosité passe de 11330 à 17700 Pa.s à  $0.0257s^{-1}$  lorsque le poids moléculaire du plastifiant passe de 300 à 6000 g/mol. L'ensemble des courbes de la viscosité des composites PMMA/CM/PEG montre un comportement rhéofluidifiant, d'où une augmentation de la viscosité avec une décroissance de la vitesse de cisaillement.

- **Courbes d'écoulement :**

Deux comportements principaux ressortent de ces courbes d'écoulement. L'ensemble de ces courbes d'écoulement sont présentées sur la même figure. On remarque que l'ensemble des courbes ont la même allure :

1. un comportement newtonien, auquel on note un plateau newtonien d'où la viscosité est indépendante de la fréquence de cisaillement, associé exclusivement aux faibles fréquences de cisaillement (viscosité nulle).
2. Au-delà d'un cisaillement critique, le comportement devient rhéofluidifiant, où l'on note une baisse de la viscosité apparente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Les agrégats dans les composites seront soumis à des forces de répulsion de cisaillement plus importantes que leur force de cohésion.
3. La dernière zone est caractérisée par une viscosité constante, cela peut être expliqué par la dispersion complète des particules (système déstructuré). L'ajout de la CM a augmenté la valeur de la viscosité newtonienne dans le mélange PMMA/CM. Cela peut être dû à la formation des agrégats cellulosiques qui résistent aux cisaillements. L'ajout de plastifiant PEG dans le mélange PMMA/CM a augmenté significativement la viscosité apparente. Mais le plastifiant le plus efficace est le PEG 2000, et qui donne une meilleure viscosité.



**Figure III.8.** : Courbes d'écoulement des composites PMMA/CM/PEG 300, 2000 et 6000.à 25°C.

• **Modélisation de comportement rhéologique :**

La modélisation c'est basé sur le modèle le plus représentatif de notre comportement rhéologique, est celui de cross.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (\lambda\dot{\gamma})^n)} \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

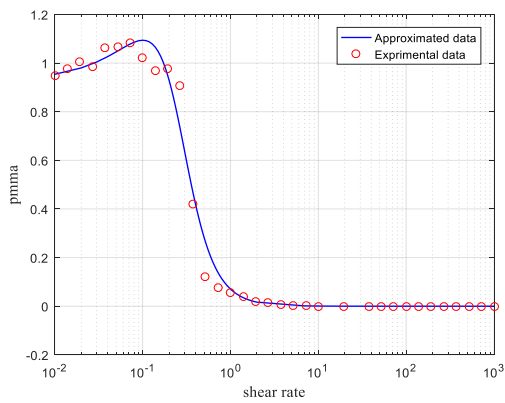
$\eta_0$  : La viscosité à  $\dot{\gamma}$  tend vers 0,  $\eta_{\infty}$  viscosité à l'infinie à  $\dot{\gamma}$  tend vers  $\infty$ ,  $\lambda$  : constante de Cross et  $k$ : exposant de Cross  $K > 0$ .

Après ajustement des courbes d'écoulement par le modèle de Cross, nous avons obtenu les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessous :

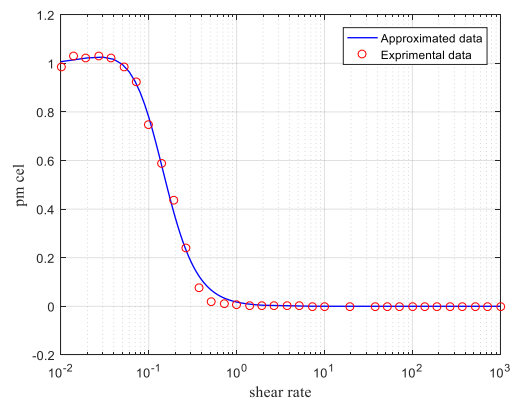
échantillons	1	2	3	4	5
Eta 0	306	1105	538	22020	682
Eta infinie	0,017	0,191	0,258	0,137	0,080
$\lambda$	3	7	3	20	3
n	2,1	2,1	2,1	2,1	3

**Tableau III.2. :** Résultats de la modélisation du comportement rhéologique selon le modèle de Cross pour différents échantillons.

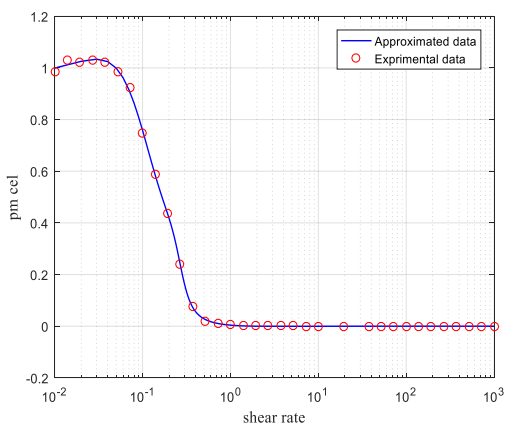
La comparaison entre les différents échantillons se fait seulement en fonction de la viscosité à vitesse de cisaillement nul et à l'infinie (figure III-8). Quant au paramètres du modèle de Cross, à savoir  $\lambda$  et n, ceux-ci ne seront pas pris en compte du fait de leur grande variabilité et surtout parce qu'ils n'offrent pas de justification physique, en référence à la structure de phase dispersée.



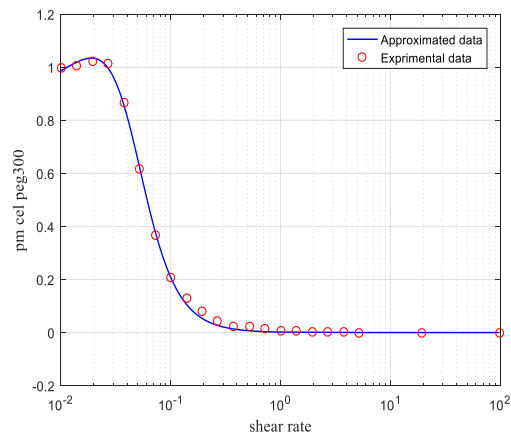
**$R^2 = 0.9892$**



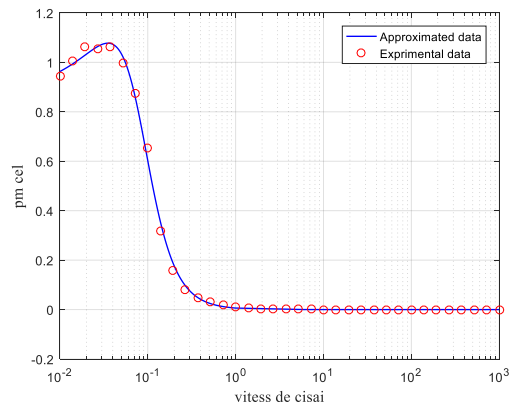
**$R^2 = 0.9983$**



**$R^2 = 0.9991$**



**$R^2 = 0.9969$**



$$R^2 = 0.9986$$

**Figure III.9.** Modélisation des courbes d'écoulement par le modèle de Cross



# Conclusion générale



## Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est la préparation des composites PMMA/CM/PEG. Initialement, les fibres cellulosiques extraites des résidus de bois sont employées comme renfort dans la matrice de PMMA.

Par la suite, un traitement alcoolique a été appliqué pour éliminer les substances extractibles et améliorer l'extraction de la cellulose. Pour isoler les particules de cellulose, la sciure de bois a été traitée avec le DES, puis exposée à un processus de blanchiment utilisant du peroxyde d'hydrogène, de l'hydroxyde de sodium afin d'éliminer la lignine et l'hémicellulose. Le rendement de ce processus atteint 62%, ce qui est très favorable pour l'utilisation de cette méthode dans l'extraction de la cellulose.

La modification de la cellulose avec le MMA a été confirmée par les analyses FTIR, qui ont montré par l'apparition d'une nouvelle bande à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , indiquant l'introduction réussie des groupes fonctionnels du MMA mais en faible pourcentage de modification.

Au cours de cette recherche, divers poids moléculaires de polyéthylène glycol (PEG) ont été explorés comme agents plastifiants pour faciliter le processus de dispersion de la cellulose dans le PMMA, montrent que des poids moléculaires plus élevés entraînaient une meilleure compatibilité et réduisaient significativement la taille des agglomérats.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la modification de surface et l'introduction de PEG entraîne une bonne dispersion des fibres de cellulose dans la matrice PMMA et que la taille des agglomérats diminue avec l'augmentation du poids moléculaire du PEG.

En complément, l'analyse par diffraction des rayons X de différents matériaux composites montrent que l'ajout de cellulose modifiée et de PEG préserve la structure cristalline de la cellulose et cela peut être confirmé par l'apparition d'un nouveau pic à  $2\theta = 23^\circ$ . De plus, l'ajout de PEG ne modifie pas cette structure cristalline.

D'autre part, l'analyse spectrophotométrique UV-Vis a été utilisée pour mesurer l'efficacité des composites à bloquer les rayons UV. Les résultats ont montré que l'introduction de 2% de cellulose dans le PMMA a réduit la transmittance de 5,8%. En ajoutant du PEG comme plastifiant au composite PMMA/CM, la transmittance diminue encore de 10,5% par rapport au

PMMA pur. Cela indique que la réduction de la transparence n'est pas significative, permettant ainsi de préserver en grande partie la transparence originale du PMMA. De plus, l'amélioration de l'absorption des UV, soulignant le potentiel de ces composites pour des applications nécessitant une protection contre les UV, telles que dans les produits cosmétiques ou les emballages sensibles à la lumière.

Les analyses rhéologiques ont montré que l'ajout de PEG a modifié le comportement rhéologique des composites, en passant d'un comportement de fluide viscoélastique à un comportement solideélastique avec des temps de relaxation réduits et des modules élastiques et visqueux élevés. Les résultats ont indiqué une augmentation de la viscosité et une meilleure stabilité des structures à mesure que la masse moléculaire du PEG augmente.

## **Références bibliographiques**

- [1] - Ben Jmeaa, A. Élaboration, Procédé et Caractérisation des Composites Renforcés avec Haute Teneur en Fibre de Cellulose. Mémoire de Master, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 2019
- [2] - Haroun, R. Etude Expérimentale Du Comportement Mécanique De Pmma À L'état Vierge Et Après Vieillessement Thermique Et Dégradation Uv. Autre, Université Mouloud Mammeri - Tizi Ouzou, 2017.
- [3] - Rosine, W.; Lago, S. Etude du vieillissement des copolymères d'éthylène et de norbornène. 2019.
- [4] - Bayart, M. Élaboration et Caractérisation de Biocomposites à Base d'Acide Polylactique et de Fibres de Lin : Compatibilisation Interfaciale par Dépôt de Revêtements à Base d'Époxy, de Dioxyde de Titane, de Lignine ou de Tanin. Mémoire de Master, Université de Sherbrooke, 2019
- [5] - Moniruzzaman, M.; Ono, T. Ionic liquid assisted enzymatic delignification of wood biomass: A new 'green' and efficient approach for isolating of cellulose fibers. *Biochemical Engineering Journal* 2012, 60, 156–160.
- [6] - Shukla, S. R.; Kamdem, D. P. Microstructural characterization and evaluation of certain important physical properties of thuja burl wood. *Maderas. Ciencia Y Tecnología* 2018
- [7] - C. U. Jensen, J. K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, and S. B. Iversen, "Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 495–509, 2017
- [8] - A. Abe, K. Dušek, S. Kobayashi, and S. Błażewicz, Eds., *Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites*. Berlin : Springer, 2010.
- [9] - Yearla, S. R.; Padmasree, K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. *Journal of Experimental Nanoscience* 2015, 11 (4), 289–302.
- [10] - Menta, V. G. K.; Tahir, I.; Abutunis, A. Effects of Blending Tobacco Lignin with HDPE on Thermal and Mechanical Properties. *Materials* 2022, 15 (13), 4437.

- [11] - Ebringerová, A. Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromolecular Symposia* 2005 , 232 (1), 1–12.
- [12] - J. B. Saha Tchinda, “Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l’industrie du bois : Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali”, Thèse de doctorat, Université De Lorraine, Ecole doctorale Sciences, Technologies et Géosciences, France. 2015
- [13] - Pérez, J.; Muñoz-Dorado, J.; De La Rubia, T.; Martínez, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin. *International Microbiology* 2002 , 5 (2), 53–63.
- [14] - Demirbaş, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 2001, 42 (11), 1357–1378.
- [15] - Mustapha, S.; Lease, J.; Eksiler, K.; Sim, S. T.; Ariffin, H.; Andou, Y. Facile preparation of cellulose fiber reinforced polypropylene using hybrid filler method. *Polymers* 2022 , 14 (8), 1630.
- [16] - Saremi, R.; Borodinov, N.; Laradji, A. M.; Sharma, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Adhesion and stability of nanocellulose coatings on flat polymer films and textiles. *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual* 2020 , 25 (14), 3238.
- [17] - Al-Mobarak, T.; Gafur, M. A.; Mina, M. F. Material properties of acetylated Jute-Mat composites. *Journal of Scientific Research* 2012, 5 (1), 13–23.
- [18] - Eyley, S.; Thielemans, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale* 2014, 6 (14), 7764–7779.
- [19] - Bergenstråhle, M.; Wohler, J.; Himmel, M. E.; Brady, J. W. Simulation studies of the insolubility of cellulose. *Carbohydrate Research* 2010, 345 (14), 2060–2066.
- [20] - Shojaeiarani, J.; Bajwa, D. S.; Chanda, S. Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites. Part C, Open Access* 2021, 5, 100164.
- [21] - Dammström, S.; Salmén, L.; Gatenholm, P. The effect of moisture on the dynamical mechanical properties of bacterial cellulose/glucuronoxylan nanocomposites. *Polymer* 2005, 46 (23), 10364–10371.

- [22] - Mariano, M. Applications of Cellulose Nanocrystals: Thermal, Rheological, and Mechanical Properties of New Materials. Ph.D. Thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [23] - Patil, T. V.; Patel, D. K.; Dutta, S. D.; Ganguly, K.; Santra, T. S. Nanocellulose, a versatile platform: From the delivery of active molecules to tissue engineering applications. *Bioactive Materials* 2022, 9, 566–589.
- [24] - P. S. Siân, Owen;C, Raymond Rowe,;J, Handbook of Pharmaceutical Excipients, 2006.
- [25] - Raghuvanshi, V. S.; Garnier, G. Cellulose Nano-Films as Bio-Interfaces. *Frontiers in Chemistry* 2019, 7.
- [26] - Chen, Y.; Stark, N. M.; Tshabalala, M. A.; Gao, J.; Fan, Y. Weathering Characteristics of Wood Plastic Composites Reinforced with Extracted or Delignified Wood Flour. *Materials* 2016, 9 (8), 610.
- [27] - A. Meullemiestre. Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime. Thèse de doctorat, Université De La Rochelle, 2014.
- [28] - Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESS) and their applications. *Chemical Reviews* 2014, 114 (21), 11060–11082.
- [29] - Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews* 2012, 41 (21), 7108.
- [30] - ASHFAQ, S. Qu'est-ce qu'un polymere ? 2022, Disponible sur <https://polymerexpert.fr/polymere-definition/>.
- [31] - Van Krevelen, D. W.; te Nijenhuis, K. Properties of Polymers. 4th ed.; Elsevier: 2009.
- [32] - Zedek, R. Etude d'un transistor organique transparent avec PMMA comme isolant de grille. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2015.
- [33] - Resinex. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Resinex Group. Disponible sur : <https://www.resinex.fr/types-de-polymeres/pmma.html>
- [34] - National Center for Biotechnology Information. Polyethylene Glycol. PubChem Compound Summary. Disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Polyethylene-Glycol>

- [35] - Gürdağ, G.; Sarmad, S. Cellulose graft copolymers: synthesis, properties, and applications. In Springer eBooks; 2013; pp 15–57.
- [36] - Puolamaa, M. The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies, 2006. p. 79.
- [37] - Joseph, T.M.; Maria, H.J.; Thomas, M.G.; Haponiuk, J.T.; Thomas, S. Effects of Nanofillers and Synergistic Action of Carbon Black/Nanoclay Hybrid Fillers in Chlorobutyl Rubber. *J. Compos. Sci.* 2024, 8, 209.
- [38] - Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2010, 1 (1), 37–58.
- [39] - Berger, M. What are nanocomposites ? Nanowerk. Disponible sur : <https://www.nanowerk.com/nanocomposites.php>.
- [40] - Guo, Q.; Ghadiri, R.; Weigel, T.; Aumann, A.; Gurevich, E.L.; Esen, C.; Medenbach, O.; Cheng, W.; Chichkov, B.; Ostendorf, A. Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. *Polymers* 2014, 6, 2037-2050.
- [41] - W. Fermas. ; M. khennache. Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation. Mémoire de master, Université A. Mira, Bejaia, 2013.
- [42] - SIOT, A. Elaboration et caractérisation de polymères nanocharges. *POLYMERES*. Thèse de doctorat, IMT Mines Alès, 2018.
- [43] - Shanshool, H. M.; Yahaya, M.; Yunus, W. M. M.; Abdullah, I. Y. Investigation of energy band gap in polymer/ZnO nanocomposites. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics* 2016, 27 (9), 9804–9811.
- [44] - Ait Ouaddour, M. Isolation de la Cellulose à Partir de la Farine du Bois et Préparation des Nanocomposites PMMA/Cellulose et PMMA/Cellulose. Mémoire de Master, Université de Blida, 2019.
- [45] - Yusof, R.; Abdulmalek, E.; Sirat, K.; Rahman, M.B.A. Tetrabutylammonium Bromide (TBABr)-Based Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Physical Properties. *Molecules* 2014, 19, 8011-8026.

- [46] - Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 2010, 17 (3), 459–494.
- [47] - Griffiths, P. R.; De Haseth, J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; Wiley-Interscience, 2007.
- [48] - Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques D'analyse* 2013.
- [49] - PERSOZ, B.; RADENKOVIC, D. RHÉOLOGIE. *Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/rheologie/>.
- [50] - Hammani, S.; Daikhi, S.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Role of ZNO nanoparticles loading in modifying the morphological, optical, and thermal properties of immiscible polymer (PMMA/PEG) blends. *Materials* 2022, 15 (23), 8453.
- [51] - Mencheri, R.; Nasroun, I. M. *Contribution à la préparation des nanocomposites PMMA/PEG/ZnO/Cellulose avec isolation de la cellulose à partir des déchets de bois*. Mémoire de Master, Université de Blida, 2019.
- [52] - Altun, E.; Aydogdu, M. O.; Koc, F.; Crabbe-Mann, M.; Brako, F.; Kaur-Matharu, R.; Ozen, G.; Kuruca, S. E.; Edirisinghe, U.; Gunduz, O.; Edirisinghe, M. Novel making of bacterial cellulose blended polymeric fiber bandages. *Macromolecular Materials and Engineering* 2018, 303 (3).
- [53] - Shamsuddin, M. R.; Fauzee, S. N.; Anuar, F. H.; Abdullah, I.; Othaman, R. Modification of cellulose by polymethyl methacrylate grafting for membrane applications. *Jurnal Teknologi/Jurnal Teknologi* 2013, 65 (2).
- [54] - Yang, J.; Zhang, E.; Li, X.; Zhang, Y.; Qu, J.; Yu, Z.-Z. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage. *Carbon* 2016, 98, 50–57.
- [55] - Deng, F.; Li, M.; Ge, X.; Zhang, Y.; Cho, U. R. Cellulose nanocrystals/poly(methyl methacrylate) nanocomposite films: Effect of preparation method and loading on the optical, thermal, mechanical, and gas barrier properties. *Polymer Composites* 2015, 38 (S1).