

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Mémoire de Master

Présenté à l'Université de Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par : **AISSAOUI Randa & KHALLEF Asma**

Thème :

**Effet de l'ajout des nanocharges d'argile sur les propriétés
du Poly(acide Lactique) (PLA)**

Sous la direction de : Pr. BEN HAMIDA AIDA

Juillet 2019

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu pour tous ses dons, la force et la santé qu'il nous a accordées pour mener ce travail à terme.

Nous tenons également à exprimer à notre encadreur, **Prof. AIDA BENHAMIDA** nos respectueuses gratitude. Nous avons été très sensibles à sa grande disponibilité, ses nombreux conseils et orientations. Ses précieux encouragements nous ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail.

Nos remerciements vont aux membres de jury pour avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nous remercions aussi **Prof. S. NEGRI** pour nous avoir aidé à réaliser les tests de spectroscopie IRTF.

✚ Nous remercions les parents, frères et sœurs pour leur soutien constant.

✚ Nous remercions nos maris

✚ Tous les enseignants et les étudiants de l'**université
8 mai 1945 Guelma**

✚ Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire.



Résumé

Notre travail est consacré à l'élaboration de nanobiocomposites en utilisant comme matrice polymère le PLA et différentes argiles. Nous avons comparé l'effet de trois argiles sur structure et la stabilité thermique du PLA, la montmorillonite sodique (MMT-Na), Cloisite 30B (C30B) et l'Halloysite (HNT). Les nanobiocomposites à base de PLA ont été préparés par voie solvant à différents pourcentages massiques de la charge (1, 3 et 5%). L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de suivre les changements structuraux induits dans la matrice PLA après l'ajout des différentes charges et l'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis d'étudier la stabilité thermique de matériaux obtenus et de conclure que la Cloisite 30B (Montmorillonite organomodifiée) améliorerait considérablement la stabilité thermique du PLA, en comparaison aux deux autres argiles.

Abstract

Our work is devoted to the elaboration of nanobiocomposites using PLA as polymer matrix with various clays. The effect of three clays on PLA structure and thermal stability has been compared: sodium montmorillonite (MMT-Na), Cloisite 30B (C30B) and Halloysite (HNT). Different nanobiocomposites based on PLA have been prepared in solution with the three clays at different percent weight loading (1, 3 and 5%). FTIR spectroscopy was used to monitor the structural changes induced in the PLA matrix after the addition of the different charges and Thermogravimetric Analysis (TGA) allowed to study the thermal stability of the obtained materials and the conclusion was that the C30B (organomodified montmorillonite) enhances significantly the thermal stability of PLA comparing to the two other clays.

تلخيص

كرس عملنا لتطوير المركبات النانوية باستخدام PLA والطينيات المختلفة مثل مصفوفة البوليمر. قارنا تأثير ثلاثة طين على الهيكل والاستقرار الحراري لمتعدد حمض اللبنيك (PLA)، صوديوم المونتوموريللايت (MMT-Na)، كلويسيت (C30B30B) وهالويسيت (HNT). تم تحضير المركبات النانوية الحيوية المستندة إلى PLA بواسطة المذيبات بنسب مئوية مختلفة الشحنة (1، 3 و 5%). أتاح التحليل الطيفي للـ FTIR متابعة التغيرات الهيكلية الناجمة عن مصفوفة PLA بعد إضافة مواد مالئة مختلفة، كما أن تحليل قياس الحرارة (TGA) جعل من الممكن دراسة الاستقرار الحراري للمواد التي تم الحصول عليها واستنتاج أن Cloisite 30B (المونوموريلونيت معدلة عضويا) تحسن بشكل كبير الاستقرار الحراري لمتعدد حمض اللبنيك (PLA) مقارنة بالطينين الآخرين.

Liste des abréviations

PLA	Poly(acide lactique)
PVC	Poly (chlorure de vinyle)
PE	Polyéthylène
PS	Polystyrène
PP	Polypropylène
PHB	Poly β -Hydroxy Butyrate
PHAs	Polyhydroxyalcanoates
PCL	Polycaprolactone
PBSA	Poly (butylène succinate adipate)
PEA	Poly (ester amide)
PBAT	Poly(butylène adipate téréphtalate)
PLLA	l'acide (L)-lactique
PDLA	l'acide (D)-lactique
POC	Polymérisation par ouverture de cycle
PET	Poly téréphtalate d'éthylène
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
MMT-Na	Montmorillonite sodique
C30B	Cloisite 30B
USA	Société Southern Clay Product
HNT	Halloysite Algérienne
CHCL ₃	Chloroforme
CO	monoxyde de carbone
CO ₂	dioxyde de carbone
MET	Microscope Electronique à Transmission.
OMSFO	Le mica fluorine synthétique modifiée

organiquement

DRX.....	Diffraction des Rayons X.
IRTF.....	Infrarouge à Transformée de Fourier.
C.....	concentration de l'espèce absorbante.
L.....	longueur du trajet optique.
ϵ_v	coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.
ATG.....	Analyse Thermogravimétrique.
MMT-Na1.....	Montmorillonite sodique à un pourcent de charge (en masse).
MMT-Na3.....	Montmorillonite à trois pourcent de charge (en masse).
MMT-Na5.....	Montmorillonite à cinq pourcent de charge (en masse).
C30B1.....	Cloisite 30B à un pourcent de charge (en masse).
C30B3.....	Cloisite 30B à trois pourcent de charge (en masse).
C30B5.....	Cloisite 30B à cinq pourcent de charge (en masse).
HNT1.....	Halloysite à un pourcent de charge (en masse).
HNT3.....	Halloysite à trois pourcent de charge (en masse).
HNT5.....	Halloysite à cinq pourcent de charge (en masse).

Liste des figures

Figure I.1: Les différentes familles de polymères biodégradables.

Figure I.2 : Structures chimiques possibles des monomères lactides.

Figure I.3 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique.

Figure I.4 : Les trois isomères du lactides.

Figure I.5: Synthèse du PLA.

Figure II. 1: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.

Figure II. 2: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.

Figure II. 3: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO.

Figure II.4: Structure des minéraux interstratifiés.

Figure II.5: Représentation schématique de la structure (a) d'une argile TO de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite.

Figure III.1 : Représentation schématique de divers procédés de mise en œuvre de nanocomposites.

Figure III.2 : Schéma simplifié de l'élaboration des nanocomposites par mélange en solution.

Figure III.3 : Schéma simplifié de l'élaboration des nanocomposites par polymérisation in-Situ.

Figure III.4 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange à l'état fondu

Figure III.5 : Les différents types de nanocomposites

Figure IV. 1: Structure du PLA

Figure IV.2: La structure de la Cloisite 30B.

Figure IV.3 : Halloysite Algérienne (HNT)

Figure IV.4 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie solvant

Figure V.1 : Spectre IRTF de la MMT-Na

Figure V.2 : Spectre IRTF de la Cloisite 30B

Figure V.3 : Spectre IRTF de la HNT

Figure V.4 : Spectre IRTF du PLA vierge

Figure V.5 : Spectre IRTF de PLA/ MMT-Na 1%

Figure V.6 : Spectre IRTF de PLA/ MMT-Na 3%

Figure V.7 : Spectre IRTF de PLA/ MMT-Na 5%

Figure V.8 : Spectre IRTF du PLA/Cloisite 30B 1%.

Figure V.9 : Spectre IRTF du PLA/Cloisite 30B 3%

Figure V.10 : Spectre IRTF du PLA/Cloisite 30B 5%

Figure V.11 : Spectre IRTF du PLA/HNT 1%

Figure V.12 : Spectre IRTF du PLA/ HNT 3%

Figure V.13 : Spectre IRTF du PLA/ HNT 5%

Figure V.14 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/MMT-Na (1, 3, et 5%) enregistrés dans la région 2000-1000 cm^{-1}

Figure V.15 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/MMT-Na (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1800-1700 cm^{-1}

Figure V.16 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/MMT-Na (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1410-990 cm^{-1}

Figure V.17 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 2000-900 cm^{-1}

Figure V.18 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1800-1700 cm^{-1}

Figure V.19 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1600-1300 cm^{-1}

Figure V.20 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1350-900 cm^{-1}

Figure V.21 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/HNT (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 2000-900 cm^{-1}

Figure V.22 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/HNT (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1800-1700 cm^{-1}

Figure V.23 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/HNT (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1300-1000 cm^{-1}

Figure V.24 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5

Figure V.25 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5 enregistrés dans la région 1800-1700 cm^{-1}

Figure V.26 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5 enregistrés dans la région 1300-1000 cm^{-1}

Figure V.27: Thermogrammes ATG du PLA et PLA/MMT

Figure V.28: Thermogrammes ATG du PLA et PLA/HNT

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Fabricants et noms commerciaux du PLA.

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA.

Tableau II.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite.

Tableau III.1. Applications potentielles des nanocomposites à base de polymère

Tableau IV.1: Principales caractéristiques du PLA utilisé

Tableau IV.2 : Codes et compositions des formulations préparées par voie solution.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
<u>Chapitre I : Généralités sur les polymères</u>	
I.1. Introduction	3
I.2 Notions sur les polymères	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.2. Classification des polymères	4
I.3. Les biopolymères	7
I.3.1. Généralités sur les biopolymères.....	7
I.3.2. Définition.....	8
I.3.3. Propriétés des biopolymères.....	10
<i>a / La biodégradabilité des biopolymères.....</i>	10
<i>b / Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères</i>	11
<i>c / Biocompatibilité et biorésorbabilité.....</i>	12
<i>d / Propriétés chimiques</i>	12
I.4. L'acide polylactique (PLA).....	13
I.4.1. Définition	13
I.4.2. Historique	13
I.4.3. Description	14
I.4.4.Obtention du PLA.....	15
I.4.5.Composition chimique	15
I.4.6.Voies de synthèse du PLA	16
<i>a / La polycondensation de l'acide lactique</i>	16
<i>b / La polymérisation par ouverture de cycle (POC)</i>	17
I.4.7.Propriétés du PLA	18
<i>a / Propriétés mécaniques.....</i>	18
<i>b / Propriétés thermiques.....</i>	18
<i>c / Les autres propriétés de PLA</i>	19
I.4.8.Avantages et inconvénients du PLA	19
I.4.8.1. Avantages	19
I.4.8.2. Inconvénients.....	20
I.4.9. Applications du PLA.....	21

Chapitre II : Les argiles et leur classification

II. Généralités sur les argiles	21
II.1. Introduction	21
II.2. Définition	21
II.3. Classification des argiles	22
II.3.1. Classification selon la structure chimique	23
a/ Minéraux de type TO	23
b/ Minéraux de type TOT	23
c/ Minéraux type TOTO	24
d/ Minéraux interstratifiés	25
II.3.2. Classification selon la couleur	25
a/Argile verte	25
b/Argile blanche	25
c/Argile rose	26
d/Argile rouge	26
e/Argile jaune	26
II.4. Les groupes des argiles	26
II.4.1. L'Halloysite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$)	26
II.4.2. Montmorillonite	27
II.4.2.1. Propriétés physico-chimiques	28

Chapitre III : Les nanobiocomposites

III.1. Les nanobiocomposites	29
III.2. Elaboration des nanocomposites polymère-argile	30
III.3. Différents types de nanocomposites polymère/argile	33
III.4. Les propriétés des nanocomposites	34
III.4.1. Propriétés mécaniques	34
III.4.2. Stabilité thermique	35
III.4.3. Propriétés au feu	35
III.4.4. Propriétés barrières au gaz	35
III.5. PLA et ses nanocomposites	35
III.6. Les applications des nanocomposites	37

Chapitre IV : Protocole Expérimental

IV.1. Matériaux utilisés	39
IV.1.1. Poly(acide lactique) (PLA)	39

IV.1.2. Montmorillonite sodique MMT-Na.....	40
IV.1.3. Cloisite 30B	40
IV.1.4. Halloysite Algérienne	41
IV.1.5. Chloroforme.....	42
IV.2. Mise en œuvre des matériaux	42
IV.3. Techniques de caractérisation.....	43
IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	44
IV.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	44

Chapitre V : Caractérisation des nanocomposites PLA/nanocharges d'argile

V.1 Analyse des changements structuraux par spectroscopie IRTF.....	45
V.1.1. Analyse par IRTF des argiles	45
V.1.2. Analyse par IRTF des nanocomposites PLA/argile.....	48
V.1.3. Analyse comparative.....	55
➤ Nanocomposites PLA/MMT-Na.....	55
➤ Nanocomposites PLA/C30B	57
➤ Nanocomposites PLA/HNT	60
V.2 Effet de l'ajout des nanocharges sur la stabilité thermique du PLA.....	63

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matériaux issus de ressources naturelles et renouvelables suscitent, cette dernière décennie, un intérêt de plus en plus croissant pour des raisons aussi bien économique qu'écologique. En effet, la diminution des ressources fossiles et le souci grandissant de la préservation de l'environnement sont à l'origine de cette tendance. Ce phénomène s'est accéléré plus récemment par la mise en place de politiques de développement durable qui visent à promouvoir des solutions plus respectueuses de l'environnement dans le domaine des énergies et des matériaux. Les polymères biodégradables ou encore les biopolymères ont fait l'objet de nombreuses études et apparaissent ainsi comme une alternative prometteuse pour répondre aux exigences environnementales. Les biopolymères se divisent en deux classes : les agropolymères, tels que l'amidon, les protéines etc., et les biopolyesters.(PHA, PLA,...). Certains de ces biopolyesters peuvent être produits à partir de ressources renouvelables.

Le poly (acide lactique) (PLA) est un polyester aliphatique résultant de la polycondensation de l'acide lactique. Ce dernier est obtenu à partir des ressources renouvelables telles que le maïs, le blé ou la betterave par un procédé de fermentation [1].

Ce polymère a suscité beaucoup d'attention chez les chercheurs et les industriels en raison de ses propriétés biodégradables, biocompatibles, biorésorbables, ainsi que ses propriétés thermiques et mécaniques qui sont facilement modulables [1, 2].

Cependant, les propriétés matériaux biopolymères sont parfois insuffisantes pour certaines applications d'où la nécessité d'améliorer ces propriétés afin de rendre ces matériaux plus compétitifs en particulier sur le plan technique. Différentes voies peuvent être envisagées, dont notamment l'incorporation de charges de taille nanométrique. Ces matériaux combinant biodégradabilité de la matrice et renfort de la charge sont appelés 'nanobiocomposites' et ont déjà fait l'objet de nombreuses publications.

Parmi les renforts nanométriques utilisés, les argiles restent, de loin les plus utilisées pour améliorer les propriétés des polymères en général et des biopolymères en particulier. Ce minéral naturel très répandu et bon marché permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques, thermiques, barrière ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence et ce, relativement aux matériaux originaux. Des taux de charges assez faibles de l'ordre de 1-5% en poids par rapport à la matrice de base sont souvent suffisants pour accéder aux performances souhaitées [3,4].

L'amélioration des propriétés des nanocomposites polymère-argile s'explique par le haut facteur de forme des argiles ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées. L'argile par sa structure bidimensionnelle expansible, est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à l'élaboration de nanobiocomposites en utilisant comme matrice polymère le PLA et différentes argiles comme renforts. Nous envisageons de comparer l'effet de trois argiles sur les propriétés du PLA, à savoir la Montmorillonite sodique (MMT-Na), une Montmorillonite organomodifiée (Cloisite 30B) et l'Halloysite.

Le manuscrit présente principalement deux grandes parties :

La première partie théorique est divisée en trois chapitres :

- * Le 1^{er} chapitre est consacré aux généralités sur les biopolymères et les polymères biodégradables.

- * Le second chapitre aborde les argiles et leur classification.

- * Le 3^{ème} chapitre est dédié aux nanobiocomposites.

La deuxième partie est relative à la partie expérimentale. Elle est divisée en deux chapitres :

- * Le 1^{er} partie est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés dans notre étude ainsi que les techniques expérimentales que nous avons utilisé.

- * Le 2^{ème} partie illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leur discussion.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I

Généralités sur les polymères

I.1. Introduction

Les matériaux polymères sont de nos jours les plus utilisés dans des domaines divers. Ils sont généralement choisis pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur facilité de mise en œuvre. Ces avantages sont étroitement liés à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce premier chapitre a pour objet de présenter quelques généralités sur les polymères et les biopolymères, et en particulier le Polyacide lactique (PLA) [05].

I.2 Notions sur les polymères

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger a été l'un des principaux artisans. [05,06].

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à de nombreuses recherches plus systématiques, tant chimiques que physiques, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [05].

I.2.1. Définition

Le terme polymère (du grec *polus* qui signifie « nombreux, plusieurs » et *mêros* qui signifie « unité, partie ») ; regroupe tout matériau formés par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères liés entre eux par des liaisons covalentes sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités) [07].

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants [08].

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le **degré de polymérisation** est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule [09].

I.2.2. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères. Ces derniers peuvent être classés selon divers critères :

Selon leur nature chimique : On distingue :

a/ Polymères minéraux : Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [10].

b/ Polymères organiques : C'est la classe la plus riche et la plus utilisée. Elle englobe entre autres : les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques, les polyoléfiniques, etc.

d/ Polymères mixtes : Dotés de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones [10].

Selon l'origine : On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques :

a/ Les polymères naturels : Issus des règnes végétal, animal ou minéral leurs caractères écologique et économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leurs ont assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

Exemples :

- ✓ Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- ✓ Les protéines (la laine, la soie ...).
- ✓ Le caoutchouc naturel.

b/ Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels) : Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples :

Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).

L'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

c/ Les polymères synthétiques : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [11,12].

Selon leur domaine d'application : On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

a/ Les polymères de grande diffusion : Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour

tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

b/ Les polymères techniques : Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétates... font partie de cette famille [09].

c/ Les polymères spéciaux : Ou polymères de fonction qui présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, ...etc[09].

Selon leur structure des chaînes : (dimensionnalité) : Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

a/ Polymères linéaires ou monodimensionnels : Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère. Les chaînes polymères sont de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité

b/ Polymères bidimensionnels : Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples [09].

c/ Polymères tridimensionnels : Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Selon leur comportement thermique : Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation).

a/ Les thermoplastiques : Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent se cristalliser en thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS). Ils sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le rotomoulage. Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement [05,13].

b) Les thermodurcissables : Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci. Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...). [05, 13].

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

c/ Les élastomères : Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [05,13].

d/ Les élastomères thermoplastiques : Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le plus souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymères) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles : une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple [13].

Selon les usages technologiques : On peut distinguer :

- ✓ Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- ✓ Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermoplastiques et les thermodurcissables.
- ✓ Les élastomères : Dotés de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
 - Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
 - Caoutchoucs naturels [10].

Selon l'importance économique : Pour les polymères, comme pour tous produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage de consommation et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- ✓ Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- ✓ Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- ✓ Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, polyuréthanes [12].

I.3. Les biopolymères

I.3.1. Généralités sur les biopolymères

Les **biopolymères** sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.) [14].

La cellulose et l'amidon par exemple sont des polysaccharides et sont d'origine végétale.

Plusieurs chercheurs et industriels s'y intéressent comme alternative aux polymères synthétisés chimiquement et issus de ressources fossiles. Les produits à base de biopolymères présentent l'intérêt d'être issus de ressources renouvelables et sont potentiellement biodégradables.

De nos jours, il existe de nombreux produits sur le marché destinés à l'industrie agroalimentaire, à l'horticulture, à la galénique, la cosmétique, à l'emballage, etc. Le secteur de l'électronique s'est avéré également très intéressant car le marché est important et à forte valeur ajoutée. L'entreprise Fujitsu a été la première à mettre sur le marché un produit électronique (un *notebook*)³ à partir d'acide polylactique (PLA), un polymère d'origine bactérienne [14].

Il n'est toutefois pas question pour l'instant de substituer totalement les biopolymères aux polymères pétrochimiques en raison de leurs caractéristiques, leurs propriétés et du prix de revient relativement élevé.

I.3.2. Définition

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère souvent biodégradable.

Les matériaux biodégradables sont définis comme des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, sous l'action enzymatique des micro-organismes [15].

Il est très important de différencier un biopolymère ou **polymère biosourcé** qui est issu de ressources renouvelables et un **polymère biodégradable** qui peut être issue d'origine pétrochimique pouvant être biodégradé.

Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes [07, 16].

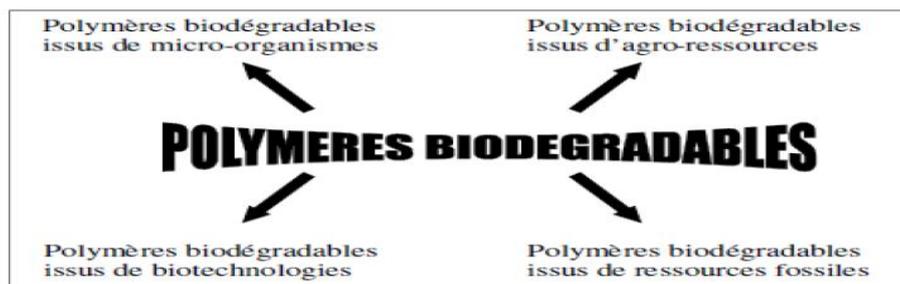


Figure I.1. Les différentes familles de polymères biodégradables.

a/ Polymères issus d'agro-ressources

Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro composés tels que les polysaccharides ou les lignines. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques [17].

Le développement de ce type de biopolymères a pour but de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion tels que les polyoléfines, le poly (chlorure de vinyle), le polystyrène, etc.

Les principaux avantages des biopolymères peuvent être résumés comme suit :

- neutralité en termes de cycle CO₂ ;
- gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- panel varié de biopolymères disponibles commercialement,
- transformables par les processus de mise en oeuvre traditionnels (extrusion, gonflage, injection, thermoformage) [16].

b/ Polymères issus de micro-organismes

Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries. Il s'agit de la fabrication in situ de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les principales matières premières sont les sucres et l'amidon. Certaines de ces bactéries permettent l'obtention de cellulose dite bactérienne mais le Poly β -Hydroxy Butyrate (PHB) est le plus connu des polymères bactériens. C'est un polyester biotechnologique hautement cristallin avec des températures de fusion (180°C) et de transition vitreuse (4°C) similaires aux polymères usuels tel le polypropylène (PP). Les propriétés thermoplastiques des polyhydroxyalcanoates (PHAs) ont été mises en évidence au début des années 60. Elles varient d'un matériau rigide et fragile à un matériau élastique, ce qui limite son utilisation dans le domaine de l'emballage. Mais au même temps, ils suscitent beaucoup d'attention pour leur potentiel d'application dans le domaine biomédical et pharmaceutique [17].

c/ Polymères issus de biotechnologies

Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation [13]. Le plus connu des poly (α -hydroxyacide) est l'acide poly lactique (PLA) provenant de la polymérisation du monomère acidelactique lui-même issu de la fermentation bactérienne de ressources

renouvelables. Cette fermentation bactérienne ne peut se produire que dans le vin ou dans les produits laitiers.

Le PLA est généralement obtenu à partir des sucres ou d'amidon de maïs, il possède un point de fusion entre 170 et 180°C et une température de transition vitreuse autour de 53°C. Ses applications étaient limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité mais aujourd'hui, il est désormais disponible à l'échelle commerciale et très utilisé dans le domaine de l'emballage [16].

d/ Polymères issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le polycaprolactone (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT)[06, 16].

I.3.3. Propriétés des biopolymères

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des matières plastiques, dont la biodégradabilité est la plus importante [18].

a/ La biodégradabilité des biopolymères

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [09].

A l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [13].

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment

dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont :

- ✓ Utilisation à courte durée de vie et jetable.
- ✓ Application qui nécessite des précautions d'hygiène et de stérilisation dans le domaine médical.
- ✓ D'une manière générale, pour les applications où il est difficile de contrôler les déchets.

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement [19].

b/ Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui a une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène [11], ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer à sécher pendant les étapes de stockage et de transport [18].

c/ Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères, en raison de leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et on constate ces dernières années, que les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle [15].

En plus de la biocompatibilité, on recherche également la propriété de biorésorbabilité pour des applications médicales spécifiques dans lesquelles les matériaux peuvent se décomposer

tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [07].

En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'applications où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle primordial.

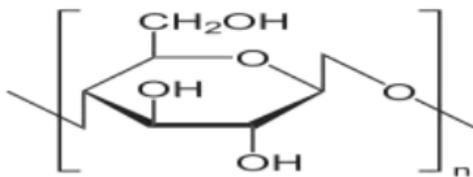
d/ Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles et électrophiles [11].

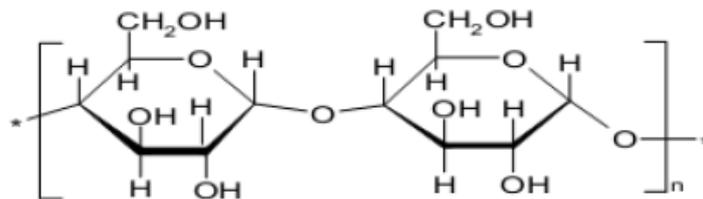
La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [15].

On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les structures chimiques de quelques polymères issus du végétal sont comme suites :

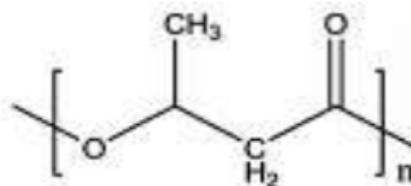
Cellulose :



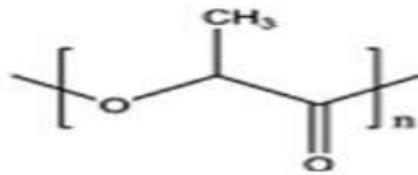
Amylose :



PHB :



PLA :



Une autre particularité des biopolymères réside dans l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence par conséquent les propriétés physiques des polymères [07].

I.4. L'acide polylactique (PLA)

I.4.1. Définition

Le PLA est actuellement un des biopolymères le plus prometteur. Il a été le sujet d'une littérature abondante avec plusieurs revues et chapitres de livre, principalement pendant la dernière décennie [20]. Le PLA peut être traité avec un grand nombre de techniques et il est disponible en grande partie (production à grande échelle) dans un éventail de catégories. Il a un prix de revient raisonnable et quelques propriétés remarquables pour accomplir différentes applications.

I.4.2. Historique

Comme son nom l'indique, c'est dans le lait que, en 1780, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) a trouvé un acide qu'il a séparé en cristallisant un sel de calcium. Scheele avait découvert « l'acide lactique » mais il pensait avoir trouvé un composant du lait et non un produit de fermentation du lait. L'acide lactique a été ainsi employé pendant des siècles comme conservateur dans beaucoup de produits alimentaires [21].

Ainsi, le PLA, est un polyester aliphatique biodégradable, produit à partir des ressources renouvelables, qui a suscité beaucoup d'attention dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs.

I.4.3. Description

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique nommé aussi polylactide. Il est connu par sa biodégradabilité et sa biodisponibilité. Il est obtenu, au départ à partir de l'acide lactique lui-même étant issu de la fermentation de saccharide.

Le PLA est un polymère rigide et cassant avec des propriétés mécaniques comparables à celles du polystyrène (PS). Il est aujourd'hui le plus développé commercialement et produit sous divers noms comme l'indique le tableau [22] :

Tableau I.2 : Fabricants et noms commerciaux du PLA.

	Nom commercial	Société
Poly acide lactique PLA	Nature works	Cargill (USA)
	Eco Plastic	Toyota (Japon), début phase de production
	Lacty	Shimadzu (Japon)
	Trofan	Treofan(Pays Bas)
	Lacea	Mitsui chemicals (Japon)
	CPLA	Dainippon Ink Chemicals (Japon)
	PLA	Purac (Pays Bas), début phase de production
	Ecoloju	Mitsubishi (Japon)
	Biomer L	Biomer (Allemagne)

I.4.4. Obtention du PLA

Le monomère de PLA peut être synthétisé par deux méthodes ; soit par voie biologique ou chimique. Cette dernière a été la plus utilisée jusqu'à 1990. L'acide lactique préparé par cette méthode est un mélange *racémique* des *énantiomères D et L* [10].

Aujourd'hui, la méthode biologique est la plus utilisée puisque la plus grande quantité d'acide lactique produite dans le monde est obtenue par fermentation bactérienne. Cette dernière est basée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, lesquels sont disponibles à partir du blé, sucre de betterave, sucre de canne, pomme de terre et d'autres formes de biomasses. Durant le processus de la fermentation, des paramètres comme le pH, la température, la pression et dans certains cas l'agitation sont contrôlés dans le but d'avoir un rendement maximum en produit pur [10, 20].

Le poly (acide-lactique) peut être polymérisé par deux méthodes chimiques :

- La polycondensation *directe* qui conduit à des polymères de faibles masses molaires(oligomères). Une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation [23].

- L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, conduit à des polyesters de masses molaires élevées. La première étape de ce procédé consiste à produire à partir de l'acide lactique (**Figure I.2**) le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide [24].

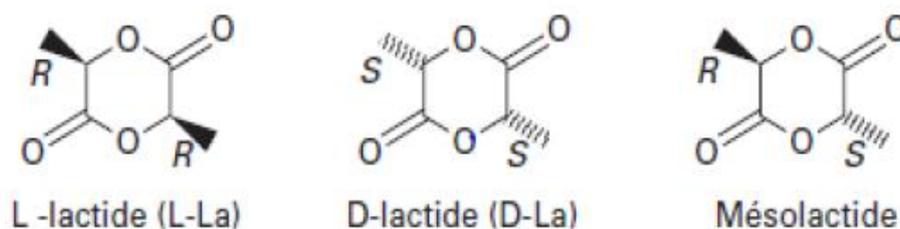


Figure I.2.: Structures chimiques possibles des monomères lactides [24].

I.4.5. Composition chimique

L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque), $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$, possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéro-isomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature [25].

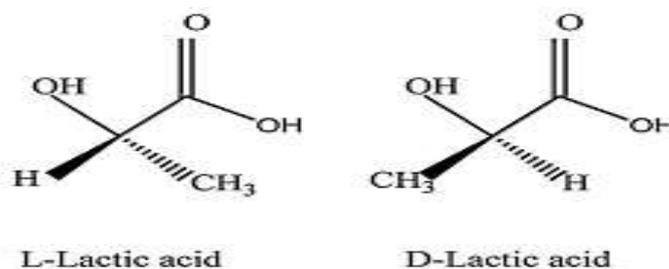


Figure I.3 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique

Etant donné qu'il y'a deux formes actives de l'acide lactique, il peut exister sous la forme de trois stéréoisomères : le L-lactide (L-LA), le D-lactide (D-LA) et le méso-lactide.

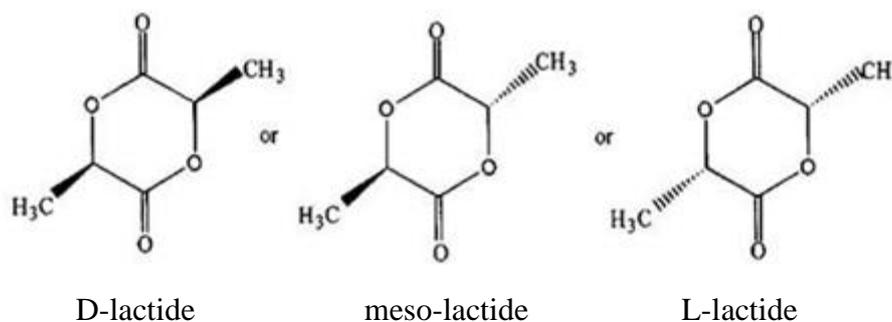


Figure I.4 : Les trois isomères du lactides [25]

I.4.6. Voies de synthèse du PLA

Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux principaux schémas, dépendant de la masse moléculaire souhaitée.

La présence d'un centre de symétrie dans la molécule d'acide lactique favorise la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons.

Les polymères issus de la synthèse par polycondensation directe sont communément appelés acide poly lactique, tandis que ceux dérivant de la synthèse par ouverture du cycle seront dénommés lactides, afin de préciser le mode de synthèse. Néanmoins, le terme PLA est communément utilisé pour les deux modes de synthèses [26].

a/ La polycondensation de l'acide lactique

Comme toute polymérisation par étape, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20000 g/mol [27]. L'inconvénient majeur de la polycondensation réside dans la formation de l'eau durant la réaction qu'il faut éliminer à température élevée (130°C) par distillation azéotropique avec un solvant (le diphényl'éther, par exemple) [28,31,30] et pendant un temps relativement long (30h 40h) [28,30]. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation limite également la polymérisation. Le fait de travailler en présence de solvant est un des inconvénients de cette méthode directe.

b/ La polymérisation par ouverture de cycle (POC)

Elle permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse moléculaire s'élève à > 100 000g/mol [28,29]. Le procédé a été breveté par *Cargill Inc* (NatureWork LLC) en 1992[31,33]. Elle comprend deux étapes :

La première étape consiste en la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique (octanoate d'étain $\text{Sn}(\text{O}_2\text{Cr})_2$). Un mélange de L-lactide, D-lactide et mésolactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier les lactides. En effet, les propriétés des polymères dépendent de la stéréostructure. La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octanoate d'étain). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 à 40 h pour la polycondensation). Par ailleurs, cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence du solvant [28,31]. Il est ainsi possible de contrôler le taux et la séquence des D- et L-acide lactique dans le polymère final en contrôlant le temps de séjour et les températures en combinaison avec le type de catalyseur et de concentration [31]. Cette possibilité de contrôler l'architecture stéréochimique du PLA permet de contrôler la vitesse de cristallisation et le taux de cristallinité, et par

conséquent les propriétés mécaniques et la température de traitement ultérieur du matériau [30].

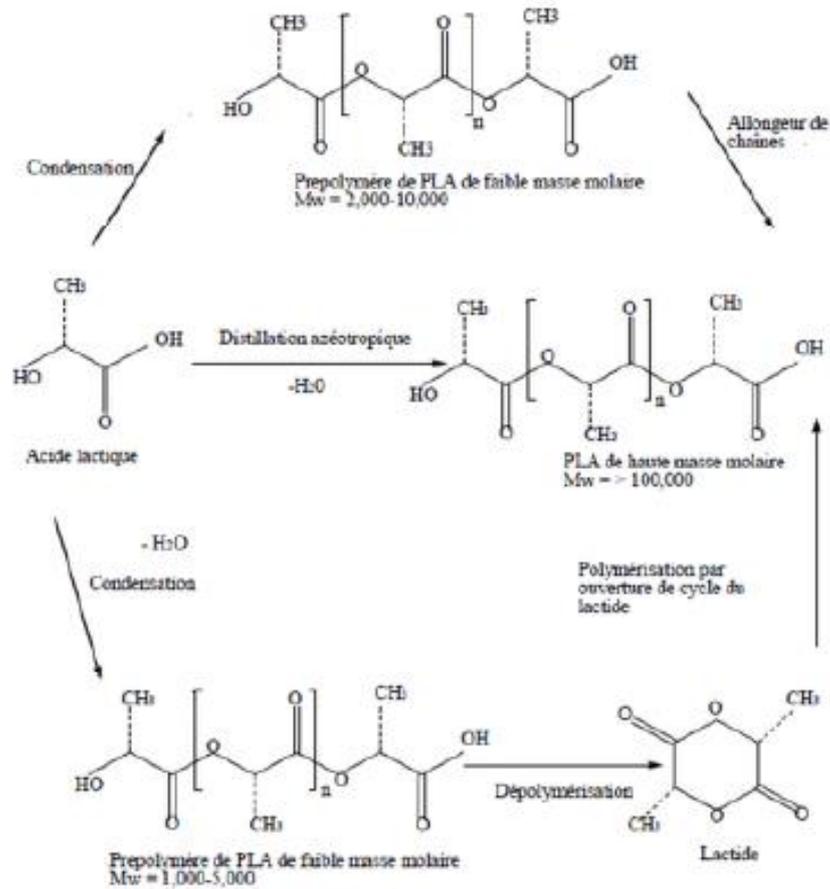


Figure I.5: Synthèse du PLA [33,34]

I.4.7. Propriétés du PLA

a/ Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères à base d'acide lactique peuvent être modulées afin d'obtenir une large gamme de propriétés. Ainsi, on peut obtenir aussi bien des plastiques souples et élastiques que des matériaux rigides et résistants. Le PLA semicristallin est préférable au PLA amorphe lorsque de bonnes propriétés mécaniques sont requises. Le PLA semicristallin possède un module d'élasticité pouvant aller jusqu'à 3GPa, et une contrainte à la rupture de 50-70MPa. Des propriétés mécaniques supérieures peuvent être obtenues par stéréo-complexation de PLA énantiomériques [30].

b/ Propriétés thermiques

Le PLA est un thermoplastique, quand il est énantiomériquement pur celui-ci est semicristallin avec une température de transition vitreuse (T_g) d'environ 60°C , et une température de fusion (T_f) d'environ 152°C pour tous les PLA et une température de cristallisation (T_c) de 110°C [34]. Le PLA est stable thermiquement jusqu'à 300°C . A des températures supérieures, la dégradation du PLA entraîne la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés.

c/ Les autres propriétés de PLA

- ✓ Une rigidité importante.
- ✓ Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- ✓ De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- ✓ Des propriétés barrières aux gaz (O_2 , CO_2), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- ✓ Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- ✓ Soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme.
- ✓ Le PLA est sensible à la combinaison de l'humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation [35].

Tableau I.3 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA [12].

Propriétés	PLA
Densité	1.25
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	152
Température de transition vitreuse ($^\circ\text{C}$)	58
Cristallinité (%)	36-46
Module d'Young (MPa)	2050
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 Jour en compost (minéralisation en %)	100
Biodégradabilité à 60 Jour en compost (minéralisation en %)	172

I.4.8. Avantages et inconvénients du PLA

I.4.8.1. Avantages

Respectueux de l'environnement : Etant dérivé de ressources renouvelables (maïs, blé, ou riz), le PLA est biodégradable, recyclable et compostable [36,37]. Sa production consomme également l'anhydride carbonique [38]. Sa durabilité et son respect de l'environnement sont les caractéristiques qui font du PLA un biopolymère.

Biocompatibilité : L'aspect le plus attrayant du PLA est sa biocompatibilité en particulier pour son application dans le domaine biomédical. Un matériel biocompatible ne produit pas des effets toxiques ou cancérogènes dans les tissus locaux [39]. En outre, les produits de dégradation ne devraient pas interférer la guérison de tissu. Les produits issus de la dégradation de PLA sont non-toxiques faisant de ce matériau un choix potentiel pour les applications biomédicales [39,40].

Transformation : En comparaison à d'autres biopolymères tels que poly (hydroxy alcanoates) (PHAs), poly (glycol d'éthyle), poly (caprolactone) (PCL), etc, le PLA se caractérise par une meilleure transformation thermique. Il peut être traité par extrusion de film, soufflage de corps creux, etc. [41].

Energie: Le PLA exige environ 25-55% moins d'énergie de production en comparaison aux polymères de ressources fossiles et les évaluations ont prouvé que ceci peut être encore réduit à 10% pour le futur [42]. L'utilisation d'énergie inférieure fait que la production du PLA est potentiellement avantageuse en termes de coût.

I.4.8.2. Inconvénients

Bien que le PLA soit un bioplastique respectueux de l'environnement avec une excellente biocompatibilité, une facilité de transformation, et moins de dépendance d'énergie, il a des inconvénients qui peuvent limiter son utilisation dans certains domaines.

Dureté faible: Le PLA est un matériel très fragile à l'élongation, moins de 10% à la coupure [43,44]. Bien que sa résistance à la traction et le module élastique soient comparables au poly téréphtalate d'éthylène « PET » [37], sa pauvre dureté limite son utilisation dans les applications qui ont besoin de plastique déformé à des niveaux plus élevés [45].

Dégradation lente: Le PLA se dégrade par hydrolyse des groupes ester de son squelette et le taux de dégradation dépend de la cristallinité PLA, le poids moléculaire, la distribution du poids moléculaire, la morphologie, la vitesse de diffusion du polymère dans l'eau, et la teneur en stéréoisomère [46]. Le taux de dégradation est souvent considéré comme un critère de sélection important pour des applications biomédicales [47]. Le faible taux de dégradation

conduit à une longue durée de vie in vivo, qui pourrait être équivalentes à plusieurs années dans certains cas [48].

Hydrophobicité : Le PLA est relativement hydrophobe, avec un angle de contact statique de l'eau d'environ 80°. Il en résulte une faible affinité de la cellule, et peut provoquer une réponse inflammatoire de l'hôte vivant au contact direct avec les liquides biologiques [49,50].

Manque de groupes réactifs de chaîne latérale : Le PLA est chimiquement inerte sans les groupes réactifs de chaîne latérale rendant difficile la modification de sa surface.

I.4.9. Applications du PLA

Les poly (acide-lactiques) sont aujourd'hui présents dans de nombreux domaines, mais ils ont tout d'abord été utilisés dans le milieu biomédical. En effet, les caractères biocompatible, biodégradable et bioassimilable des PLA se sont rapidement révélés intéressants pour la fabrication de prothèses, d'agrafes, de fils de suture ou tout simplement pour une utilisation en tant qu'excipients pharmaceutiques [12]. Le développement de la production d'acide lactique issu de ressources renouvelables, associé aux préoccupations environnementales, a ensuite favorisé l'utilisation de PLA dans d'autres domaines dont les quelques exemples suivants [10] :

- ✓ Gobelets jetables.
- ✓ Emballages alimentaires.
- ✓ Fenêtres transparentes d'emballage.
- ✓ Emballage films divers.
- ✓ Applications médicales.
- ✓ Applications électriques/électroniques.
- ✓ Fibres.

Chapitre II

Les argiles et leur classification

II. Généralités sur les argiles

II.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [51].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [52].

Les argiles sont généralement cristallisées, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [53].

II.2. Définition

Dans la bibliographie, il existe différentes propositions de définitions, par exemple, Eslinger et Peaver [54] définissent les argiles comme un minéral qui domine la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de la forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [55].

Il existe un intérêt croissant durant ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires et chercheurs dans le monde qui se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles [56].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinites, montmorillonite, etc.....) et de certaines impuretés [57].

Les impuretés peuvent être constituées de :

- Oxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : la gibbsite $Al(OH)_3$.
- Matières organiques.

II.3. Classification des argiles

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural de leurs particules. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux [58]:

1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.

2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique).

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) (tableau ci-après) [58].

Tableau II.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [59].

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1 / 1	$M_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$	0	Kaolinite-serpentine	dioctaédrique trioctaédrique
2 / 1	$M_{2-3}Si_4O_{10}(OH)_2$	0	Pyrophyllite-tale	dioctaédrique trioctaédrique
		0.25-0.6	Smictite	dioctaédrique trioctaédrique
		0.6-0.09	Vermiculite	dioctaédrique trioctaédrique
		1	Mica	dioctaédrique trioctaédrique
		2	Mica cassant	dioctaédrique trioctaédrique
2 / 1 / 1	$M_{2-3}Si_4O_{10}(OH)_2-M-(OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite	

II.3.1. Classification selon la structure chimique

a/ Minéraux de type TO

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes inter-feuillets stabilisent alors l'empilement (figure II.1). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [52].

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [58].

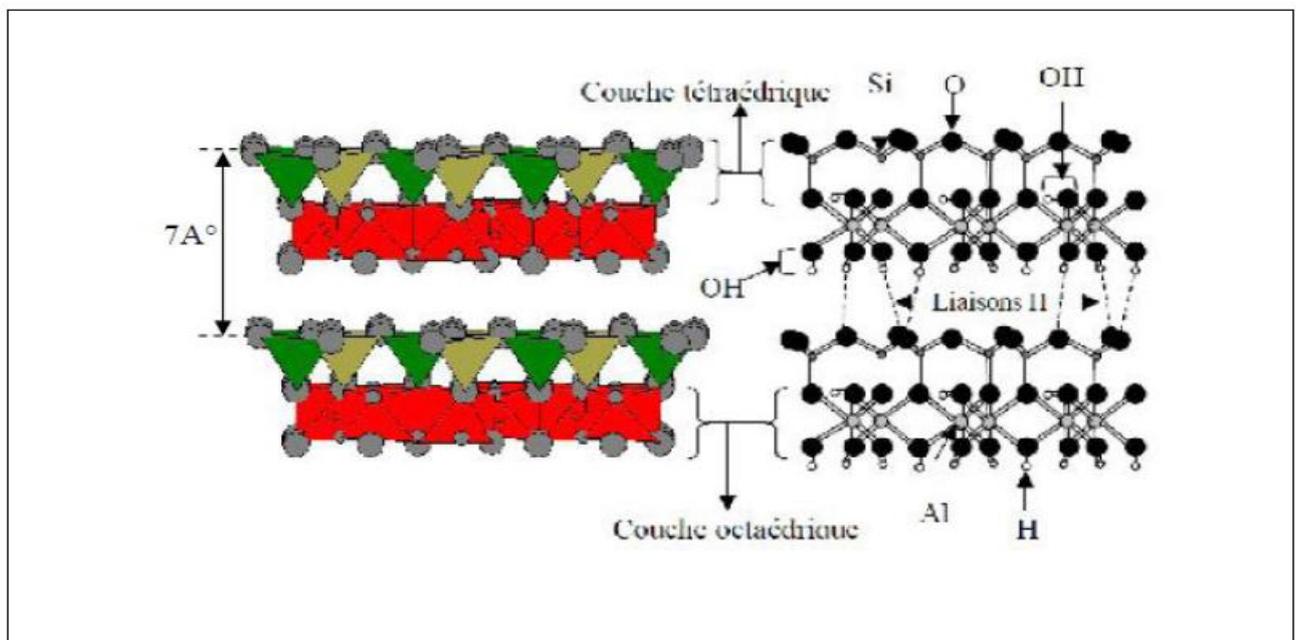


Figure II .1: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [52].

b/Minéraux de type TOT

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure II.2). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les

espèces chimiques et modifient les propriétés physicochimiques des minéraux [52, 53]. A ce type correspond les groupes du talc, des smictites, des vermiculites et des micas [53].

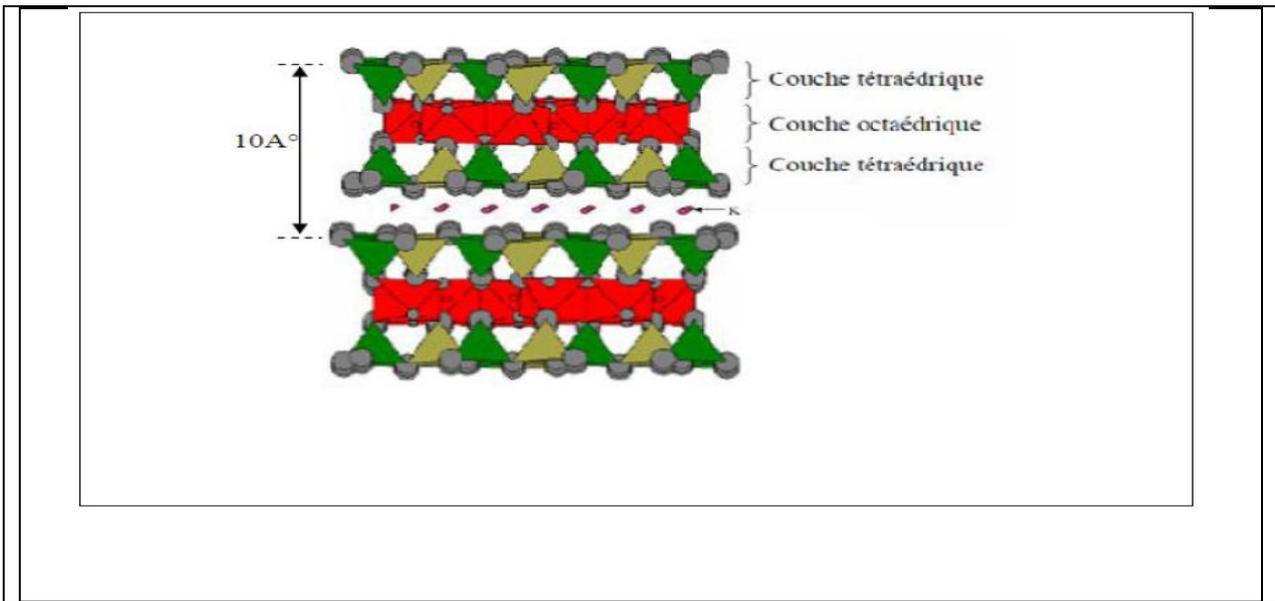


Figure II.2 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux d’un minéral de type TOT [52].

c/Minéraux type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d’octaèdre contenant des atomes d’aluminium et/ou de magnésium (figure II.3) [52]. L’équidistance caractéristique est alors d’environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [53].

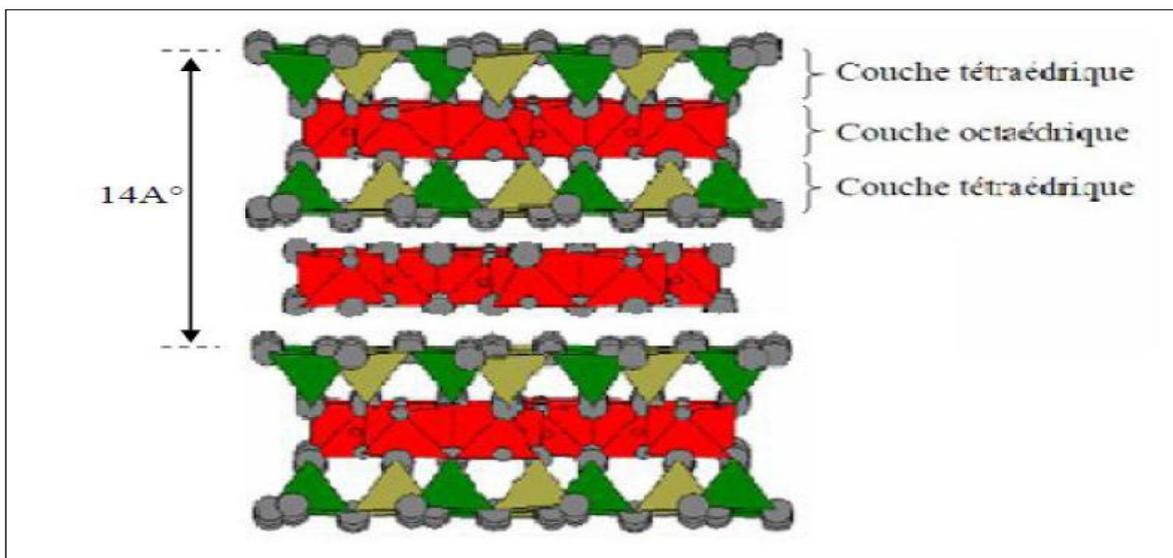


Figure II.3: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux d’un minéral de type TOTO [52].

d/Minéraux interstratifiés

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'interstratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : illite-smectite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [59].

Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine (figure II.4) [60].

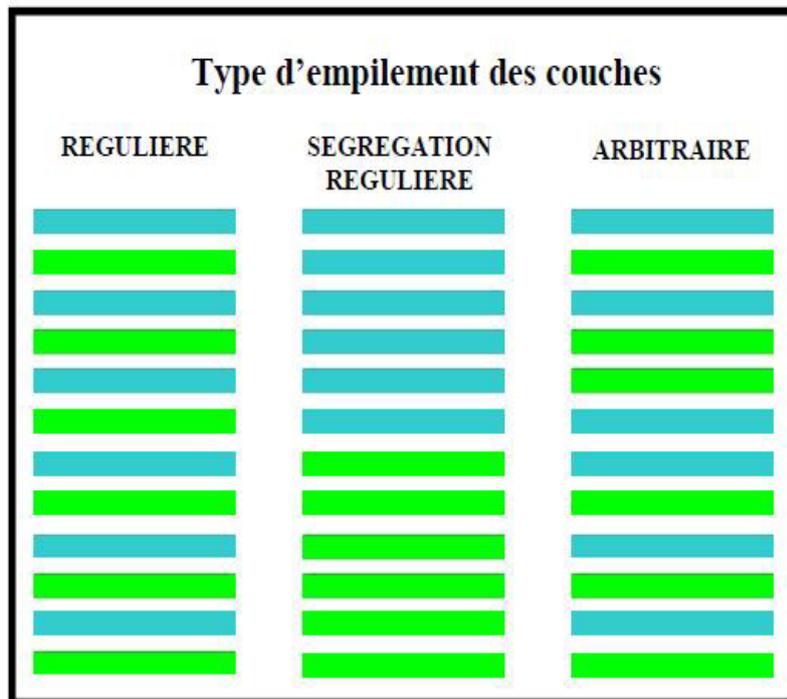


Figure II.4: Structure des minéraux interstratifiés [52].

II.3.2. Classification selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles, la couleur verte par exemple est retrouvée chez la montmorillonite, l'illite ou encore le chlorite. La variation de couleur constatée est fonction de la concentration en oxyde de fer [61].

a/Argile verte : Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites.

b/Argile blanche : Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation n'a donc pas été perturbée, elle a été uniforme. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites [62].

c/Argile rose : Ces roches argileuse ne sont pas retrouvées au naturel, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge [63].

d/Argile rouge : Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe en dermatologie et cosmétique [64].

e/Argile jaune : Ces illites riches en oxyde de fer et magnésie sont utilisées en traitement thérapeutique pour apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau [65].

II.4. Les groupes des argiles

Il existe différents groupes des argiles. La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires
- **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Les trois familles d'argile les plus importantes sont les kaolinites, la montmorillonite et les illites.

Dans ce qui suit, nous allons vous présenter uniquement la montmorillonite et l'halloysite car ce sont les deux argiles étudiées dans notre travail.

II.4.1. L'Halloysite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

L'halloysite étant une argile minérale dioctahedral de type TO de la famille des kaolinites. La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparées par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10.1Å . La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne

II.4.2.1. Propriétés physico-chimiques [60]

Le tableau II.2 présente les principales propriétés physico-chimiques de la montmorillonite :

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite

Epaisseur des plaquettes moyenne (μm)	Masse volumique	Durété	Masse molaire g/mol	Surface spécifique m^2/g	Formule générale
0.001 - 0.01	2.12 - 3.00 d'après Goodman 1980	minéral très tendre se laisse couper comme le savon	814	800	$(\text{OH}_4)\text{Si}_8(\text{A}_{13.34}\text{Mg}_{0.66})\text{O}_{20}$, $n\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Na}_{0.66}$ au lieu de $\text{Mg}_{0.66}$)

Chapitre III

Les nanobiocomposites

III.1. Les nanobiocomposites

L'utilisation des matières plastiques a connu un grand essor depuis la fin du 20^{ème} siècle. Les polymères de synthèse ont remplacé les matériaux conventionnels tels que les métaux, les verres, les céramiques et le bois dans diverses applications. Ces matières plastiques sont principalement produites à partir de ressources fossiles. Une fois utilisées, elles sont jetées dans l'environnement, provoquant ainsi la génération d'un volume important de déchets difficilement assimilables par la nature. De même, leur incinération génère du gaz carbonique, et le plus souvent, des gaz toxiques. Ces méthodes d'élimination posent de sérieux problèmes pour l'environnement. C'est là que les biopolymères, qui sont des polymères d'origine naturelles, sont apparus comme une alternative prometteuse aux polymères de synthèse. Ils présentent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux : ils sont multifonctionnels, biodégradables et biocompatibles.

Cependant, les biopolymères présentent parfois de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont également sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. Bien que la recherche dans le domaine des nanobiocomposites reste relativement récente, l'ajout des nanocharges d'argile semble être un atout pour l'élargissement des applications des biopolymères. Les nanobiocomposites sont ainsi constitués d'une biomatrice (polymères biodégradables et/ou biocompatibles) et de nanocharges minérales ou organiques. Ces nanobiocomposites offrent des perspectives prometteuses et font de cette nouvelle classe de matériaux un domaine de recherche émergent [68].

Les biopolymères envisageables pour l'élaboration de nanocomposites sont principalement des polyesters et des polysaccharides, la montmorillonite est l'argile la plus utilisée (soit sous forme de montmorillonite sodique ou d'organo-argile) ou d'autres argiles de type fibreuses ou tubulaires sont utilisées plus récemment. Les biopolymères les plus utilisés actuellement sont:

- l'acide polylactique.
- le polyhydroxy butyrate.
- l'amidon.
- le chitosane.
- l'acétate de cellulose.

- la gélatine.
- les polyamides.

III.2. Elaboration des nanocomposites polymère-argile

Les techniques les plus communément utilisées pour la synthèse de nanocomposites polymères sont schématisées en Figure III.1 [69-71].

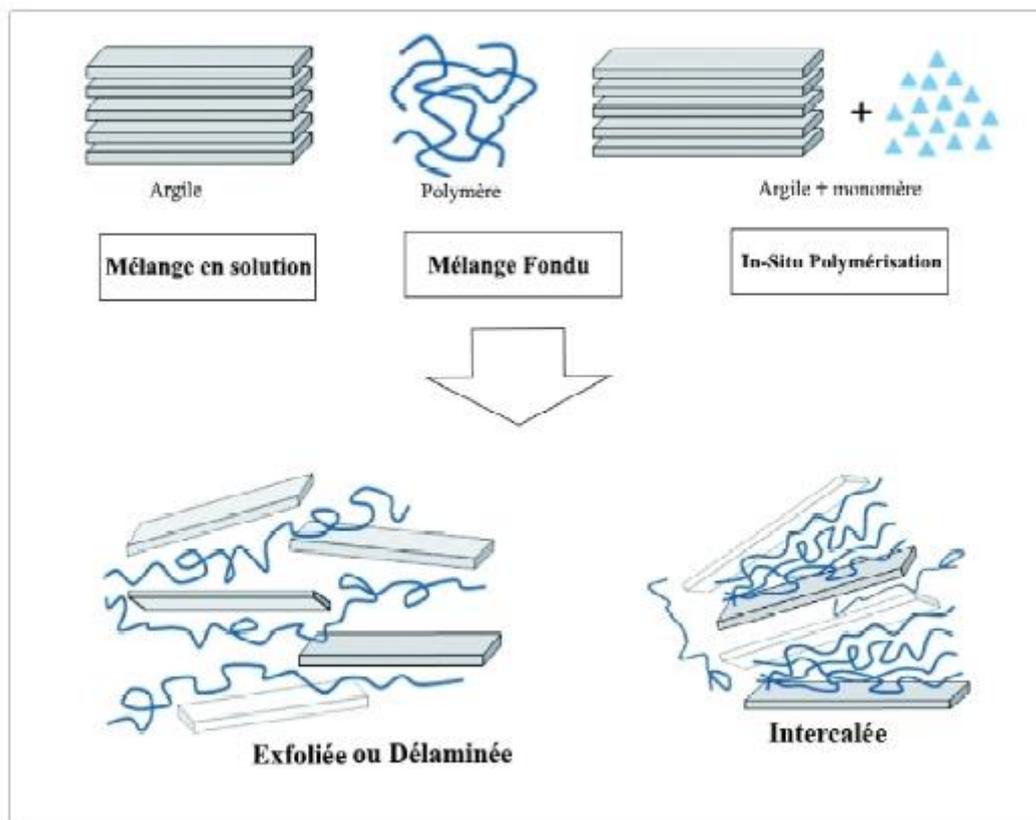


Figure III.1 : Représentation schématique de divers procédés de mise en œuvre de nanocomposites

La préparation des nanocomposites polymères à couches de silicate peut se faire par un mélange en solution, à l'état fondu ou par polymérisation in situ. Les matériaux obtenus peuvent avoir une morphologie délaminée (ou exfoliée) ou alors intercalée.

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux principales étapes :

1. Modification des lamelles d'argile pour les rendre plus compatibles avec les polymères : Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice en y insérant un cation de taille plus importante de nature organique (généralement des alkylammoniums), la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.

Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange cationique de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

2. Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposite final. Trois stratégies peuvent être utilisées :

- Intercalation de polymère à partir de solution (**figure III.2**) ; Ceci est basé sur un système de solvant où le polymère est soluble et les couches de silicate sont gonflables. Le stratifié silicate est tout d'abord gonflé dans un solvant, tel que le chloroforme, ou le toluène. Lorsque le polymère et la solution de silicate en couches sont mélangés, les chaînes de polymère s'intercalent et déplacent le solvant à l'intérieur de la couche intermédiaire du silicate. Après évaporation du solvant, la structure reste intercalée, donnant ainsi des nanocomposites polymère-argile.

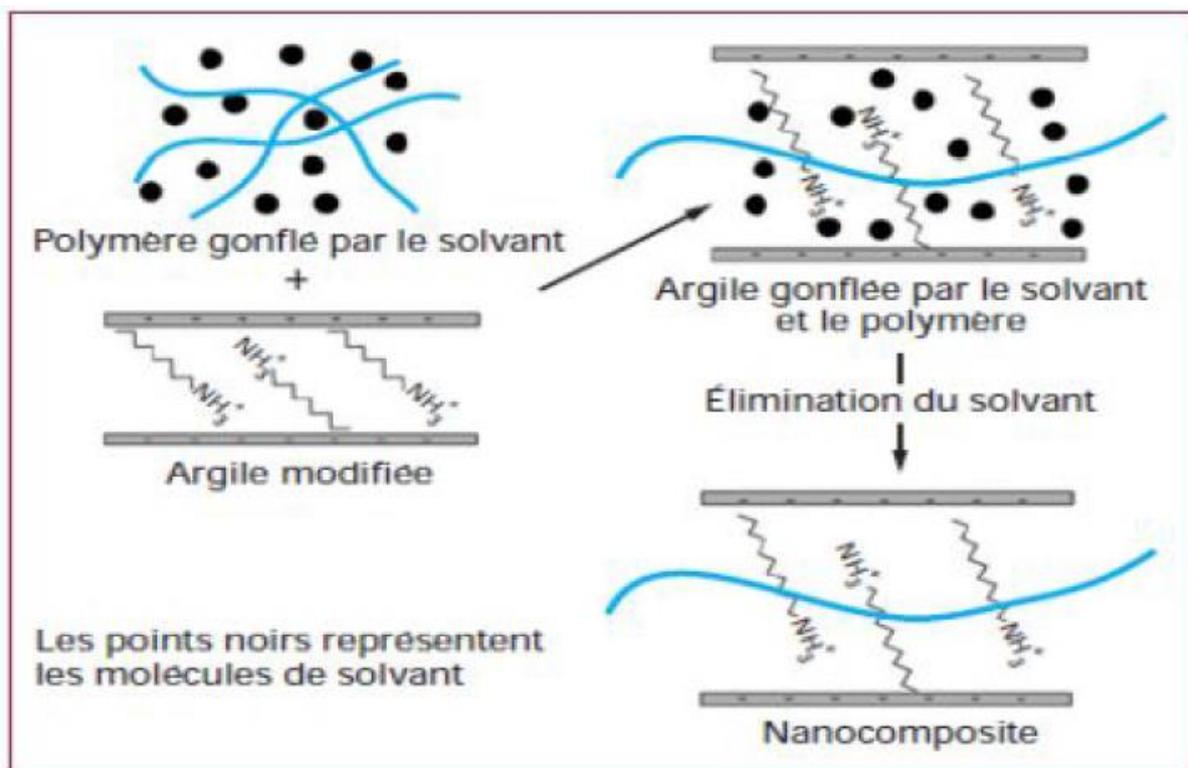


Figure III.2 : Schéma simplifié de l'élaboration des nanocomposites par mélange en solution [70].

- Polymérisation in situ (**figure III.3**) dont le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile. L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile,

indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère [70].

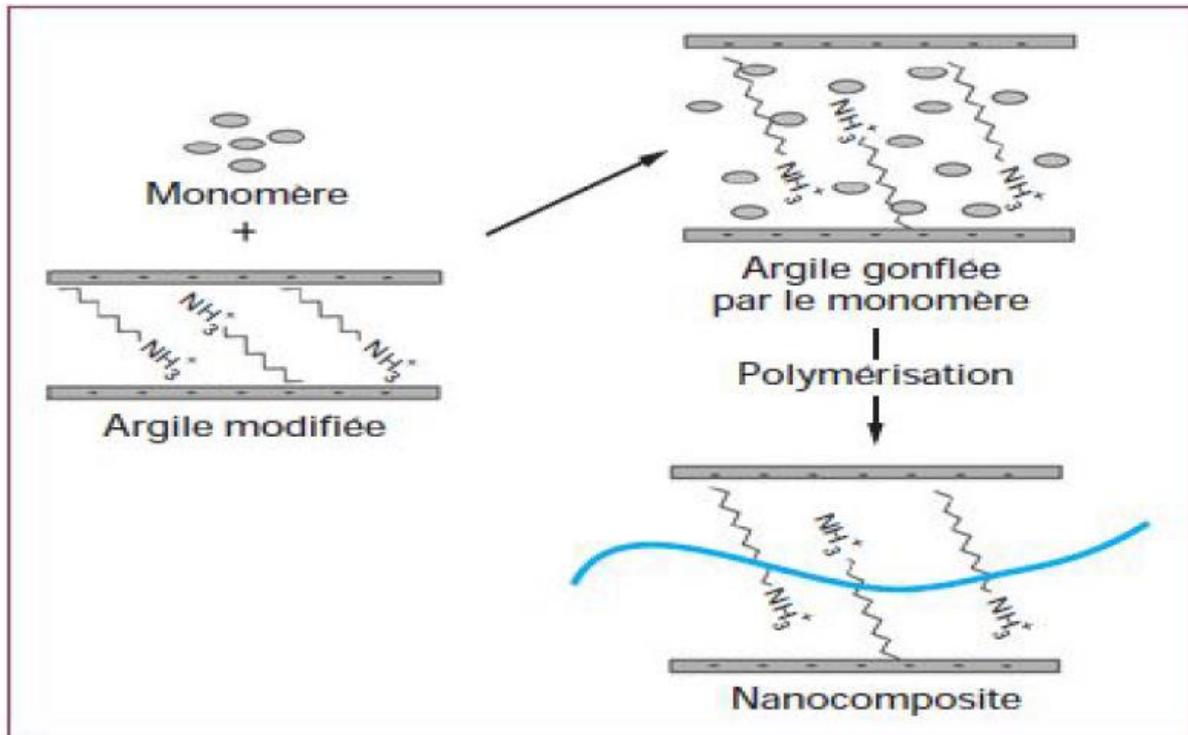


Figure III.3 : Schéma simplifié de l'élaboration des nanocomposites par polymérisation in-Situ [70].

- Mélange à l'état fondu (**figure III.4**) où le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié [70].

Cette méthode présente de grands avantages par rapport aux autres. Entre autres, ce procédé est respectueux de l'environnement en raison de l'absence de solvants organiques, et il utilise les procédés industriels standards, tels que l'extrusion et le moulage par injection [69,72 ,73].

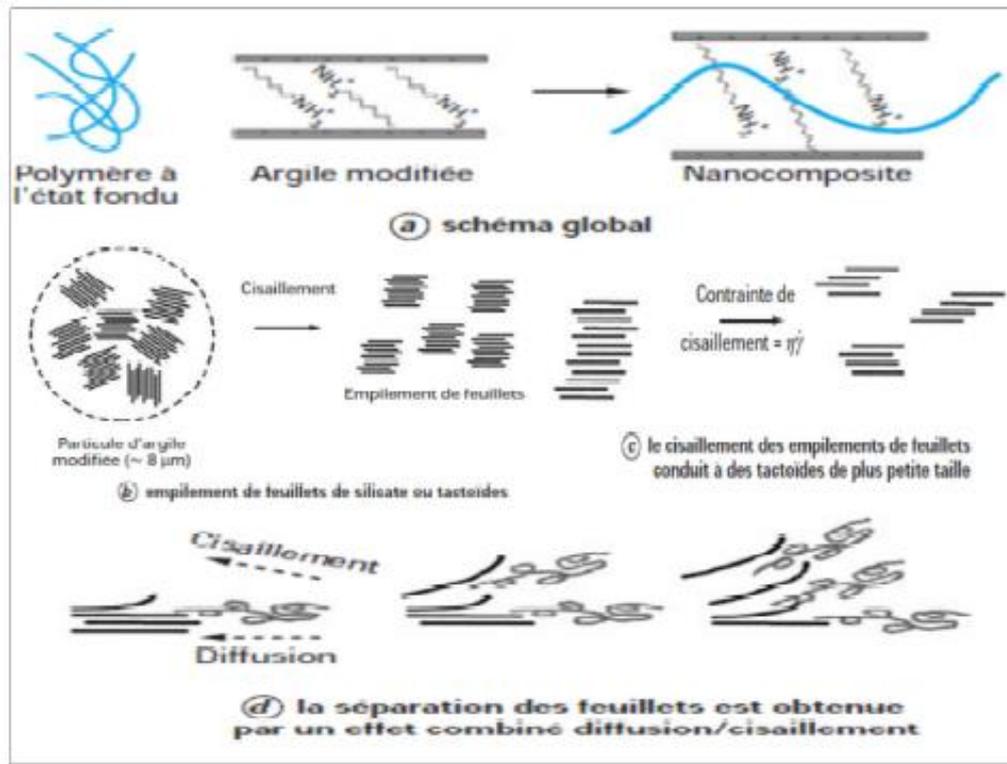


Figure III.4 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange à l'état fondu [74].

III.3. Différents types de nanocomposites polymère/argile

Il existe trois types de structures de nanocomposites pouvant être obtenus avec des selon l'état de dispersion de la nanocharge d'argile dans la matrice polymère (Figure III.5).

- ✓ **Microcomposites** : Les polymères ne s'insèrent pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice. Dans ce cas, l'appellation nanocomposite est abusive.
- ✓ **Nanocomposites intercalés** : La distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion du polymère entre les feuillets.
- ✓ **Nanocomposites exfoliés** : Les feuillets sont totalement dispersés dans la matrice polymère. La structure de la charge est complètement délaminée. Le processus de l'exfoliation d'argile exige essentiellement une modification de la surface telle que la largeur de la couche intercalaire elle doit dépasser une certaine valeur qui dépend de la différence de l'énergie d'absorption afin d'être thermodynamiquement favorable [42].

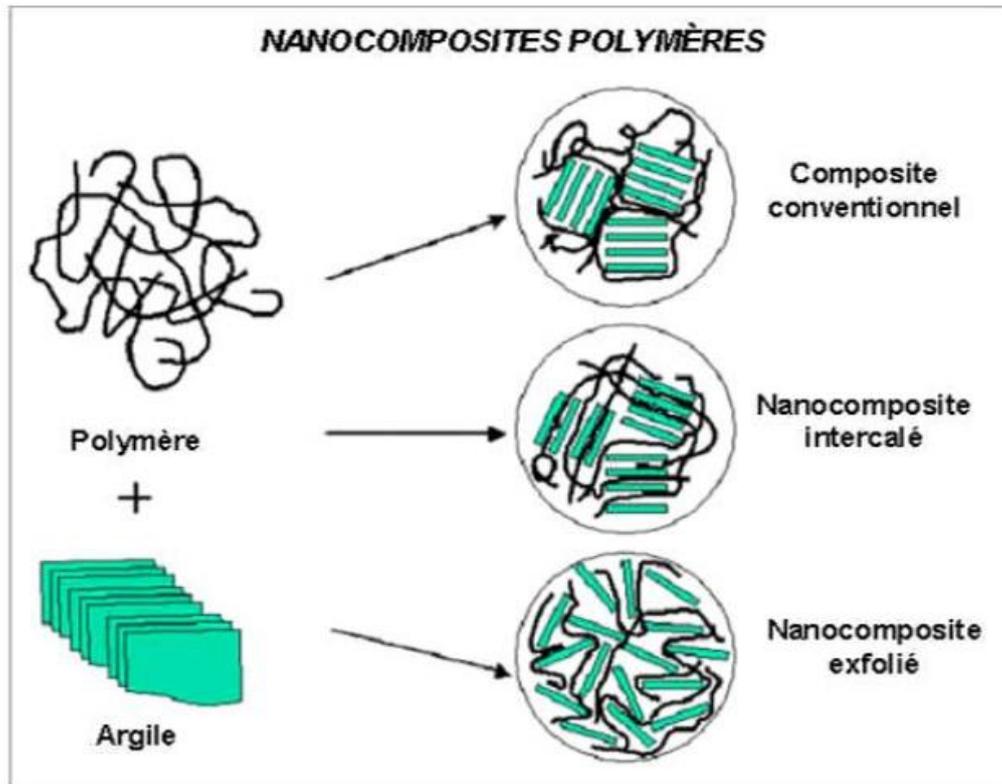


Figure III.5 : Les différents types de nanocomposites

III.4. Les propriétés des nanocomposites

III.4.1. Propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère permet généralement d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur majeur permettant une amélioration notable du module.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young.

Par exemple, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés. Par contre, le module d'un nanocomposite à base de polyméthylméthacrylate/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu.

La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice.

III.4.2. Stabilité thermique

La stabilité thermique des systèmes polymère/argile, mesurée par thermogravimétrie, est généralement supérieure à celle du polymère pur. Blumstein [68] fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. D'autres types d'argiles et de matrices polymères ont ensuite été étudiés. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile, mais aussi par un effet barrière au transport des produits volatils générés lors de la décomposition du matériau.

III.4.3. Propriétés au feu

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau polymère : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO₂. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [68].

III.4.4. Propriétés barrières au gaz

L'amélioration des propriétés barrières d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation, par les particules d'argile, d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère. Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière [68].

III.5. PLA et ses nanocomposites

Nombreuses études ont été menées durant des deux dernières décennies sur le renforcement du PLA par différents types d'argile.

En 2003, Ogata et col. [75] ont préparé des mélanges PLA/montmorillonite modifiée par la dissolution du polymère dans le chloroforme à chaud, en présence de la montmorillonite modifiée par le diméthyl distearyl ammonium MMT (2C18MMT). Dans le cas du PLA/MMT composite, les résultats de diffraction des rayons X aux grands angles et diffraction des rayons X à faibles angles, ont montré que les couches silicates formant l'argile ne peuvent pas être intercalées dans le mélange PLA/MMT préparé en solution. En d'autres termes, l'argile existe sous forme de tactoïdes, composés de plusieurs monocouches silicates superposées. Ces

tactoides sont responsables de la formation des structures de géométrie particulière. Ce genre de caractère structural augmente le module d'Young de l'hybride. Bandyopadhyay et col. [76] ont préparé des nanocomposites PLA/montmorillonite organo-modifiée et ont mis en évidence l'existence d'une structure intercalée qui a induit une nette amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.

Sinha Ray et col.[77-78], ont opté pour l'élaboration à l'état fondu pour la préparation des nanocomposites intercalés PLA/couches silicate. Pour la préparation du PLA nanocomposite, la montmorillonite modifiée avec l'octadécyl ammonium (C18MMT) et le PLA ont été premièrement mélangé à sec. Le mélange a été ensuite extrudé à l'état fondu à 190°C. Des nanocomposites chargés avec de petites quantités de o-PCL comme agent compatibilisant ont été préparé aussi afin de comprendre l'effet de o-PCL sur la morphologie et les propriétés du PLA nanocomposite [79]. Les spectres de rayons X et les observations TEM ont montré clairement que les couches silicates de l'argile étaient intercalées, et bien dispersées dans la matrice PLA. L'incorporation d'une petite quantité d'o-PCL comme comptabilisant améliorer la distribution des couches silicates au sein de la matrice.

Dans une autre étude, Sinha Ray et col. [80] ont préparé des nanocomposites de PLA avec le mica fluorine synthétique modifiée organiquement (OMSFM). Pour la caractérisation de la structure et la morphologie des nanocomposites, ils ont utilisé la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X, a permis aux de conclure que les chaines de PLA sont intercalées, ont un grand effet sur la structure de la couche du OMSFM, et changent brusquement la longueur des cristallites de silicate intercalée avec l'augmentation du taux de l'OMSFM. Les images de TEM montrent clairement l'empilement et les couches silicate intercalée s'étaient bien dispersées dans la matrice PLA.

Ultérieurement, dans d'autres travaux de recherche [81-82], Sinha Ray et col. ont préparé une série de nanocomposites à base de PLA avec différents genre d'organo-silicates modifiés dans le but d'étudier l'effet de la structure des surfactants sur la morphologie, les propriétés et la biodégradabilité des nanocomposites de PLA.

Maiti et col. [83] ont également élaboré des séries de nanocomposites de PLA avec différents types de couches silicates, saponite (SAP), montmorillonite MMT et mica synthétique. Ces derniers ont été modifiés avec des sels alkylphosphonium avec différentes longueurs de chaines. Dans leur travail, ils ont essayé de déterminer, dans un premier temps, l'effet de la variation de la longueur de chaîne du surfactant alkylphosphonium sur les propriétés de l'argile organophile. Puisque les argiles se comportent différemment avec le même surfactant organique, ils ont

étudié, par la suite, les effets de la dispersion, intercalation, et le rapport de forme de l'argile sur les propriétés finales du matériau.

Paul et col. [84] ont rapporté la préparation des nanocomposites plastifiés PLA/MMT par la technique de l'intercalation à l'état fondu. L'argile modifiée utilisée est la montmorillonite modifiée avec les cations de l'alkylammonium le bis-(2-hydroxyethyl) methyl (hydrogenated tallow alkyl). Les analyses de diffraction des rayons X ont confirmé la formation de nanocomposites intercalés.

Chang et al. [85] ont préparé des nanocomposites à base de PLA avec différents genre d'argile modifiée via la méthode d'intercalation en solution afin d'étudier l'effet de l'argile modifiée sur la structure et les propriétés des nanocomposites. Ils ont utilisé le N,N'-Diméthylacetamide (DMA) pour la préparation des nanocomposites. Les résultats des analyses par rayons X indiquent la formation des nanocomposites intercalées pour l'ensemble des argiles étudiées. Les images de TEM montrent que la plupart des couches d'argiles étaient dispersées de façon homogène dans la matrice PLA, avec quelques amas ou des particules agglomérées qui ont été détectées.

De multiples travaux ont donc été menés sur l'effet de différents types d'argile sur les propriétés de nanocomposites à base de PLA en utilisant plusieurs voies de préparation. Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à la comparaison de l'effet de 03 types d'argiles sur la structure et la stabilité thermiques de nanocomposites à base de PLA préparés par voie de solution.

III.6. Les applications des nanocomposites

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [86]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés). Le tableau III.1 présente les applications potentielles actuelles des nanocomposites à base de polymères.

Tableau III.1. Applications potentielles des nanocomposites à base de polymère.

Nanocomposites	Applications	Compagnie et / ou le nom commercial du produit
Polyamide 6/ argile	CARTER ceinture: l'automobile	Toyota / Ube
Polyisobutylene/argile	Balles de tennis, pneus, ballons de soccer	InMat LLC
Polyimide / argile	Automobile passes étape	GM Safari et Astra Vans.
Différents polymères conducteurs / MWCNT	dissipation électrostatique	Hyperion
Polycarbonate/SiO ₂ Poly(amide-imide) / TiO ₂	Revêtement résistant à l'abrasion séparation de gaz.	

PARTIE PRATIQUE

Chapitre IV

Protocole Expérimental

Les dernières années ont été marquées par des avancées remarquables dans le domaine des matériaux polymères. En plus de la possibilité de mélanger deux polymères afin d'en améliorer les propriétés, les recherches se sont également tournées vers la préparation de composites ou nanocomposites afin d'avoir des matériaux avec des propriétés thermiques, mécaniques, barrières ...etc améliorées.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'ajout de différentes nanocharges d'argile sur la structure et la stabilité thermique du Poly(acide Lactique) (PLA). Plusieurs formulations ont été préparées par voie de solvant en variant la nature de l'argile et pourcentage massique au sein de la matrice polymère (1%, 3% et 5%).

Les échantillons élaborés ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

IV.1. Matériaux utilisés

IV.1.1. Poly(acide lactique) (PLA)

La matrice poly(acide lactique) (PLA) utilisée dans notre étude est fournie en granulés et produite par Nature Works LLC sous l'appellation commerciale PLA7001D®..

Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont regroupées dans le Tableau IV.1 :

Tableau IV.1: Principales caractéristiques du PLA utilisé [87].

Propriétés	Valeur-unité
Gravité spécifique	1,24
Indice de fluidité (210°C, 2,16Kg)	6 g/10min
Température de transition vitreuse	50-60°C
Température de fusion	160°C
Clarté	Transparent

La structure chimique du PLA est donnée en Figure IV.1.

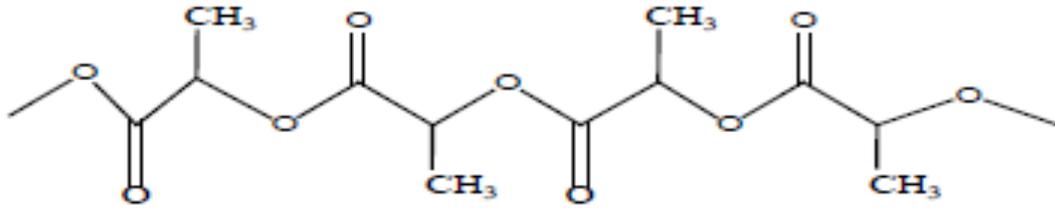


Figure IV. 1: Structure du PLA

IV.1.2. Montmorillonite sodique MMT-Na

Une montmorillonite sodique (MMT-Na) a été synthétisée par voie hydrothermale, à 350°C et 1200 bars pendant 28 jours, à partir d'un gel correspondant à la formule structurale $\text{Na}_{0,66} [\text{Al}_3, 34\text{Mg}_{0,66}] [\text{Si}_8] \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'analyse chimique par ICP-OES, les analyses ponctuelles à la microsonde électronique et le diffractogramme des rayons X confirment que le produit obtenu est monophasé, homogène et bien cristallisé. Les propriétés d'hydratation de la smectite de synthèse Na-MMT sont comparées à celles de la montmorillonite naturelle du Wyoming SWy-2 échangée Na⁺. Le cycle d'adsorption-désorption d'eau a été suivi à 30°C par diffraction des rayons X et par gravimétrie. La raie d(001) de Na-MMT est toujours plus fine que celle de Na-SWy-2 ; à 53% d'humidité relative, les raies à 1,3 et 1,5 nm, caractérisant l'hydratation à une et deux couches d'eau, sont nettement distinctes pour Na-MMT, ce qui indique une meilleure organisation des particules de smectite par rapport à Na-SWy-2. Pour simuler les conditions de stockage de surface des déchets, des expériences d'infiltration à l'eau, sous pression constante (3 bars), à travers l'argile préalablement compactée à 5 bars ont été réalisées à l'aide de cellules oedométriques. La conductivité hydraulique calculée à partir du débit d'infiltration et de la loi de Darcy s'élève à 4,5.10⁻¹² m.s⁻¹ pour Na-MMT et 9.10⁻¹³ m.s⁻¹ pour Na-SWy-2. La smectite Na-MMT ne présente pas de gonflement macroscopique, tandis que celui-ci atteint 35% au bout de dix jours pour Na-SWy-2. De plus, Na-MMT ne forme pas de gel en présence d'eau. La meilleure cristallinité de la montmorillonite de synthèse pourrait limiter la délamination des particules en feuillets individuels, processus proposé par Laird (2006) pour la formation de gel des smectites naturelles sodiques. La structure des particules (épaisseur et extension) de la montmorillonite de synthèse Na-MMT fera l'objet d'observations au microscope électronique par transmission.

IV.1.3. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). Elle est connue sous le nom de Cloisite 30B (notée C30B). La Cloisite 30B est issue de la modification organique de la montmorillonite sodique où l'ion sodium est remplacé par un ammonium quaternaire possédant des groupement méthyle, hydroxyéthyle et une chaîne aliphatique majoritairement C18.

Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel que le polylactide. La structure du surfactant ayant servi à obtenir la Cloisite 30B est schématisée dans la figure ci-dessous :

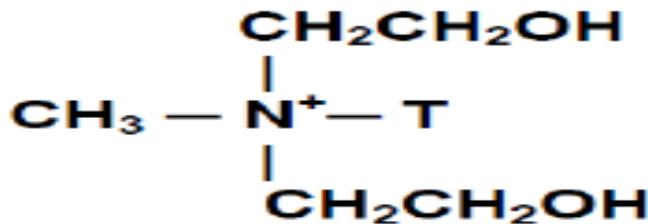


Figure IV.2: La structure de la Cloisite 30B.

T : Représente une chaîne hydrocarbonée.

Sa composition en pourcentage en masse des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

IV.1.4. Halloysite Algérienne

L'halloysite Algérienne est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma) localisé dans le nord-est de l'Algérie. Elle est fournie par la société SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) située à El Milia dans la wilaya de Jijel. Cette argile a été récupérée sous forme de blocs argileux de couleur grisâtre (Figure IV.3), facilement friables.

La préparation de cette argile par broyage, micronisation et tamisage est donc indispensable. Un premier broyage manuel à sec a été réalisé en utilisant un mortier. Ensuite la fraction récupérée est broyée dans un broyeur de marque FAURE Equipement SA. Ce broyeur est constitué par une jarre en porcelaine et des billes de différents diamètres et tourne à une vitesse fixe pendant 1 heure. Après tamisage dans une tamiseuse de marque Octagon digital, la fraction granulométrique comprise entre 0 et 40 μm a été sélectionnée pour notre étude.

Il est à noter que l'halloysite algérienne est utilisée sans purification ou traitement préalable.

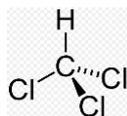


Figure IV.3 : Halloysite Algérienne (HNT) [88].

IV.1.5. Chloroforme

Dans notre travail, nous avons élaborer des nanocomposites PLA/argile par voie de solution. Le solvant utilisé pour cette préparation est le chloroforme, ayant les caractéristique suivantes : :

- Formule général : CHCl_3 .



- Masse moléculaire : $M=119,38 \text{ g/mol}$.
- Température d'ébullition : $60,5-61,5^\circ\text{C}$.
- Température de fusion : -63°C .
- Densité : $D=1,476- 1,483 \text{ g/ml}$ dans 20°C et $D=1,492 \text{ g/ml}$ dans 25°C

IV.2. Mise en œuvre des matériaux

Les nanocomposites PLA/nanocharge sont réalisés en solution. Le polymère ainsi que les trois nanocharges, à savoir la Cloisite 30B, MMT-Na et HNT, sont préalablement étuvés pendant 24h à 60°C .

2g du PLA sont dissout dans 60ml de chloroforme. Pour assurer une bonne dissolution du PLA, une agitation en continue avec un barreau magnétique est maintenue pendant 24h. En parallèle, les nanocharges sont mises dans du chloroforme avec des quantités connues comme le montre le tableau IV.2, afin de permettre le bon gonflement des charges, d'une part et l'agrandissement des espaces interfoliaires d'une autre, qui permettra ensuite la bonne pénétration (argile-polymère), est cela pour une durée de 24h.

Les formulations PLA/argile sont ensuite disposées dans des boîtes à pétrie, laissées à l'air libre pour vaporiser le solvant pendant 24h. Afin d'assurer une vaporisation totale de ce dernier, les formulations sont mises dans l'étuve à une température de 40°C pendant 4h.

Le même procédé est suivi soit pour la préparation de l'ensemble des formulations des nanocomposites chargés à 1,3 et 5% en masse.

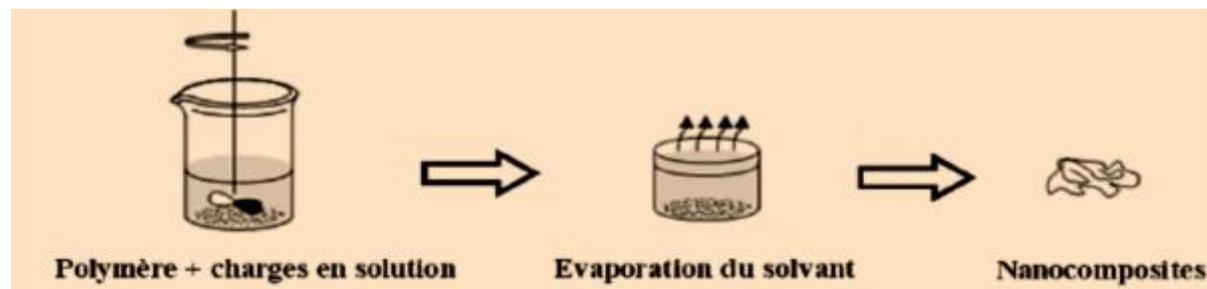


Figure IV.4 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie solvant [89].

Des films d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 150 micromètres sont ainsi obtenus.

Les nanocomposites préparés et leurs nomenclatures sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau IV.2 : Codes et compositions des formulations préparées par voie solution.

Echantillon	PLA (%)	MMT-Na (%)	C30B (%)	HNT (%)
PLA	100	0	0	0

PLA/MMT-Na ₁	99	1	0	0
PLA/MMT-Na ₃	97	3	0	0
PLA/MMT-Na ₅	95	5	0	0

PLA/C30B ₁	99	0	1	0
PLA/C30B ₃	97	0	3	0
PLA/C30B ₅	95	0	5	0

PLA/HNT ₁	99	0	0	1
PLA/HNT ₃	97	0	0	3
PLA/HNT ₅	95	0	0	5

IV.3. Techniques de caractérisation

Les échantillons nanocomposites PLA/argile ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie IRTF pour suivre les changements structuraux induits dans la matrice PLA après l'ajout des différentes charges, et par analyse thermogravimétrique (ATG) qui permettra d'étudier la stabilité thermique de nos matériaux.

IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, ceci est l'aspect qualitatif de l'analyse. Elle permet également une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

C (en mol. m⁻³) : concentration de l'espèce absorbante.

L (en m) : longueur du trajet optique.

ϵ (en mol⁻¹.m²) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle «SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400cm⁻¹. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films de PLA et nanocomposites PLA/nanocharges [90].

IV.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de L'ATG consiste à enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle de température défini. Les analyses sont toujours réalisées sous atmosphère inerte (azote). La perte en masse du polymère en fonction de la température ou du temps permet entre autres de connaître ses températures de début et de fin de dégradation et de déterminer son taux de dégradation. Sur les matériaux composites, l'ATG permet de détecter les différents composés et d'évaluer leur proportion [91].

Chapitre V

Caractérisation des nanocomposites PLA/nanocharges d'argile

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la caractérisation des changements structuraux observés sur les films de PLA vierge et des nanocomposites chargés à 1, 3 et 5% en masse, soit en charge C30B ou MMT-Na ou HNT.

Les techniques employées pour caractériser les différentes formulations élaborées sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

V.1. Analyse des changements structuraux par spectroscopie IRTF

Les changements structuraux au sein des nanocomposites PLA/Argile seront observés en utilisant les spectres IRTF.

V.1.1. Analyse par IRTF des argiles

La figure V.1 présente le spectre IRTF de la MMT-Na enregistré dans la zone 4000-400 cm^{-1} . Ce dernier est soustrait de la littérature et comparé à une MMT organomodifiée à savoir la Cloisite 15A.

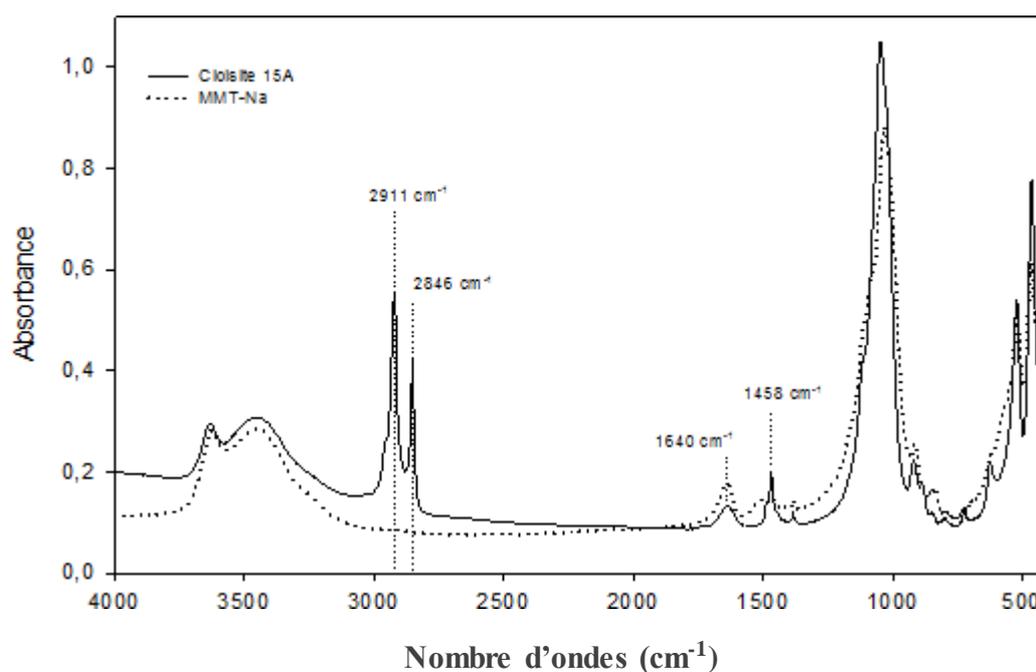


Figure V.1: Spectre IRTF de la MMT-Na [92].

Le spectre IRTF de la montmorillonite sodique montre plusieurs bandes d'absorptions enregistrées dans la région spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} , qui sont :

- Une large bande d'absorption située entre 4000-3100 cm^{-1} attribuée aux vibrations des groupements hydroxyles (OH) de la montmorillonite sodique.
- Deux bandes d'absorption, localisées à 1640-1458 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements $-\text{CH}$ de l'alkylammonium de la Cloisite 15A.
- Deux pics intenses entre 1050 et 400 cm^{-1} , qui sont associées aux vibrations d'élongation des groupements Si-O-Si dans les ponts éthers et aux vibrations de déformation de groupement (Si-O-Al) et (Si-O-Si), respectivement.

La figure V.2 montre le spectre IRTF de la Cloisite 30B enregistré dans la zone 4000-400 cm^{-1} .

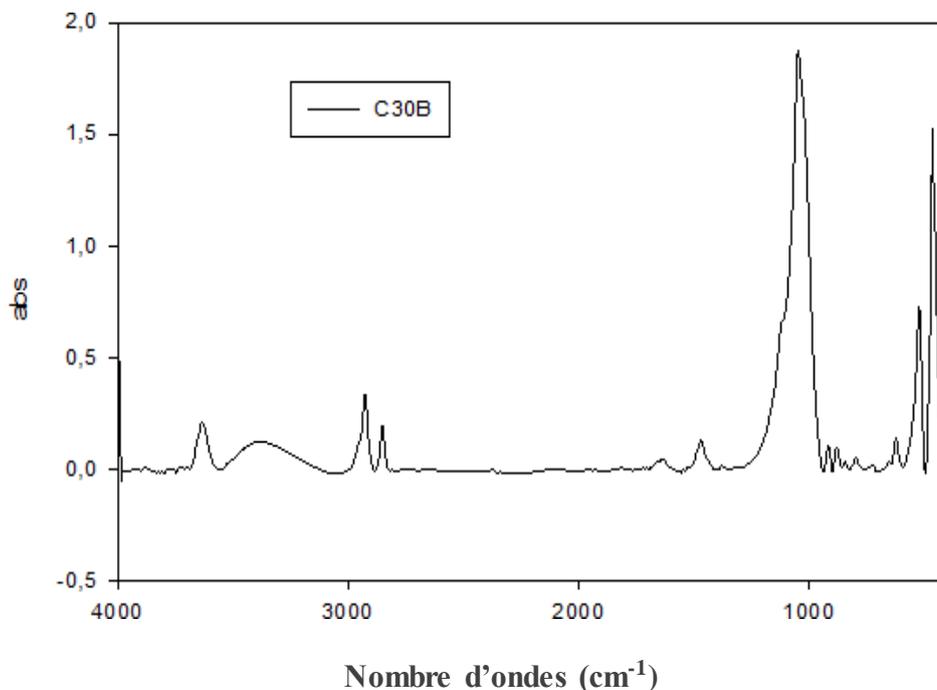


Figure V.2 : Spectre IRTF de la Cloisite 30B [68] .

Le spectre IRTF de la Cloisite 30B enregistré dans la région spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} : montre plusieurs bandes d'absorptions :

- Une large bande d'absorption située entre 4000- 3500 cm^{-1} avec apparition d'un pic à 3700 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique dans le groupement Mg-OH-Al et Al-OH-Al.

- Deux bandes d'absorption entre 3200 et 2000 cm^{-1} attribuées respectivement, aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3\text{-N}$ et des liaisons $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.
- Une bande d'absorption de faible intensité située entre 2000-1100 cm^{-1} attribuée aux groupements C-N de l'alkylammonium.
- Un pic situé entre 1100-900 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements Si-O-Si.
- Les bandes situées entre 850-400 cm^{-1} sont attribuées respectivement, aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg.

Dans notre travail, nous avons également utilisé une argile de la famille des Kaolins pour renforcer notre matrice PLA. Cette argile sous forme de cylindre creux est appelée Halloysite. La figure V.3 montre le spectre IRTF de l'halloysite algérienne (HNT) enregistré dans la zone 4000-400 cm^{-1} .

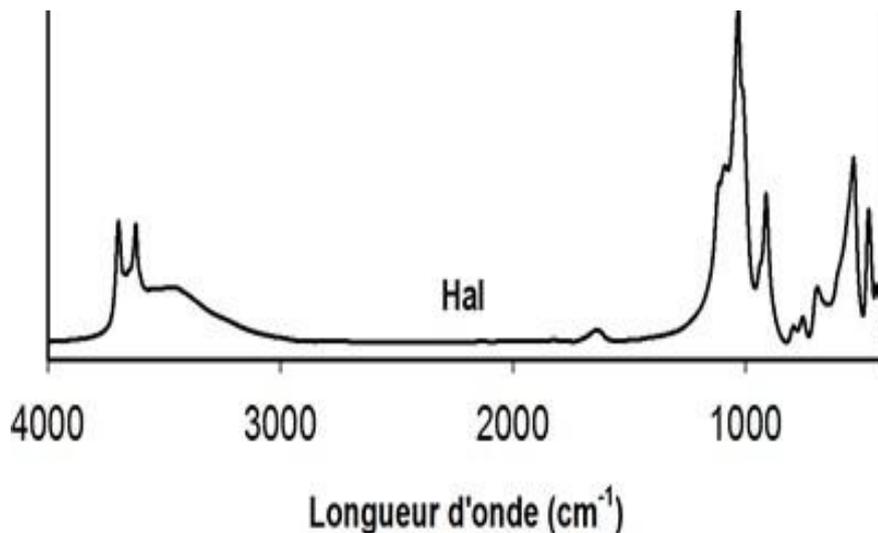


Figure V.3 : Spectre IRTF de la HNT [93] .

Le spectre IRTF de l'halloysite algérienne montre plusieurs bandes d'absorptions enregistrées dans la région spectrale entre 4000 et 500 cm^{-1} :

- Une large bande d'absorption entre 4000-3000 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH).
- Un pic entre 1500 et 1000 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des groupements C-C, à 1000 cm^{-1} est associée aux vibrations de l'élongation de Si-O-Si.
- Une large bande d'absorption entre 1000-400 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements CO.

V.1.2. Analyse par IRTF des nanocomposites PLA/argile

La figure V.4 montre le spectre IRTF de PLA vierge enregistré dans la zone 2000-500 cm^{-1} .

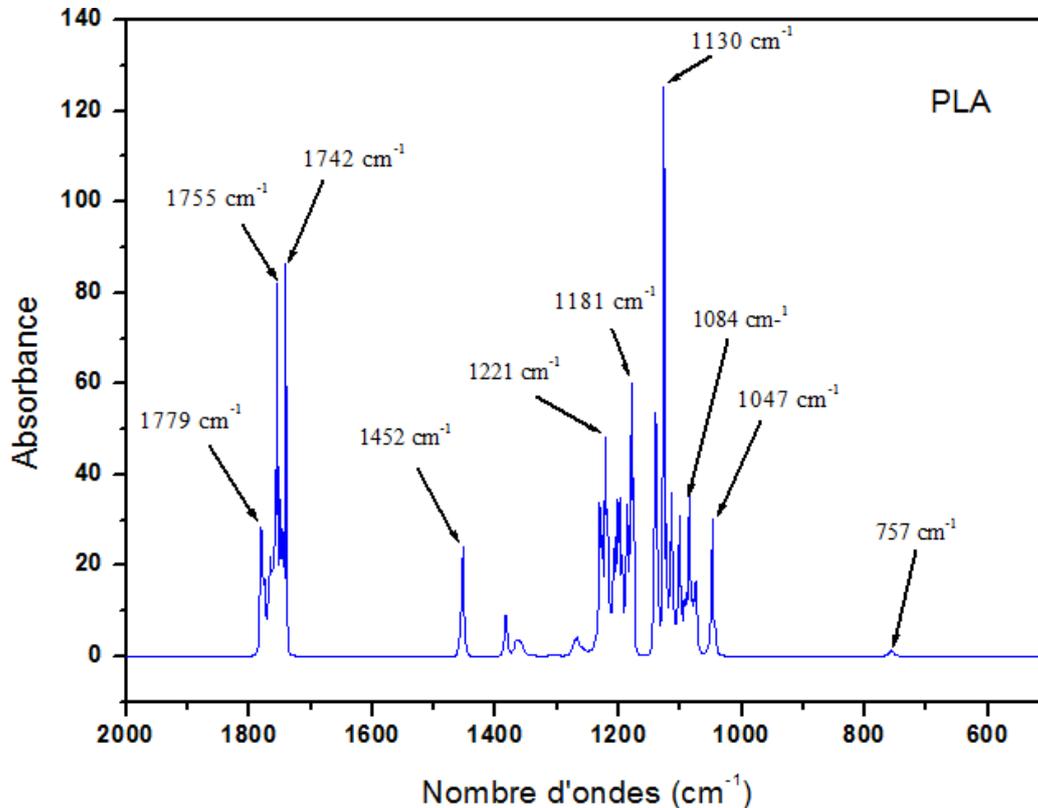


Figure V.4 : Spectre IRTF du PLA vierge.

Le PLA est un polyester aliphatique linéaire composé essentiellement d'entités subséquentes d' α -hydroxy-acide. Le spectre IRTF présenté sur la figure V.4 révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels :

- Une bande d'absorption située entre 1800 et 1700 cm^{-1} avec trois pics distincts aux alentours de 1779 et 1755 et 1742 cm^{-1} et qui sont attribués aux vibrations d'élongations des groupements Carbonyles $-\text{C}=\text{O}$ du PLA.
- Un pic aux environs de 1452 cm^{-1} , attribué aux vibrations déformation des groupements $-\text{CH}$.
- Entre 1300-1100 cm^{-1} , on note l'apparition de deux pics localisés à 1221 et 1181 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la déformation asymétrique et symétrique des liaisons C-H des groupements CH_2 et CH_3 .

- Une bande d'absorption située entre 1050 à 900 cm^{-1} avec la présence de deux pics intenses à 1084 et 1047 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O du PLA.

Les figures V.5, V.6 et V.7 montrent les spectres IRTF de PLA/MMT-Na à différentes teneurs massiques en nanocharge (1, 3 et 5%) dans les régions 2000-800 cm^{-1} , 1900-900 cm^{-1} et 2000-500 cm^{-1} .

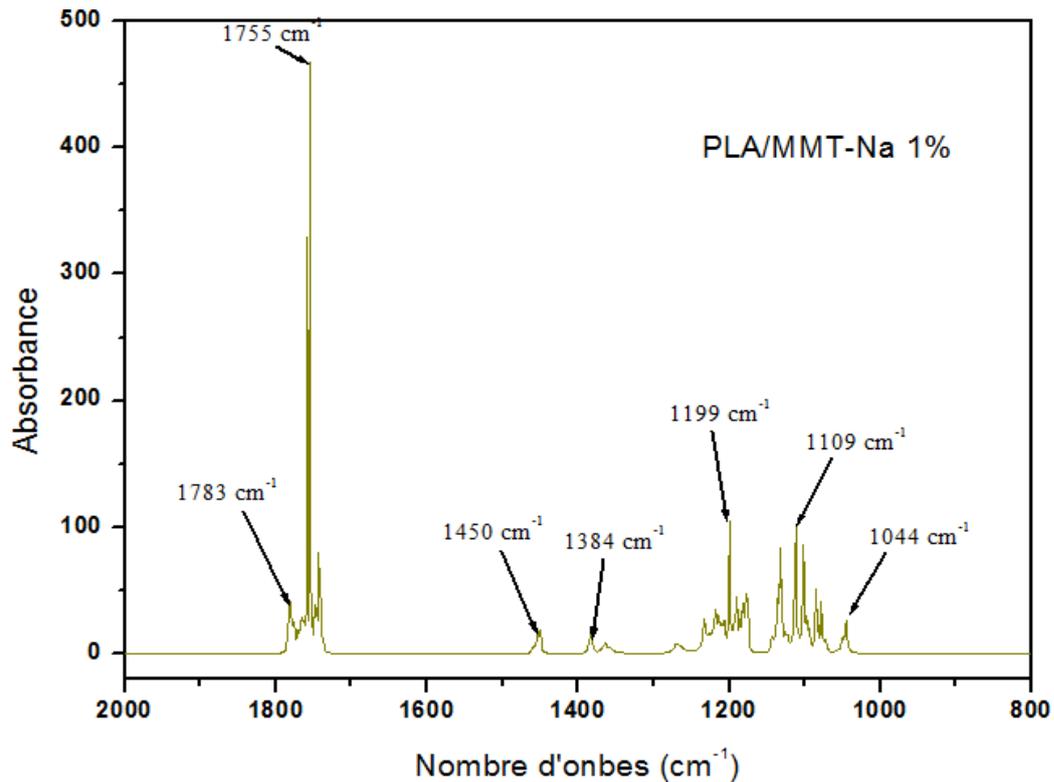


Figure V.5 : Spectre IRTF du PLA/ MMT-Na 1%.

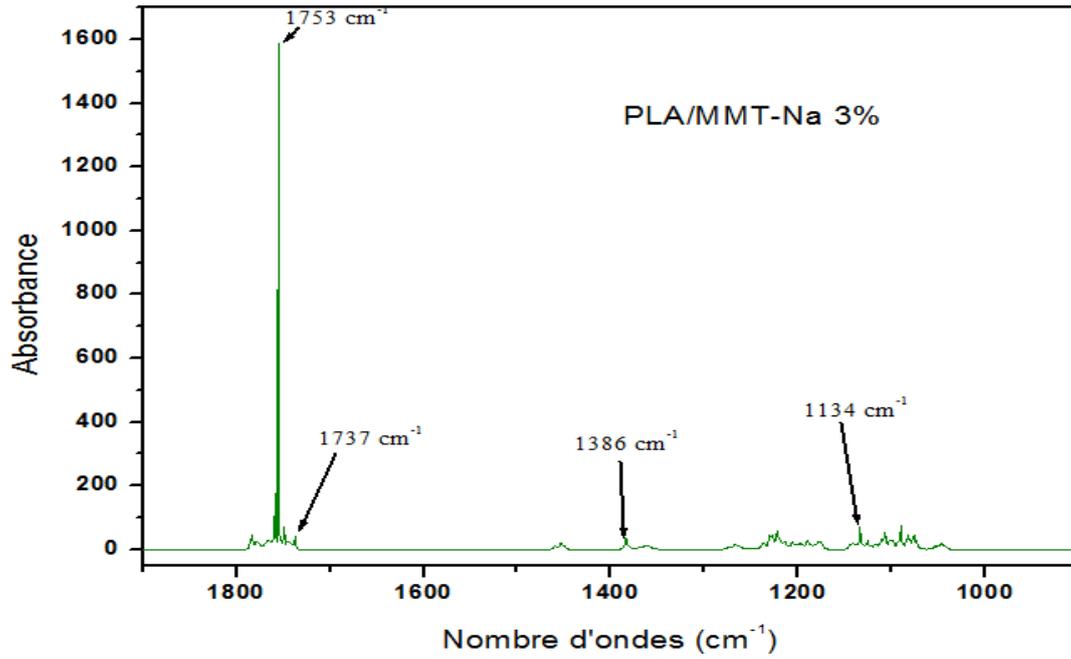


Figure V.6 : Spectre IRTF du PLA/ MMT-Na 3%.

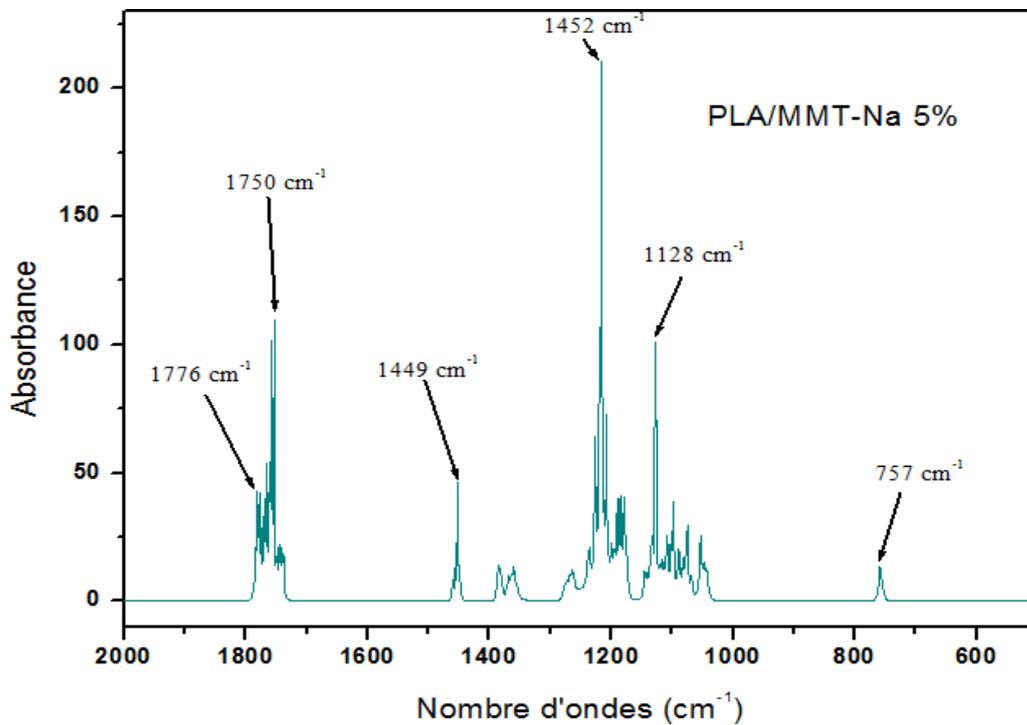


Figure V.7 : Spectre IRTF du PLA/ MMT-Na 5%.

Sur ces figures, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption. Cependant, dans la région $2000-500\text{ cm}^{-1}$, on observe :

- Deux pics à 1776 et 1750 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de groupement $-\text{CO}$.
- Une large bande d'absorption située à 1449 cm^{-1} (entre $1500-1300\text{ cm}^{-1}$), attribuée aux vibrations de déformation des groupements $-\text{CH}$.
- Un pic à 1128 cm^{-1} lié aux vibrations de groupement $-\text{C}-\text{C}$.
- Un pic à 757 cm^{-1} attribué à la vibration de déformation de groupements $-\text{CH}$.

Les figures V.8, V.9 et V.10 montrent les spectres IRTF de PLA/C30B à différentes concentrations en nanocharges (1, 3 et 5%) dans la région $1900-900\text{ cm}^{-1}$.

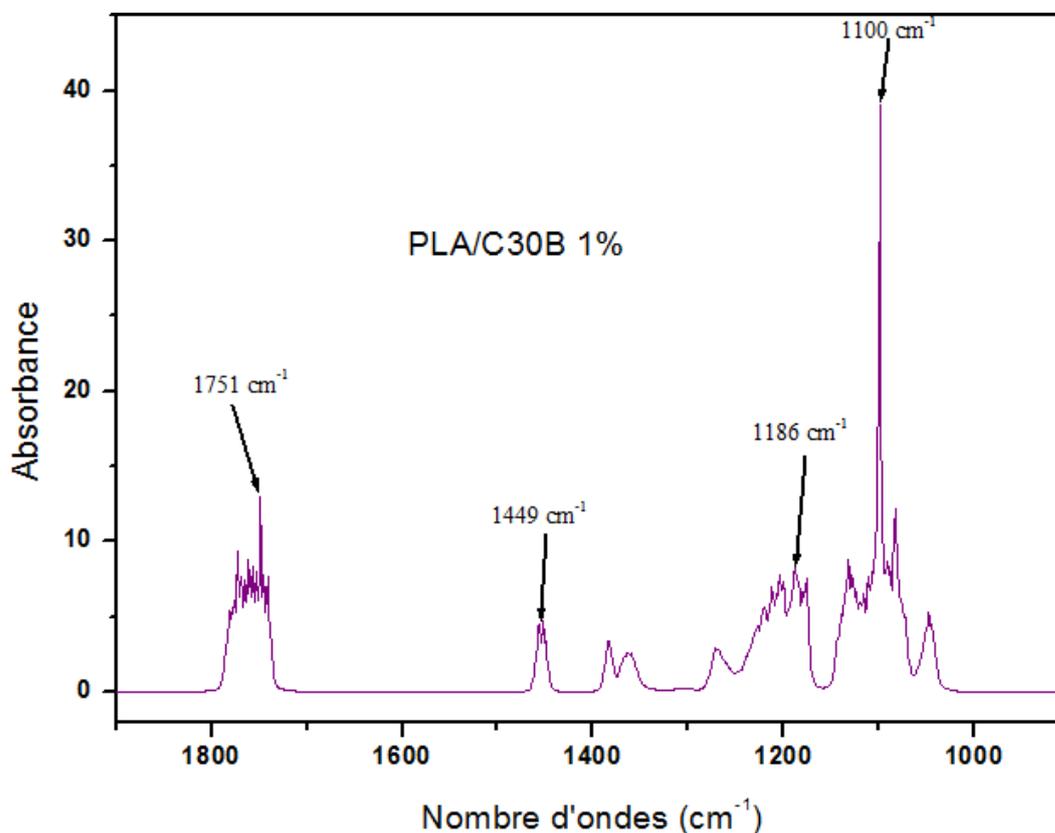


Figure V.8 : Spectre IRTF du PLA/Cloisite 30B 1%.

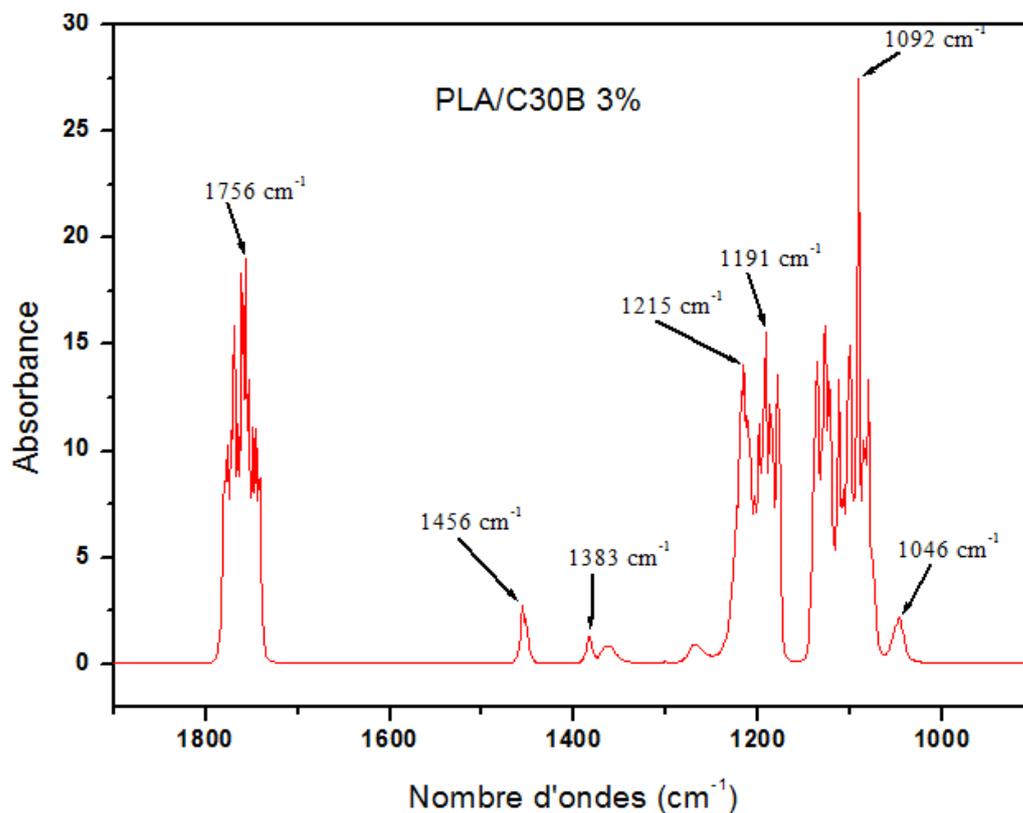


Figure V.9 : Spectre IRTF du PLA/Cloisite 30B 3%.

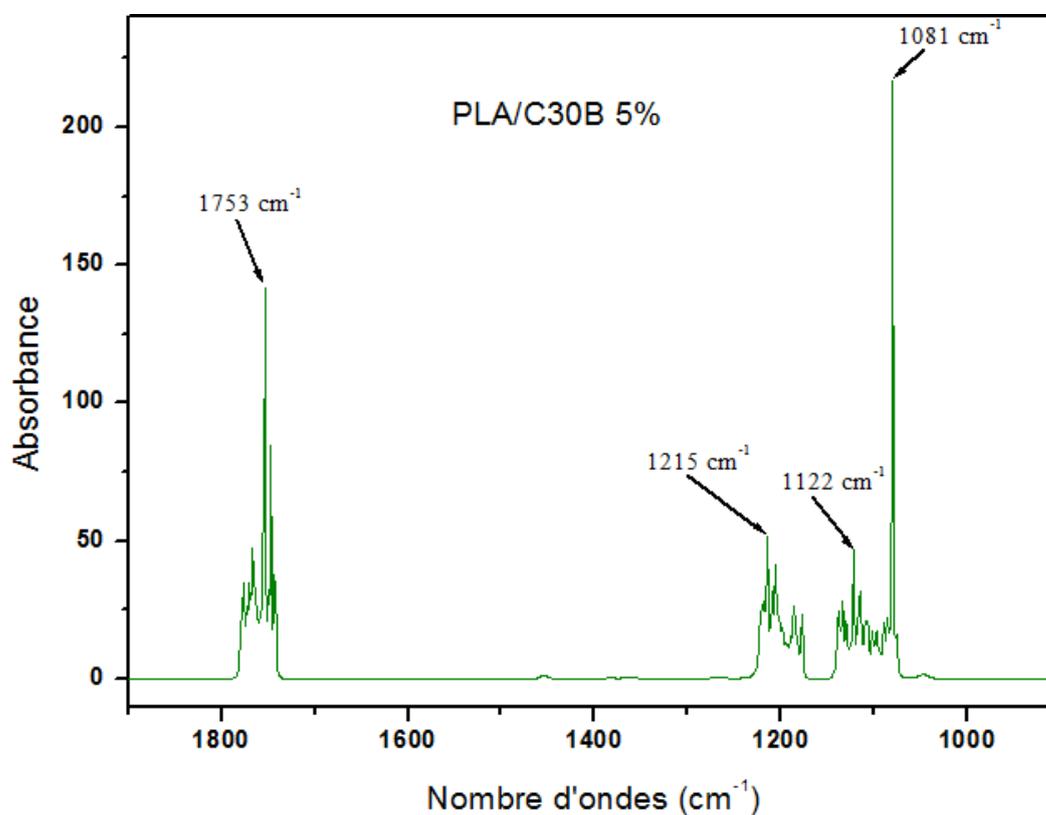


Figure V.10 : Spectre IRTF du PLA/Cloisite 30B 5%.

D'après les Figures V.8, V.9, V.10, on observe :

- Un pic dans la zone $1840-1700\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation de groupement $-\text{CO}$.
- Une série de bandes d'absorption situées entre 1500 et 1000 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation des groupements $-\text{CO}$.

Les figures V.11, V.12 et V.13 montrent les spectres IRTF de PLA/HNT chargé avec différentes teneurs en nanocharges (1, 3 et 5%) dans les régions $2000-800\text{ cm}^{-1}$, $3250-500\text{ cm}^{-1}$ et $2000-800\text{ cm}^{-1}$.

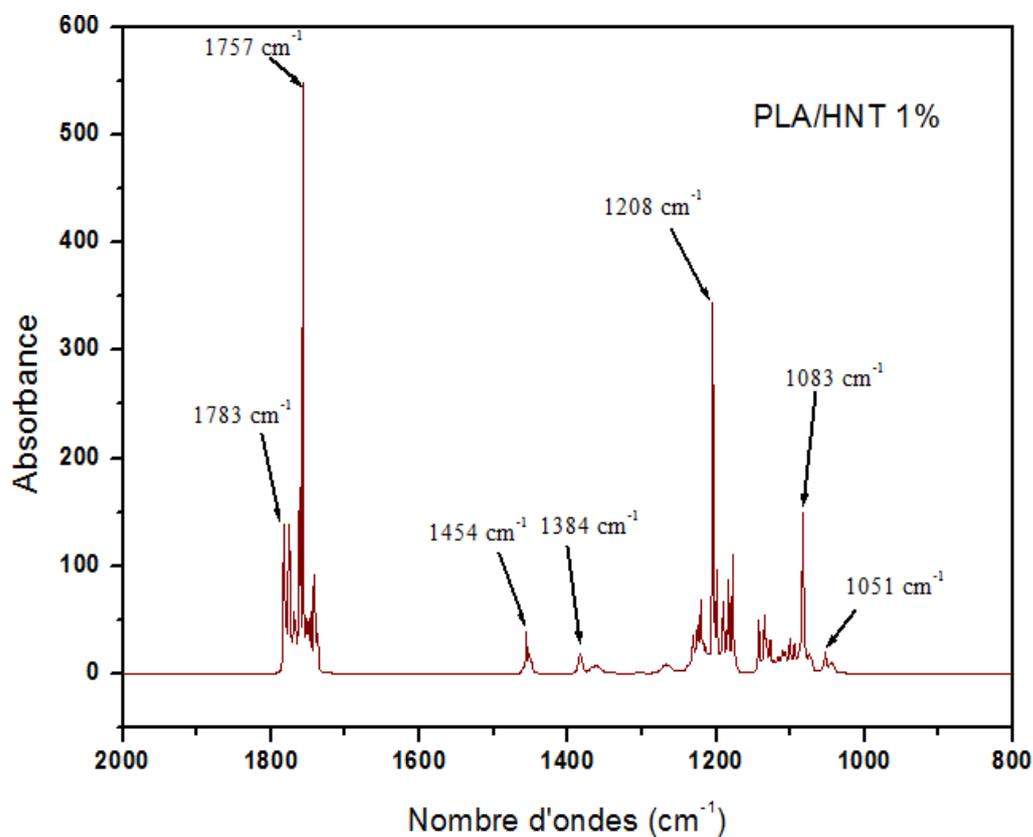


Figure V.11 : Spectre IRTF du PLA/HNT 1%.

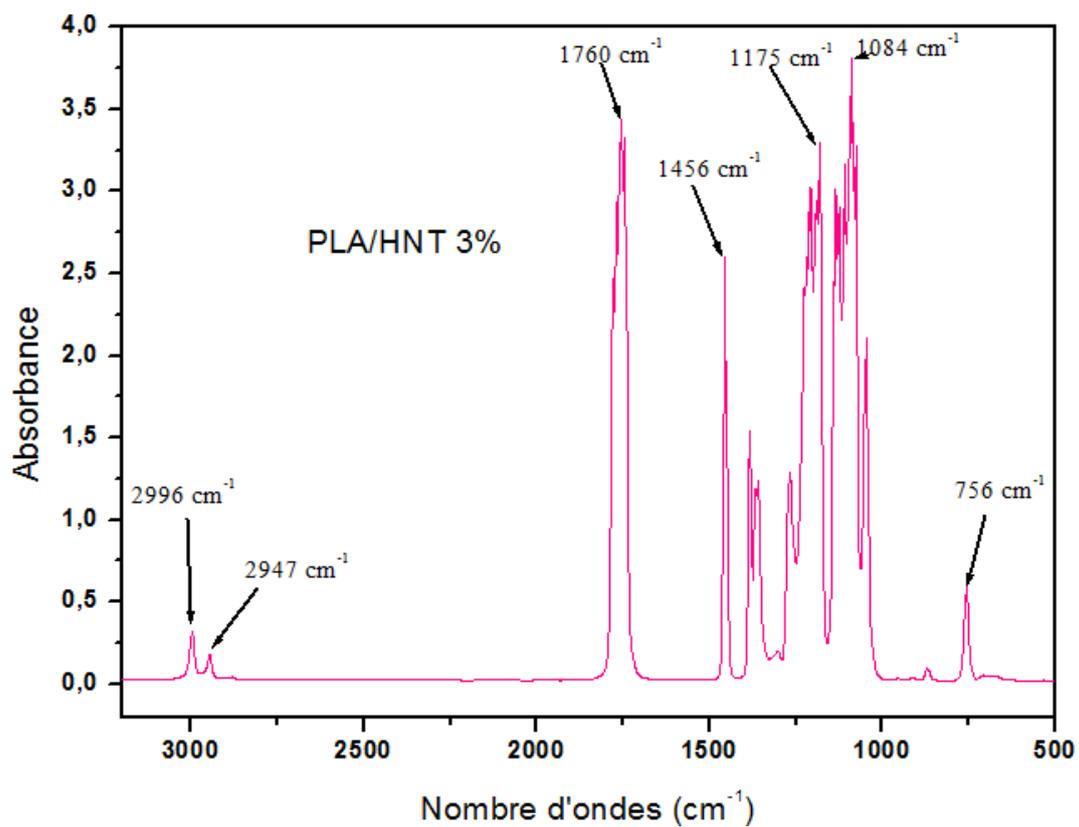


Figure V.12 : Spectre IRTF du PLA/ HNT 3%.

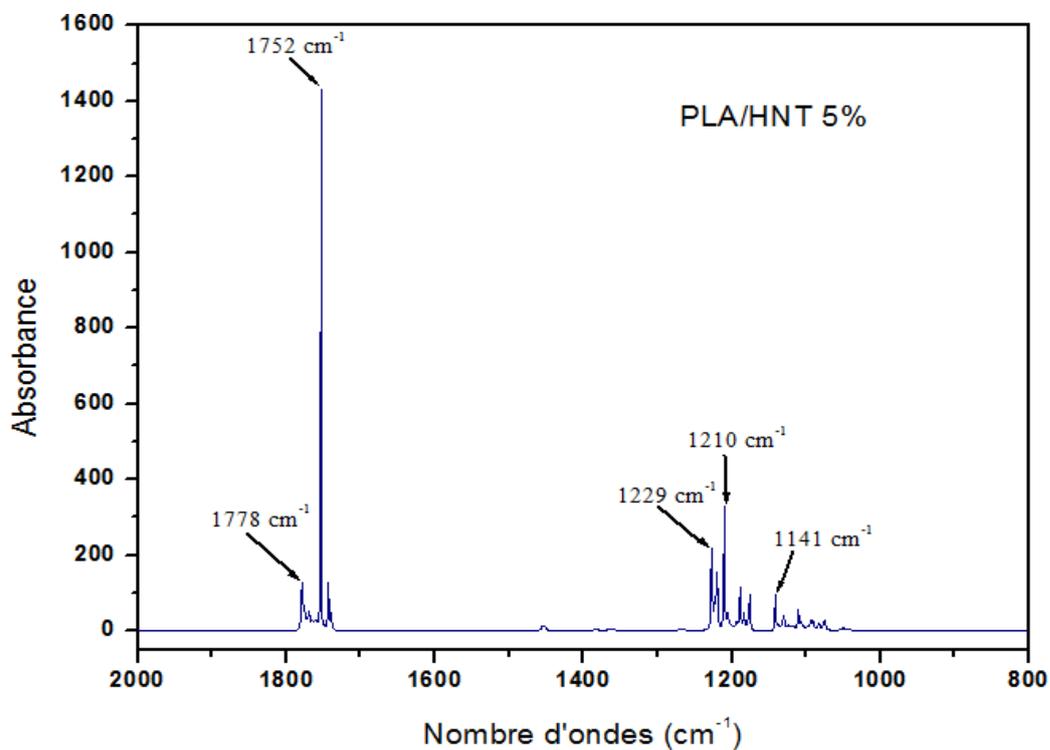


Figure V.13 : Spectre IRTF du PLA/ HNT 5%.

D'après les trois Figures V.11, V.12 et V.13, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption. Cependant, la région 3250-500 cm^{-1} montre de larges bandes à 2996 et 2947 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupement $-\text{CH}$.

Un pic à 1760 cm^{-1} correspond à l'absorption des groupements des carbonyles $-\text{CO}$, trois pics à 1456, 1175 et 1084 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des groupements $-\text{CO}$.

A.2. Analyse comparative

➤ Nanocomposites PLA/MMT-Na

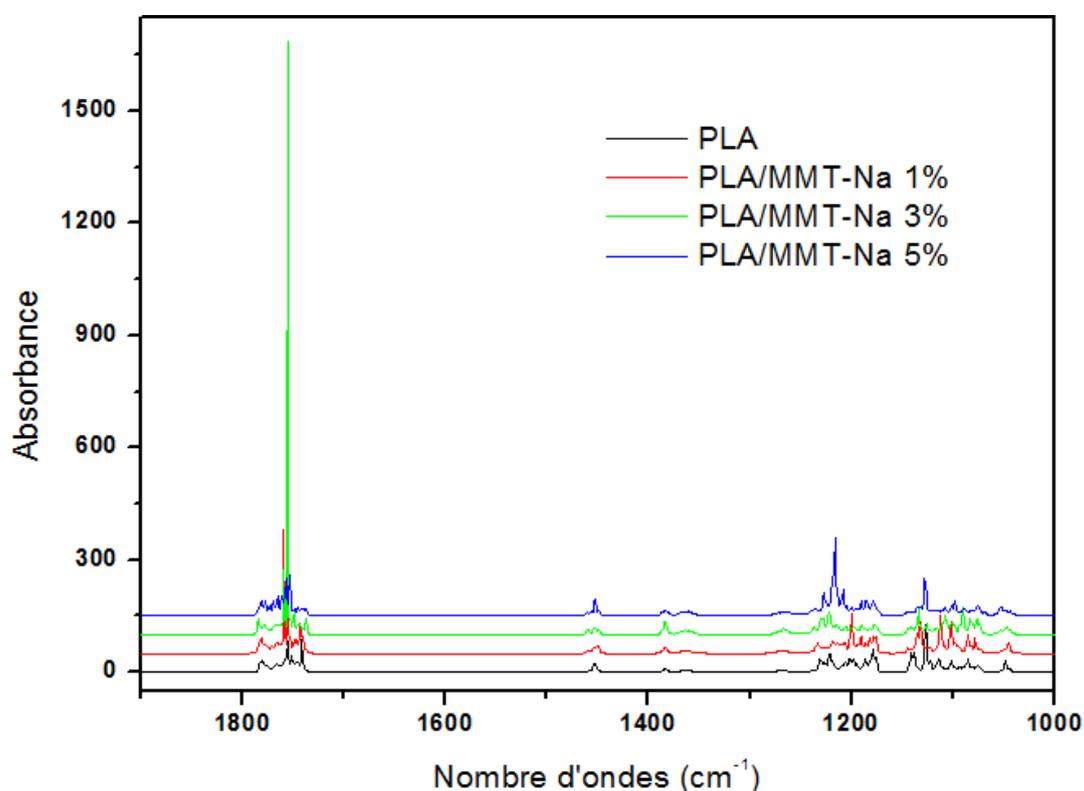


Figure V.14 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/MMT-Na (1, 3, et 5%) enregistrés dans la région 2000-1000 cm^{-1} .

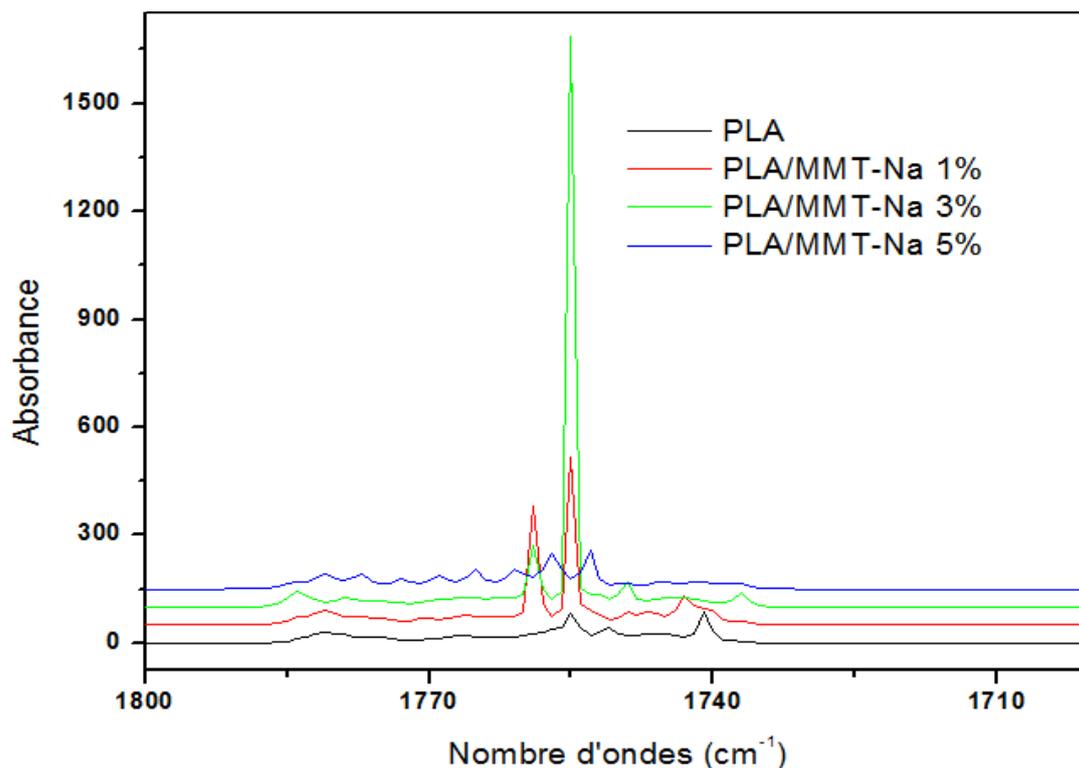


Figure V.15 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/MMT-Na (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1800-1700 cm⁻¹.

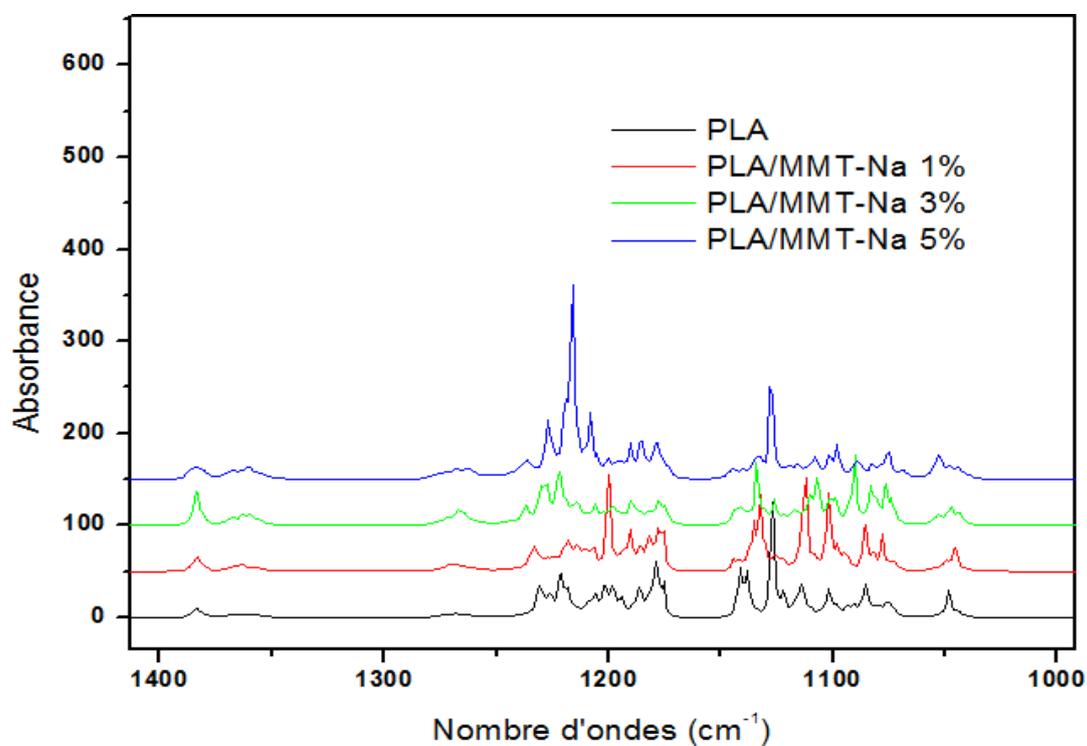


Figure V.16 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/MMT-Na (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1410-990 cm⁻¹.

La figure V.14 regroupe les spectres du PLA vierge et des nanocomposites PLA/MMT-Na à différents taux de charge (1, 3 et 5 % en masse) enregistrés dans la région 1900-1000 cm^{-1} . Le spectre IRTF de la région 1800-1700 cm^{-1} montre de petites différences entre les nanocomposites PLA/MMT-Na chargés avec les taux d'argile de 1 et 5% en masse par contre le taux de 3% en masse d'argile est complètement différent. L'analyse des zones comprises entre 1410-990 cm^{-1} montre une grande similitude entre les différents spectres.

➤ Nanocomposites PLA/C30B

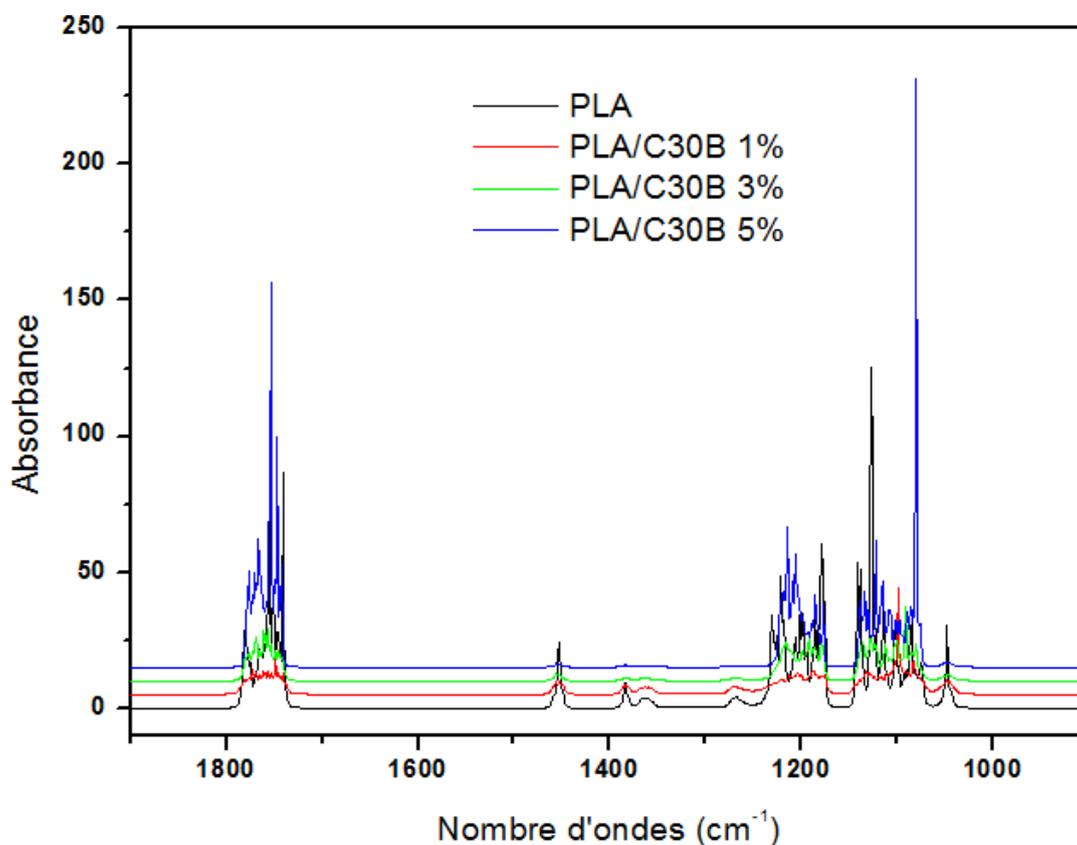


Figure V.17 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 2000-900 cm^{-1} .

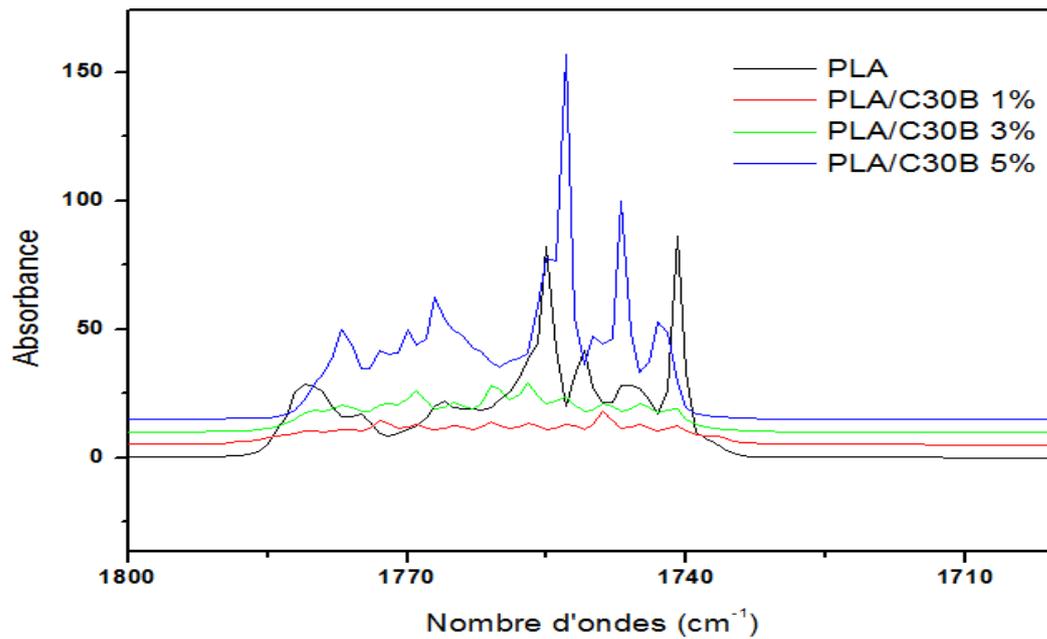


Figure V.18 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1800-1700 cm^{-1} .

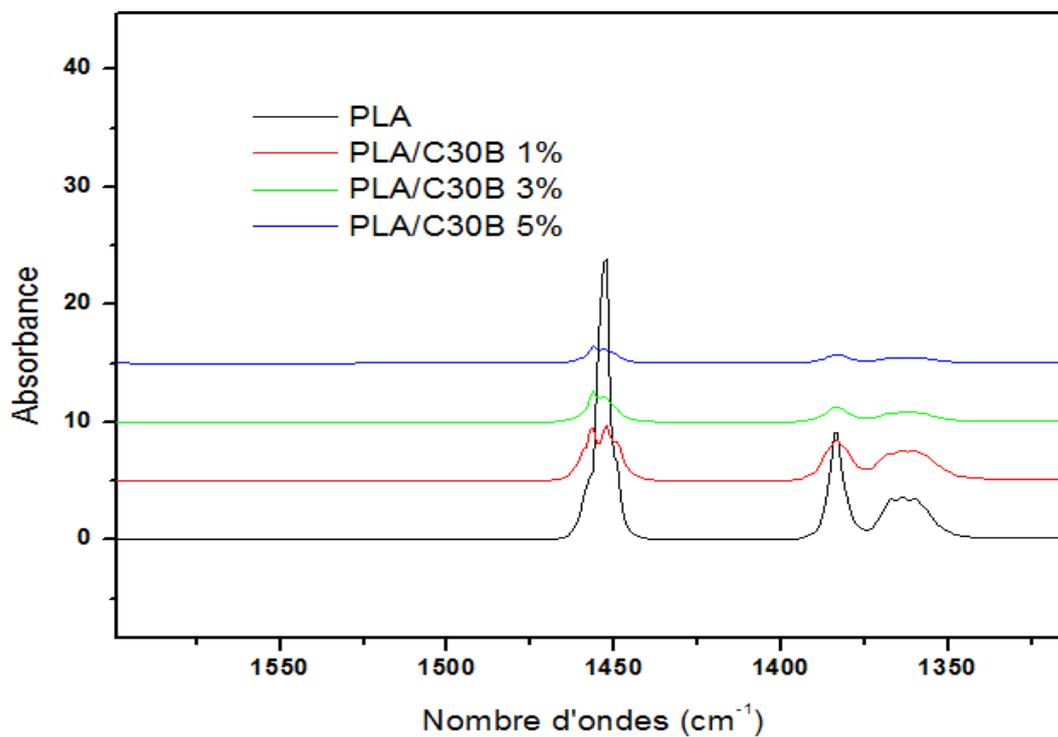


Figure V.19 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1600-1300 cm^{-1} .

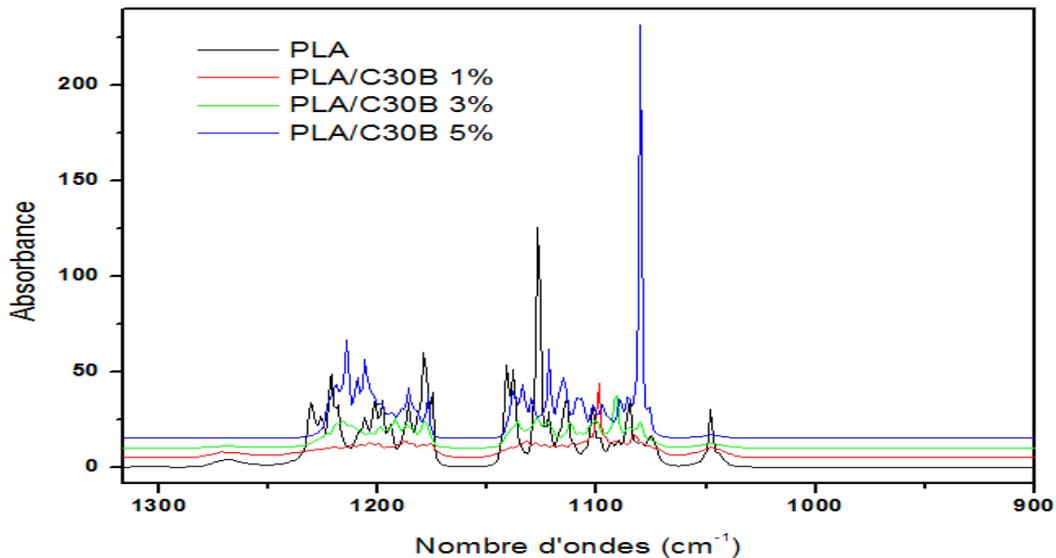


Figure V.20 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1350-900 cm^{-1} .

La spectroscopie infrarouge est très utile pour examiner la présence de liaisons ou toute autre interactions susceptibles d'être établie dans un mélange. Elle permet, entre autre, d'étudier l'impact que présente l'incorporation de deux corps structurés, sur la morphologie du matériau obtenu. L'établissement de ces liaisons se traduit généralement par la formation d'un nouvel état physique dû au changement des énergies vibratoires et de déformations à l'échelle intra ou inter-atomique. Ces états se manifestent au niveau du spectre soit par l'apparition de nouveaux pics, leurs décalages, changement de la forme des pics et parfois par leur disparition. Le spectre IRTF obtenu, nous permet de voir que certaines bandes d'absorption ne sont pas affectées par l'ajout de la Cloisite 30B, soit à 1 ou 3 ou 5% en charge. En effet, dans la région des carbonyles caractéristiques au PLA, le pic situé à 1077 cm^{-1} se trouve décalé vers les hautes fréquences à 1080 cm^{-1} , ceci peut se traduire par l'établissement d'une liaison hydrogène susceptible d'être formée entre le carbonyle et les groupements esters de la nanocharge. L'analyse des régions situés entre $1350-900 \text{ cm}^{-1}$ et $1600-1300 \text{ cm}^{-1}$ et celle entre 1800 et 1700 cm^{-1} ont permis également de détecter au niveau du mélange la diminution ou même la dispersion progressive des pics correspondant, à un développement d'un nouvel état physique qui s'est installé au sein du mélange. Le même constat a été porté au niveau des domaines de la phase cristalline à 1077 cm^{-1} et amorphe à 1050 cm^{-1} où ces phases restent seulement décelables pour la formulation à 5% en masse de nanocharge. Le polyacide lactique présente une bonne dispersion avec les particules de la Cloisite 30B.

➤ Nanocomposites PLA/HNT

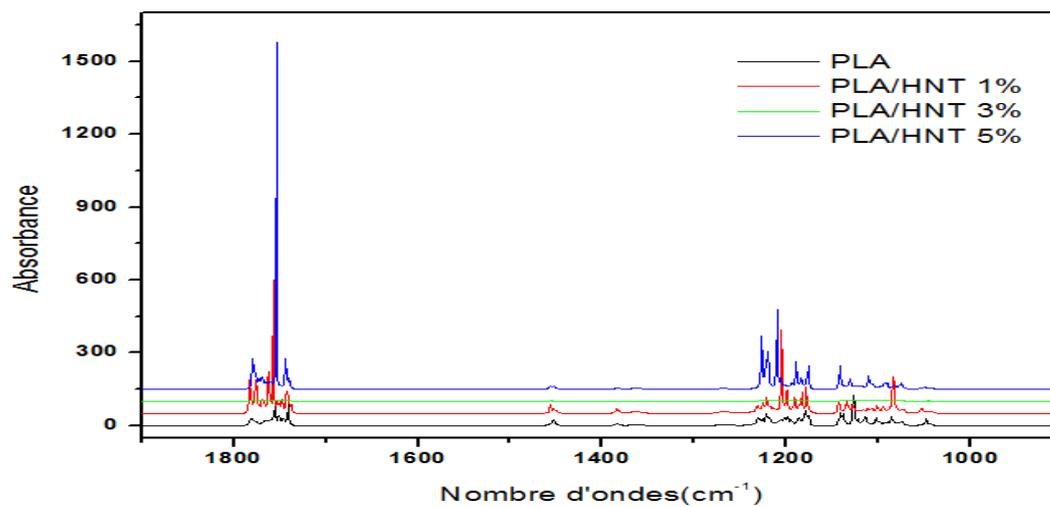


Figure V.21 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/HNT (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 2000-900 cm^{-1} .

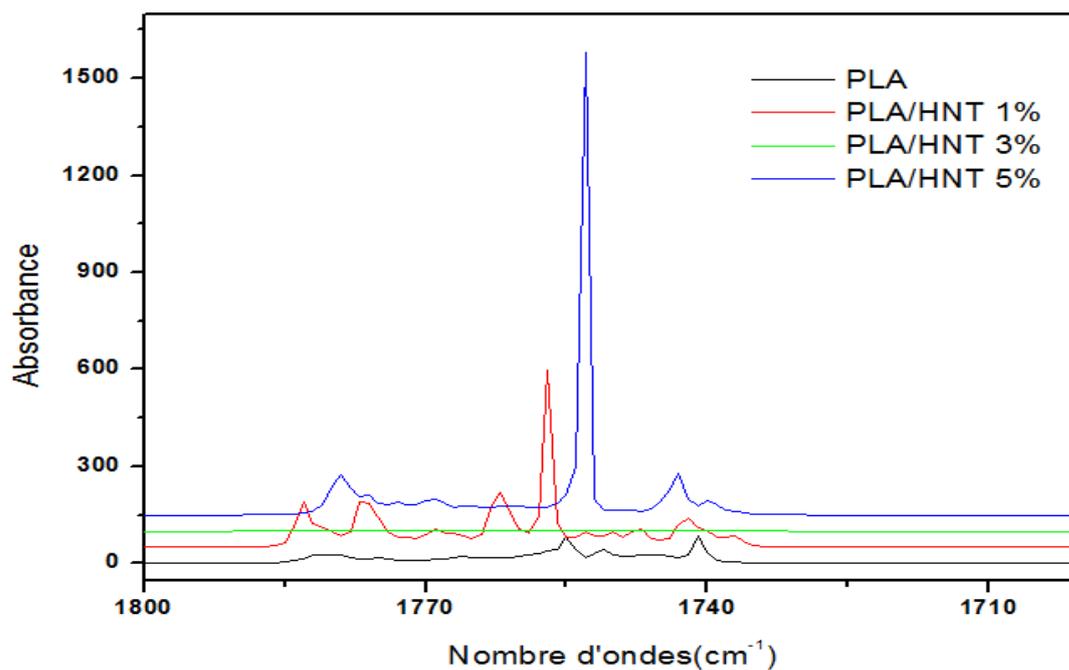


Figure V.22 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/HNT (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1800-1700 cm^{-1} .

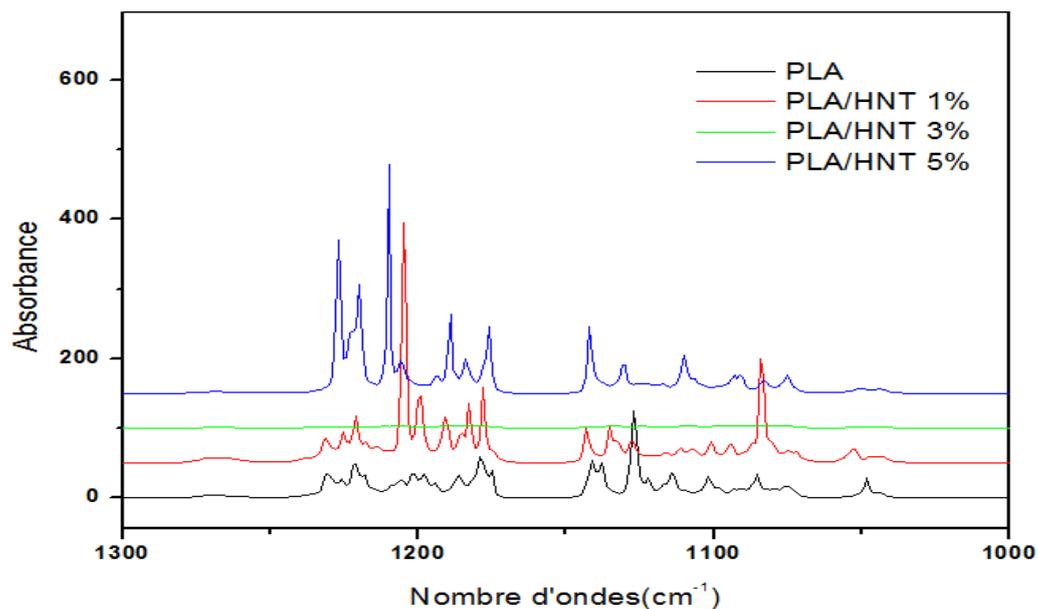


Figure V.23 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/HNT (1, 3, 5%) enregistrés dans la région 1300-1000 cm⁻¹.

La figure V.21 regroupe les spectres du PLA vierge et des nanocomposites PLA/HNT à différents taux de charge (1, 3 et 5 % en masse) enregistrés dans la région 1900-900 cm⁻¹. En effet, on remarque l'apparition des mêmes bandes d'absorption dans les nanocomposites PLA/HNT que dans le PLA vierge. Cependant, la région entre 1800-1700 cm⁻¹ montre l'apparition de deux pics à 1750 cm⁻¹ et 1757 cm⁻¹ qui sont attribués au groupe hydroxyle, qui existent dans HNT [94].

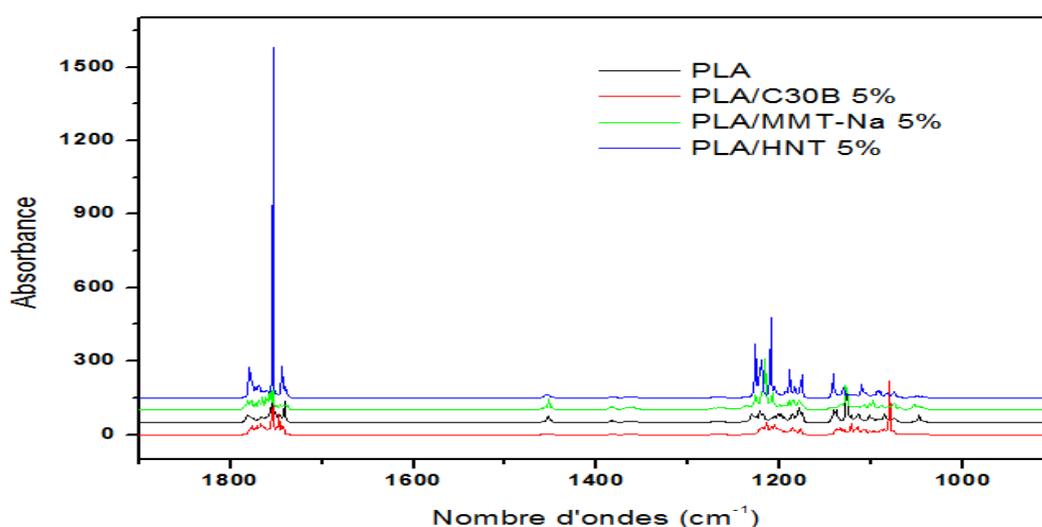


Figure V.24 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5.

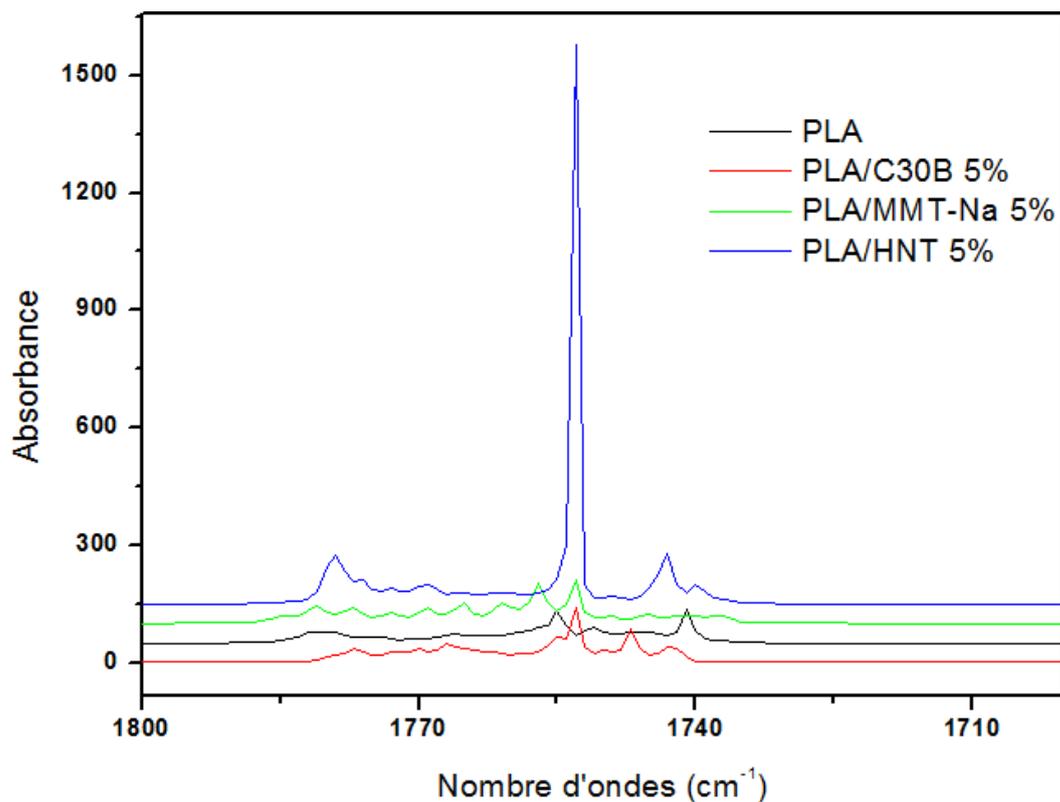


Figure V.25 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5 enregistrés dans la région 1800-1700 cm⁻¹.

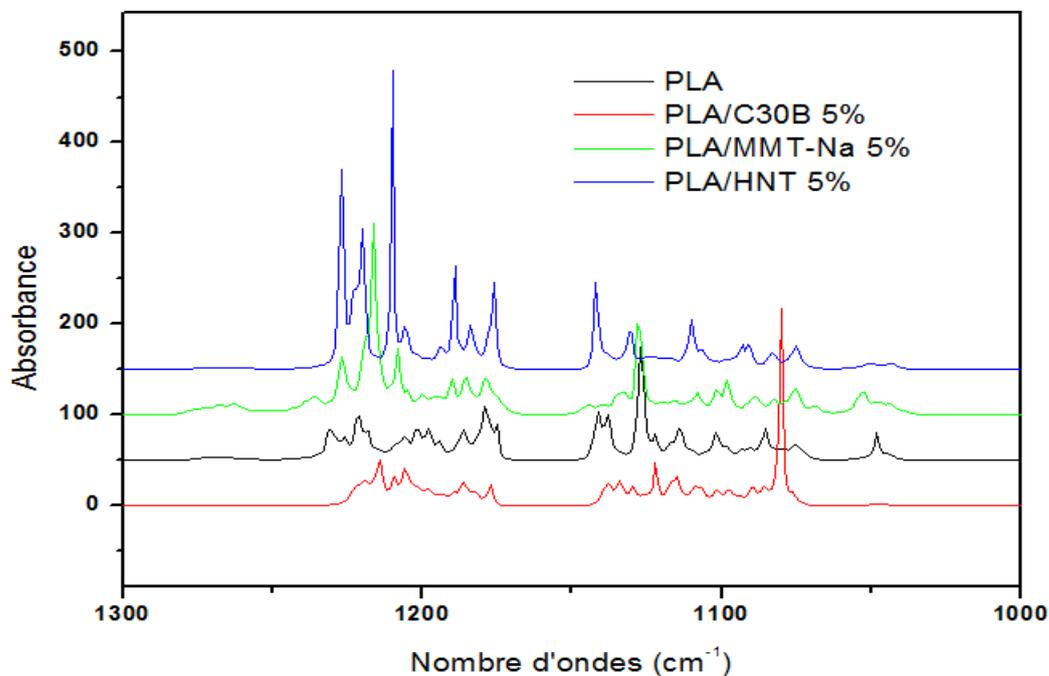


Figure V.26 : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5 enregistrés dans la région 1300-1000 cm⁻¹.

La figure V.24 montre les spectres IRTF enregistrés sur les films du PLA pur et ses nanobiocomposites PLA/C30B5, PLA/MMT-Na5, PLA/HNT5 enregistrés dans la région 1900-900 cm^{-1} . Les résultats montrent une grande similitude entre les différents spectres, néanmoins, on note l'apparition des pics spécifiques de la Cloisite 30 B à 1075cm^{-1} et celui de l'Halloysite à 1744cm^{-1} .

Ainsi, la spectroscopie IRTF nous a permis de mettre en évidence les différents pics caractéristiques du PLA et l'apparition de nouvelles espèces chimiques en ajoutant les différentes nanocharges. Les changements structuraux peuvent ainsi être suivis, cependant, d'autres techniques d'analyse sont nécessaires pour évaluer l'effet des nanocharges sur les propriétés fonctionnelles du PLA.

V.2. Effet de l'ajout des nanocharges sur la stabilité thermique des PLA

Il est connu que l'étude de l'effet des nanocharges sur des matrices polymères se fait essentiellement par Diffraction des Rayons X (DRX) et par microscopie électronique à transmission (MET) qui permettent d'analyser la morphologie des nanocomposites obtenus. La stabilité thermique des polymères est une des propriétés généralement affectées par le renforcement par des argiles, en particulier quand ces dernières sont bien dispersées au sein de la matrice.

Afin d'enrichir notre étude, nous allons présenter quelques résultats, tirés de la littérature, obtenus sur les mêmes matériaux que ceux que nous avons élaboré. L'objectif est de mieux assimiler l'effet des différentes argiles sur la stabilité thermique du PLA.

A cet effet, la stabilité thermique des nanobiocomposites PLA/MMT a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous azote à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une plage de température de 25°C à 600°C . La perte en masse due à la formation des produits volatils (dioxyde de carbone, méthane, molécules d'eau...) durant la dégradation est suivi en fonction de la température.

La figure V.27 montre les courbes ATG du PLA et des nanobiocomposites PLA/MMT. Les résultats montrent que la dégradation thermique de toutes les formulations se produit sur une plage de températures comprises entre 300°C et 420°C environ. La figure V.27 nous permet de voir que les nanobiocomposites PLA/MMT commencent à se dégrader à la même température que le PLA pur. Par la suite, cette dégradation est nettement plus rapide pour le PLA/MMT-Na. L'ajout de 5% en masse de montmorillonite organomodifiée décale la température de décomposition vers les grandes valeurs pour les nanobiocomposites PLA/C15A et PLA/C30B. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés en littérature sur des travaux similaires [95-97].

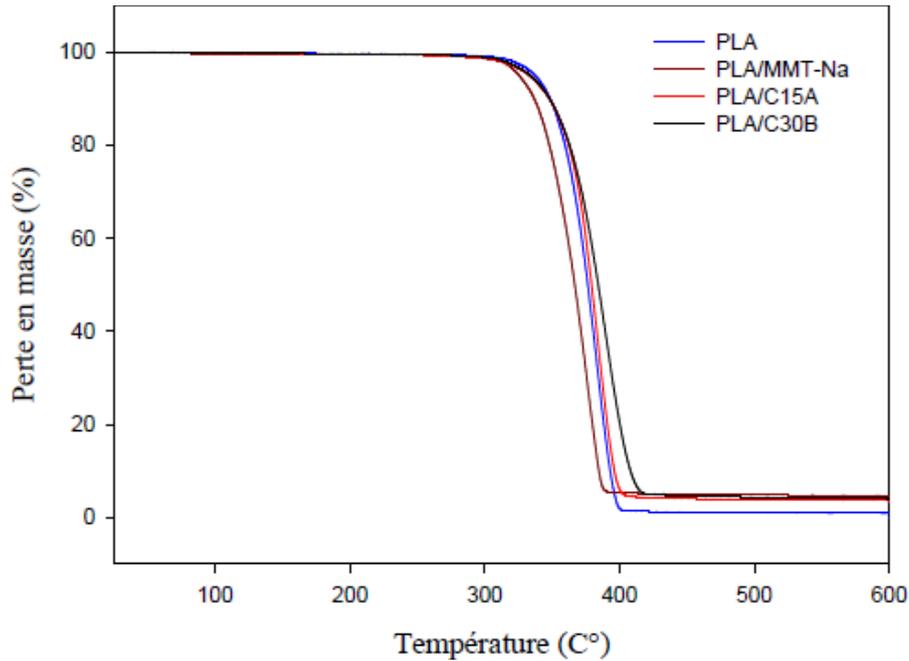


Figure V.27: Thermogrammes ATG du PLA et PLA/MMT [92].

Néanmoins, selon la nature du cation alkyl ammonium (longueur de la chaîne alkyle ou la présence des groupes fonctionnels), l'effet est plus ou moins prononcé. Une grande amélioration de la stabilité thermique est obtenue avec la Cloisite30B, puisque la température du PLA correspondant à 50% de dégradation est de 376°C, celle-ci augmente à 384°C lors de l'ajout de la Cloisite30B à 5% en masse.

L'amélioration de la stabilité thermique peut être attribuée à la bonne interaction entre le polymère et l'argile et la création d'un chemin de diffusion plus long pour les produits de décomposition, à travers la structure du matériau, en présence d'argile [96, 97].

Toutefois, l'introduction de la montmorillonite sodique provoque une réduction de la température de dégradation du PLA. La diminution de la stabilité thermique avec l'incorporation de la MMT-Na peut être expliquée par le caractère hydrophile des cations Na^+ présents dans l'espace interlamellaire. De plus, à une température élevée, la présence des traces d'eau peut être responsable de la dégradation des chaînes PLA par hydrolyse, conduisant à la formation des courtes chaînes polymères, connues pour la faible température de dégradation [96].

Le taux de résidu à 600°C après décomposition complète des nanobiocomposites est de 3,75%, 3,28% et 3,65% pour le PLA/MMT-Na, le PLA/C15A et le PLA/C30B, respectivement tandis

que celui de PLA pur est nul. Ces résidus sont dus à la présence de la matière inorganique dans le matériau nanobiocomposite, alors que le PLA qui est organique, s'est totalement dégradé. Il apparaît ainsi que l'ajout d'une Montmorillonite organomodifiée en particulier la Cloisite 30B améliore la stabilité thermique du PLA.

Quant à l'effet de l'ajout de 5% d'Halloysite sur la stabilité thermique du PLA, il est illustré en figure V.28, montrant les thermogrammes ATG du PLA et du PLA/HNT.

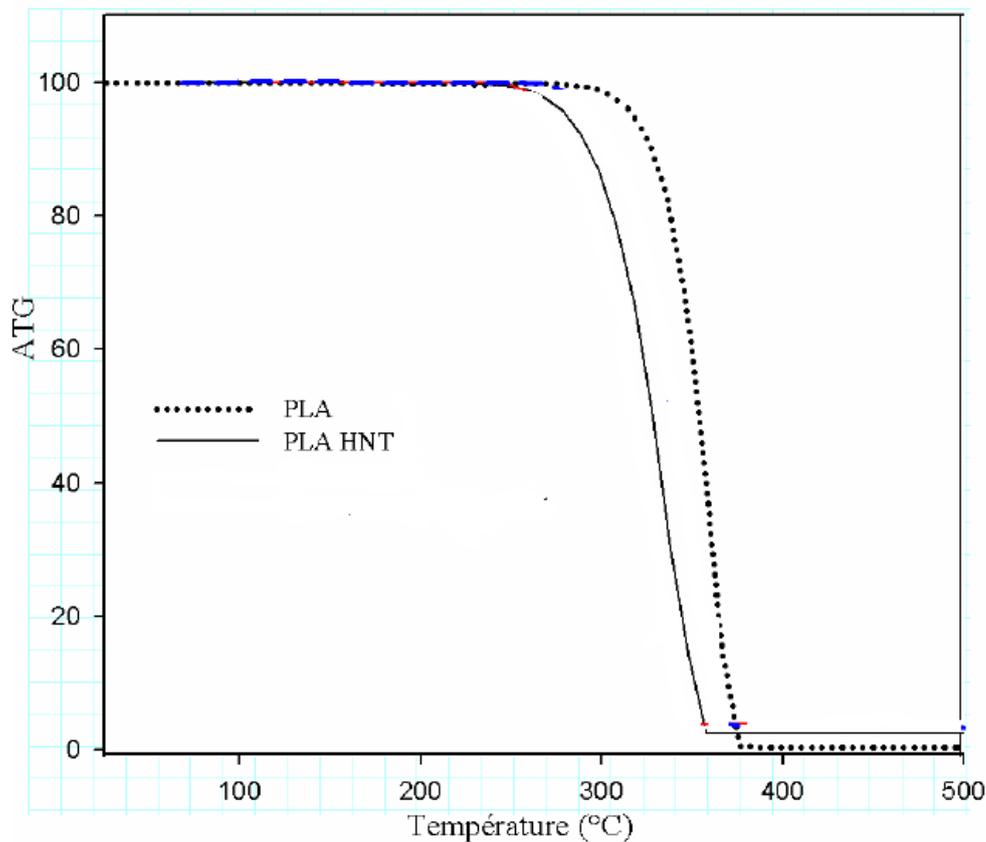


Figure V.28: Thermogrammes ATG du PLA et PLA/HNT [98].

Sur cette figure, on observe que la dégradation thermique du PLA et de son nanocomposite à base de HNT se fait en une seule étape. En effet, on note l'apparition d'un seul palier dans le domaine de température allant de la température ambiante à la température de début de décomposition qui est d'environ 280°C.

L'addition de 5% de HNT algérienne au sein de la matrice PLA conduit à une importante diminution de la stabilité thermique du nanobiocomposite, puisque celle-ci passe de 280°C pour le PLA vierge à 251°C pour PLA/HNT.

Cette diminution pourrait être attribuée à l'agrégation des nanotubes de HNT dans la matrice ou encore à la présence d'une forte teneur en eau dans cette argile [99,100]. L'eau pourrait être un accélérateur de la dégradation thermique du polymère.

Pour conclure cette partie de notre étude, on peut dire que la stabilité thermique du PLA est améliorée par l'ajout de 5% en masse de Cloisite 30B alors qu'elle diminue en présence de l'Halloysite.

CONCLUSION

Conclusion générale

L'objectif de notre travail consistait à étudier l'effet de l'ajout de différentes nanocharges d'argile sur les propriétés du polyacide lactique (PLA). Deux Montmorillonites, une sodique et l'autre organomodifiée, et une Halloysite ont été utilisées comme renfort dans la matrice PLA. Des films ont été préparés par voie de solution et ont été caractérisés par IRTF. Les changements structuraux sont ainsi mis en évidence. Une étude sur l'effet des nanocharges sur la stabilité thermique du PLA a été également menée.

Dans un premier temps, nous avons présenté dans notre manuscrit une première partie portant des rappels sur les biopolymères et les polymères biodégradables, des généralités sur les argiles et leur classification. Ensuite, un chapitre dédié aux nanobiocomposites.

Le protocole expérimental suivi a aussi été clairement décrit et les principaux résultats expérimentaux ont été présentés. Ces derniers ont permis de conclure ce qui suit :

➤ L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels présents dans le spectre du PLA avant et après l'ajout des différentes nanocharges à différents taux. Le suivi des changements structuraux qui se sont traduits par l'apparition et/ou la disparition de certaines bandes d'absorption, ainsi que la diminution de l'intensité de certains pics, a permis de révéler la présence d'interactions entre le polymère et les nanocharges.

➤ Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) montrent une nette amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites contenant 5% de Cloisite 30B (montmorillonite organomodifiée) en comparaison avec le PLA vierge. Par contre, l'ajout de la montmorillonite sodique et de l'halloysite algérienne a entraîné une diminution de la stabilité thermique du PLA. Ce résultat confirme que la Cloisite 30B est dispersée de façon homogène au sein de la matrice PLA et les feuillets d'argile pourrait jouer le rôle de barrière à la diffusion d'oxygène et des produits volatils réduisant ainsi la dégradation thermique du polymère.

L'ensemble des résultats a donc permis de mettre en évidence l'effet de l'ajout des différentes nanocharges sur les propriétés, en particulier thermiques, des nanocomposites à base de PLA.

Il est important de noter qu'il ne nous pas été possible de faire toutes les analyses qui auraient permis une meilleure caractérisation de nos échantillons et ce en raison de la non disponibilité des équipements. C'est pour cela que nous proposons quelques perspectives à venir, à savoir préparer les nanobiocomposites par voie fondue dans une extrudeuse ou un mélangeur interne, étudier la morphologie par DRX et MET et enfin analyser et comparer l'effet des différentes nanocharges sur les propriétés mécaniques et les propriétés barrières.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [01] A. M. Clinval, F. Monfort-Windel, Les polymères biodégradables. CRIF, p79, (2003).
- [02] A. Sodegard, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in polyme science, 27, pp 1123-1163, (2002).
- [03] Ch. Benbayer, nanocomposites à base d'argile et de surfactants Polymérisables (surfiners) synthèse et propriétés, Thèse de doctorat, Université d'Oran es-senia, (2014)
- [04] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson, Polymère , 48, 1490-1499, (2007).
- [05] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, Biotechnology Advances, 26, 246, (2008).
- [06] E. Rudnik, Compostable polymer materials, First edition, Elsevier Ltd, (2008).
- [07] Z. Saadi, Thèse de Doctorat, Université du MAINE, (2008).
- [08] M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.L Morgat, J. Coudane, H. Garreau, Polymer International, 51, 840, (2002).
- [09] Y. Doi, Microbial Polyester; VCH Publisher: New York, (1990).
- [10] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition DUNOD, Paris, (2002).
- [11] S. Sinha Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda, Macromolecules, 35, 3110, (2002).
- [12] V. Berthe, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique, (2010).
- [13] R.W. Lenz, Advances in Polymer Science, 112, 1, (1994).
- [14] ↑ Dossier sur les biopolymères [archive].
- [15] N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, Journal of Polymer Science, 35, 389, (1997).
- [16] L. Belard, Thèse de Doctorat, Université de Reims, (2007).
- [17] ↑ La biologie de A à Z, 1100 entrées et des conseils pour réviser, Bill Indge Dunod, (2007).
- [18] ↑ <http://www.fujitsu.com/downloads/MAG/vol41-2/paper07.pdf> [archive]
- [19] F.P. La Mantia, R. Arrigo, M. Morreale, European Polymer Journal, 54, 11, (2014).
- [20] Z. Dahmani, H. Touati, «Étude du vieillissement naturel d'un film de poly acide lactique (PLA) commercialisé pour l'emballage alimentaire», Juin (2013).
- [21] D. WYART, Les polymères biodégradables, Techniques de l'ingénieur, AM 3579.
- [22] J. WERTZ, « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », (2011).

- [23] M. R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, *Progress in Polymer Science*, 38,1653,(2013).
- [24] A. P. Gupta, V. Kumar, *European Polymer Journal*, 43, 4053, (2007).
- [25] B. Nottelet, thèse doctorat, université Montpellier II, (2005).
- [26] W. J. Bailey, Z. Ni, S.R. Wu, *Journal of Polymer Science*, 20, 3021, (1982).
- [27] Y. Song, L. Liu, X. Weng, R. Zhuo, J.H. Jeong, *Journal of Biomaterials Science*, 14, 241, (2003).
- [28] A. Longieras, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, (2005).
- [29] P. Lussis, Mémoire de Licence, Université de Liège,(2006).
- [30] C. Bonduelle, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III,(2008).
- [31] M. Nobelen, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine,(2006).
- [32] M. Fontanille, J.P. Vairon, *Techniques de l'Ingénieur*, A 3040-4,(1996).
- [33] D. Ramiro, G. Gabriel, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, *Polymer*, 42, 7831,(2001).
- [34] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Techniques de l'Ingénieur*, A 3042,(2002).
- [35] L. Azouz, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia,(2011).
- [36] R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *ACS Symposium Series*, 395, 38, (1989).
- [37] B. F. Favis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 619, (1991).
- [38] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Progress in Polymer Science*, 23, 707,(1998).
- [39] L. ZAIDI, thèse doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (2012).
- [40] N. Célini, Thèse de Doctorat, Université du Maine,(2004).
- [41] S. J. Ahmadi, Y.D. Huang, W. Li, *Journal of Materials Science*, 39, 1919,(2004).
- [42] F. Assassi, Mémoire de Magister,(2010).
- [43] U. Pagga, D. B. Beimbom, M. Yamamoto, *Journal of Environmental Polymer degradation*, 4, 173,(1996).
- [44] A. Clamon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Sylvestre, *Advances in Polymer Science*, 135, 207, (1998).
- [45] U. Pagga, *Polymer degradation and stability*, 59, 371, (1998).
- [46] S. Bonhomme, A. Cuer, A.M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, *Polymer degradation and stability*, 81, 441.(2003).
- [47] W. Amass, A. Amass, B. Tighe, *Polymer International*, 47, 89, (1998).
- [48] A. Torres, S.M. Li, S. Roussos, M. Vert, *Applied and Environmental microbiology*, 62, 2393, (1996).

- [49] M. Agarwal, K. W. Koelling, J.J. Chalmers, *Biotechnologies Progress*, 14, 517,(1998).
- [50] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo, *Chemosphere*, 73, 429,(2008).
- [51] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). Etat de l'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie, (2003).
- [52] Y. Kehila et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie, (2006).
- [53] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89, (3-4), 311-318,(2007).
- [54] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 721-730,(2008).
- [55] O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66 (1), 28-33,(2008).
- [56] M. Mohamad. Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6,(2005).
- [57] R. Benjamin. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans l'argile. Université pierre et marie curie PARIS .P .9,(2007).
- [58] Kh. Charradi . Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6,(2010).
- [59] D. Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière. Université D'ORLEANS. P .24-25-26,(2007).
- [60] Ch. Hamina Makhloufi .Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA. P. 14 -16-17-18,(2006).
- [61] P.villieras, *Argile : histoire d'avenir*, éditions Récréateurs, dépol légal, page 16, (2008).
- [62] D. Merabet,H .Belkacemi/ *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 , 61-83, Octobre(2003).
- [63] N. Cousin, *Argile* , éditions Eyrolles, dépol légal, ISBN ; 978-2-212-55642-1, page 31, (2013).
- [64] P. Ségalen, contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxides de la zone intertropicale ; sols jaunes et sols rouge. *Cah. Orstom, Sér. Pédol*, page 225-236, (1969).

- [65] P. Ségalen, contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxides de la zone intertropicale ; sols jaunes et sols rouge. Cah. Orstom, Sér. Pédol, page 225-236, (1969).
- [66] Y. Berredjem . Caractérisation de kaolin hydrothermale et essais à l'adsorption des phénols en milieu aqueux. Université Badji Mokhtar d'ANNABA. P.11-12,(2001).
- [67] M. Lakhdar. Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10 ,(2006).
- [68] F. Madi .S. Behloul. Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de PLA et de différentes nanocharges. Université Abderahmane Mira- Béjaia.(2011).
- [69] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides / Progress in Polymer Science 33 1119–1198 (2008)
- [70] J.M. Gloaguen , J-M. Lefebvre – AM 5 205: Techniques de l'ingénieur, (2007)
- [71] D. Adame, G.W. Beall / Applied Clay Science 42, 545–552(2009) [72] V. Mittal, Royal Society of Chemistry, P001-P004, (2010)
- [72] S. Sinha Ray, M. Okamoto / Prog. Polym . Sci. 28, 1539–1641 (2003)
- [73] V. Mittal, Royal Society of Chemistry, P001-P004, (2010)
- [74] T. D. Fornes et al. / Polymer 42, 9929-9940 (2001)
- [75] Z Qiu. et al.,DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). Polymer, 44:p.7781-7785, (2003).
- [76] S. SolarSKI , M. Ferreira, and E. Devaux, Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. Polymer,46:p.11187-11192,(2005).
- [77] Z. Kulinski . and E. Piorkowska, Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-Lactide). Polymer,46:p.10290-10300,(2005).
- [78] M. Yasuniwa , et al., Thermal Ananlysis of the double Melting Behaviour of Poly(L-Lactic Acid). Journal of Polymer Science: Part B,42 .p.25-32,(2004).
- [79] R S. Stein . and A. Misra, Morphological studies on polybutylene terephthalate Jo urnal of Polymer Science: polym. phys.,18:p.327-342,(1980).
- [80] B. Wunderlich , Macromolecular Physics. Vol. 3.(1980): Academic Press, New York.
- [81] A. J . Nijenhuis , et al., High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends : thermal characterization and physical properties. Polymer,37:p.5849-5857,(1996).
- [82] R . Vasanthakumari .and A.J. Pennings, Crystallization Kinetics of poly(-lactic acid). Polymer,24:p.175-178,(1983).

- [83] M. Pluta and A. Galeski, Crystalline and supermolecular Structure of Polylactide in relation to the crystallization method. *Journal of applied Polymer Science*.86:p.1386-1395 , (2002)
- [84] M. A. Paul , M. Alexandre , P. Degee , C. Henrist , A. Rulmont , Dubois P., New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*, 44:443–50, (2003)
- [85] J.H. Chang , Y. Ukan , Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*,41:94–35, (2003)
- [86] A. M. Mazrouaa, Polypropylene nanocomposites. INTECH Open Access Publisher (2012)
- [87] I. kahina : Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge , (2015).
- [88] Google.com/image/halloysite commercialisée.
- [89] M. Sabard. Étude de films PA6 et nanocomposites: effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I), (2011).
- [90] M. Smail . S. Khelaf. Elaboration de nanobiocomposites PLA/HNT et étude des effets de l'hydrolyse sur la structure et la masse molaire. Université A. Mira de Béjaia, (2017)
- [91] Y. Kanake. Développement de nanocomposites à base de polymère d'origine renouvelable, Optimisation des propriétés barrière et de transport. Université de reims Champagne-Ardenne. (2016).
- [92] B. Benobeidallah, Influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des bionanocomposites Polyacide lactique/Montmorillonite, Université A. Mira de Bejaia, (2013-2014).
- [93] M. Sahnoune, Utude de la morphologie , des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de PA11/Halloysite, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2017).
- [94] W. Ling Tham et al, epoxidized natural rubber toughened poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites with high activation energy of water diffusion,(2015).
- [95] L. Zaidi, « Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites Polylactide / Argile dans Différents Environnements », Thèse de doctorat à l'université de Bejaia, (2012).
- [96] M. Paul, M. Alexandre, Ph. Degrée, C. Henrist, A. Rulmont, Ph. Dubois, *Polymer*, vol. 44, 443-450, (2003).

[97] D. Wu, L. Wu, L. Wu, M. Zhang, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 3149-3155, (2006).

[98] S. Mazouz et K. Said, « Elaboration de nanocomposites PLA/HNT et étude de l'effet de l'hydrolyse sur la structure et la masse molaire », Mémoire de Master, Université de Béjaia (2017).

[99] W. Wu, X. Cao, Y. Zhang, G. He, *J. Appl. Polym. Sci.* DOI : 10.1002/App.39179 (2013).

[100] J. Guo, J. Qiao, X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* DOI : 10.1002/App.44272 (2016).