

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

=====

***Elaboration et caractérisation d'un nanobiocomposite à base
de PLA et de silice pyrogénée***

=====

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

**DOUAFER Amina
DJIDEL Sarra**

Sous la direction de :

Dr. A. R. NADJI

Co-direction de :

Dr. N. BENGOURNA

Juillet 2019

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier **DIEU** le tout Puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Nous remercions infiniment nos parents, qui nous ont encouragés et aidés à arriver à ce stade avancé de notre formation.

Ce travail, réalisé essentiellement, aux laboratoires pédagogiques du département Génie des Procédés de l'université 8 Mai 1945 Guelma, ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mme A. R. NADJI** et **Mme N. BENGOURNA**, nous aimerions bien les remercier pour toutes leurs remarques et leurs encouragements.

Mme A. BENHAMIDA a eu l'amabilité de partager avec nous le PLA qui a servi à notre étude. Nous la remercions profondément pour sa gentillesse et sa générosité.

Un grand merci à **Mme S. NIGRI** qui a donné son temps et réuni les conditions pour caractériser par IRTF nos échantillons élaborés.

Nous tenons à remercier **Mr D. DAHEL** pour les moyens qu'il a mis à notre disposition pendant la période de notre stage.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements aux membres du jury qui prendront le temps et le soin de l'évaluation de ce travail.

Les derniers et non les moindres de nos remerciements, vont à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents,

Ma très chère mère et mon très cher père,

Ma sœur Souhila et mon Frère Karim,

Toute ma famille,

Toutes mes amies,

*Tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans
mon cœur.*

Sarra

Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

Ma mère, la prunelle de mes yeux qui a éclairé mon chemin, m'a encouragé et soutenu tout au long de mes études,

Mon frère Imad,

Ma sœur Afaf et ses jolies filles Lina et Dina,

Mon fiancé pour son soutien et à sa famille,

Mes amis,

Tous ceux que j'aime.

Amina

SOMMAIRE

Liste des abréviations	i
Liste des tableaux	ii
Liste des figures et des photographies	iii
Introduction générale	1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

I.1. Introduction	3
I.2. Les biopolymères	3
I.2.1. Généralités	3
I.2.2. Définition d'un biopolymère	4
I.2.3. Types de biopolymères	4
I.2.4. Propriétés des biopolymères	5
<i>I.2.4.1. Biodégradabilité</i>	5
<i>I.2.4.2. Compostabilité</i>	6
<i>I.2.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité</i>	6
<i>I.2.4.4. Propriétés chimiques</i>	6
I.2.5. Avantages et inconvénients des biopolymères	7
<i>I.2.5.1. Principaux avantages des biopolymères</i>	7
<i>I.2.5.2. Inconvénients des biopolymères</i>	7
I.2.6. Applications des biopolymères	7
<i>I.2.6.1. Application dans l'emballage</i>	7
<i>I.2.6.2. Applications médicales</i>	8
<i>I.2.6.3. Applications agricoles</i>	8
I.3. Les polymères biodégradables	8
I.3.1. Définition	8
I.3.2. Production des polymères biodégradables	9
I.3.3. Classification et application des polymères biodégradables	11
<i>I.3.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles</i>	11
<i>I.3.3.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables</i>	11
I.3.4. Facteurs qui influencent la biodégradation	12
<i>I.3.4.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation</i>	12
<i>I.3.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation</i>	12
<i>I.3.4.3. Structure et propriétés des polymères constituant le matériau</i>	13
<i>I.3.4.4. Procédé de fabrication du matériau</i>	13
I.4. Cas de l'acide polylactique	13
I.4.1. Structure	14
I.4.2. Voies de synthèse	14
<i>I.4.2.1. Polycondensation directe</i>	15
<i>I.4.2.2. Polymérisation par ouverture de cycles (ROP)</i>	15
I.4.3. Solubilité	16

I.4.4. Propriétés du PLA	17
<i>I.4.4.1. Propriétés thermiques</i>	17
<i>I.4.4.2. Propriétés mécaniques</i>	18
<i>I.4.4.3. Propriétés électriques</i>	19
I.4.5. Applications	19
<i>I.4.5.1. Applications médicales et pharmaceutiques</i>	19
<i>I.4.5.2. Applications comme films/emballages</i>	20
I.5. Conclusion	21

Chapitre II : Charges et nanocharges

II.1.Introduction	22
II.2. Généralités sur les charges et nanocharges	22
II.3. Classification	23
II.3.1. Charges organiques	23
<i>II.3.1.1. Naturelles végétales</i>	23
<i>II.3.1.2. Synthétiques</i>	23
II.3.2.Charges minérales (inorganiques)	24
II.4. Paramètres caractéristiques des charges	25
II.4.1. Structure	25
II.4.2. Surface spécifique	25
II.4.3. Nature de l'interaction	25
II.5. Nanocharges	26
II.5.1. Définition	26
II.5.2. Nanoargiles	27
II.5.3. Nanotubes de carbone (CNTS)	28
II.5.4. nanoparticules inorganiques	29
II.6. Nanocharges de silices	30
II.6.1. Généralités	30
II.6.2. Silices naturelles	31
II.6.3.Silices synthétiques	31
II.7. Modes de préparation des silices	32
II.7.1. Silices de précipitation	32
II.7.2. Gels de silice	34
II.7.3. Silices de pyrohydrolyse ou pyrogènes (silice fumée)	36
II.8. Propriétés physiques des silices	38
II.9. Conclusion	41

ETUDE EXPERIMENTALE

Partie I: Matériaux et techniques expérimentales

I. Introduction	43
II.Matériaux utilisés	43
II.1. Poly acide lactique	43
II.2. Silice pyrogénée	44
II.3.Chloroforme	45

III. Mise en œuvre des matériaux	45
IV. Technique de caractérisation	47
IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	47
IV.1.1. Principe	47
IV.1.2. Appareillage	48

Partie II: Résultats et discussions

I. Introduction	49
II. Suivi de la structure chimique de PLA par IRTF	49
III. Suivi de la structure chimique de la silice pyrogénée par IRTF	50
IV. Effet de l'ajout de l'Aérosil sur la structure chimique du PLA suivi par IRTF	51
IV.1. Ajout à 1% d'Aérosil	51
IV.2. Ajout à 2 % d'Aérosil	52
IV.3. Ajout à 3 % d'Aérosil	53
IV.4. Ajout à 4 % d'Aérosil	54
IV.5. Ajout à 6 % d'Aérosil	55
IV.6. Ajout à 8 % d'Aérosil	56
IV.7. Ajout à 10 % d'Aérosil	58
V. Conclusion	60

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

Liste des abréviations

ABS	Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAB-O-SIL	Fumed Silica cabot corporation
CNTS	Carbone Nanotubes
NTC	Nanotube de Carbone
PCL	Poly(ϵ -CaproLactone)
PDLA	Poly(D-Lactic Acid)
PEC	Carbonate de PolyEster
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PHA	Poly-Hydroxy Alcanoate
PHB	Poly-Hydroxy Butyrate
PHBV	Poly(3-Hydroxybutyric acid_co_ β -hydroxyvaleric acid)
PHV	Poly-HydroxyValerate
PLA	Poly Lactic Acid
PLLA	Poly Lactic Acid
PP	PolyPropylène
ROP	Retinopathy of prematurity
XLPE	Cross linked polyethylene

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Propriétés thermique de l'acide poly lactique (PLA).....	17
Tableau I.2 :	Propriétés mécaniques de l'acide poly lactique (PLA).....	18
Tableau I.3 :	Propriétés électriques du PLLA comparées avec le XLPE réticulé.....	19
Tableau II.1 :	Propriétés physiques des diverses silices.....	39
Tableau 1 :	Principales propriétés physiques de l'Ingeo 7001D.....	44
Tableau 2 :	Principales caractéristiques du chloroforme utilisé.....	45
Tableau 3 :	Les nanocomposites préparés et la nomenclature établie.....	46

Liste des figures

Figure I.1 :	Organigramme des différentes familles de biopolymères.....	5
Figure I.2 :	Mécanisme de biodégradation des polymères.....	9
Figure I.3 :	Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région).....	10
Figure I.4 :	Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques).....	10
Figure I.5 :	Classification des polymères biodégradables.....	12
Figure I.6 :	Structure moléculaire du PLA.....	13
Figure I.7 :	Structure des trois isomères du Lactide.....	14
Figure I.8 :	Synthèse de l'acide polylactique (PLA).....	16
Figure II.1 :	Présentation de trois catégories de nanocharges.....	26
Figure II.2 :	Structure de la montmorillonite.	28
Figure II.3 :	Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone	29
Figure II.4 :	Enchaînement de tétraèdres SiO ₄	30
Figure II.5 :	Principales catégories de silices synthétiques.....	32
Figure II.6 :	Différentes échelles de taille de la silice de précipitation.....	33
Figure II.7 :	Préparation de la silice par un procédé sol/gel.....	35
Figure II.8 :	Schéma fonctionnel de fabrication de la silice fumée.....	37
Figure II.9 :	a) Processus de formation et structure multi-échelle des silices fumées b) Image MEB d'un agrégat de la silice isolé.....	40
Figure II.10 :	Formation d'un agrégat par la formation des liaisons hydrogène entre les groupes silanols de la silice.....	37
Figure 1 :	Schéma de principe d'un spectromètre (FTIR).....	44
Figure 1 :	Spectre IRTF du la PLA vierge.....	49
Figure 2 :	Spectre IRTF du la fumée de silice.....	50
Figure 3 :	Spectre IRTF du PLA à 1% d'Aérosil.....	51
Figure 4 :	Spectre IRTF du PLA à 2% d'Aérosil. a) 3500-4025cm ⁻¹ , b) 400-900 cm ⁻¹	52
Figure 5 :	Spectre IRTF du PLA à 3% d'Aérosil.....	53

Figure 6 :	Spectre IRTF du PLA à 3% d'Aérosil. a) 400-1000cm ⁻¹ , b) 3100-4000 cm ⁻¹	53
Figure 7 :	Spectre IRTF du PLA à 4% d'Aérosil.....	54
Figure 8 :	Spectre IRTF du PLA à 4% d'Aérosil. a) 400-1000cm ⁻¹ , b) 3100-4100 cm ⁻¹	54
Figure 9 :	Spectre IRTF du PLA à 6% d'Aérosil.....	55
Figure 10 :	Spectre IRTF du PLA à 6% d'Aérosil. a) 1000-1500cm ⁻¹ , b) 3100-4100 cm ⁻¹	56
Figure 11 :	Spectre IRTF du PLA à 8% d'Aérosil.....	56
Figure 12 :	Spectre IRTF du PLA à 8% d'Aérosil. . a) 400-950cm ⁻¹ , b) 3100-4100 cm ⁻¹	57
Figure 13 :	Spectre IRTF du PLA à 10% d'Aérosil.....	58
Figure 14 :	Spectre IRTF du PLA à 10% d'Aérosil. a) 400-950cm ⁻¹ , b) 3100-4100 cm ⁻¹	59
Figure 15 :	Superposition des spectres IRTF de tous les nanobiocomposites élaborés.....	59

Liste des photographies

Photographie 1 :	Les granulats de PLA.....	44
Photographie 2 :	La Silice pyrogénée.....	45
Photographie 3 :	(a) Montage utilisé pour l'élaboration des nanocomposites (PLA/Aérosil) (b) les films de nanocomposites (PLA/Aérosil) élaborés.....	46
Photographie 4 :	Spectrophotomètre IRTF Perkin Elmer.....	48

Introduction générale

Le travail que nous présentons, a été réalisé dans les laboratoires pédagogiques du département de génie des procédés de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Notre étude est centrée sur l'élaboration d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée. La recherche d'alternatives aux polymères non dégradables par usage de polymères biodégradables, est devenu une pratique en vogue, dans les milieux scientifiques. Pour obtenir les résultats escomptés, la structure de ces biopolymères doit être renforcée.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude, dans laquelle nous utilisons le PLA comme polymère biodégradable et la silice pyrogénée comme renfort. Il faut dire qu'une grande variété de charges peut être utilisée comme charge, mais les propriétés particulières de la silice pyrogénée ont guidé notre choix. Pour n'en citer que la surface spécifique élevée et les propriétés thermiques exceptionnelles qui font de ces nanoparticules un agent de renforcement prometteur, ce qui peut fournir des propriétés thermiques, mécaniques ou optiques améliorées, et ce, avec un taux de charge inférieur à 10% respecté dans notre travail. L'amélioration prévisible des propriétés de ces matériaux appelés « nanobiocomposites » combinant à la fois la biodégradabilité de la matrice et renfort de la charge peut être due à la taille fine des particules qui leur confère une grande surface spécifique et une importante interface polymère/charge.

Le travail qui nous été confié s'intitule :

« Elaboration et caractérisation d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée »

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une étude bibliographique, organisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les biopolymères, le PLA, les polymères biodégradables, leur classification et les différents domaines de leurs applications.
- Le second chapitre a été consacré à la présentation des charges et nanocharges utilisées dans l'industrie plastique et précisément les différentes silices utilisées comme renfort dans les matériaux composites, leur mode de préparation et leurs caractéristiques physico-chimiques.

2. Une étude expérimentale, organisée dans un chapitre à deux parties :

- La première, décrit les matériaux et les techniques expérimentales utilisés dans la réalisation de notre travail.
- La deuxième partie, présente les résultats obtenus et leur discussion.

Enfin, une conclusion générale, résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de master avec quelques perspectives pour les études futures.

Chapitre 1

Généralités sur les biopolymères

I.1. Introduction

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels les PLA ; se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie textile et de l'industrie habillement.

L'acide polylactique (PLA) ou poly (lactic acid), est le plus prometteur de tous. C'est un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [1, 2]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [3].

Il a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [4]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de « ingeo fiber ».

I.2. Les biopolymères

I.2.1. Généralités

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté sur les polymères biodégradables, en raison des stocks pétroliers qui sont amenés à diminuer à moyen terme, mais aussi en raison des problèmes de recyclage des polymères issus du pétrole. La valorisation de la biomasse est ainsi une solution très sérieusement envisagée pour répondre aux besoins du marché en matière plastique. Deux voies peuvent être envisagées : l'utilisation de la biomasse comme source de matière première pour l'industrie chimique et l'utilisation de la biomasse comme charge dans la production des matériaux composites. [5]

La biodégradabilité d'une substance se définit comme sa capacité à être entièrement décomposée en dioxyde de carbone et/ou méthane, en eau et en matière organique. Différents facteurs organique (biomasse) par les micro-organismes (bactéries, champignons, protozoaires) ; influencent la biodégradabilité il s'agit entre autres :

- des paramètres physico-chimiques du milieu (température, teneur en eau, pH) ;
- des paramètres microbiologiques du milieu (présence de microorganismes, du taux de colonisation microbienne à la surface du matériau) ;
- de la structure et des propriétés du polymère (degré de polymérisation, caractère hydrophile ou hydrophobe, porosité, cristallinité, ou les doubles liaisons);
- du procédé de fabrication et des conditions de mise en forme du matériau qui agiront sur la cristallinité, la composition, le comportement vis-à-vis de l'eau ou l'épaisseur du matériau.

I.2.2. Définition d'un biopolymère

Les polymères qui intéressent l'industrie des matériaux composites sont ceux qui se dégradent en quelques années et présentent des performances mécaniques suffisantes pour des pièces techniques, puisqu'ils jouent le rôle de matrice dans la plupart des cas. [6] Les biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles.

I.2.3. Types de biopolymères

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes :

- **polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **biopolymères de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse ; il en existe trois sortes :
 - **biopolymère issus de la faune et de la flore** : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
 - **biopolymères produits par polymérisation chimique** : cette famille est essentiellement constituée des PLA.
 - **biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés** : comme par exemple, le PHA, le PHV, le PHBV.

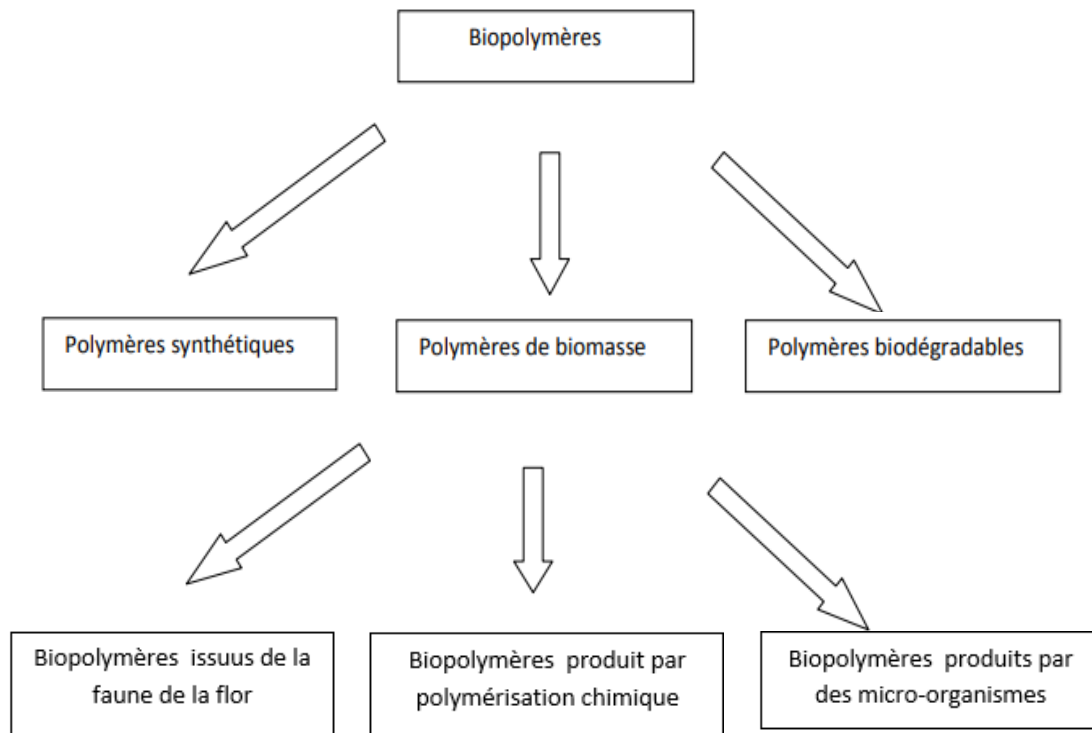


Figure I.1 : Organigramme des différentes familles de biopolymères. [8]

I.2.4. Propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Parmi par ces propriétés, on cite :

I.2.4.1. Biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle 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. [9]

Quatre éléments y concourent : avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température. La durée nécessaire pour une biodégradation totale des matériaux, pour la bio-assimilation, est importante à considérer, puisqu'en fonction de l'utilisation du matériau, une durée trop courte ou trop longue n'a pas nécessairement d'intérêt. [10]

La biodégradabilité peut toutefois, dans certains cas, être très utile sans qu'il n'y ait compostage, c'est le cas de certaines applications agricoles telles que le paillage par exemple.

1.2.4.2. Compostabilité

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. [11] L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost.

1.2.4.3. 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. [11] En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilable et non toxique.

1.2.4.4. 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 leur site nucléophile et électrophile. [12]

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxydes sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications.

I.2.5. Avantages et inconvénients des biopolymères

I.2.5.1. Principaux avantages des biopolymères

Les principaux avantages, [13] que présentes les biopolymères sont :

- Neutralité en termes de cycle CO₂,
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage,
- Panel varié de biopolymères disponibles,
- Issus de ressources abondamment renouvelables,
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage),
- Haute valeur ajoutée.

I.2.5.2. Inconvénients des biopolymères

Ils présentent aussi [13] des inconvénients comme :

- Prix de vente élevé (coût + faible production),
- Propriétés physique parfois limitées,
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement),
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

I.2.6. Applications des biopolymères

En conséquence des propriétés citées, plusieurs domaines et industries font appel aux biopolymères. Les grands axes d'applications concernent l'emballage, la médecine et l'agriculture.

I.2.6.1. Application dans l'emballage

L'utilisation continue des plastiques traditionnels dans le domaine de l'emballage conduit à un problème de gestion et d'élimination des déchets ce qui permet aux matériaux biopolymères, du fait de leur biocompatibilité, de s'accaparer d'une grande part dans ce secteur toujours en expansion. On les retrouve, de part, leur biodégradabilité, recyclabilité et effet barrière, dans l'emballage alimentaire, industriel et dans l'encapsulation médicale. Leur transparence et leur

résistance aux sollicitations mécaniques consolident aussi l'utilisation des matériaux biopolymères dans des secteurs spécifiques.

I.2.6.2. Applications médicales

L'utilisation des biomatériaux dans ce secteur nécessite une très bonne maîtrise de la technologie thérapeutique. Ainsi le choix de l'utilisation d'un matériau biosourcé dans un corps vivant doit être accompagné d'une connaissance approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation. [14] On peut trouver ces biopolymères dans les fils de sutures chirurgicales, le greffage vasculaire, les peaux artificielles et comme système de libération contrôlée de médicaments. [15]

I.2.6.3. Applications agricoles

Dans le domaine de l'agriculture, il est important de savoir les enjeux économiques et environnementaux. Les biopolymères utilisés doivent remplir quelques critères, tels que la biodégradation et la durée de vie. [16] Parmi les applications, on trouve les films plastiques pour la protection de semences, ces films se dégradent dans le sol après que les semences germent et s'enracinent. Les biopolymères sont utilisés aussi dans de nouvelles techniques de libération contrôlée des engrais...etc.

I.3. Les polymères biodégradables

I.3.1. Définition

Les polymères biodégradables appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 60. Ils comportent des groupements hydrolysables telles que les fonctions amide, ester, anhydride, urée, uréthane, acétal ou encore ortho-ester. [17] Ces groupements sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement, vu leur forte sensibilité à la dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement à l'hydrolyse chimique. Les macromolécules sont alors converties en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse, engrais et autres substances naturelles.

Parmi les polymères biodégradables issus de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent pour la préparation des nanocomposites, on peut citer le polyacide lactique (PLA), le poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) et ses copolymères, l'amidon thermoplastique, la cellulose, etc.

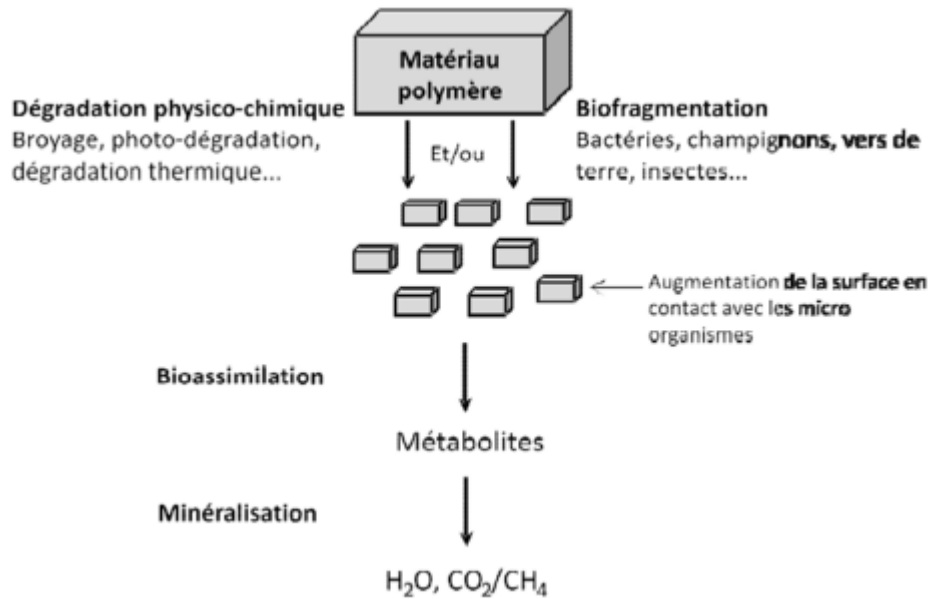


Figure I.2 : Mécanisme de biodégradation des polymères. [18]

I.3.2. Production des polymères biodégradables

Avec une production mondiale appelée à exploser lors de la prochaine décennie, les bioplastiques montent en puissance aussi bien en remplacement des polymères existants qu'en création de nouveaux matériaux pour apporter de nouvelles propriétés.

La figure I.3, montre la capacité mondiale de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et les perspectives d'évolution de cette capacité de production en 2015. Le diagramme montre que l'Amérique du Sud est le premier pôle industriel ayant la capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010, suivie par l'Amérique du Nord et l'Europe. [18]

Quant à l'évolution de cette capacité en 2015, il est clair que 50% de la production est dominée par L'Asie et l'Amérique du Nord. Cependant, on remarque la chute de la capacité de la production de l'Europe et de l'Amérique du Sud.

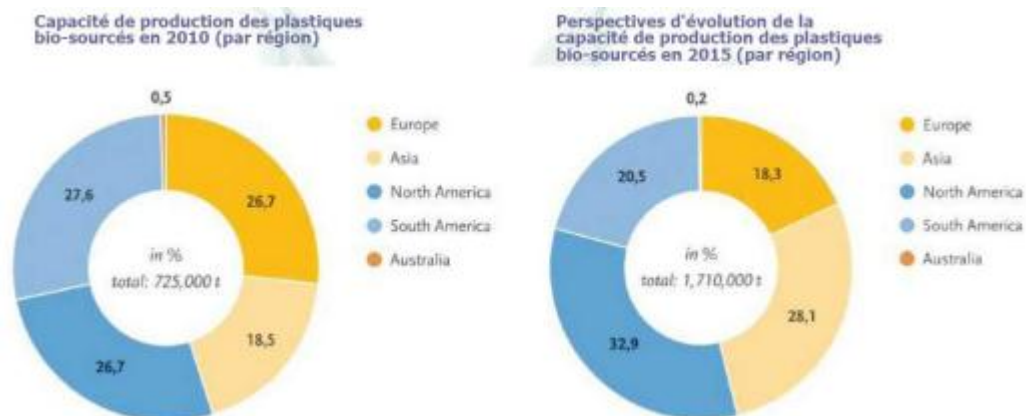


Figure I.3 : Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région). [18]

L'Amérique du Nord est la plus consommatrice des matériaux bioplastiques dans le monde. Leur consommation croît à un rythme de 10 à 20 % par année, suivie par l'Europe comme illustrée sur la figure ci-dessus.

Le marché de l'emballage domine très largement le marché des plastiques biodégradables. Il devrait atteindre environ 2 milliards € en 2016 pour 787 millions € en 2011 avec une croissance de 20,5% sur cette période. [19]

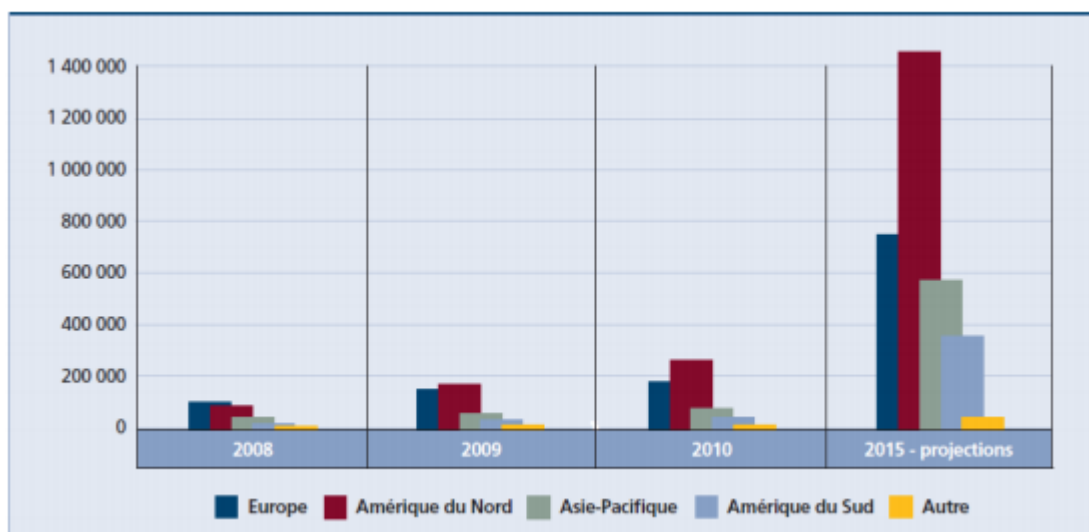


Figure I.4 : Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques). [20]

I.3.3. Classification et application des polymères biodégradables

D'après Averous, [21] les polymères biodégradables peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition.

Parmi les polymères biodégradables, on peut distinguer deux grandes familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

I.3.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques.

I.3.3.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères issus de ressources renouvelables ne sont pas forcément biodégradables. Ce n'est pas la source de la matière première qui détermine si un matériau est biodégradable ou non mais sa structure chimique. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories: les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA); les polymères issus directement des ressources végétales, tels que les polysaccharides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse, tels que les polymères dérivés des acides lactiques: le poly acide lactique.

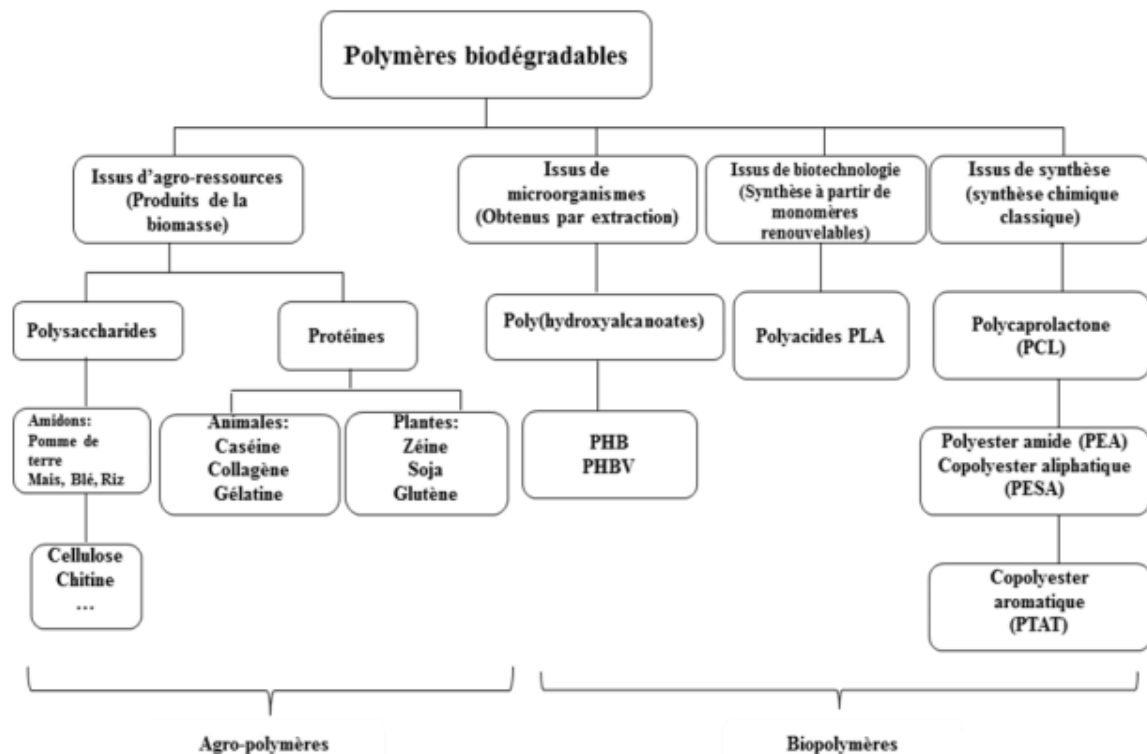


Figure I.5 : Classification des polymères biodégradables. [21]

I.3.4. Facteurs influençant la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs qui pourraient être regroupés en quatre catégories :

I.3.4.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ces paramètres sont essentiels et facilitent l'action des micro-organismes. [22] Trois éléments rentrent en ligne de compte :

- La température qui favorise l'activité microbienne,
- La teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer,
- Le pH.

I.3.4.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

La présence de micro-organismes/enzymes spécifiques dans le milieu de dégradation va accroître le processus de dégradation. Les micro-organismes suivant le cas, [22] donneront lieu à une dégradation aérobie ou anaérobie (bactéries, cyanophycées).

I.3.4.3. Structure et propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation, influence fortement la biodégradation. Un polymère faiblement cristallin et de masse molaire peu élevée est plus facile à dégrader. [22] Par contre il sera difficile d'hydrolyser un polymère, dont la structure est bien organisée (cristalline).

I.3.4.4. Procédé de fabrication du matériau

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage ...) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis à vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. [22] Un matériau de grande pureté présentera des propriétés mécaniques importantes. L'épaisseur du matériau est également un paramètre déterminant dans le processus de dégradation d'un polymère. Généralement la cinétique de dégradation d'un matériau épais est relativement lente, si on considère une dégradation comme étant une érosion surfacique.

I.4. Cas particulier de l'acide polylactique

L'acide polylactique, désigné sous l'acronyme PLA provenant du terme anglais « polylactic acid », est une matière plastique créée par une synthèse classique, comme pour les matières plastiques synthétiques. [23] Il s'agit en fait d'un polymère créé à partir du monomère d'acide lactique produit grâce à un processus de fermentation du glucose. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que ce polymère connut un succès grandissant et fut produit industriellement. Il est devenu le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle en raison de la chute de ses coûts de production, de sa disponibilité commerciale et de ses applications potentielles.

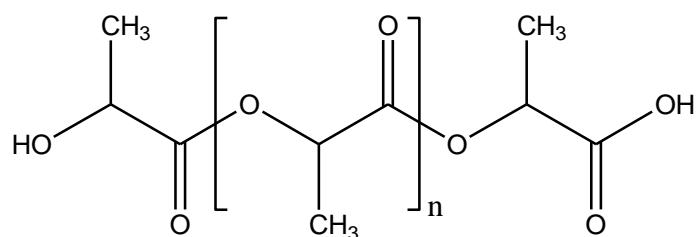


Figure:I.6 : Structure moléculaire du PLA.

I.4.1. Structure

L'acide polylactique, ou polylactide, appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d'hydroxyacides. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. L'acide lactique possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréoisomères : la forme lévo-lactique (L-) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextrolactique (D-) qui est très rare dans la nature. [24] Les deux stéréoisomères peuvent être obtenus par les systèmes bactériens, contrairement aux organismes mammifères produisant uniquement la forme (L-). Cependant, l'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique d'isomères (D-) et (L-). La figure I.7 présente ces deux isomères, la forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L.

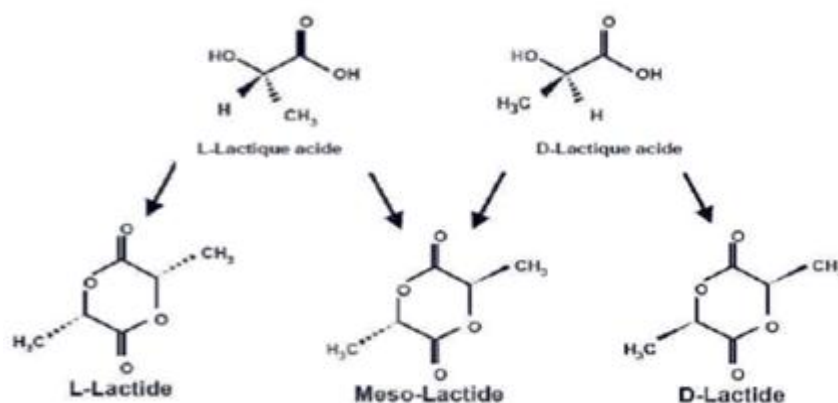


Figure I.7 : Structure des trois isomères du Lactide.

I.4.2. Voies de synthèses

Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement, la plus ancienne consiste en une polycondensation directe d'acide lactique. Les oligomères obtenues contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire). En revanche, la deuxième méthode qui est la polymérisation par ouverture du cycle du lactide, permet d'obtenir un PLA de masse moléculaire contrôlée contenant un fort taux d'acide –L lactique (99,5% en fraction molaire).

I.4.2.1. Polycondensation directe

Dans ce cas, le PLA est polymérisé en présence d'un catalyseur à pression réduite. Cette méthode est la moins chère, cependant, comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est faible ($M_w < 20\,000$ g/mol). L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la formation d'eau durant l'étape de polymérisation qu'il faut éliminer du mélange réactionnel visqueux. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation, limite également la polymérisation [25]. De plus, la stéréorégularité ne peut pas être contrôlée pendant la polymérisation, conduisant ainsi à des polymères de faibles propriétés mécaniques [45]. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ce problème, comme l'utilisation d'un agent couplant afin d'augmenter la longueur des chaînes du polymère [46], mais au dépend d'une augmentation du coût et de la complexité du procédé. Le rôle de ces agents couplants est de réagir avec le groupement hydroxyle (OH) ou les extrémités du groupe carboxylique du PLA.

L'eau peut être également éliminée par distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique et pendant un temps relativement long. Mais l'inconvénient de ce procédé est la toxicité provenant des catalyseurs résiduels ainsi que la dégradation et l'hydrolyse du PLA par ses résidus. [25,28]

I.4.2.2. Polymérisation par ouverture de cycles (ROP)

C'est la voie la plus utilisée industriellement et qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\,000$ g/mol). [27, 29] Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension, en fonction du type de catalyseur utilisé [45, 48]. Cette voie consiste, dans un premier temps, en la transformation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6 diméthyle 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique. Un mélange de *L*-lactide, *D*-lactide et *méso*-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère). La figure I.7, montre la structure chimique de ces trois lactides.

La deuxième étape consiste à une ouverture du cycle (polymérisation) en présence d'un catalyseur, le catalyseur généralement utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain appelé

octanoate d'étain. Cette polymérisation (ROP) présente l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées [30, 31]. On obtient fréquemment un mélange composé de 50 % de L-LA et de 50 % de D-LA ou la polymérisation du L-LA conduit à l'obtention d'un polymère semi-cristallin et la polymérisation du mélange racémique conduit à un polymère amorphe. [28]

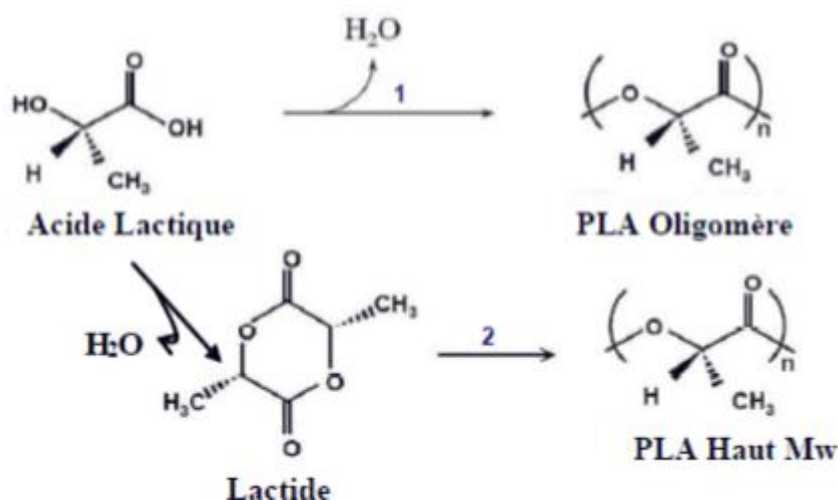


Figure I.8 : Synthèse de l'acide polylactique (PLA). 1: Polycondensation directe ;
2 : polymérisation par ouverture de cycle) [51].

1.4.3. Solubilité

Tous les polylactides sont insolubles dans l'eau, certains alcools et alcanes [33]. En général, les polylactides sont solubles dans l'acide dichloroacétique 1,1,2-trichloroéthane, chloroforme, dioxane, le chlorure de méthylène et l'acétonitrile. Le tétra-hydrofurane, l'acétone, le toluène et l'éthyl-benzène dissolvent partiellement les polylactides à froid, et complètement une fois chauffés à ébullition. [33] La Solubilité dans différents solvants est directement liée à la composition optique. Ainsi le PLA cristallin étant plus difficile à dissoudre que celui amorphe, sauf dans les solvants chlorés [34], n'est pas soluble dans l'acétone et l'acétate d'éthyle. [33]

La solubilité dans l'eau est une propriété importante qui gouverne la majorité des applications des biomatériaux pour la préservation des aliments. La solubilité dans l'eau de nombreux polymères naturels, comme la cellulose et l'amidon, déclenche leur dégradation et limite leur application. [35] En revanche, le PLA et le PHA sont hydrophobes, biodégradables et résistants à l'eau. [36] Ainsi dans le cas des composites PLLA/fécules

d'amidon, [35] après 50 jours d'immersion dans l'eau, le PLLA a absorbé 1% d'humidité contrairement à 6 et 8% en poids pour les composites. L'absorption de l'humidité était proportionnelle à la teneur en amidon du composite.

I.4.4. Propriétés du PLA

Le PLA possède des propriétés uniques comme l'aspect de la résistance mécanique, la faible toxicité et les bonnes propriétés de barrière qui ont élargi ses applications. De nombreux chercheurs ont étudié les différentes propriétés du PLA seul et en le combinant avec d'autres polymères comme mélange ou copolymère. [37,38]

I.4.4.1. Propriétés thermiques

Le PLA est un polymère semi-cristallin. Comparé aux autres polymères thermoplastiques cristallins et semi-cristallins, le PLA présente une température de fusion relativement faible, dont son point de fusion est généralement entre 170 et 180 °C, et une température de transition vitreuse de 55 à 65 °C, après le réchauffement du ce matériau au point de fusion et ensuite un refroidissement lent, le PLA peut cristalliser dans la gamme de température entre 80 à 130°C. D'autres propriétés du PLA sont données dans le tableau ci-dessous. [39]

Tableau I.1 : Propriétés thermique de l'acide poly acide lactique (PLA). [39]

propriétés	conditions	valeurs
Chaleur de fusion	- PLLA de cristallinité complète	146 Kj/mol
	- Après extrusion	2,5 Kj/mol
	- Après étirage à chaud	6,4 Kj/mol
Capacité thermique	- PLLA de $M_v=5300$	$0,6 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$
	- PLLA de $M_v=(0,2-6,91) \delta 10^5$	$0,54 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$
Température de transition vitreuse	- PLLA de différents poids moléculaires	53-64 °C
	- PLLA, PDLA de différents poids moléculaires	50-57 °C
Température de fusion	- PDLA moulé a chaud	171°C
	- PLLA de différents poids moléculaires	145-186 °C
Température de décomposition	- PLLA de $M_w=(0,5-0,3) \delta 10^5$	235-255 °C
	- PLLA, PDLA $M_w=(0,21-5,5) \delta 10^5$	255 °C

I.4.4.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés physiques et mécaniques du PLA, dépendent de divers facteurs tels que la masse moléculaire, orientation des chaînes, et méthodes de préparation. PLLA est un semi cristallin alors que PDLA polymère biodégradable est complètement amorphe. Le PLLA a de meilleures propriétés mécaniques que le PDLA, mais tous les deux ont le même poids moléculaire. L'acide poly lactique présente une structure plus ordonnée et compacte, donc il a de meilleures propriétés mécaniques. L'inconvénient le plus important pour l'utilisation du PLA est sa faible flexibilité, il est adapté comme un matériau rigide, cassant, et probablement déformable à des températures supérieures à Tg. Donc, il est préférable d'améliorer ses propriétés mécaniques pour élargir son domaine d'application. [40]. Le Tableau I.2 résume les propriétés mécaniques typiques du PLA.

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques de l'acide poly lactique (PLA). [41]

Propriétés	conditions	valeurs
Limite élastique à la traction	- Film ou disque de PLLA $M_w = (0,5-3) \cdot 10^{-1}$	28-50 MPa
	- Fibres PLLA	870 MPa
	- Film ou disque de PDLA $M_w = (1,07-5,5) \cdot 10^5$	29-35 MPa
Module d'élasticité	- Film ou disque de PLLA $M_w = (0,5-3) \cdot 10^{-1}$	1200-3000 MPa
	- Fibres PLLA	Jusqu'à 9200 MPa
	- Film ou disque de PDLA $M_w = (1,07-5,5) \cdot 10^5$	1900-2400 MPa
Module de stockage a la flexion	- Film ou disque de PLLA $M_w = (0,5-3) \cdot 10^{-1}$	1400-3250 MPa
	- Film ou disque de PDLA $M_w = (1,07-5,5) \cdot 10^5$	1950-2350 MPa
Allongement à l'extrémité élastique	- Film ou disque de PLLA $M_w = (0,5-3) \cdot 10^{-1}$	3,7-1,8%
	- Film ou disque de PDLA $M_w = (1,07-5,5) \cdot 10^5$	4-2,5%
	- Film ou disque de PLLA	6-2%

I.4.4.3. Propriétés électriques

L'utilisation du PLA comme matériau d'isolation dans les fils électriques et les câbles, nécessite une étude approfondie de la résistivité volumique, la constante diélectrique et la tangente de perte diélectrique à différentes températures et cristallinités. [42] Nakagawa et al. [43] ont trouvé que ces propriétés sont, à la température ambiante, comparables à celles du polyéthylène réticulé (XLPE) utilisé actuellement comme matériau isolant pour câbles et fils électriques [42]. Le tableau I.3 récapitule quelques valeurs de ces propriétés à la température ambiante pour les PLLA pour des taux de cristallinité différents.

Tableau I.3 : Propriétés électriques du PLLA comparées avec le XLPE réticulé. [43]

Matériau	c-PLLA	a-PLLA	XLPE
Résistivité volumique (Ω cm)	55×10^{16}	49×10^{16}	46×10^{16}
Constante diélectrique	3.8	3.0	2.4
Perte diélectrique	0.020	0.022	0.018

I.4.5. Applications

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

I.4.5.1. Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. [44] Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal.

Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement. [45] Ce type de polymères peut aussi être utilisé pour fabriquer des fils de suture résorbables.

Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisés comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives. [46] Les avantages de l'utilisation de ces polymères sont entre autres la disparition sans traces de la matrice polymère, la possibilité d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques), l'incorporation de la substance active peut être obtenue à partir d'une solution à l'état fondu grâce aux propriétés thermoplastiques de ces polyesters ainsi que de sa structure polaire qui permet l'insertion de substances polaires et bioactives. Grâce à tous ces avantages, de petits réservoirs peuvent être fabriqués pour la délivrance contrôlée des principes actifs comme des gélules ou des capsules. [47]

1.4.5.2. Applications comme films/emballages

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des plastiques. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

Il ya aussi des applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages. Dans ce cas, il est nécessaire d'additionner un stabilisant comme du peroxyde qui réticule le polymère, améliore la stabilité à l'état fondu et diminue la fragilité. Un plastifiant peut aussi être ajouté de façon à diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à une valeur proche de la température ambiante; le film devient facilement collant.

Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz. Les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour les films de PLA sont beaucoup plus mauvaises que dans le cas du PE ou PP, tandis que les propriétés barrières à l'oxygène sont meilleures. L'orientation bi-axiale, la co-extrusion et l'utilisation de différents revêtements peuvent améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau.

Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qui peuvent être transformés après par thermoformage. [48] Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage.

I.5. Conclusion

Les bioplastiques sont développés comme solution contre l'accumulation des déchets plastiques. Dès lors, ils représentent un thème de recherche important au sein de la filière plasturgie. L'acide poly (lactique), polymère à la fois à usage commun et technique a reçu beaucoup d'attention grâce à ses ressources renouvelables, sa biocompatibilité, sa biodégradation, ses bonnes performances mécaniques, et la transparence du matériau final. Cependant, son manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que sa faible résilience, limitent son utilisation.

Chapitre 2

Charges et nanocharges

II.1. Introduction

L'incorporation des charges inorganiques dans une matrice polymère est une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques, mécaniques ou encore thermiques améliorées. Cependant, la plupart de ces charges ne sont pas compatibles avec les polymères, ce qui requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuse en énergie et parfois préjudiciable aux propriétés finales du matériau composite, telles que l'augmentation de la densité, la fragilité et l'opacité [49]. C'est ainsi que, le développement des nanocomposites à matrice polymère peut être considéré comme un avancement technologique significatif dans l'industrie des plastiques au cours de ces dernières années.

II.2. Généralités sur les charges et nanocharges

Les charges sont généralement des substances solides, inorganiques ou organiques, qui sont dispersées dans une matrice polymère sous forme de poudres ou fibres, destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface et éventuellement, à diminuer le prix de revient du produit final.

Elles varient beaucoup selon leur prix, leur composition et leurs caractéristiques physiques et chimiques. Alors que pour un polymère donné, [50] le choix d'une charge est déterminé par l'application du produit fini ; les substances utilisées comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- Compatibilité avec la résine de base : non-toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- Uniformité de qualité et de granulométrie et bas prix de revient.
- Stabilité thermique et facilité de manipulation.

II.3. Classification

Les charges se distinguent des autres adjuvants par un taux d'incorporation beaucoup plus élevé et par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique au sein de la matrice. Ces charges existent sous deux formes ; organique et minérale.

II.3.1. Charges organiques

II.3.1.1. Naturelles végétales

Parmi ces charges, on spécifie les suivantes :

Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges pour le renforcement des polymères. Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.

- Farine de bois : Une des charges les plus courantes et les moins coûteuses, elle s'emploie surtout pour les phéno- et les aminoplastiques. Le type de bois utilisé est très important, les meilleures charges en farine de bois s'obtenant avec des bois tendres tels que le bois de pin ou de sapin. Cette charge donne des pièces moulées assez résistantes, dotés d'une bonne résistance à l'humidité.
- Flocon de coton : C'est une fibre courte de coton qui est peu utilisée pour le tissage en raison de sa longueur relativement petite. [51] Elle améliore la résistance au choc des pièces moulées et diminue leur retrait au moulage. Elle est plus chère toutefois que la farine de bois.
- Farines d'écorces de fruits et de noyaux de fruits : Elles sont utilisées dans les matières thermoplastiques (Polypropylène PP, Polyéthylène haute densité PEHD, Copolymère Acrylonitrile-Butadiène-Styrène ABS) à un taux d'incorporation compris entre 9 et 23 %, ainsi que dans les résines phénoliques.

II.3.1.2. Synthétiques

On constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères par exemple, [51] les caractéristiques de surface des résines polyesters renforcées sont améliorées par l'addition des matières thermoplastiques finement divisées, telles que le polyéthylène à un taux compris entre 1 et 2%. Le Polystyrène et les résines phénoliques incorporées dans le poly

(Styrène butadiène), ont aussi introduit une augmentation du module d'élasticité à une température élevée.

II.3.2. Charges minérales (inorganiques)

Ces charges sont ajoutées aux résines thermoplastiques et thermodurcissables pour des raisons économiques. Elles modifient favorablement certaines propriétés telles que, la rigidité et la transformabilité, dans cette classe, on trouve les craies et les carbonates, les silices, les talcs et les argiles comme exemple le kaolin et le mica, ces charges offrent certains avantages par rapport aux charges organiques mais les deux types de charges sont, à plusieurs points de vue, complémentaires l'un de l'autre.

Les principaux avantages des charges inorganiques par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, [49] à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et, donc, plus d'autres avantages selon le type de la charge utilisée et l'application choisie.

Et selon les applications et le renforcement souhaités, on peut citer deux différents types de charges:

- **Charges inertes ou faiblement renforçantes** : Des charges inorganiques de type ZnO, mica, craie naturelle, talc, CaCO₃ précipité et différents types de la silice naturelle, ces dernières ont été utilisées en premier lieu dans les caoutchoucs naturels pour obtenir des couleurs claires et pour diminuer le prix des produits finis, ces charges ont été satisfaisantes jusqu'au début des années 1940, du fait qu'à cette époque l'industrie des caoutchoucs n'utilisaient que les charges naturelles.
- **Charges renforçantes** : L'introduction des caoutchoucs synthétiques au début des années 1950 et leur utilisation croissante, [52] ont nécessité le développement et la production des charges inorganiques renforçantes (noir de carbone, les silices de synthèses).

Ce type de charges servent à améliorer certaines propriétés de ce matériau telles que le module d'élasticité (ou module d'Young) et de cisaillement, la résistance à la rupture, la résistance au choc, la dureté et la résistance à l'abrasion. [53] Elles peuvent être utilisées

pour modifier les propriétés électriques ou également diminuer la perméabilité aux gaz et aux liquides.

II.4. Paramètres caractéristiques des charges

I.4.1. Structure

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de la taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégats indivisibles. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats, [54] mène à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations.

I.4.2. Surface spécifique

C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. [54] Plus la taille de particule est petite plus la surface spécifique est grande, elle est de l'ordre de 10 à 40 m²/g pour les kaolins, et de 400 m²/g pour certaines silices.

I.4.3. Nature de l'interaction

L'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être fait par le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la charge et le polymère, d'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage permet d'améliorer l'état de dispersion des charges. Pour les renforts utilisés dans les nanocomposites on trouve principalement :

- La silice
- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile)
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles).

Ces trois paramètres caractéristiques des charges à savoir la structure, [54] la surface spécifique et la nature de l'interaction sont déterminés lors de l'incorporation et la dispersion de la charge au sein de la matrice polymérique. Ainsi, dans le cas des charges renforçantes avec une grande surface spécifique, la mise en œuvre nécessite un cisaillement très fort afin de réduire la taille des agglomérats et de mouiller le maximum de surface des particules de la charge.

II.5. Nanocharges

II.5.1. Définition

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions, inférieure à 100 nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie (Figure II.1).

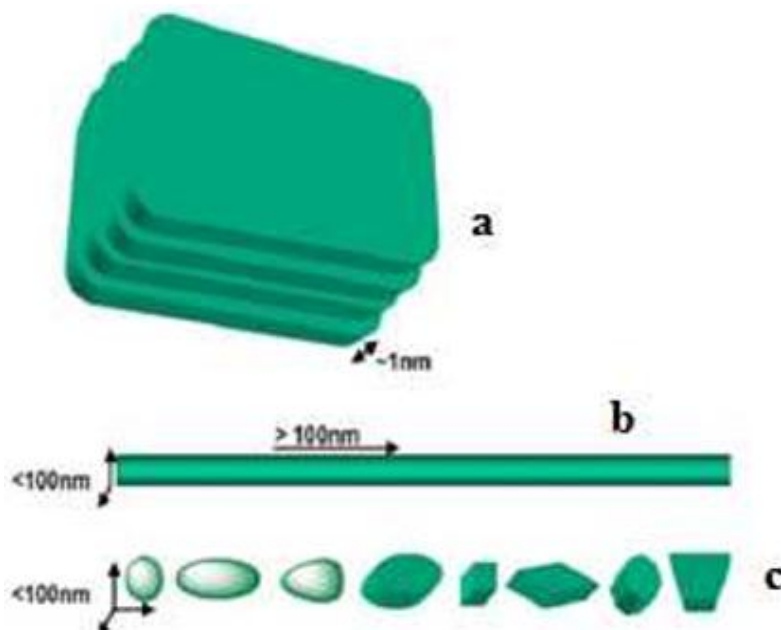


Figure II.1 : Présentation de trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions. [55]

- **Nanocharges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuilletés) (Figure II.1a):**

Dans ce cas, une des dimensions est de l'ordre du nanomètre; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme

(longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison de l'augmentation importante de la viscosité avec le taux de la charge élevé.

- ***Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres) (Figure II.1b).***

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième, est largement plus grande (> 100 nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

- ***Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) (Figure II.1c).***

Les trois dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice). Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). [56] Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice.

II.5.2. Nanoargiles

L'argile appartient à une grande famille de minéraux alumino-silicatés appelée phyllosilicates. Ces derniers sont formés de particules dont les unités de bases sont des feuillets infinis, bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. [57] Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques dont le centre est occupé par le silicium et entouré d'oxygène et de couches octaédriques comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre et entouré d'oxygène et

d'hydroxyde. Les deux grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT). Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel, [57] les propriétés de gonflements les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates 2:1. La désignation 2:1 vient du fait que les constituants de base sont des feuillets aluminosilicatés formés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (figure II.2). Cette aptitude permet leur emploi pour la réalisation des composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux organophiles.

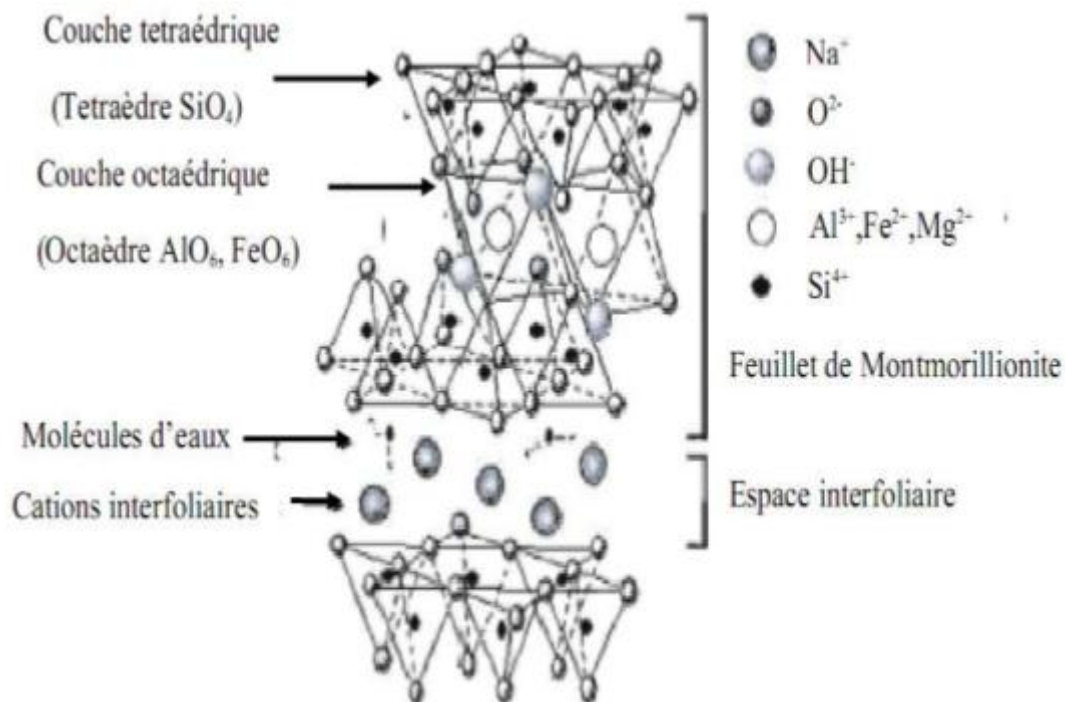


Figure II.2 : Structure de la montmorillonite. [57]

II.5.3. Nanotubes de carbone (CNTS)

Les nanotubes de carbone peuvent être décrits comme étant constitués d'un ou de plusieurs plans de graphène enroulés et refermés sur eux-mêmes, formant ainsi un ou des cylindres co-axiaux uniquement constitués d'atomes de carbone. Ils ont été observés au microscope électronique à transmission (MET) en 1991 par S. Iijima lors de ses travaux sur les fullerènes. [58]

Plusieurs types de carbone filamenteux existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène. Ils sont classiquement classés en deux grandes familles (Figure II.3) : les nanotubes de carbone, mono-paroi (SWNTCs) ou multi-parois (MWNTCs) et les nanofibres de carbone (NFCs). Des structures intermédiaires, comme des NTCs de type "bamboo" sont parfois aussi obtenus.

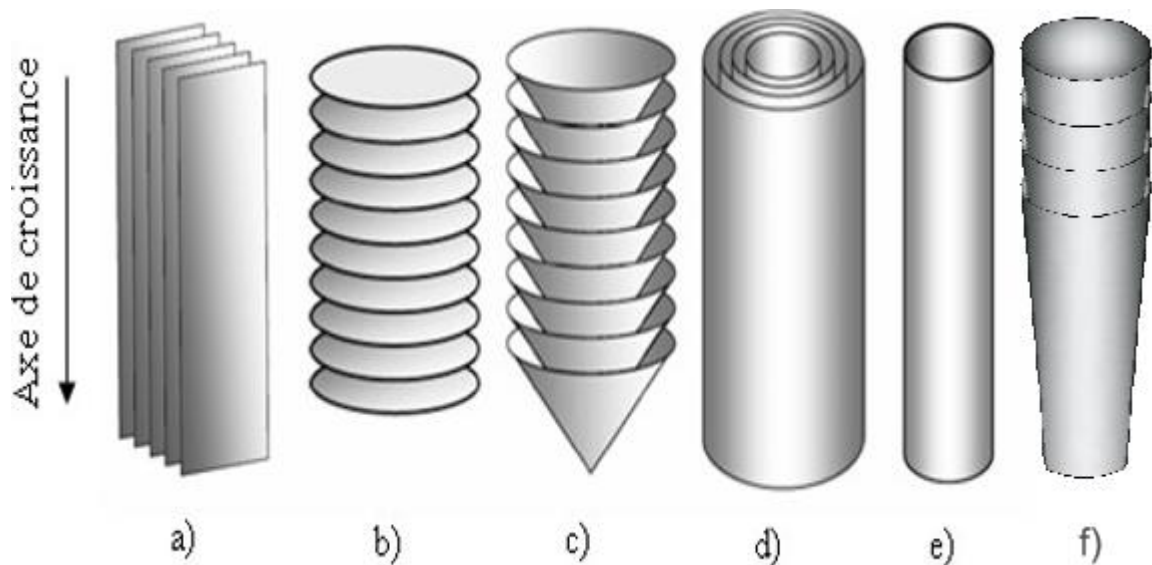


Figure II.3: Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) NFC-R (type "ruban"), b) NFC-P (type "plateau"), c) NFC-H (type "arêtes de poisson"), d) MWNTCs (multi-parois), e) SWNTCs (mono-paroi) et f) NTCs (type "bamboo").

[58]

II.5.4. Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules sont définies comme des particules ayant un diamètre ≤ 100 nm, les particules de taille nanométrique qui ont été faites à partir de différentes particules inorganiques donnent des propriétés améliorées aux matériaux composites.

Différentes particules ont été employées pour préparer les nanocomposites de type polymère/ particules inorganiques, telles que :

- Les nanoparticules des métaux (Al, Fe, Au, Ag, etc) ;
- Les nanoparticules des oxydes de métaux (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, etc.) ;
- Les nanoparticules non métalliques.

Le choix des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, [59] mécaniques, électriques et de l'application désirée des nanocomposites.

Les nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont, par exemple, choisies comme charges pour le polypropylène dus à leurs propriétés chimiques et physiques particulières, telles que, [60] leur excellente résistance à la chaleur et à l'usage, la résistance spécifique élevée et la bonne résistance à l'oxydation.

II.6. Nanocharges de silices

II.6.1. Généralités

La silice, ou dioxyde de silicium est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre. [61] C'est un polymère inorganique de formule générale SiO_2 ou $(\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O})$, consistant en un assemblage de molécules d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensées en géométrie tétraédrique. [62] Elle est abondamment présente à l'état naturel dans des minéraux, tels que le quartz, dans des plantes comme le bambou et le riz ou les organismes marins, par exemple les éponges et les diatomées. Il a été également démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline.

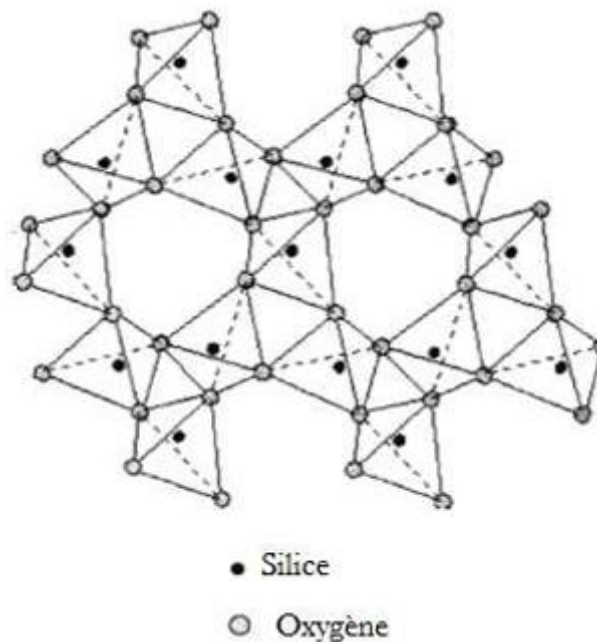


Figure II.4: Enchaînement de tétraèdres SiO_4 . [63]

II.6.2. Silices naturelles

À l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Cette dernière se caractérise par un degré d'organisation élevé et une structure dense. [62] Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice est de l'ordre de quelques m^2/g .

La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux. A l'état naturel, la silice se présente principalement sous forme cristalline. Plusieurs phases peuvent exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation.

Ainsi, à pression atmosphérique, la silice cristalline se présente sous quatre phases différentes en fonction de la température. [61] Le quartz est la forme la plus stable en dessous de 1143K, la tridymite entre 1143K et 1743K, la cristobalite entre 1743K et 1973K. Au dessus de 1973K la cristobalite se transforme en verre de silice amorphe.

II.6.3. Silices synthétiques

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une surface spécifique de l'ordre de (30 jusqu'à $800m^2/g$) et une surface active beaucoup plus importantes que les silices cristallines, ceci confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou des interactions physico-chimiques.

La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont autant de facteurs qui gouvernent la réactivité de la silice.

Il existe une grande différence entre la silice cristalline et amorphe. La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée, et sa surface active permet des interactions chimiques et physiques limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions, la surface spécifique est limitée donc à la surface géométrique.

C'est tout à fait le contraire pour les silices amorphes, [63] en raison de l'arrangement aléatoire des tétraèdres de SiO_4 et de leur porosité. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en termes de réactivité.

Les silices de synthèses, [64] sont obtenues principalement par deux grandes voies :

- voie humide : Les silices précipitées et les sols de silice;
- voie thermique : Les silices thermiques ou de pyrogénéation (silice fumée).

La figure II.5 présente les différentes catégories de silice de synthèse classées suivant leur mode de préparation.

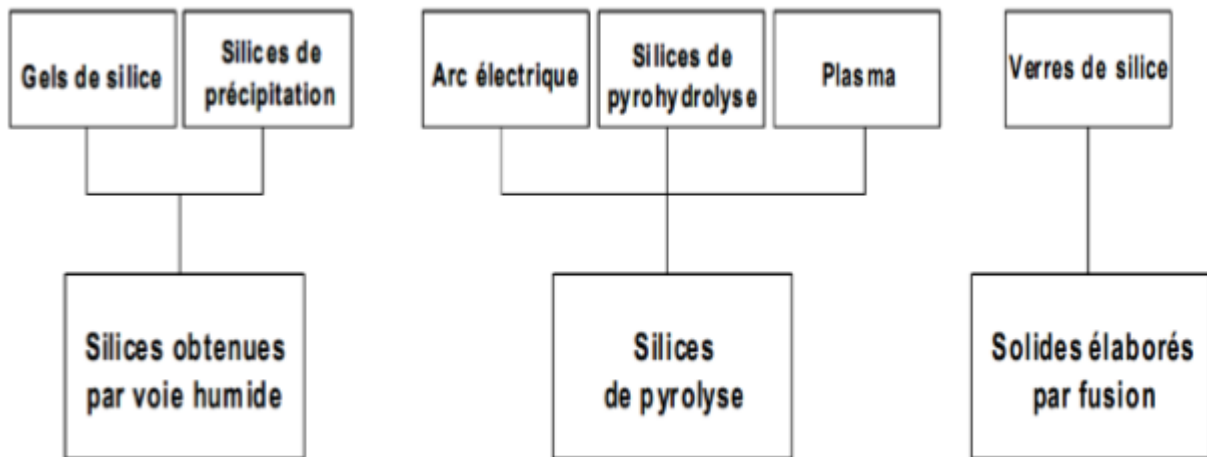


Figure II.5: Principales catégories de silices synthétiques. [65]

II.7. Modes de préparation des silices

II.7.1. Silices de précipitation

Les silices de précipitation, ont été développées au début des années 1940 comme charge de renforcement blanche pour les caoutchoucs. [66] L'usage de ces silices a constamment augmenté depuis, et 75% de la production est encore destinée au renforcement des caoutchoucs.

En général, les silices de précipitation sont peu coûteuses et ont une taille de particules supérieure à $10 \mu\text{m}$. Les silices de précipitation sont obtenues par voie humide, c'est-à-dire que les silicates sont traités avec des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide

chlorhydrique, [66] pour produire après précipitation de fines particules de silice hydratées selon la réaction suivante (Eq.I.1).



A l'échelle du nanomètre, cette silice est composée de particules élémentaires dont les dimensions varient entre 5 et 40 nm. Ces particules cohèrent et forment des agrégats qui sont des objets indestructibles par broyage ou par dispersion dans une matrice.

Leur taille varie entre 50 et 500 nm. [67] Les agrégats à leur tour s'agglomèrent pour donner des amas d'agrégats de taille allant de 0,2 à 30 µm.

Ce sont les conditions de réaction et de séchage qui déterminent la porosité, [68] la surface spécifique, la chimie de surface et le degré d'impuretés dans la silice de précipitation. Durant la préparation de ces silices, l'état de gel macroscopique est évité et des particules individuelles sont obtenues.

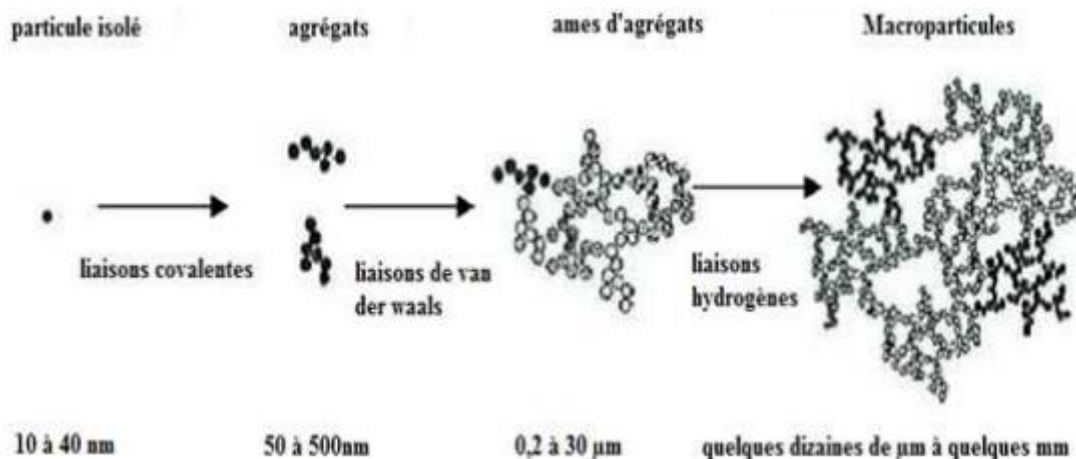


Figure II.6: Différentes échelles de taille de la silice de précipitation. [67]

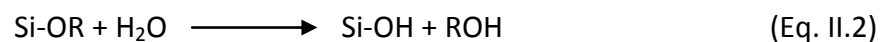
Les silices précipitées sont utilisées principalement pour le renforcement des élastomères tels que ceux employés dans les semelles des chaussures de sport, en remplacement du noir de carbone qui présente l'inconvénient de laisser des traces noires sur le sol. Elles sont utilisées également dans les pneumatiques (pneus verts), en association avec le noir de carbone. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organosilane. [66] Des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir de carbone peuvent être colorés dans la masse.

II.7.2. Gels de silice

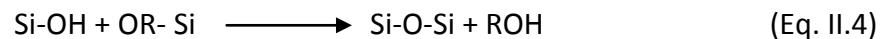
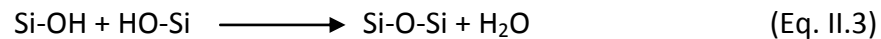
Le procédé sol-gel est celui qui est le mieux décrit dans la littérature. Un de ses avantages est qu'il conduit à un produit pur et homogène à faibles températures. [68] Le procédé sol-gel fait intervenir deux réactions courantes de la chimie, l'hydrolyse et la condensation pour former un réseau siloxane.

Un silicate tel que le silicate de sodium est couramment utilisé comme matière première, même si plus récemment l'utilisation d'alkoxysilanes de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R pouvant être CH_3 , C_2H_5 , ou C_3H_7). [68] C'est par hydrolyse de ces molécules que l'on obtient des silanols qui peuvent ensuite donner naissance par condensation à des liaisons siloxanes. L'hydrolyse et la condensation ont lieu simultanément dans la solution aqueuse, formant des particules stables de taille colloïdale selon les réactions (Eq.II.2, Eq.II.3 et Eq.II.4).

Hydrolyse:



Condensation:



On peut ainsi favoriser au choix, la croissance des particules ou le pontage des particules pour donner naissance à des chaînes. [68] Dans ce dernier cas on peut, à partir d'un certain point, passer d'un sol à un gel, où l'on a un comportement élastique. Ce gel est appelé hydrogel dans le cas où le solvant est l'eau, ou alcogel dans le cas où le solvant utilisé est un alcool. La structure de l'hydrogel est contrôlée par la température, le pH du milieu, la nature du solvant, le type d'électrolyte employé et le type de silicate ou alcoxyde.

La famille des silices granulaires, [69] comprend principalement les xérogels et les aérogels. Les xérogels (du grec Xêros : sec) sont obtenus par séchage de silices hydrogel (silices imprégnées d'eau), tandis que les aérogels sont formés après chauffage des organogels (silices imprégnées de solvant organique).

Les aérogels et xérogels ont été très étudiés au cours de ces dernières années. En décrivant les applications récentes ou en cours de développement telles que :

- l'isolation phonique, l'optique, l'électronique,
- les membranes filtrantes (particulièrement les xérogels),
- l'encapsulation, le stockage des déchets nucléaires.

La figure (II.7) schématise les différentes étapes du procédé sol/gel. Ce procédé conduit, selon le degré d'avancement de l'étape de condensation, aux espèces suivantes : les silices sol, les silices précipitées et les silices hydrogels ou organogels, [69] celles-ci donnant, après évaporation du solvant, les xérogels ou aérogels. Dans les silices précipitées les particules forment des agrégats volumineux et apparaissent en solution comme un précipité. Les silices xérogels et aérogels remplissent la solution entière de telle sorte que le volume du liquide soit entièrement occupé et un gel solide est formé.

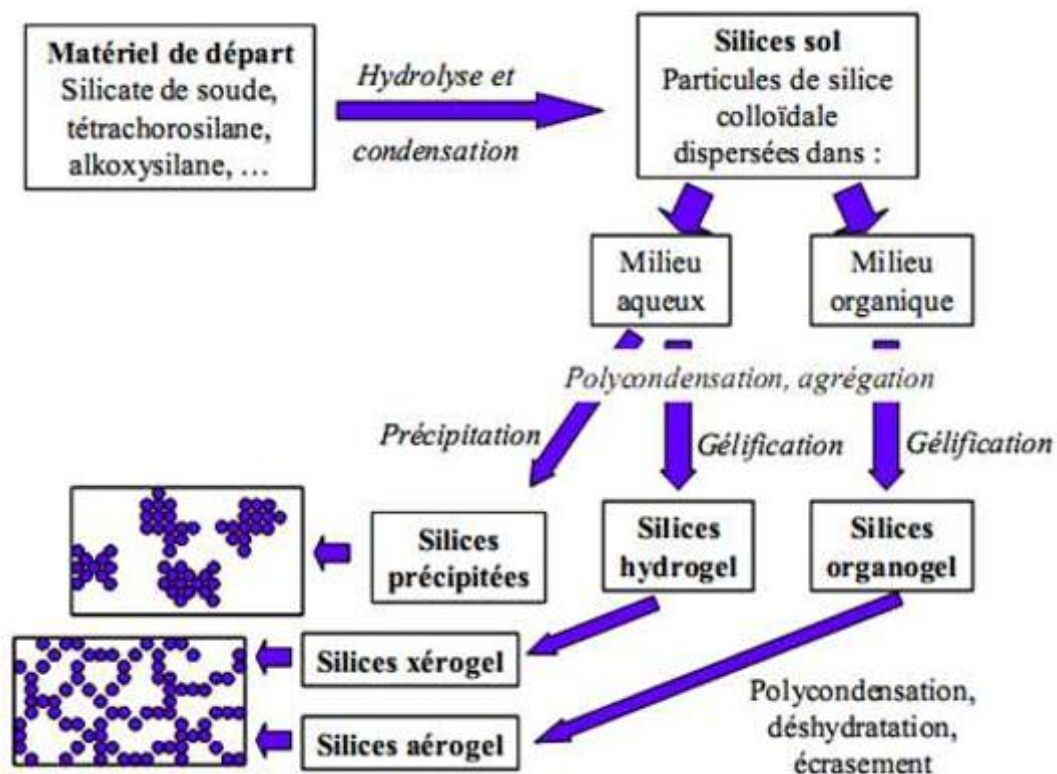


Figure II.7 : Préparation de la silice par un procédé sol/gel. [69]

Les silices obtenues par procédé sol-gel sont utilisées pour la fabrication de films, de fibres, de poudres, de composites ou encore de matériaux poreux. [69] Les applications les plus

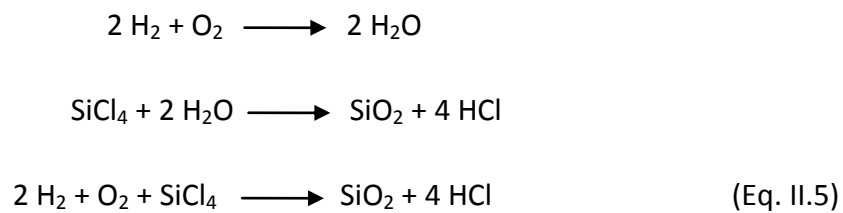
intéressantes sont celles qui nécessitent la formation d'objets purs et homogènes de porosité contrôlée à faible température.

II.7.3. Silices de pyrohydrolyse ou pyrogènes (silice fumée)

Les silices de pyrohydrolyse ont été préparées pour la première fois par le chimiste allemand Klopfer en 1941, en essayant de créer une charge de renforcement de couleur blanche pour les caoutchoucs. [49]

La silice pyrogène est une poudre amorphe très fine, blanche, inodore, insipide. Les silices de pyrohydrolyse, ou bien les silices fumées (fumed silica) sont préparées par hydrolyse des composés de silicium (ex. SiH_4 , HSiCl_3 ou SiCl_4) dans un état de vapeur à haute température, dans une flamme d'oxygène et hydrogène entre 1200-1500°C.

Les silices pyrogénées commercialisées sous la marque **AEROSIL®** (Société Degussa), sont synthétisées selon un processus d'hydrolyse de tétrachlorure de silicium (Eq.II.5).



Lors de la réaction chimique, une quantité très importante de chaleur est évacuée dans une zone de refroidissement. Le seul sous-produit formé est l'acide chlorhydrique qui est séparé de la silice en sortie du procédé (Figure II.8). Celui-ci peut ensuite être recyclé pour former, par réaction avec le silicium, du tétrachlorure de silicium. [49]

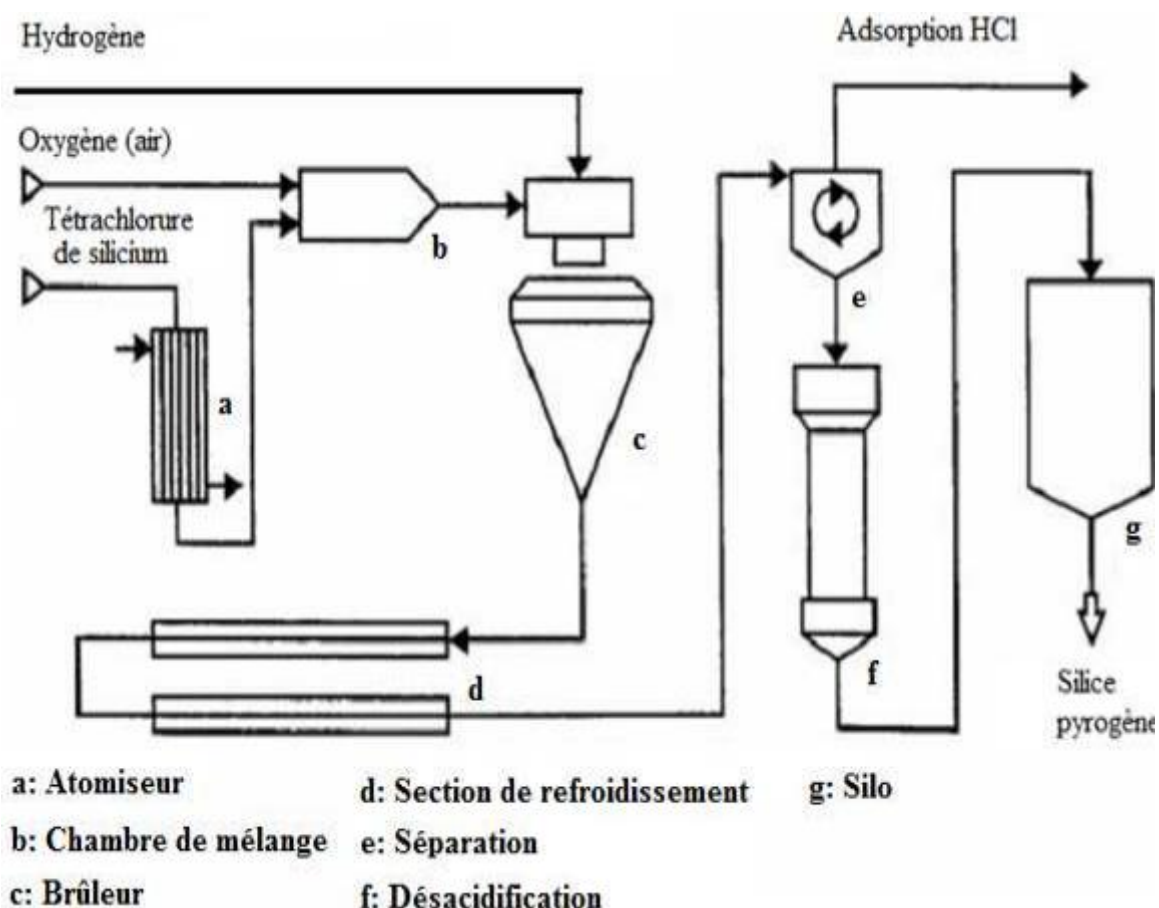


Figure II.8: Schéma fonctionnel de fabrication de la silice fumée. [49]

Ce procédé conduit à des silices très pures. Le mélange gazeux étant homogène, les conditions de formation sont les mêmes pour chaque particule. Il en résulte notamment une distribution relativement étroite en diamètre de particules primaires (agrégation et agglomération dans la flamme elle-même). [27] De plus, en faisant varier la concentration des produits réactionnels, la température de la flamme et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer dans de larges limites la taille des particules, leur répartition, les surfaces spécifiques et l'état de surface des silices.

En 1958, une nouvelle silice pyrogénée du nom de **CAB-O-SIL®** est apparue sur le marché. Sa synthèse, mise au point par la société Cabot, est fondée sur le procédé **AEROSIL®**. [70]. La taille, la surface spécifique et l'état de surface des particules peuvent être modulés en variant la concentration en SiCl_4 , la température de la flamme et la durée d'exposition dans celle-ci [71]. Ces différentes préparations fournissent un vaste choix de silices qui possèdent des propriétés très particulières et spécifiques. Du fait que leurs caractéristiques

intrinsèques peuvent être modulées en fonction de la méthode de préparation, leurs applications sont nombreuses et variées. Elles peuvent être utilisées comme :

- Charges pour le renforcement des polymères,
- Agent thixotrope utilisé pour augmenter la viscosité de systèmes liquides,
- Matériaux de base pour la préparation des phases stationnaires en chromatographie,
- Matériaux d'isolement et substrats filtrants, supports de catalyseurs, gels optiques.

[70]

L'intérêt de ce type de procédé est de fournir une gamme de silices disposant des surfaces spécifiques pouvant atteindre jusqu'à 400 m²/g. La surface spécifique de la silice étant la surface disponible pour être mise en contact avec une matrice.

En effet, la concentration en tétrachlorure de silicium, la température de fusion, le temps de passage des germes de SiO₂, déterminent ses caractéristiques (la taille des particules élémentaires, la surface spécifique et les agglomérations secondaires). [71]

En outre, les silices pyrogènes présentent une bonne dispersion dans les matrices silicones mais restent difficiles à manipuler lors du mélangeage avec le caoutchouc naturel ou synthétique car elles sont très volatiles. Par ailleurs, leur prix de revient reste relativement élevé (4,5 dollars par kilo en moyenne).

II.8. Propriétés physiques des silices

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. [72] Les caractéristiques physiques déterminantes sont en particulier la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité. Le tableau II.1 rassemble les principales caractéristiques physiques des silices en fonction de leur mode de préparation.

Tableau II.1: Propriétés physiques des diverses silices. [72]

caractéristiques	Silice obtenues par voie thermique		Silice obtenues par voie humide		
	Silice fumée	Silice de l'arc	Silice de précipitation	Xérogels	Aérogels
Surface spécifique BET (m ² /g)	50-600	25-300	30-800	100-250	250-400
Dimension des particules primaire (nm)	5-50	5-500	5-100	3-20	3-20
Dimension d'agrégat-agglomérat (µm)	*	2-15	1-40	1-20	1-15
Densité (g/cm ³)	2.2	2.2	1.9-2.1	2.0	2.0
Volume (ml/100g)	1000-2000	500-1000	200-2000	100-200	800-2000

La silice pyrogène est obtenue par l'intermédiaire d'un processus à haute température décrit précédemment dans (Eq.II.5). Une partie de l'acide chlorhydrique formé est évaporée mais les restes excessifs physiquement absorbé sur la surface de silice expliquent son caractère légèrement acide ($3.5 < \text{pH} < 4.3$). [72]

La différence des propriétés physiques des silices dépendent fortement de la manière dont les particules sont agrégées ou agglomérées. En effet, on peut distinguer trois échelles de structure dans les silices. Les particules primaires, dont la taille varie de 5 à 30 nm de diamètre, n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales, pour donner naissance à une seconde structure de particules secondaires, les agrégats. Dans le cas de la silice pyrogénée, ce phénomène est irréversible, et même sous l'action de forces de cisaillement, il est impossible de casser cette structure [49]. Dans certaines conditions ces agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats, [49] dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns. Ces agglomérats peuvent être séparés dans certaines conditions sous l'effet de forces de

cisaillement et retourner à l'état d'agrégats. Ces trois niveaux d'échelle sont schématisés à la Figure II.9, dans le cas de silices de pyrohydrolyse.

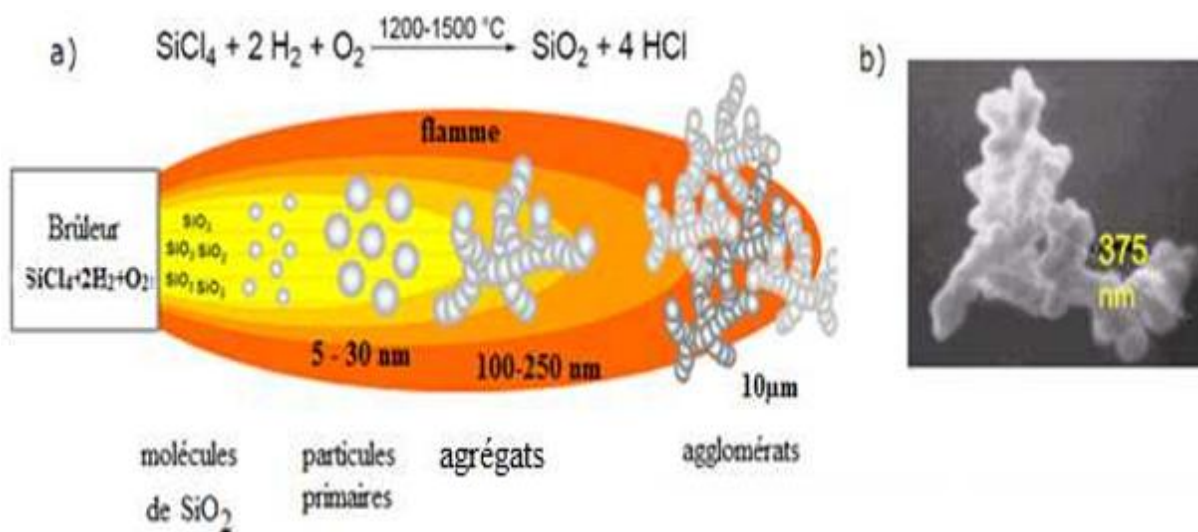


Figure II.9: a) Le processus de formation et la structure multi-échelle des silices fumées
b) Image MEB d'un agrégat de la silice isolé. [49]

La figure (II.10) schématise la formation d'un agrégat entre les particules adjacentes d'une silice fumée, des liaisons hydrogènes entre les groupements silanols de la surface sont formées. Ainsi, les atomes de silicium développent des liaisons covalentes avec quatre atomes d'oxygène directement adjacents.

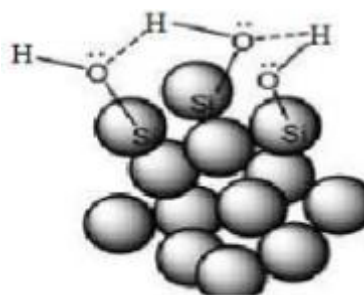


Figure II.10 : Formation d'un agrégat par la formation des liaisons hydrogène entre les groupes silanols de la silice. [49]

La taille des particules primaires, ainsi que la densité et le degré d'agrégation et d'agglomération détermine la porosité et la surface spécifique des silices.

L'agglomération des silices fumées sous forme de chapelets, conduit à une structure non poreuse, ne présente pas de surface interne contrairement aux gels de silice.

Les gels ont donc généralement une surface spécifique plus élevée que les silices fumées. Or, les propriétés de renforcement des élastomères proviennent du rôle joué par la surface externe, ce qui explique que l'on utilise plutôt les silices pyrogènes. Par ailleurs, plus les particules primaires sont petites, plus la formation d'agrégats est marquée.

II.9. Conclusion

Il existe une grande panoplie de charges qui peuvent être utilisées pour le renforcement ; mais ce qui a guidé notre choix vers la silice ce sont ses propriétés particulières, telle que la surface spécifique élevée et ses propriétés thermiques exceptionnelles font de ces nanoparticules un agent de renforcement prometteur, ce qui peut fournir des propriétés thermiques, mécaniques ou optiques améliorées pour différentes matrices, et ceci avec un taux de charge inférieur à 10%. Cette amélioration peut être due à la taille fine des particules qui mène à une grande surface spécifique et une importante interface polymère/charge.

Partie expérimentale

Matériaux et techniques expérimentales

I. Introduction

Depuis plusieurs années, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites afin d'allier les qualités de chacun de leurs constituants dans un matériau aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrières...etc.).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à l'étude d'un polymère biodégradable (PLA) représentant une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables pour des applications à durée de vie limitée. Le PLA est l'un des polymères biodégradables qui peuvent être utilisés comme alternative prometteuse aux matériaux issus de ressources fossiles. En effet, ce polymère est issu de ressources renouvelables, telles que le maïs, la pomme de terre et autres produits agricoles. Par ailleurs, le PLA a de bonnes propriétés mécaniques, une bonne thermoplasticité, un degré de transparence élevé et une biocompatibilité. Toutefois, certaines de ses propriétés, comme les propriétés en flexion, la perméabilité aux gaz et la température de déformation thermique, sont assez faibles pour des applications très répandues. Pour cela, nous nous proposons d'incorporer la silice pyrogénée comme nanocharge afin d'améliorer certaines propriétés.

II. Matériaux utilisés

Dans cette partie, nous allons présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations de nanocomposites à base de polyacide lactique (PLA) chargé avec une charge organique (silice pyrogénée) et cela à différents pourcentages massiques.

Seront présentées aussi, les différentes étapes de préparation des échantillons ainsi que la spectroscopie infrarouge utilisée pour la caractérisation des films élaborés.

II.1. Poly acide lactique

Le PLA provient de la société Nature Works LLC commercialisé sous le nom d'Ingeo™ Biopolymer 7001D sous forme de granulé. Dont les principales propriétés physiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1: Principales propriétés physiques de l'Ingeo 7001D. [47]

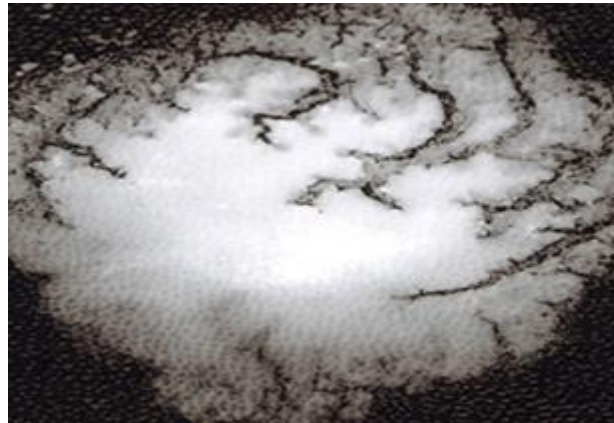
Propriétés physiques	Ingeo 7001D	Méthode ASTM
Densité	1,24	D792
Indice de fluidité g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
La température de transition vitreuse (°C)	55-60	D3418
La température de fusion (°C)	145-160	D3418
Clarté	Transparent	



Photographie 1 : Granulats du PLA.

II.2. Silice pyrogénée

La silice pyrogénée est une forme de dioxyde de silicium ou de silice de formule brute SiO_2 . Elle se présente comme poudre constituée de gouttelettes de silice fondue refroidies en formant des chaînes tridimensionnelles qui s'organisent en particules, de matière amorphe de très faible masse volumique apparente et de surface spécifique très élevée cette structure particulière entraîne un comportement thixotrope, accroissant la viscosité des substance dans lesquelles elle est utilisée comme épaississant ou comme charge dans les matière plastiques.



Photographie 2 : La Silice pyrogénée.

II.3. Chloroforme

Le chloroforme fourni par BIOCHEM Chemopharma, possède les propriétés présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Principales caractéristiques du chloroforme utilisé.

Propriétés	Valeur-unité
Formule générale	CHCl ₃ .
Masse moléculaire	119.38 g/mol.
Température d'ébullition	61.2°C.
Densité	1,478 g/cm ³ .

III. Mise en œuvre des matériaux

Les nanocomposites PLA/nanocharge sont réalisés en solution. 1g du PLA est dissout dans 30mL de chloroforme. Pour assurer une bonne dissolution du PLA, une agitation en continue avec un barreau magnétique est maintenue pendant 24 hr. En parallèle, l'aérosil est mise dans du chloroforme avec des quantités connues comme le montre le tableau ci-dessous. Les formulations PLA/aérosil sont ensuite disposées dans des boites à pétrie, laissées à l'air libre pour vaporiser le solvant pendant 8 hr. Des films d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 150 micromètre sont obtenus. Les nanocomposites préparés et la nomenclature établie sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Les nanocomposites préparés et la nomenclature établie.

	PLA %	AEROSIL OX 200 %
1	100	0
2	99	1
3	97	3
4	96	4
5	94	6
6	92	8
7	90	10



(a)



(b)

Photographie 3 : (a) Montage utilisé pour l'élaboration des nanocomposites (PLA/Aérosil) (b) les films de nanocomposites (PLA/Aérosil) élaborés.

IV. Technique de caractérisation

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

IV.1.1. Principe

La spectroscopie infrarouge permet d'aider à l'identification de la structure des composés. Elle permet de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels caractéristiques. Elle peut être complétée par d'autres analyses spectroscopiques pour pouvoir donner la structure précise du composé. Un faisceau de lumière infrarouge, traverse l'échantillon de la matière à analyser, celle-ci en absorbe une partie et des modifications des liaisons interatomiques (vibrations, déformations) ont lieu. Ces changements sont perçus par le détecteur et l'examen de la lumière transmise, permet d'établir le spectre infrarouge en absorbance ($A = -\log T$) ou en transmittance ($T = I/I_0$), représentant la quantité d'énergie absorbée ou transmise en fonction du nombre d'onde ($1/\lambda$).

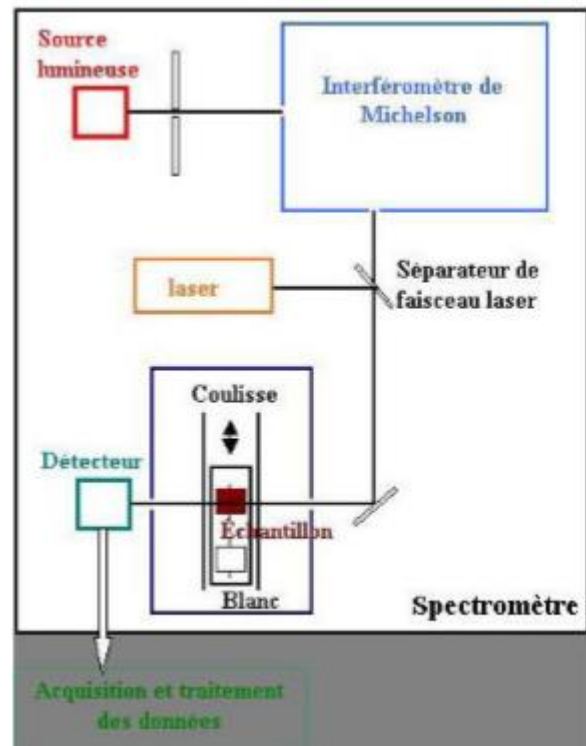


Figure 1 : Schéma de principe d'un spectromètre (FTIR).

IV.1.2. Appareillage



Photographie 4 : Spectrophotomètre IRTF Perkin Elmer.

L'utilisation raisonnée de l'appareil, nécessite de savoir ce qu'il comporte:

- Une source IR émettant un rayonnement polychromatique couvrant une gamme allant de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 - 25 \mu\text{m}$).
- Un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon.
- Un capteur qui enregistre la superposition des signaux (correspondant aux différentes fréquences) transmis et génère un signal résultant qui n'est pas directement informatif.
- Le signal collecté par le spectrophotomètre, est ensuite converti (logiciel) en un spectre d'absorption par traitement mathématique (transformée de Fourier).

L'analyse à l'IR a été effectuée au laboratoire de recherche LAIGM à l'université de Guelma. Les spectres IRTF ont été enregistrés en mode de transmittance sur un spectromètre à transformée de Fourier, de marque «Perkin Elmer », 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 de films.

Résultats et discussions

I. Introduction

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats de caractérisation des nanobiocomposites à base de PLA/Aérosil élaborés en solution. La technique employée pour caractériser les différentes formulations élaborées est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II. Suivi de la structure chimique du PLA par IRTF

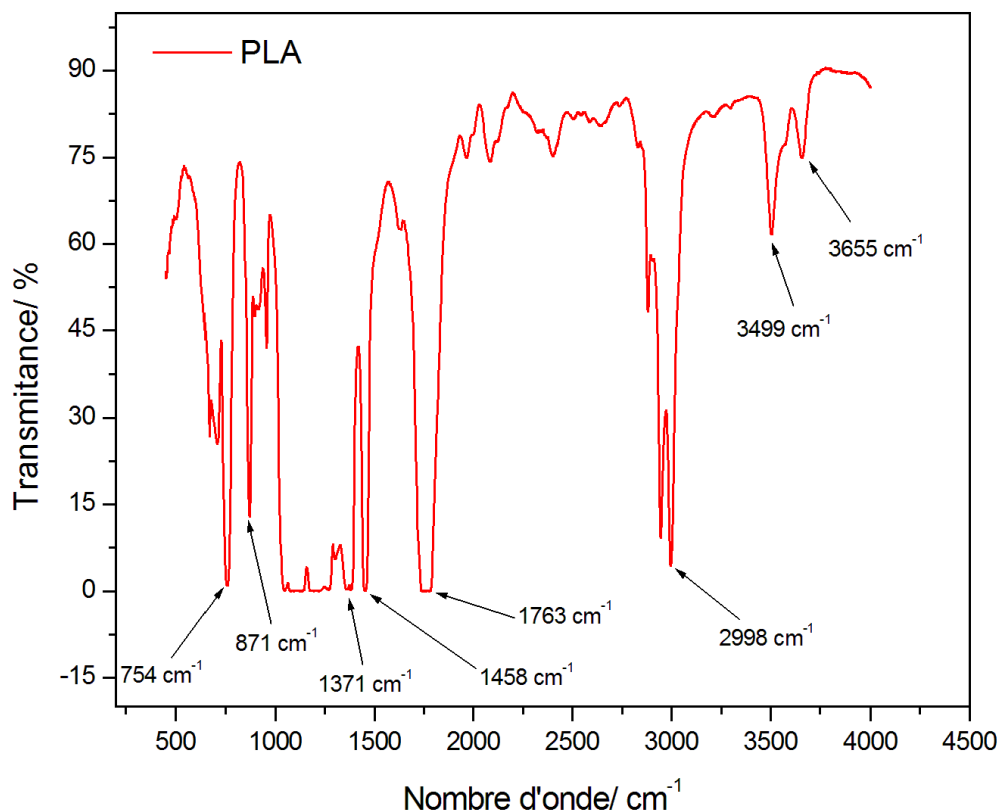


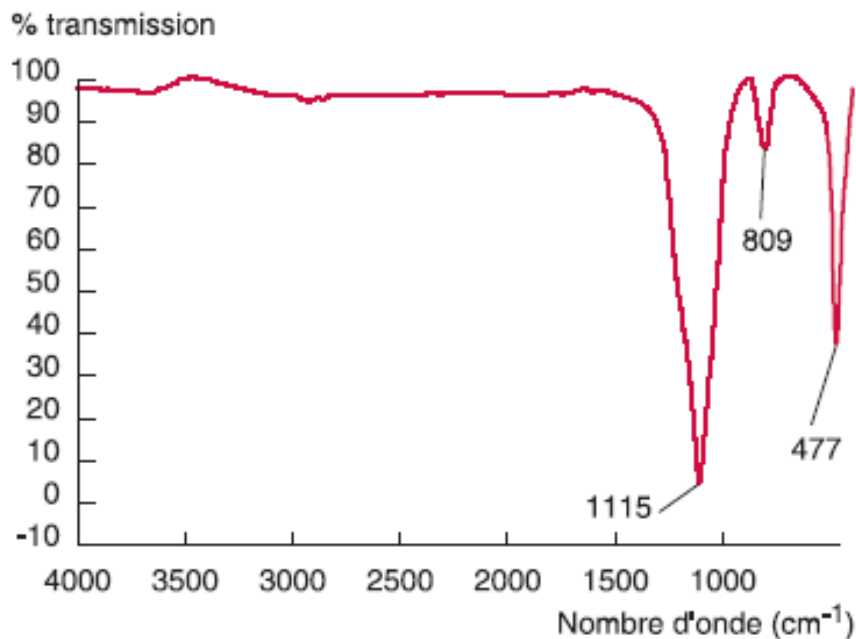
Figure 1. Spectre IRTF du PLA vierge.

Le PLA et un polyester aliphatique composé essentiellement d'unités subséquentes d' α -hydroxy-acide. Le spectre IRTF présenté sur la figure 1, révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels :

- Une bande d'absorption située entre 3655 et 3500 cm^{-1} avec deux pics distincts aux alentours de 3655 et 3499 cm^{-1} et qui sont attribués aux vibrations d'élongations des groupements -OH.

- Un pic aux alentours de 2998 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des groupements -CH .
- Un pic à 1763 correspondant à l'absorption des groupements carbonyles des esters présents dans le PLA.
- Une série de larges bandes d'absorption centrées à 1458 et 1371 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des groupements -CH .
- une série de bandes à 1257 et 1059 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements -CO .
- Deux pics situés à 871 et 754 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongations des groupements -CC et correspondants à la phase amorphe et cristalline du PLA, respectivement.

III. Suivi de la structure chimique de la silice pyrogénée par IRTF



h. Fumée de silice.

Figure 2. Spectre IRTF de la fumée de silice.

La fumée de silice est caractérisée par les trois modes d'élongation Si-O qui apparaissent sous forme d'un triplet constitué :

- D'une bande d'absorption large et intense à 1140 cm^{-1} ,
- D'une bande fine et intense à 810 cm^{-1} ,
- D'une bande fine et faible à 480 cm^{-1} .

IV. Effet des ajouts de l'Aérosil sur la structure chimique du PLA suivi par IRTF

IV.1. Ajout à 1% d'Aérosil

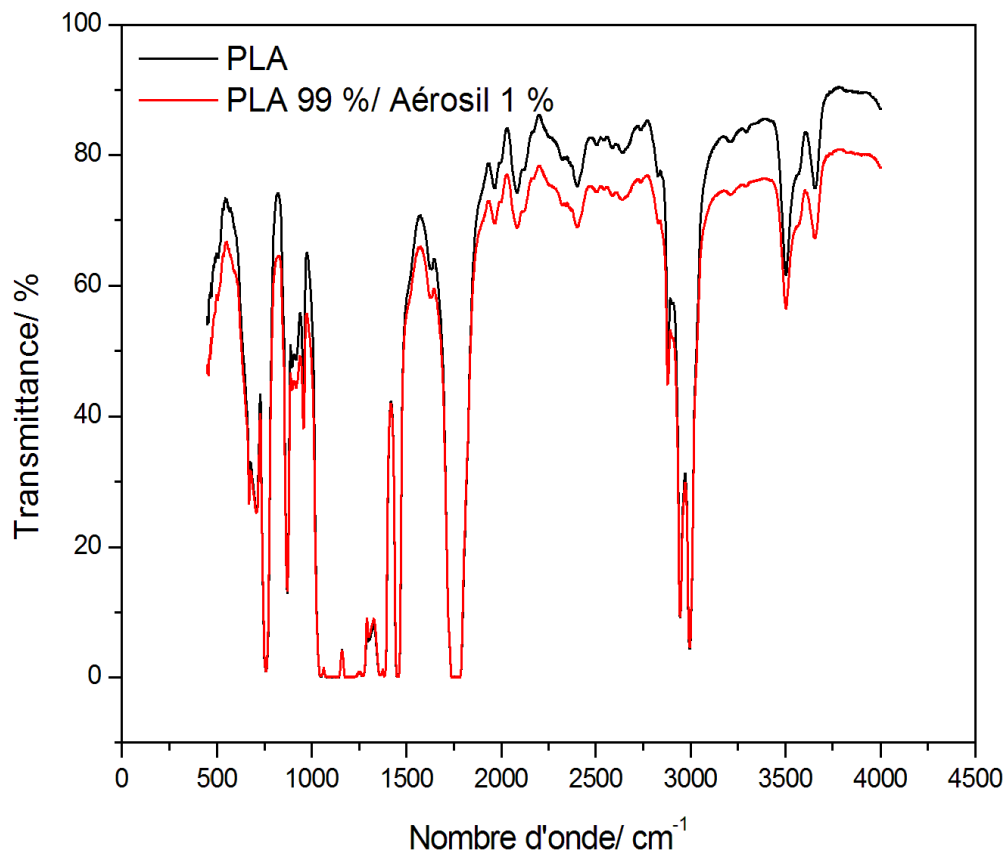


Figure 3. Spectre IRTF du PLA à 1% d'Aérosil.

Le spectre IRTF obtenu, nous permet de remarquer que les bandes d'absorption ne sont pas affectées par l'ajout de 1% d'Aérosil, à part un léger décalage entre les deux spectres.

IV.2. Ajout à 2% d'Aérosil

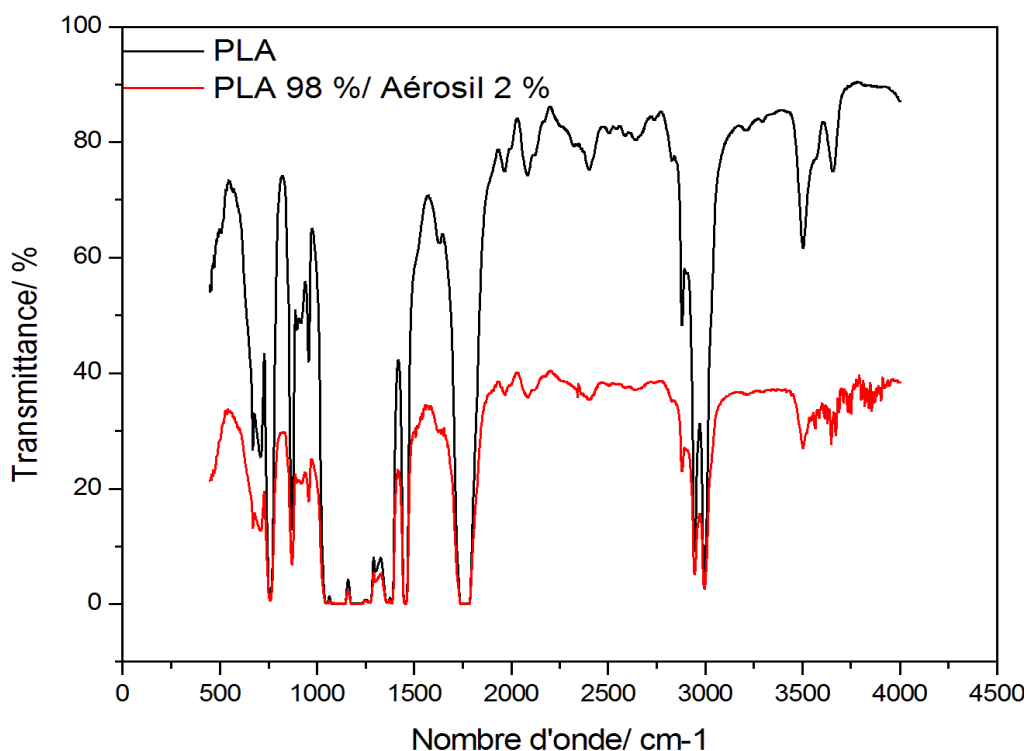


Figure 4. Spectre IRTF de PLA à 2% d'Aérosil.

Ce spectre montre surtout l'apparition de pics à 3680 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} , dans la région étendue entre 3500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , cela pourrait être attribué à la présence de groupements silanols (Si-OH) liés. Par ailleurs, on ne voit pas le triplet caractéristique des trois modes d'élongation Si-O de la fumée de silice.

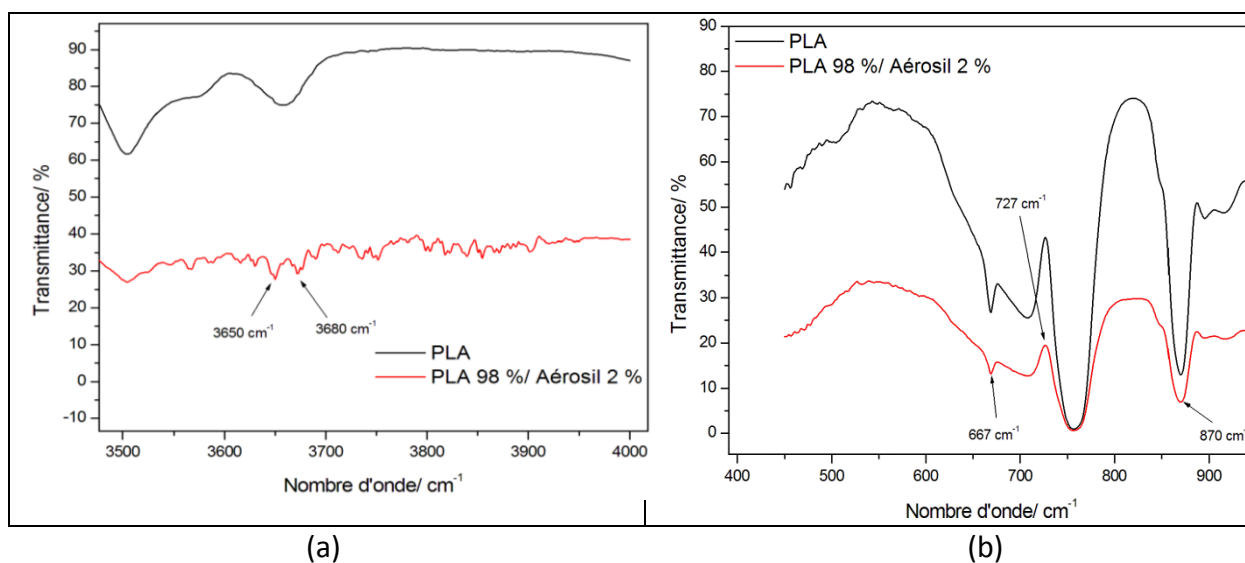


Figure 4. Spectre IRTF du PLA à 2% d'Aérosil. a) $3500\text{-}4025\text{ cm}^{-1}$, b) $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

IV.3. Ajout à 3% d'Aérosil

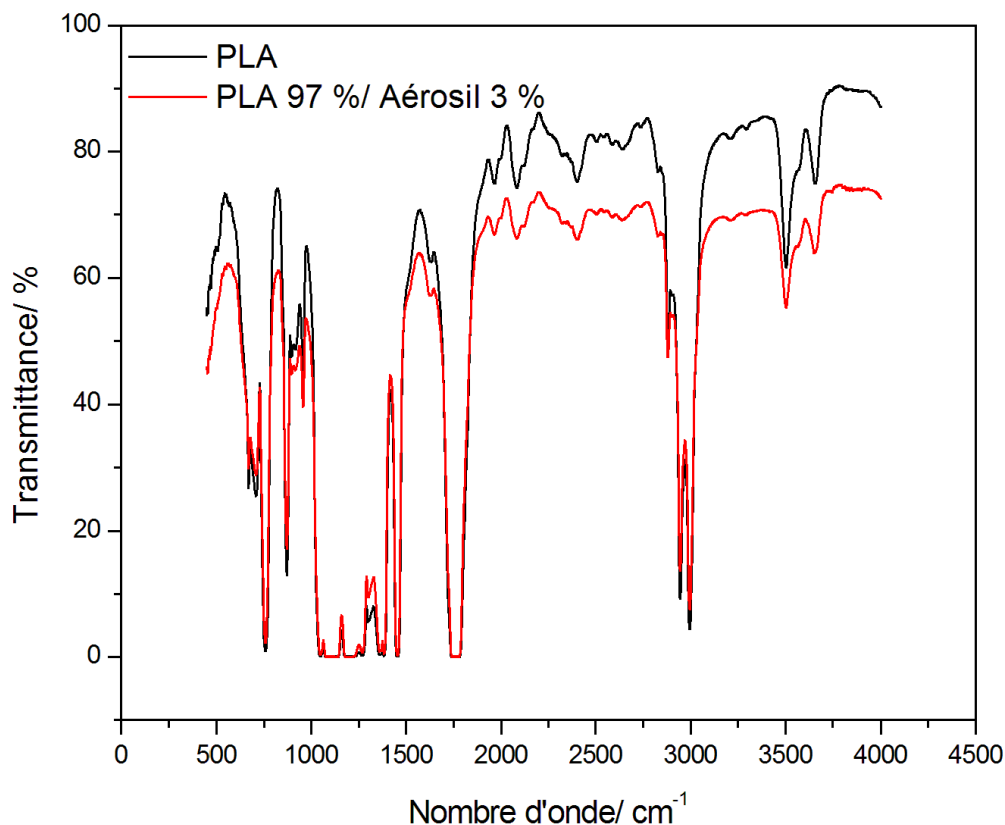


Figure 5 : Spectre IRTF du PLA à 3% d'Aérosil.

L'analyse des résultats montrent une grande similitude entre les deux spectres. Une même allure des deux spectres indiquant les mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présence, avec un léger décalage.

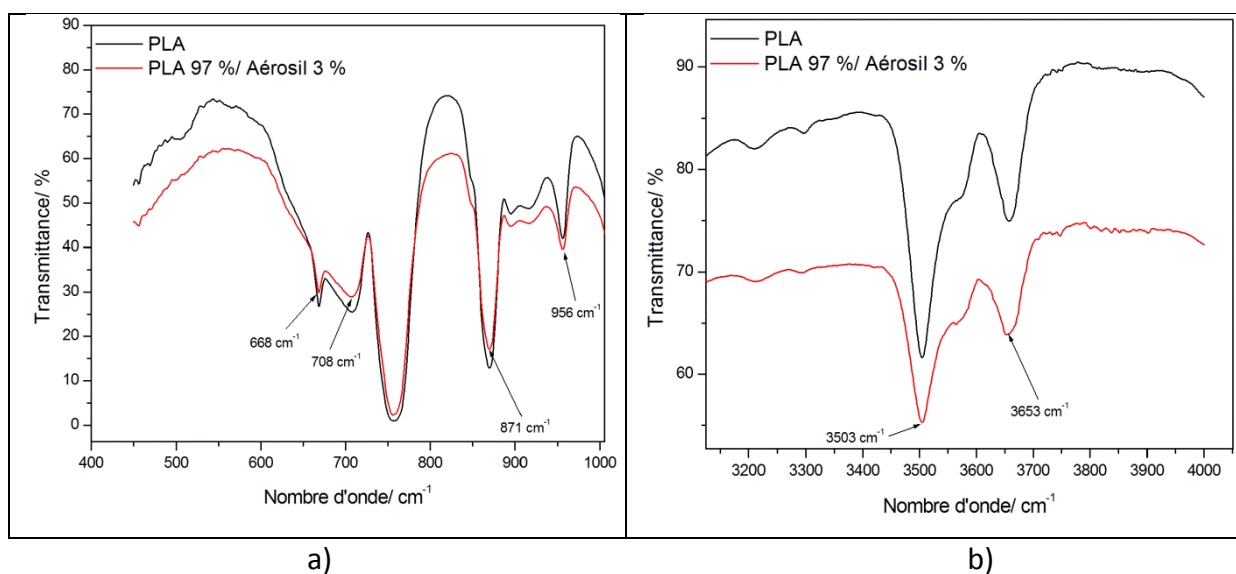


Figure 6. Spectre IRTF du PLA à 3% d'Aérosil. a) 400-1000 cm^{-1} , b) 3100-4000 cm^{-1} .

IV.4. Ajout à 4% d'Aérosil

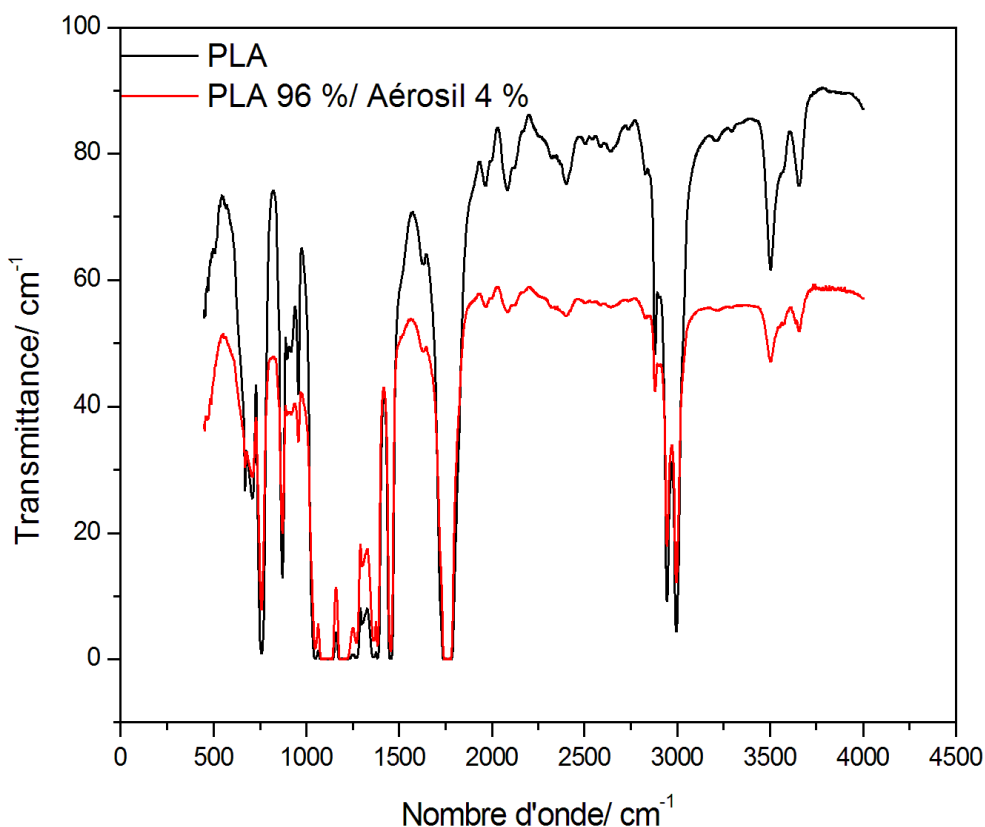


Figure 7. Spectre IRTF du PLA à 4% d'Aérosil.

On remarquant que le décalage entre ces deux spectre est plus grand que lui dans l'ajout de 3% d'Aérosil.mais on aura pas de grande différence sauf que l'augmentation de l'intensité de transmittance des pics à 1064 cm^{-1} , à 1158 cm^{-1} et à 1250 cm^{-1} qui due à l'augmentation des groupements C-C.

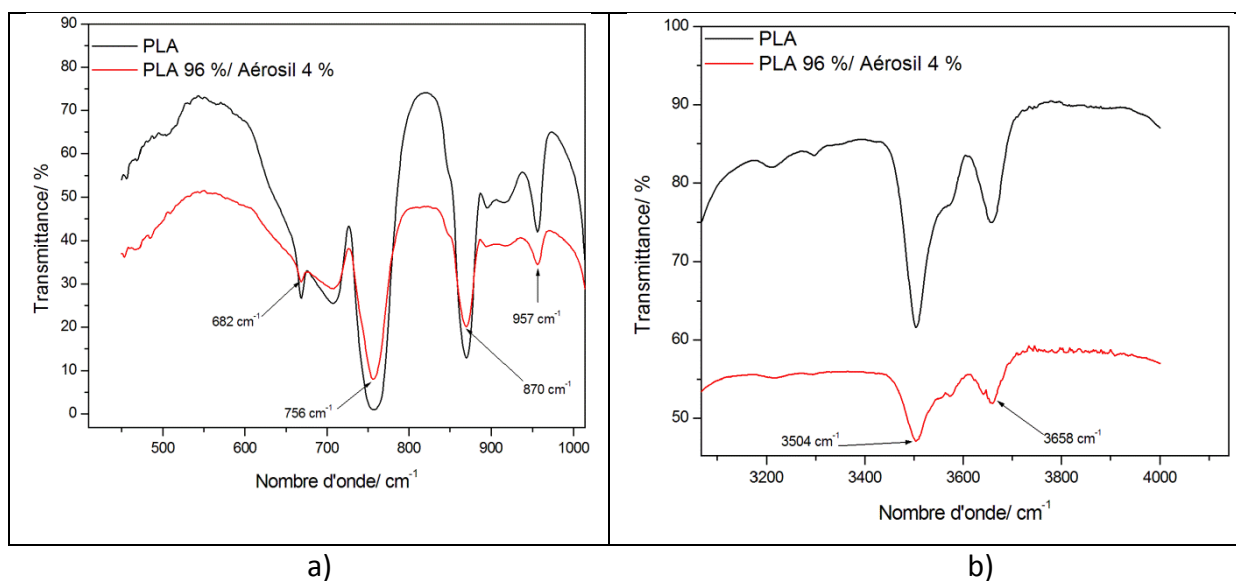


Figure 8. Spectre IRTF du PLA à 4% d'Aérosil. a) $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, b) $3100\text{-}4100\text{ cm}^{-1}$.

IV.5. Ajout à 6% d'Aérosil

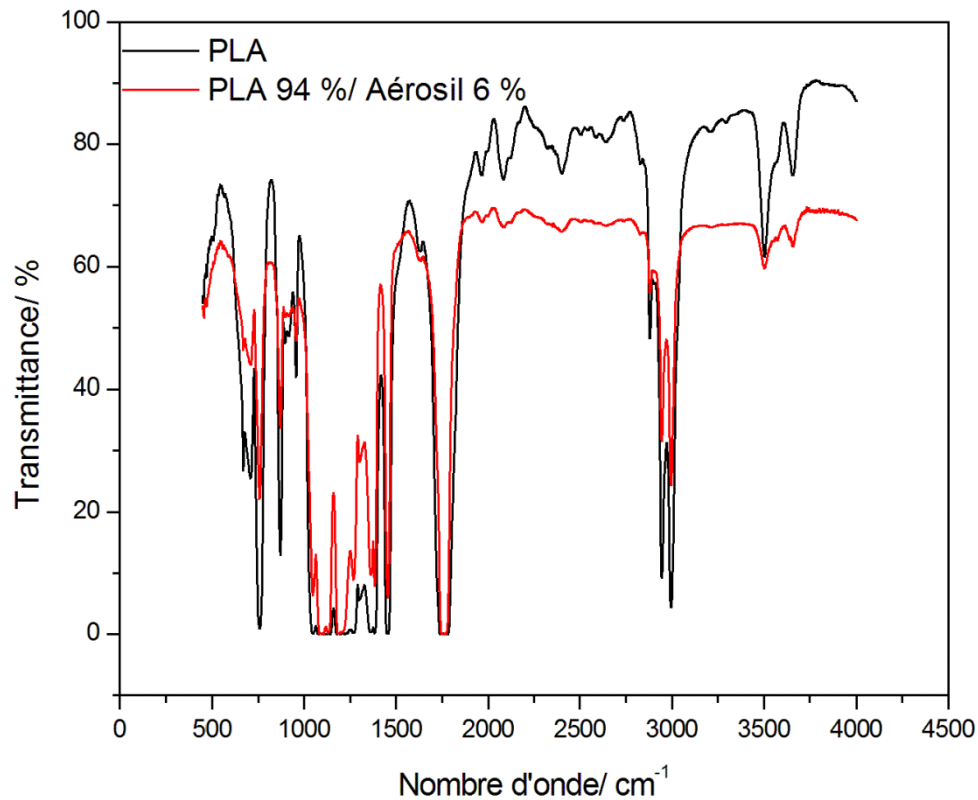


Figure 9. Spectre IRTF de PLA à 6% d'Aérosil.

Les spectres IRTF des films du PLA vierge et PLA avec 6% d'Aérosil illustrés en (figures IV) sont enregistrés dans les régions a) : $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ et b) $1100-1400\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

- a) On observe une augmentation de l'intensité de transmittance des pics à 2945 cm^{-1} et à 2995 cm^{-1} cette augmentation est probablement due à une élongation des groupements $-CH$.
- b) On remarque aussi l'apparition des deux nouveaux épaulements à 1118 cm^{-1} et à 1250 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.

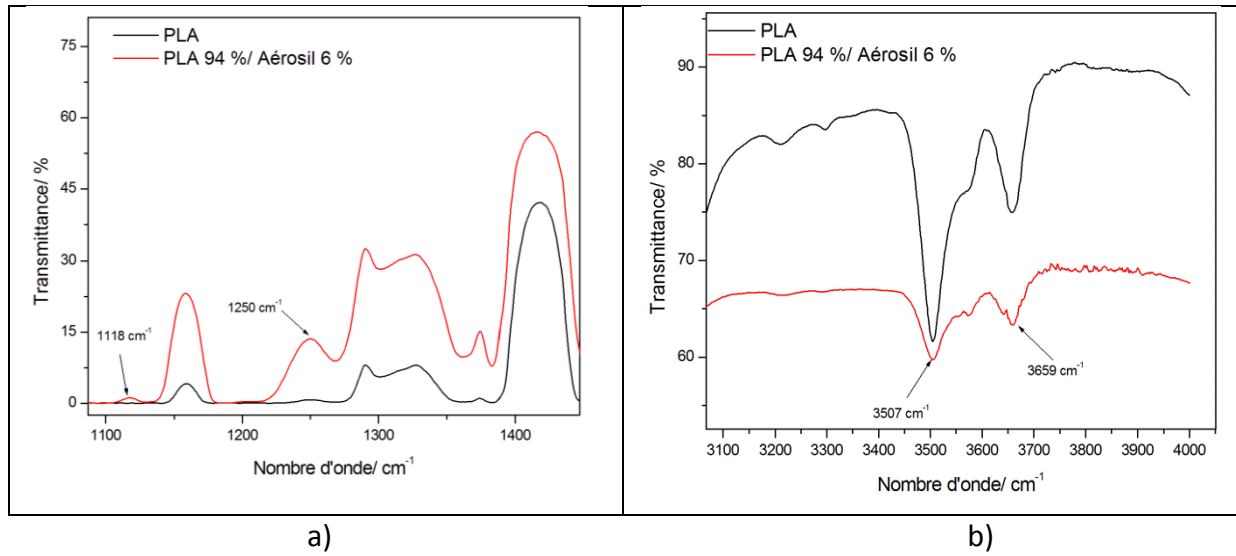


Figure 10. Spectre IRTF de PLA à 6% d'Aérosil. a) 1000-1500cm⁻¹, b) 3100-4100 cm⁻¹.

IV.6. Ajout à 8% d'Aérosil

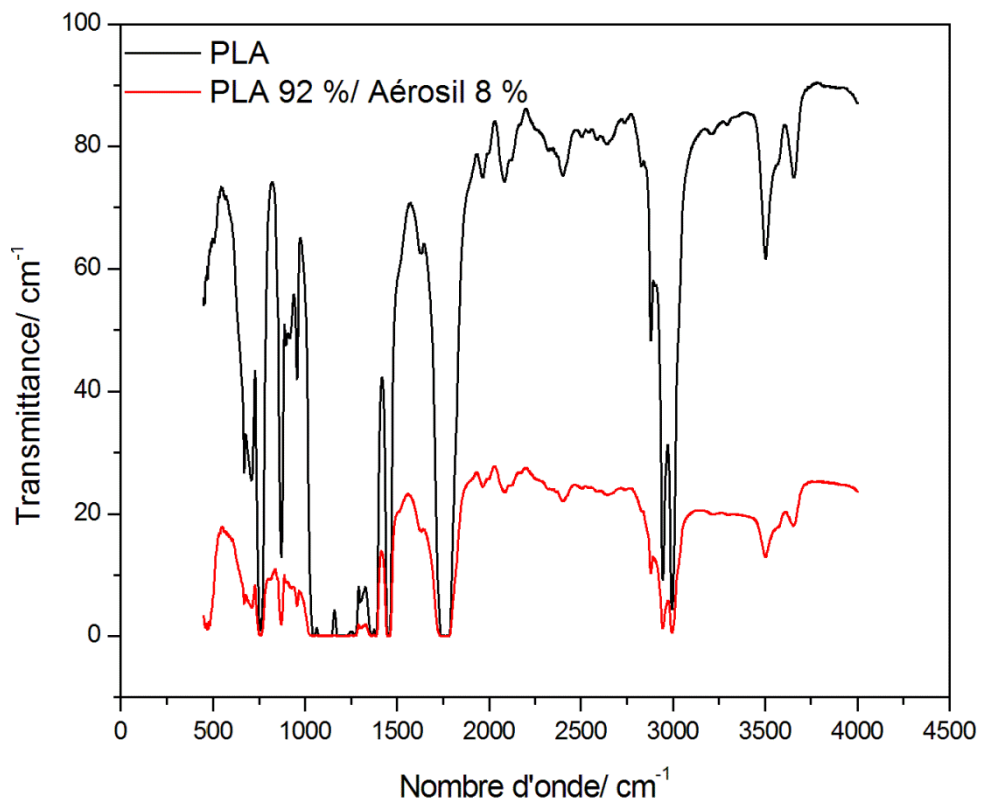


Figure 11 : Spectre IRTF de PLA à 8% d'Aérosil.

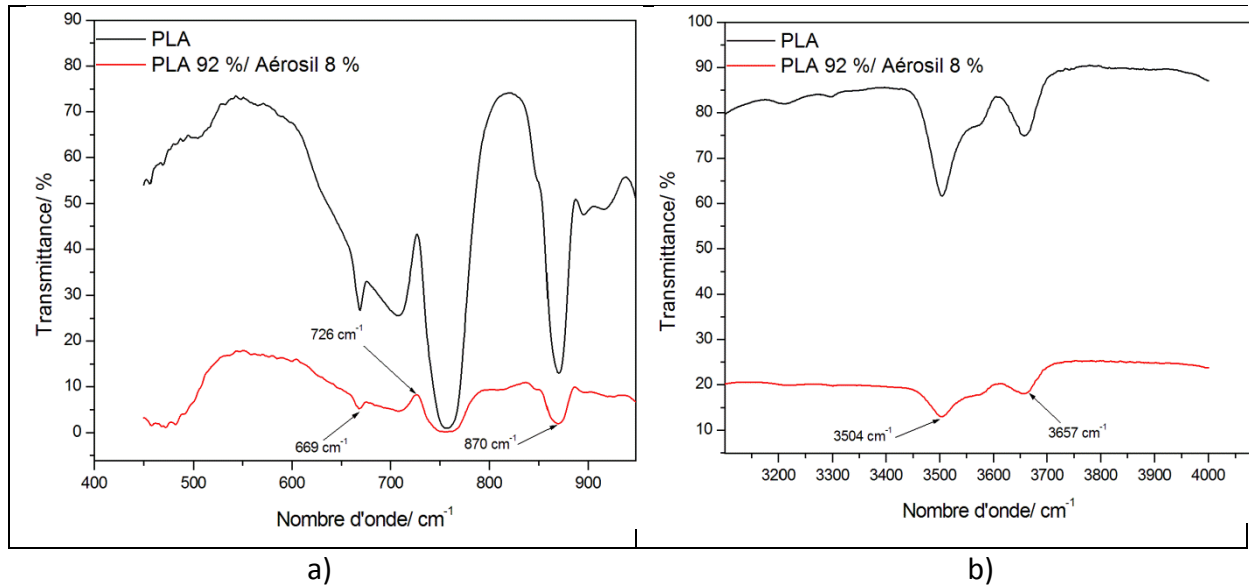


Figure 12. Spectre IRTF de PLA à 8% d'Aérosil. a) 400-950cm⁻¹, b) 3100-4100 cm⁻¹.

Dans les régions enregistrées des spectres IRTF des films du PLA vierge et le mélange PLA avec 8% d'Aérosil, on n'observe pas les elongations Si-O, caractéristiques de la fumée de silice dans la région a). Dans la région b) on remarque une grande diminution de l'intensité de transmittance du mélange au niveau des pics situés à 3504 et 3657 cm⁻¹, qui se confondent à ceux des groupements silanols (Si-OH) liés.

IV.7. Ajout à 10% d'Aérosil

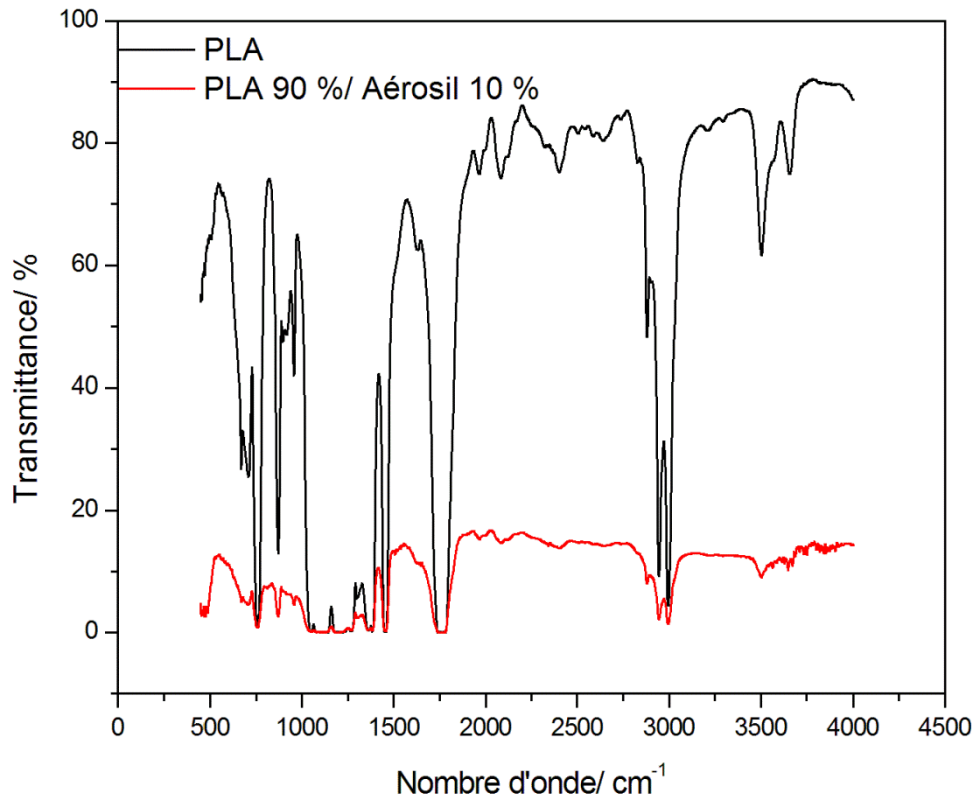


Figure 13 : Spectre IRTF de PLA à 10% d'Aérosil.

L'analyse des résultats montrent un grand décalage pour le spectre de mélange. Ainsi on remarque à partir de 3400 à 4000 cm^{-1} , une diminution de l'air des pics du mélange due à la diminution de la concentration de groupe hydroxyle en présence.

Entre 700 et 1100 cm^{-1} on aura une disparition de quelques épaulements, qui correspond à une déformation des liaisons-CH.

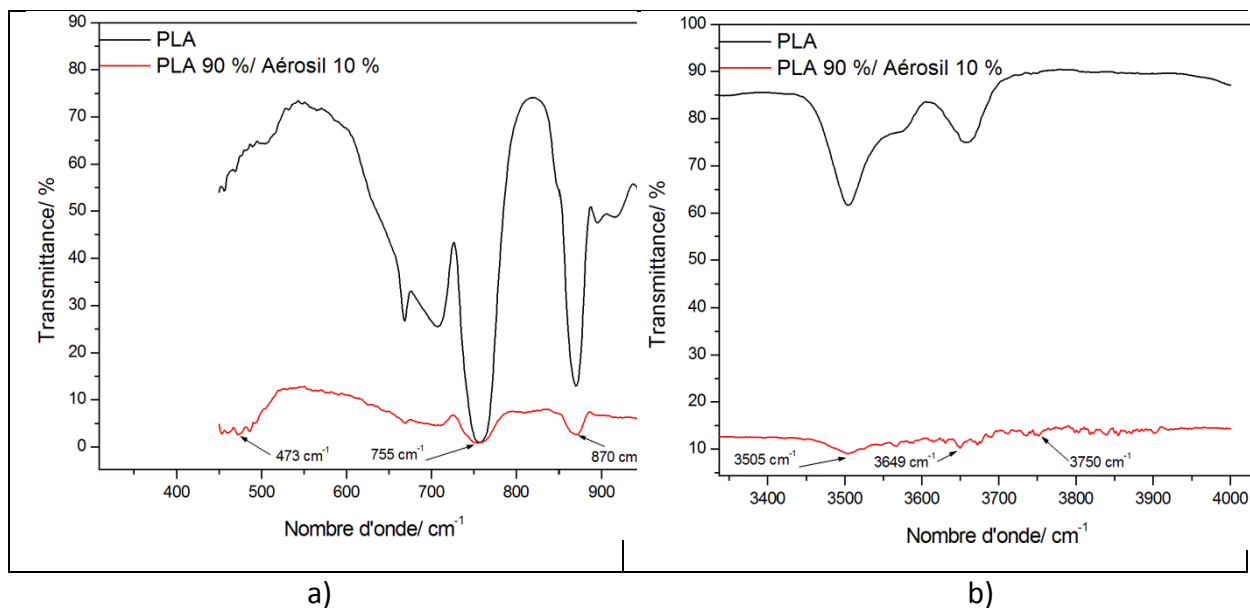


Figure 14. Spectre IRTF de PLA à 10% d'Aérosil. a) 400-950cm⁻¹, b) 3100-4100 cm⁻¹.

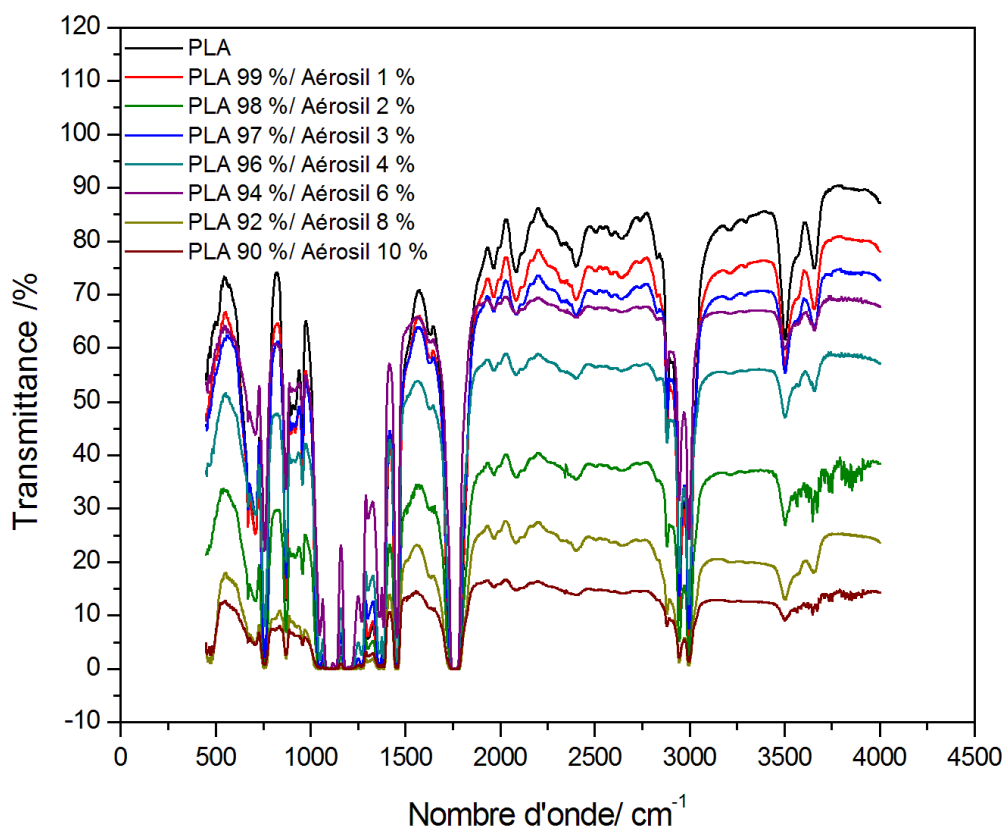


Figure 15 : Spectres IRTF en transmission, enregistrés pour tous les nanobiocomposites.

V. Conclusion

La correspondance des bandes $3655\text{-}399\text{cm}^{-1}$ aux vibrations d'élongations des groupements -OH et non loin de ces valeurs, la large bande entre 3500 et 3745 cm^{-1} , caractéristique de la présence de groupements silanols (Si-OH) liés ; prêtent à confusion quant à la possibilité de greffage ou non de l'Aérosil sur le PLA. Il faut signaler aussi, que dans la majorité des cas la forme des bandes et leur position est presque exactement reproduite, si ce n'est un décalage qui dépend du pourcentage du renfort introduit dans la structure du PLA.

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de mettre en avant l'objectif principal que nous nous sommes fixées, celui d'élaborer un nanobiocomposite à partir de l'acide polylactique (PLA) et de l'Aérosil pour contribuer à la résolution du problème de pollution aux matières plastiques, et ce, par la valorisation de matière première renouvelable de nature très variée, aux caractéristiques intéressantes, préservant ainsi la santé et l'environnement.

Nous avons dans la première partie de ce travail, rappelé des notions importantes sur les biopolymères, les polymères biodégradables et présenté le biopolymère PLA, ses propriétés et applications ; suivis de généralités sur les charges et nanocharges.

La deuxième partie composée de deux parties d'écrit d'abord la technique Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) utilisée pour la reconnaissance de certaines liaisons ou groupes caractéristiques et donc de certaines fonctions chimiques.

Il est important de souligner qu'il ne nous a pas été possible de pousser l'investigation plus loin à cause d'une part de la mise à l'arrêt de certains équipements pour des raisons de sécurité et d'autre part à cause de l'inaccessibilité à d'autres appareils.

Enfin il serait intéressant d'utiliser la RMN comme autre moyen d'identification ou la spectrométrie de masse, si la pureté du produit pose problème. Après confirmation, il serait utile d'analyser le/les nanobiocomposite(s) au MEB et à la DRX, pour voir s'il y a eu bonne dispersion de la silice pyrogénée au sein de la matrice. L'analyse UV-Visible pourra renseigner si la transparence des films de PLA a été altérée en présence de la charge ou pas. Enfin, la stabilité thermique du PLA en présence de la silice pourrait être révélée par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Références bibliographiques

- [1] H. Tsuji; Y. Ikada: «Blends of aliphatic polyesters. hydrolysis of solution-cast blends from Poly(L-Lactide) and Poly(E-Caprolactone) in Phosphate-Buffered solution» *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (1998) 405 – 415.
- [2] R.E.Drumright; P.R. Gruber; D.E. Henton: «Polylactic acid technology, *Adv.Mater.* 12 (2000) 1841-1846.
- [3] S. Solarski, M. Ferreira; E. Devaux: «Characterization of the thermal properties of Pla fibers by modulated Differential Scanning Calorimetry» *Polymer*, 46 (2005) 11187-11192.
- [4] G. Subhas; V. Nadarajah: «Structure development of Poly(L-Lactic Acid) Fibers Processed At Various Spinning Conditions» *Journal Of Applied Polym.Sci.*, 101 (2006) 1210- 1216.
- [5] A. Seyni. Thèse de doctorat «Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composite a charge dégradable produits par co-broyage» Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [6] El Hadji Boubacar Ly. Thèse de doctorat «Nouveaux matériaux composites thermoformables a base de fibre de cellulose ». INP Grenoble. 2008.
- [7] F. Badaoui. Mémoire de Magister «Comportement rhéologique de solutions de biopolymère. application au Chitosane, au Poly(Vinyle Alcool) et à leurs mélanges». : Université M'hamed Bougara Boumerdes. 2012.
- [8] Biopolymère et bioplastique. Fiche Technique Agro-Industrie.
- [9] Aimesther Ojito Betancourt «Analyse, extraction et récupération de Poly-3-Hydroxybutyrate présent dans la biomasse », Université de Québec, Montréal. 2008.
- [10] Club Bio-Plastique «Les bioplastiques d'origine végétale des produits renouvelables et biodégradables ». 2007.
- [11] Nina Quelenis «Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation » Fiche Technique. 2008.
- [12] Holy Rabetalika ; Michel Paquot ; Philippe Du Bois «Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », Service des matériaux polymères et composites, Université De Mons Hainant Belgique. 2006.
- [13] A. Boukerrou, D. Hammiche. Mémoire de Master «Effet D'un Renfort Biodégradable Sur Les Propriétés Physico-Mécaniques D'un Biopolymère Phbv » : Université A. Mira – Bejaia. 2015.

- [14] A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, J.H. O'donnell, P.J. Pomery. «An electron Spin Resonance Analysis on [Gamma]-irradiated Poly(Glycolic acid) and its copolymers with Lactic Acid, *Polym. Degrad. Stab.* 52 (1996) 59-66.
- [15] M.L. Cairns, A. Sykes, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, A. Dumba, F.J. Buchanan. «Through-Thickness control of polymer bioresorption via electron beam irradiation, *Acta Biomater.* 7, (2011), 548-557.
- [16] M.L. Cairns, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, K. Hawkins, F.J. Buchanan, «Electron-beam treatment of Poly(Lactic Acid) to control degradation profiles». *Polymer Degradation and Stability*, 96, (2011), 76-83.
- [17] N. Jarroux. Techniques de l'ingénieur «Les biopolymères : Différentes familles, propriétés et applications, éco-conception et innovation responsable ». 151-154, 2008.
- [18] K. Issaadi. Thèse de doctorat «Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères a base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge». Université A.Mira Bejaia (Algérie). 2015.
- [19] Tt. Tung. Poly(Ionic Liquid)-Stabilized Graphene Sheets And Their Hybrid With Poly(3,4- Ethylenedioxythiophene)». *Org Electron*, 12, (2011), 2215-2224.
- [20] Na. Kumar. «Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide For Efficient Electrochemical». *Acs Nano*, 25, (2012), 1715-1723.
- [21] Can W. Preparation Of Graphene Nanosheets Through Detonation. *New Carbon Mater*, 26, (2011), 21-25.
- [22] L. Sambha'A. Thèse de doctorat «Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale». Université de Haute Alsace, 2011.
- [23] H. L. Boudjema, Thèse de Doctorat «Elaboration De Matériaux Composites Biodégradables Issus De Ressources Renouvelables» Université D'oran 2, 2016.
- [24] Gerard T. «Elaboration Et Caractérisation De Matériaux Multiphasiques A Base De Polylactide (Pla) Et De Polyhydroxyalcanoates (Pha), Thèse De Doctorat, L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris ,2013.
- [25] Belgacem M.N., Gandini A « Averous L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties And Applications ». *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources*, (2008), 433-50.
- [26] A. Södergård, M. Stolt « Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition ». *Progress In Polymer Science*, (2002); 27 (6), 1123-63.

- [27] A. Rafael, H. Bruce, Hs. Susan. « An overview of polylactides as packaging materials ». *Macromolecular Bioscience*, (2004); 4 (9), 835-64.
- [28] Gupta Ap, Kumar V. « New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - polylactide: a critique ». *European Polymer Journal*, (2007); 43 (10), 4053-74.
- [29] K. Stridsberg, M. Ryner, Ac. Albertsson. « Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture ». *Advances In Polymer Science*.(2002), 157, 41-65.
- [30] L. Shen, J. Haufe, Mk. Patel. « Product Overview And Market Projection Of Emerging Bio-Based Plastics - Pro-Bip 2009. Group Science, Technology And Society (Sts) Copernicus Institute For Sustainable Development And Innovation - Utrecht University June 2009:1- 243.
- [31] Jp. Quentin. « Polycondensation Des Polyesters Saturés. Techniques De L'ingénieur Juin 2004, J5850, 12 P.
- [32] Jm. Julien. « Développement De Polymères Et Composites Alvéolaires Bio-Sourcés à Base De Poly(Acide Lactique) Thèse de doctorat, Université de Lille 1–Sciences et Technologies ,2011.
- [33] K-M. Nampoothiri, N-R. Nair, R-P. John. « An Overview Of The Recent Developments In Polylactide (Pla) Research, *Bioresource Technology*, (2010),101, 8493-8501.
- [34] J-R. Dorgan, J. Janzen, D-M. Knauss, S-B. Hait, B-R. Limoges, M-H. Hutchinson, « Fundamental Solution And Single-Chain Properties Of Polylactides, *Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (2005), 43, 3100-3111.
- [35] D. Garlotta. « A Literature Review Of Poly(Lactic Acid), *Journal Of Polymers And The Environment*, (2001), 9, 2.
- [36] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. Dalla Rosa. « Biodegradable Polymers For Food Packaging: A Review, *Trends In Food Science & Technology*, (2008), 19, 634-643.
- [37] Skima Hassin. « Etude Cinétique De La Cristallisation Du Bio Polymère Poly Lactique Acide (Plla), P 18,2015.
- [38] Rudnik. « Compostable Polymer Materials. Elsevier, 2010.
- [39] Lim Lian Tze, D. Schwab. « Limits of lexical semantic relatedness with ontology ». *Based conceptual vectors*. 153-158, 2008.
- [40] Ajai P Gupta, Bikram Singh, Vijay K Kaul, « A rapid Rp-Hptlc densitometry method for simultaneous determination of Major flavonoids in important medicinal plants ». *Journal of separation science*, 30, 13, (2007), 2092-2096.
- [41] J.-F Zhang et All. « Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations. *The Journal Of Physical Chemistry*, (2005) B 15243-15249.

- [42] M. Mansouri. Thèse de doctorat « Etude des propriétés thermiques et mécaniques des biopolymères sous faisceau d'électrons » Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [43] T. Nakagawa, T. Nakiri, R. Hosoya, Y. Tajitsu. « Electrical properties of biodegradable Polylactic acid film ». *Ieee Trans Ind Appl*, Vol, N°, pages, 2004.
- [44] S. Dimitriu. « Polysaccharides. Structural Diversity And Functional Versatility, Marceldekker, Sherbrooke, Canada, 1998.
- [45] G. Glasserw, L. Sarkanens. « Properties And Materials, American Chemical Society, Washington, 1989.
- [46] Godonb. Valorisation non Alimentaire (Hors Biocarburants) Des Produits Agricoles, Académie Des Sciences-Cadas, Paris, (1996).
- [47] Reynem. Technologie Des Composites, Hermès, 1998.
- [48] H.G. Fritz, T. Seidenstücker, U. Bölz, M. Juza, « Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials ». *Science, Research And Development*, Stuttgart, Vol, N°, pages, 1994.
- [49] S. Lasmi. Mémoire de magister « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice » Université Sétif-1, 2014.
- [50] C.A. Naudin, C.C. Clozza. « Les Charges ». *Techniques de l'ingénieur*, Vol. A 3 220, 1996.
- [51] D.C. Miles, J.H. Briston. « Technologie des polymères ». Dunod, 1968.
- [52] F. Zoukrami. Thèse de doctorat « Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules ». Université Ferhat Abbas. Sétif. Algérie, 2009.
- [53] F. Benard. Thèse de doctorat « Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation ». Université du Maine, 2004.
- [54] A. Moumen, Mémoire de magister « Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène » Université Ferhat Abbas. Sétif 1, 2014.
- [55] H. Hua, L. Onyebueke, A. Abatan. « Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation ». *J. Miner, Mater, Charac. Engi*, 9, 4, 275-319, 2010.

- [56] B. Friederich. Thèse de doctorat «Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement». Université Paul Verlaine de Metz, 2011. Consulté le 09.06.2019.
- [57] A. Habi. Thèse de doctorat «Etude des nanocomposites binaires PBAT /nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation» Université A. Mira – Bejaia, 2013.
- [58] T.T. Nguyen. Thèse de doctorat «Utilisation de nanotube de carbone pour la préparation de catalyseur confinés» Université de Toulouse, 2013.
- [59] R.V. Kurahatti, A.O. Surendranathan, S. A. Kori et Al. « Defense applications of polymer nanocomposites ». *Def. Sci. J*, 60, 5, 551-563, 2010.
- [60] F. Mirjalili. «Effect of filler on flexural properties and scanning electron microscopic analysis of fractured surfaces of nanocomposites ». International Conference On Innovations In Chemical Engineering And Medical Science (ICICEMS'2012)" Dubai, UAE, 26-27 December 2012, Pp 6-10.
- [61] A. Bennani. Thèse de doctorat « Élaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice ». Ecole des Mines de Paris, 2006. Consulté le 09.06.2019.
- [62] S. G. Renaudin. Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands Dithiocarbamate Et Cyclame ». Université Henri Poincaré, Nancy I. 2007. Consulté le 18.06.2019.
- [63] L.P. De Serres. Mémoire de la maîtrise en sciences des pâtes et papiers « Adsorption des contaminants de l'eau blanche sur des silices colloïdales ». Université du Québec A Trois-Rivières. Canada, 2007. Consulté le 18.06.2019.
- [64] H. Zou, S. Wu, J. Shen. « Polymer/Silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications ». *Chem. Rev*, 108, 9, 3893–3957, 2008.
- [65] AG. Degussa « Basic characteristics of AEROSIL® Fumed Silica »..Vol. 11, Frankfurt, 2007, 72. Technical Bulletin: Fine Particles. Disponible sur: < [Http://Fr.Scribd.Com/Doc/61036310/SR-11-AE-Us-Basic-Characteristics-Of-AEROSIL-2006-04](http://fr.scribd.com/doc/61036310/SR-11-AE-Us-Basic-Characteristics-Of-AEROSIL-2006-04) >. Consulté le 18.06.2019
- [66] J. N. Paquien. Thèse Doctorat « Étude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice ». INSA De Lyon, 2003. Consulté Le 23.06.2019
- [67] I. J. Boudimbou. Thèse doctorat « Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère ». Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2011.
- [68] A.G. Ouaret. Mémoire de master «Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol_gel» Université A. Mira. Bejaia, 2017.

- [69] S Calace Etienne. Thèse de doctorat « Matériaux issus du procédé sol-gel : aérogels et couche hybrides organique-inorganique, Université de Montpellier, 2012.
- [70] F. Bénard. Thèse de doctorat « Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation ». Université du Maine, 2004.
- [71] S. H. Patel. « Surface property modifiers". In: M. Xanthos."Functional fillers for plastics ». 2nd ed. New Jersey, USA, Wiley-VCH, 2009.
- [72] F. Peditto. Thèse de doctorat « Photopolymerized micro- and nano-Composites: Interface chemistry and its role on interfacial adhesion ». Lyon, 2004.
- [73] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/silice_pyrog%C3%A9n%C3%A9
- [74] F. Madi; S. Behloul. Mémoire de master « Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de PLA et de différentes nanocharges », Université A. Mira. Bejaia, 2011.