

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane MIRA de BEJAIA

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

Elaboration et caractérisation des mélanges PLA/TPS et de leurs nanobiocomposites PLA /TPS/C30B.

Réalisé par :

M^{elle} : OUAHBI Fatima

M^f : LALAM Ziri

Soutenu le 08 juillet 2019 devant le jury composé de :

A.HABI	Professeur à l'Université de Bejaia	Président
B.BOUAKAZ	MCB à l'Université de Blida	Examineur
N.ROUBA	MCB à l'Université de Bejaia	Encadreur
D.KERROUCHE	MAA à l'Université de Bejaia	Co-encadreur

Promotion 2018-2019

Remerciements

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) du Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Bejaia.

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions chaleureusement M^{me} Nabila ROUBA, de nous avoir proposé ce thème et de nous avoir encadrés.

Un grand merci à notre Co-encadreur M^{me} Djamila KERROUCHE pour son soutien.

Nous tenons à remercier le professeur Mr A.HABI qui nous a honorés, en acceptant d'être Président de ce jury. Nous sommes très honorés de la participation de monsieur B.BOUAKAZ, maître de conférence ; pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de juger ce travail.

Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire (LMO) pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

C'est avec un brin de nostalgie que nous tournons la dernière page de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

_A mes chers parents source de tendresse, de noblesse et d'affection, a mes frères : Khalifa, Massi, Yanis et mes sœurs : Fadila, Karima, Nacera, Nassima en témoignage de la fraternité avec mon souhait de bonheur, de santé et de succès et surtout a tous les membres de ma famille.

_A mon binôme fatima et toute sa famille

_A tous mes chers amis : Belaid, Djafer, Rabah, Nassim, Mazigh , Djouad, Djigourta, Mouhand Akli, Faouzi, Yacine, Lounes qui ont toujours été a mes cotés.

_A tous tous mes professeurs.

*_ Et bien sur à celle avec qui je partage ma vie : Ferroudja
(MON ÂME)*

.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

_A mes chers parents source de tendresse, de noblesse et d'affection, a mes frères : Khalifa, Massi, Yanis et mes sœurs : Fadila, Karima, Nacera, Nassima en témoignage de la fraternité avec mon souhait de bonheur, de santé et de succès et surtout a tous les membres de ma famille.

_A mon binôme fatima et toute sa famille

_A tous mes chers amis : Belaid, Djafer, Rabah, Nassim, Mazigh , Djouad, Djigourta, Mouhand Akli, Faouzi, Yacine, Lounes qui ont toujours été a mes cotés.

_A tous tous mes professeurs.

*_ Et bien sur à celle avec qui je partage ma vie : Ferroudja
(MON ÂME)*

Ziri Lalam

Sommaire

Introduction générale 1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.1 Définition d'un polymère biodégradable..... 4
I.2 Classification des polymères biodégradables..... 4
I.2.1.Polymère biodégradables issus de ressources fossiles.....5
I.2.2. Polymère biodégradables issus de ressources renouvelables..... 5
I.3 Poly (acide lactique)..... 6
I.3.1.Structure et synthèse du PLA..... 6
I.3.2.Propriétés du PLA..... 18
I.4 Amidon.....9
I.4.1. Définition 19
I.4.2 Structure et morphologie de l'amidon..... 10
I.4.3. Propriétés de l'amidon..... 13
I.4.3.1. Propriétés hydrothermiques.....13
I.5 Plastification de l'amidon.....15

Chapitre II : Les nanobiocomposites

II.1. Définition d'un nanocomposite..... 16
II.2. Nanobiocomposites..... 16
II.3. Nanocharges..... 17
II.3.1. Définition d'une argile..... 17
II.3.2 Classification des minéraux argileux.....17
II.3.3 Montmorillonite..... 18
II.3.3.1 Historique.....18
II.3.3.2 Définition..... 19
II.4. Type des nanocomposites.....20
II.4.1. Nanocomposite conventionnel.....20

II.4.2. Nanocomposite intercalé.....	20
II.4.3.Nanocomposite exfolié.....	20
II.5. Méthodes de préparation des nanocomposites.....	21
II.5.1. Intercalation en solution.....	21
II.5.2. Intercalation avec polymérisation in situ.....	22
II.5.3. Intercalation par voie fondue.....	22
II.6. Propriétés et applications des nanocomposites.....	23
II.6.1. Propriétés mécaniques.....	23
II.6.2.Propriétés barrières.....	23
II.6.3.Propriétés thermiques.....	24
II.6.3.1.Stabilité thermique et effet retardateur de flamme.....	24
II.6.4. Autres propriétés des Nanocomposites.....	25
II.7. Quelques domaines d'application des nanocomposites.....	25

Chapitre III : La biodégradation

III.1. Définition de la biodégradation.....	26
III.2.Mécanisme général de la biodégradation des polymères.....	26
III.3. Facteurs de la biodégradation.....	27
III.3.1. Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation.....	28
III.3.2. Microbiologie du milieu de biodégradation.....	28
III.3.2.1. Les micro-organismes.....	28
III.3.2.2. Les enzymes.....	29
III.3.3. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation.....	29
III.3.3.1. Effet de la composition chimique.....	29
III.3.3.2. Effet de la morphologie.....	30
III.3.3.3.Effet des radiations et des traitements chimiques.....	31
III.3.3.4.Effet de la masse molaire.....	31

Rappels bibliographiques

Rappels bibliographiques	32
--------------------------------	----

Partie expérimentale

Chapitre I : Protocol expérimentale

I.1. Matériaux utilisés.....	36
I.1.1. Poly (acide lactique)	36
I.1.2. Nanocharge (Cloisite 30B).....	37
I.1.3 Amidon thermoplastique (TPS).....	38
I.2. Formulations et mise en oeuvre	39
I.2.1. Préparation des mélanges sans et avec Cloisite 30B par extrusion	39
I.2.2. Compression.....	41
I.3. Techniques d'analyse	42
I.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	42
I.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	43
I.3.3. Teste d'absorption d'eau.....	44
I.4. Tests de biodégradation dans le sol.....	45

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Caractérisation des films préparés	46
II.1.1. Analyse spectroscopie IRTF	46
II.1.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	53
II.2 Test d'absorption d'eau.....	55
II.3. Test de la biodégradation dans le sol.....	58
Conclusion générale	62

Liste des abréviations

CEC : Capacité d'échange cationique.

PLA: Poly (acide lactique).

TPS : Amidon thermoplastique

C30B: Cloisite 30B.

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier.

ATG: Analyse thermogravimétrique

MMT: Montmorillonite.

O: Octaédriques.

T: Tétraédriques.

Tg : Température de transition vitreuse.

T_f : Température de fusion.

T_d : Température de début de décomposition

T50% : Température à 50% de perte de masse

Listes des figures

Partie théorique

Figure I.1: Classement des polymères biodégradables selon Averous

Figure I.2: Structure moléculaire du Poly (acide lactique)

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

Figure I.4: Polycondensation directe du PLA.

Figure I.5: Synthèse de poly (acide lactique)

Figure 1.6: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$)

Figure I.7: Formule chimique du glucose.

Figure I.8: Structure de l'amylose.

Figure I.9: Structure de l'amylopectine

Figure II.1: Structure cristallographique des Kaolinites

Figure II.2: Structure cristallographique d'un Smectites

Figure II.3: Structure de la montmorillonite.

Figure II.4: Différentes structures des composites résultants de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère.

Figure II.5: Intercalation de polymère en solution.

Figure II.6: Intercalation avec polymérisation in situ.

Figure II.7: Intercalation par voie fondue.

Figure II.8 : Modèle de chemin de diffusion des à travers un nanocomposite chargé d'argile

Figure III.1: Mécanisme de biodégradation des polymères

Partie expérimenta

Figure I.1: Les granulés de PLA vierge.

Figure I.2: La poudre d'argile organique (C30B).

Figure I.3: Structure chimique de l'ion modificateur de la Cloisite 30B.

Figure I.4: Les extrudas de TPS.

Figure I.5: a) Présentation de l'extrudeuse bi-vis, b) la chambre à four de l'extrudeuse.

Figure I.6: Presse hydraulique utilisée pour la préparation des films.

Figure I.7: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

Figure I.8: Appareillage de L'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

Figure I.9: photos illustrant le test d'absorption d'eau.

Figure I.10: photos illustrant le test de la biodégradation dans le sol.

Figure II.1: Spectre IRTF du PLA.

Figure II.2: Spectres IRTF des mélanges PLA/ TPS.

Figure II.3: Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

Figure II.4: Spectres IRTF du mélange PLA/ C30B.

Figure II.5: Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/TPS (90/10) C30B.

Figure II.6: Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/TPS (70/30) C30B.

Figure II.7: Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/TPS (50/50) C30B.

Figure II.8: Thermogrammes ATG du PLA pur.

Figure II.9: Thermogrammes ATG du TPS/C30B.

Figure II.10: Thermogrammes ATG du PLA/TP (70/30) avec et sans C30B.

Figure II.11: Évolution du taux d'absorption d'eau du PLA et nanobiocomposites PLA/TPS en fonction du temps.

Figure II.12: Évolution du taux d'absorption d'eau du PLA/TPS (90/10) C30B et du PLA/TPS (90/10) en fonction du temps.

Figure II.13: Évolution du taux d'absorption d'eau du PLA/TPS (70/30) C30B et du PLA/TPS (70/30) en fonction du temps.

Figure II.14: Évolution du taux d'absorption d'eau du PLA/TPS (50/50) C30B et du PLA/TPS (50/50) en fonction du temps.

Figure II.15: Spectres IR du PLA avant et après le teste de la biodégradation

Figure II.16 : Spectres IR du PLA/TPS (90/10) avant et après le teste de la biodégradation.

Figure II.17 : Spectres IR du PLA /TPS (50/50) avant et après le teste de la biodégradation.

Figure II.18 : Spectres IR du PLA /TPS (50/50) C30B avant et après le teste de la biodégradation.

Figure II.19 : Photos des différents échantillons avant et après la biodégradation dans le sol.

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA.

Tableau I.2 : Pourcentage d'amylose dans différentes bases amyliées.

Partie expérimentale

Tableau I.1: Les Principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D.

Tableau I.2: Les principales caractéristiques de la C30B.

Tableau I.3: Les conditions opératoires de mise en œuvre.

Tableau I.4: L'ensemble des résultats de la composition de chaque formulation.

Introduction générale

Introduction générale

L'essor formidable qu'a connu l'industrie des matières plastiques, est lié à leurs nombreuses qualités : faible coût, inertie vis-à-vis de nombreux agents chimiques et de la corrosion, bonne résistance au choc, légèreté, formes et couleurs très variées qui les destinent à de larges applications. Mais après leur utilisation, ils sont accusés d'être des facteurs de pollution dont leur accumulation dans la nature pose des problèmes pour l'environnement à cause de leur grande résistance à la biodégradation [1].

Plusieurs solutions ont été envisagées pour diminuer leur tonnage et leur nuisance. D'abord l'incinération, qui est un procédé permettant une réduction rapide des déchets, mais comporte des risques de pollution soit par dégagement de CO₂ qui va contribuer à l'effet de serre (cas des polyoléfines PE et PP), soit par l'émission des gaz plus toxiques comme le HCl (cas du PVC), ensuite le recyclage, mais il n'est malheureusement pas possible de recycler indéfiniment, car les propriétés mécaniques diminuent, de plus il ya des difficultés de collecte [2].

La possibilité de faire appel à des matériaux biodégradables se présente comme une nouvelle et prometteuse solution, qui permettrait la préservation de l'environnement. Ce domaine suscite un grand intérêt, mobilise les efforts de plusieurs équipes de chercheurs et a fait l'objet de plusieurs articles [2,4].

Dans ce domaine, le poly (acide lactique) (PLA) et l'amidon, ayant des propriétés biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie.

Le poly (acide lactique) (PLA) est un bioplastique, de la famille des polyesters aliphatique, issu de ressources renouvelables qui possède des propriétés comparables à celles des plastiques pétrochimiques. Pour sa biocompatibilité et sa biodégradabilité, il a été surtout utilisé dans des applications biomédicales [5]. Le PLA présente aussi des propriétés physiques acceptables. Il peut être mis en forme par plusieurs procédés de transformation des matières plastiques (extrusion, injection,...etc.), biodégradabilité et accessibilité à partir des ressources renouvelables, ce qui rend le PLA amical pour l'environnement [6,7].

Cependant, il y'a quelques limitations de l'utilisation du PLA dans l'industrie, induite par sa faible stabilité thermique, propriétés barrières moyennes, une très grande fragilité et son coût de reviens. Pour certaines applications, les propriétés de ce matériau restent insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champs d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charge de taille nanométrique. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et le renfort sont appelés « nanobiocomposites ».

L'amidon quant à lui, représente l'avantage d'être renouvelable, biodégradable, peu chère et disponible en quantité illimitée. L'amidon peut être converti en matériel thermoplastique approprié aux procédés de traitement des thermoplastiques par la plastification à l'aide d'un plastifiant et de traitement thermomécanique [8].

Selon nos connaissances peu de publications ont été déjà faites concernant les nanobiocomposites à base de PLA : nanobiocomposites ternaires PLA/Amidon plastifié/charges et les mélanges binaires PLA/Amidon plastifié non chargés.

L'objectif de notre travail est d'élaborer par voie fondue de nouveaux matériaux à base de PLA et des mélanges PLA/Amidon thermoplastique avec et sans la Cloisite 30B qui est une montmorillonite organiquement modifiée et d'étudier leur biodégradation dans le sol. Des techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les films préparés tels que IRTF et ATG.

Notre mémoire présente principalement deux grandes parties :

La première partie est relative à la partie théorique, elle-même est divisée en trois chapitres :

- Le 1^{er} chapitre est réservé à l'étude bibliographique sur les polymères biodégradables.
- Le 2^{ème} chapitre est relatif à la description de la montmorillonite (MMT) et au nanocomposites polymère / MMT.
- Le 3^{ème} chapitre consacré à la biodégradation (mécanisme général de la biodégradation des polymères et les facteurs de la biodégradation).

La deuxième partie est relative à la partie expérimentale, elle est divisée en deux chapitres :

- Le 1^{ier} chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents nouveaux matériaux ainsi qu'une présentation des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude tel que le teste d'absorption d'eau et le teste de la biodégradation dans le sol.
- Le 2^{ième} chapitre illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

Enfin, les résultats obtenus sont clôturés par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les polymères

biodégradables

Chapitre I

Généralités sur les polymères biodégradables

I.1 Définition d'un polymère biodégradable

Un polymère biodégradable est un polymère qui peut être dégradé entièrement par des micro-organismes. C'est un processus qui entraîne en présence d'oxygène, la décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone (CO₂), eau (H₂O), sels minéraux et apparition d'une nouvelle biomasse et en absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et d'une nouvelle biomasse [8].

I.2 Classification des polymères biodégradables

Selon la classification d'Averous [9], on peut les partager en deux grandes familles :

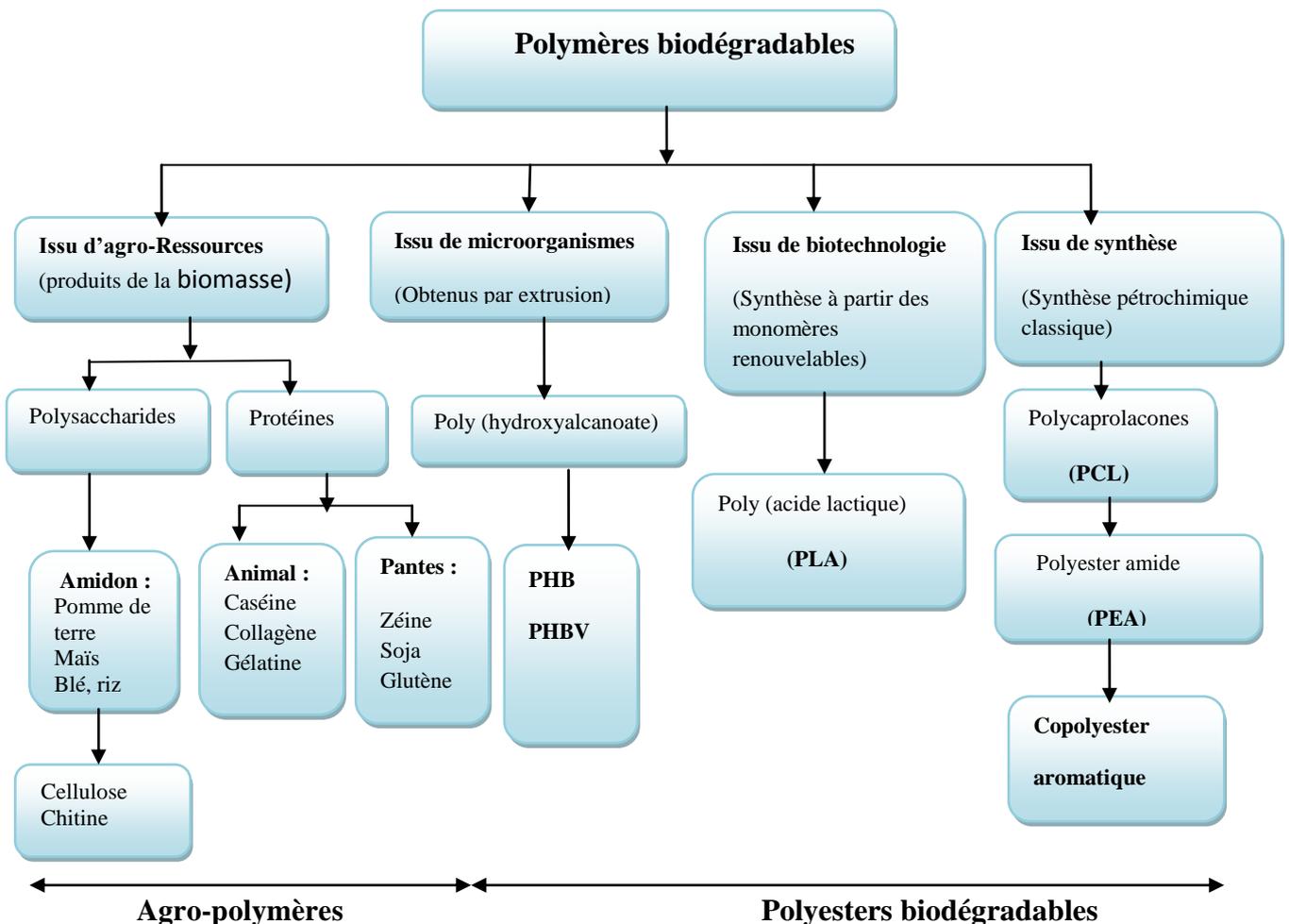


Figure I.1: Classement des polymères biodégradables selon Averous [9].

I.2.1 Polymère biodégradables issus de ressources fossiles

Il existe un certain nombre de polymère biodégradable qui sont obtenus à partir du pétrole. On dit alors que la source de carbone de ces matériaux est d'origine fossile, de nombreuses études ont étudié la biodégradation de tel matériaux et ont mis en évidence l'existence d'une relation entre leurs structure chimique et la biodégradation, ces études ont démontré que la biodégradation de ces polymère synthétique trouve son origine dans leurs structures chimiques qui se rapproche de celle des matériaux naturel dont certaines populations microbienne peuvent produire des enzymes capables de couper les chaines polymères. Parmi ces matériaux on distingue la famille des polyesters tels que le polycaprolactone (PCL) [10].

I.2.2 Polymère biodégradables issus de ressources renouvelables

Ils sont obtenus à partir des polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne, en effet, l'un de leurs avantages est de permettre de ne pas trop altérer le cycle des gaz à effet de serre. On distingue généralement trois grandes familles de composé :

- ❖ Polymère naturels.
- ❖ Polymère d'origine bactérienne.
- ❖ Polymère synthétique (en général non issus de la pétrochimie).

a. Polymères naturels ou biopolymères

Ce sont des matériaux synthétisé à partir des polymères naturels [11]. Leurs utilisations récentes dans la constitution de matière Plastique (amidon, protéines), comme additifs alimentaires (cellulose, extraits d'algues) et dans le secteur médical (chitine, chitosane), dépendent des modifications apportées à leurs Propriétés physicochimiques initiales [12].

b. Polymères d'origine bactérienne

C'est des polymères produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation [13]. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le PHB (poly Hydroxy Butyrate), le PHV (poly hydroxy valérate) et le PHBV (3poly hydroxy butyrate 3 hydroxy valérate). La synthèse de ces polymères peut également être réalisée dans la plante grasse à une modification génétique. On les appelle alors les biosynthétiques [14].

c. Les polymères synthétiques

Ils sont fabriqués par polycondensation de monomères naturels obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci est une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identique aux naturels le plus connu est le PLA le poly (acide lactique) [13,14]

I.3 Poly (acide lactique)

I.3.1 Structure et synthèse du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, linéaire, thermoplastique rigide qui est composé d'éléments constitutifs d'acide lactique (acide 2-hydroxy-propénoïque) [15].

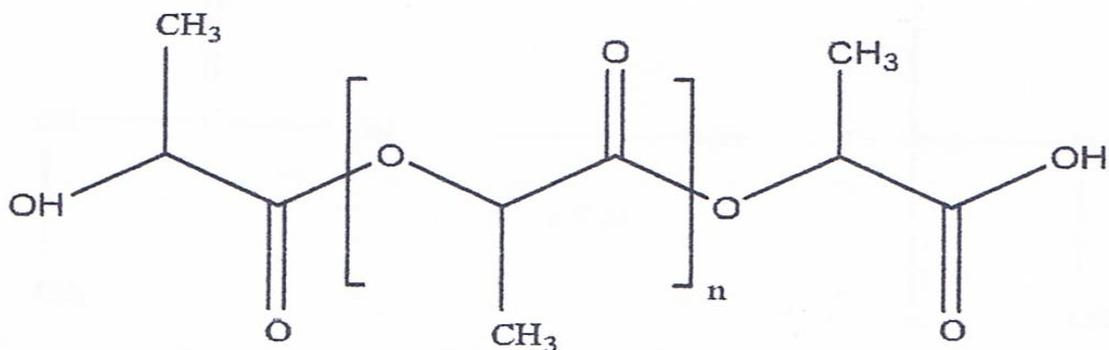


Figure I.2: Structure moléculaire du Poly (acide lactique) [16].

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

- ❖ La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères) [17]. Une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence d'eau dégrade le polymère en cours de formation [18].

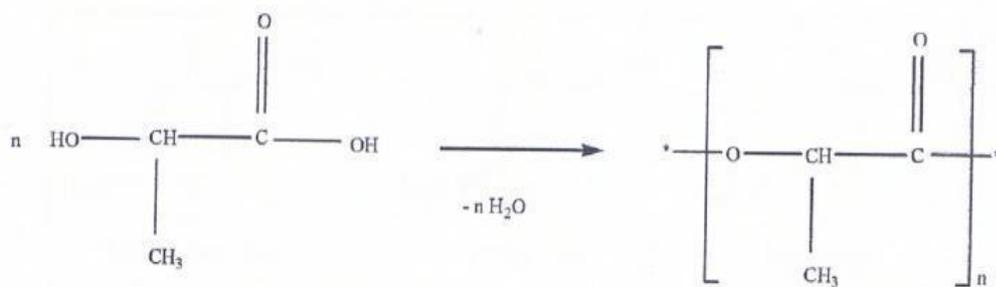


Figure I.3: Polycondensation directe du PLA.

- ❖ L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées [17]. La première étape de ce procédé consiste à produire à partir d'acide lactique (**figure I.4**) le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide [18] (**figure I.5**)



Figure I .4 : stéréo-isomères de l'acide lactique.

Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en poly (acide-lactique) [19].

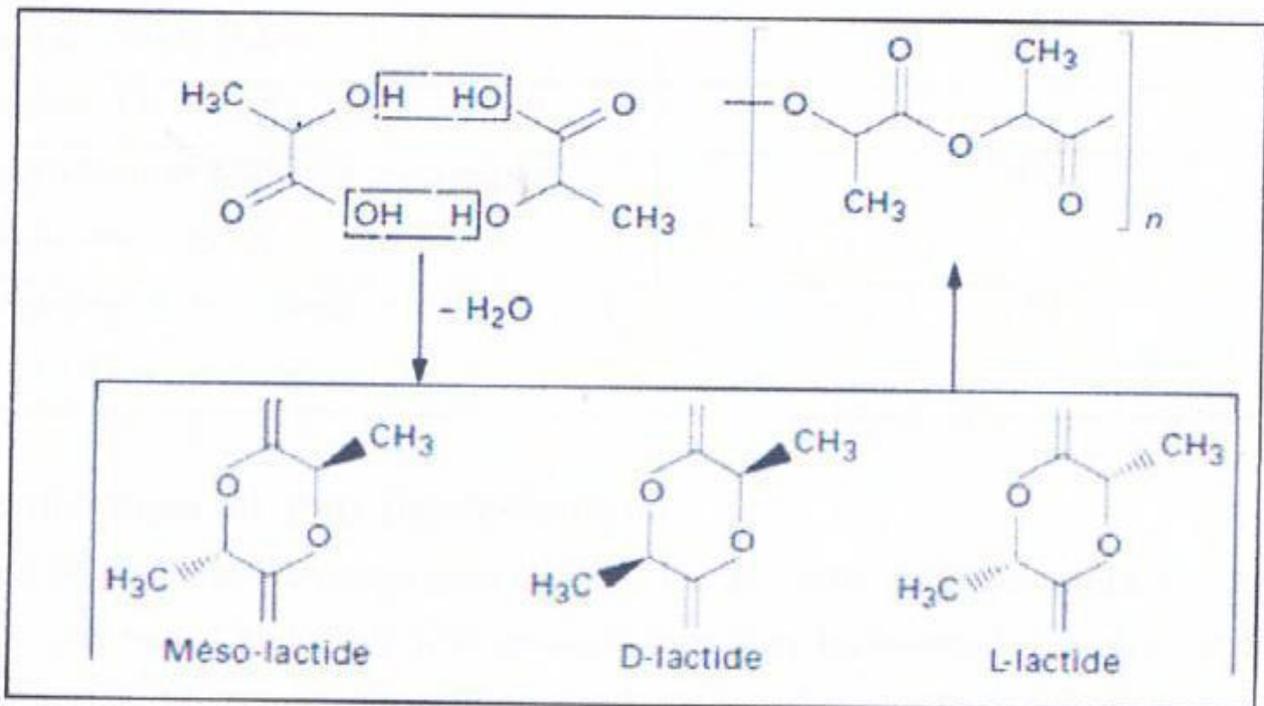


Figure I .5 : Synthèse de poly (acide lactique) [20].

I.3.2 Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés suivantes [21]:

- ❖ Une rigidité importante.
- ❖ Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- ❖ De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- ❖ Des propriétés barrières aux gaz (CO₂, O₂), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- ❖ Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- ❖ Soluble dans majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme.
- ❖ le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation.

Tableau I.1: Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA [22].

Caractéristiques	PLA
Densité	1.25
Température de transition vitreuse (°C)	58
Température de fusion (°C)	165-180
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 jours en compost (%)	100
Perméabilité à la vapeur d'eau ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) à 25°C	172

I.4 Amidon

I.4.1 Définition

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs. L'amidon est biosynthétisé sous forme de grains dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique [23] (**figure I.6**). Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30% à 70%), les tubercules (60% à 90%) et les légumineuses (25% à 50%), 50% de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine. C'est un nutriment abondant, renouvelable, peu coûteux, qui se trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire. Sous forme hydrolysée, l'amidon est utilisé comme matière sucrante, liante; il fait partie des additifs alimentaires [24].

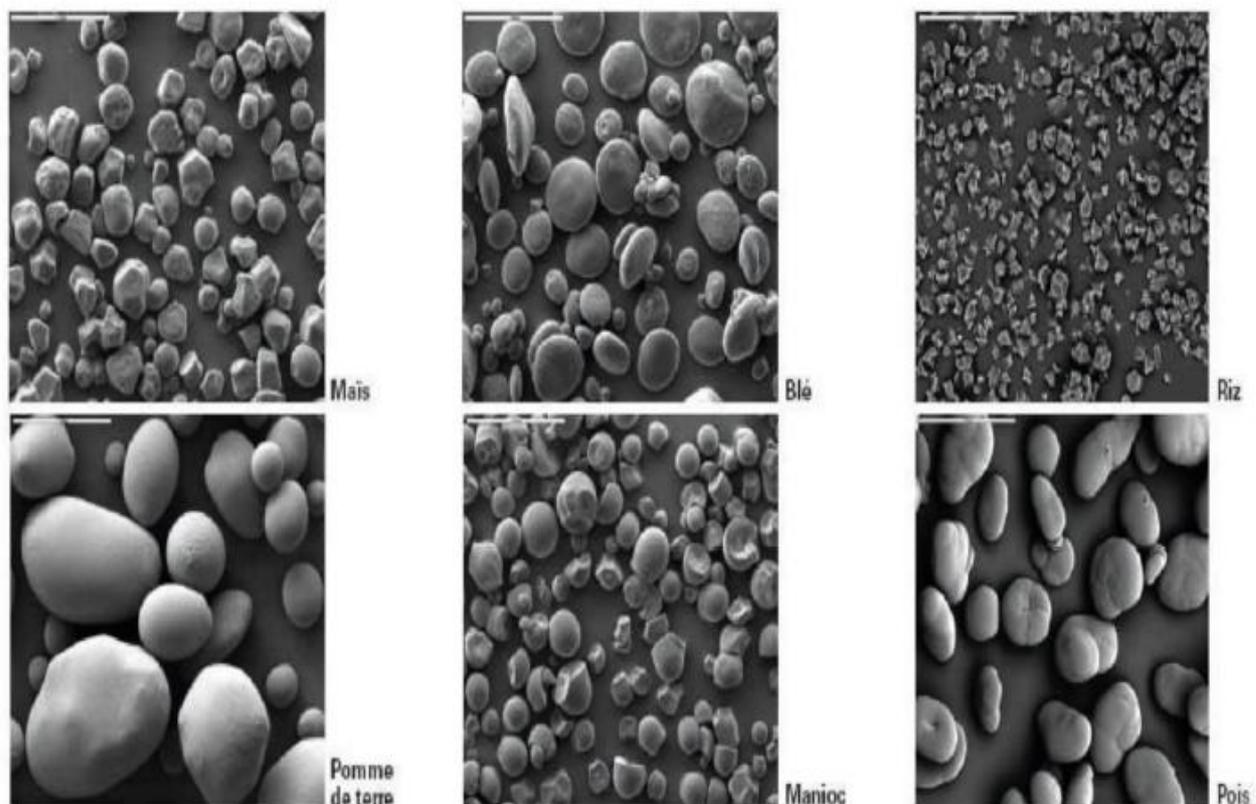


Figure 1.6: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$) [25].

I.4.2 Structure et morphologie de l'amidon

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libère 98 à 99% de D-glucose (**figure I.7**) qui est le monomère de l'amidon. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type α -(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) (4-5 %). Par fractionnement moléculaire de l'amidon, il a été montré que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères: l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée [3].

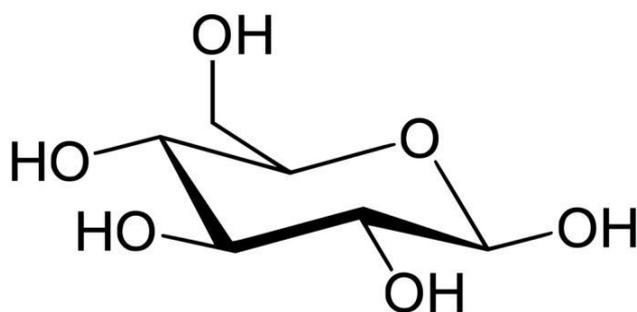


Figure I.7: Formule chimique du D-glucose.

❖ Amylose

L'amylose (**Figure I.8**), il s'agit d'une macromolécule, de structure principalement linéaire, formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité de liaisons α -(1-6). Sa masse molaire moyenne en masse est de 10^5 à 10^6 g / mol [26, 27, 28, 29, 30].

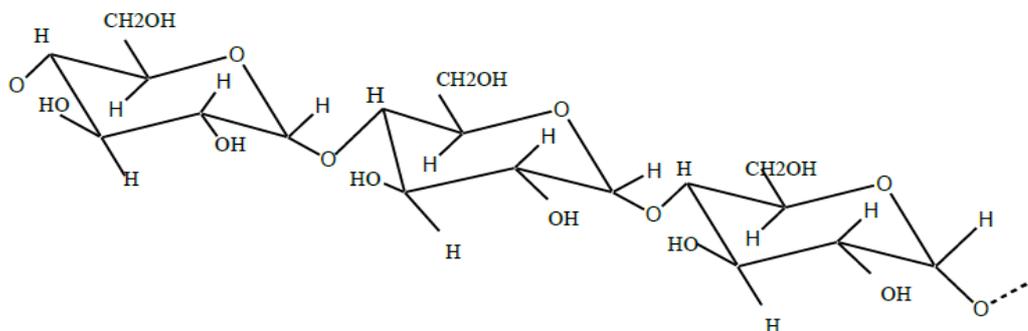


Figure I.8: Structure de l'amylose.

❖ Amylopectine

L'amylopectine (**Figure I.9**) constitue 70 à 80% de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire est comprise entre 10^7 et 10^8 g/mol. Celle-ci dépend de son origine botanique, de sa variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses, principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6), qui lui donnent sa structure ramifiée [31].

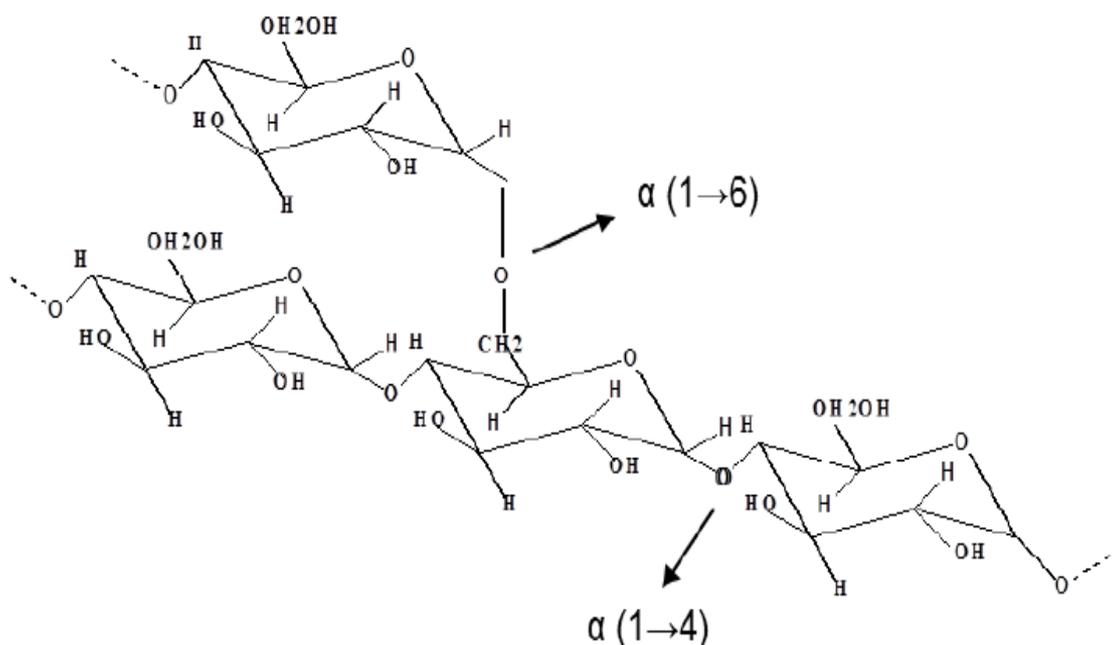


Figure I.9: Structure de l'amylopectine

La proportion de ces entités varie selon la nature botanique de l'amidon, entre 1% pour les amidons dits cireux et 70% pour l'amylomais. Néanmoins la majorité des bases amyliées contiennent environ 20% à 30% d'amylose (**tableau I.2**).

En plus de ces deux constituants principaux, l'amidon contient généralement une faible quantité d'autres composés : lipides, protéines et 11 à 20% d'eau en moyenne. Tous les constituants de l'amidon sont organisés au sein d'une entité macroscopique nommée granule ou grain d'amidon. Ce granule est une forme dense de stockage de l'amidon ($d=1,5$), il est insoluble dans l'eau à température ambiante mais forme lorsque la température augmente, un gel ou empis d'amidon.

Tableau I.2: Pourcentage d'amylose dans différentes bases amylicées.

Nature de la base	Pourcentage d'amylose (%)
Riz	17
Avoine	23
Pomme de terre	22
Blé	25
Mais	27
Seigle	26
Amylomaïs	55-75
Maïs cireux	1

Le granule représente ce que l'on appelle l'ultra structure de l'amidon. Contrairement à ce qui a été longtemps admis, ce n'est pas la molécule linéaire de l'amylose qui est la principale source de cristallinité dans l'amidon, mais bien l'amylopectine ramifiée, dont les courtes branches sont arrangées en une organisation locale très importante responsable de la cristallinité de l'ensemble. Les macromolécules de l'amylose occupent les parties amorphes du granule. Elles ont tendance à s'arranger en doubles hélices en s'empilant de façon parallèle [32,33].

I.4.3 Propriétés de l'amidon

I.4.3.1. Propriétés hydrothermiques

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire [34]. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe par différents états caractéristiques [35, 36]. A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à ~60 °C, le phénomène d'empesage intervient. Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

a. La gélatinisation – L'empesage

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation) [35,36]. Lorsque le chauffage se prolonge, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. Les petites molécules d'amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90 °C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées.

b. La rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent [36]. Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit, et cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~ 120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine. Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état caoutchoutique. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. La T_g est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, la T_g est de 227 °C tandis qu'en présence de 30 % d'eau, elle est de 64 °C [36].

c. L'amidon matériau

L'amidon en tant que tel se trouve sous forme de poudre lorsqu'il est extrait du végétal dont il est issu [36]. Intrinsèquement, l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques ambiantes et doit être au préalable plastifié ou formulé avec différents additifs.

Les matériaux à base d'amidon sont devenus des matériaux de choix pour la fabrication de films issus de ressources renouvelables. Leurs propriétés mécaniques dépendent de la teneur en amylose. L'augmentation quasi linéaire de la contrainte à la rupture et de l'élongation à la rupture avec la teneur en amylose est due à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires. Les amidons de variété à haute teneur en amylose sont donc de bons candidats pour la fabrication de films à base d'amidon.

I.5 Plastification de l'amidon

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié (Plasticized Starch), qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges [37]. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le procédé de transformation. La transformation des granules semi-cristallins d'amidon natif en matériau plastique homogène dépend des conditions d'extrusion (SME, température...), de la quantité d'eau et des plastifiants [37]. Au cours de la transformation, les granules perdent tout ou une partie de leur cristallinité. La viscosité intrinsèque à l'état fondu diminue, l'amidon est alors déstructuré. Les propriétés de l'amidon thermoplastique, ainsi obtenu, sont dépendantes de la quantité du plastifiant contenu dans le matériau et du type d'amidon (plus particulièrement du rapport amylose/amylopectine). De plus, ces propriétés vont évoluer avec le temps, en fonction des conditions de stockage. Les phénomènes, qui se produisent au cours du vieillissement, sont complexes et conduisent dans tous les cas à un matériau plus rigide [38,39]. L'amidon plastifié présente de nombreux avantages en comparaison aux polymères thermoplastiques synthétiques. Son utilisation est cependant limitée par ses propriétés mécaniques modestes et par sa sensibilité à l'eau. Il existe aujourd'hui de nombreux travaux concernant l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de l'hydrophilie de l'amidon thermoplastique [40]. Ces divers travaux ont révélé l'importance des mélanges amidon thermoplastique/polyesters biodégradables [41, 142] d'une part et des composites d'amidon thermoplastique renforcé par des fibres naturelles [43,44], d'autre part. Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes, puisque non seulement ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques mais aussi ils sont plus résistants à l'eau tout en préservant la biodégradabilité de l'amidon thermoplastique.

Chapitre II

Les nanobiocomposites

Chapitre II

Les nanobiocomposites

II.1. Définition d'un nanocomposite

Le terme nanocomposite couvre un vaste ensemble de matériaux : un nanocomposite provient de la combinaison de deux matériaux (ou plus) à une échelle nanométrique pour former un nouveau produit qui possède des propriétés combinées des matériaux constitutifs. Une autre approche consiste à le définir comme un matériau à deux phases, dont l'une (généralement la charge) est de dimension nanométrique, la seconde phase étant généralement est la matrice polymère [45]. Les polymères nanocomposites sont obtenus en dispersant en général une quantité faible (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganique à l'intérieur d'une matrice polymère.

II.2. Nanobiocomposites

Les "nanobiocomposites" sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique. Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques pour des applications à durée de vie limitée (emballages ou pour le domaine biomédical). Cependant pour répondre à des cahiers de charge industriels, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées. Ces améliorations peuvent être obtenus en incorporant des nanocharges, telles que des argiles lamellaires (montmorillonites organo-modifiées). En effet, la structure de la montmorillonite consiste en un empilement lamellaire qui, une fois exfolié, libère des feuillets de 1 nm d'épaisseur dans la matrice. Ces nano-feuillets peuvent par exemple permettre de diminuer la perméabilité aux gaz (en augmentant la tortuosité au sein du matériau), de renforcer les propriétés mécaniques (rigidité), d'améliorer la stabilité thermique et parfois de modifier la cristallinité et donc avoir un impact sur la transparence du matériau, sa biodégradabilité et sa bio-assimilation [46].

II.3. Nanocharges

Il existe deux grandes familles de nanocharges, les nanocharges organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Concernant celles dites inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles ou les silices. Cependant, les plus utilisées actuellement sont les argiles comme la montmorillonite [47].

II.3.1. Définition d'une argile

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'applications. Ils appartenant à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates) [48] dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets infinis, bidimensionnels. Ces feuilles ou lamelles sont composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et de couches octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre) [49].

I.3.2 Classification des minéraux argileux

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches tétraédriques (T), Octaédrique (O).

❖ Minéraux de type **1 :1 (T : O)** ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdre.

L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1\AA (**Figure II.1**). Ce type correspond aux groupes de la kaolinite [50].

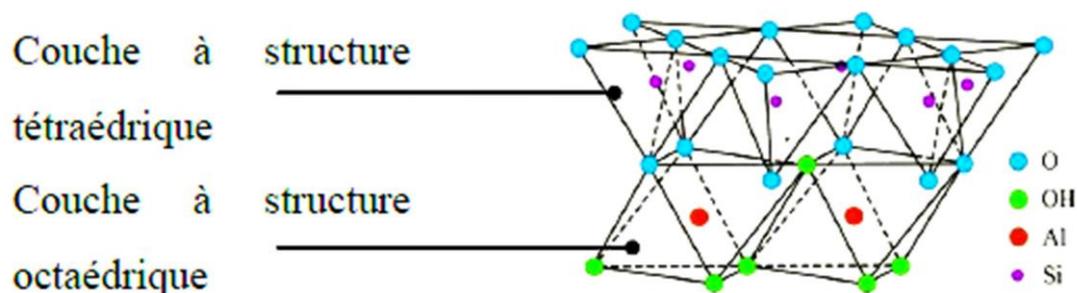


Figure II.1: Structure cristallographique des Kaolinites [51].

- ❖ Minéraux de type **2 :1 (T : O : T)** ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'inter-feuillet (**Figure II.2**). Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas [50]

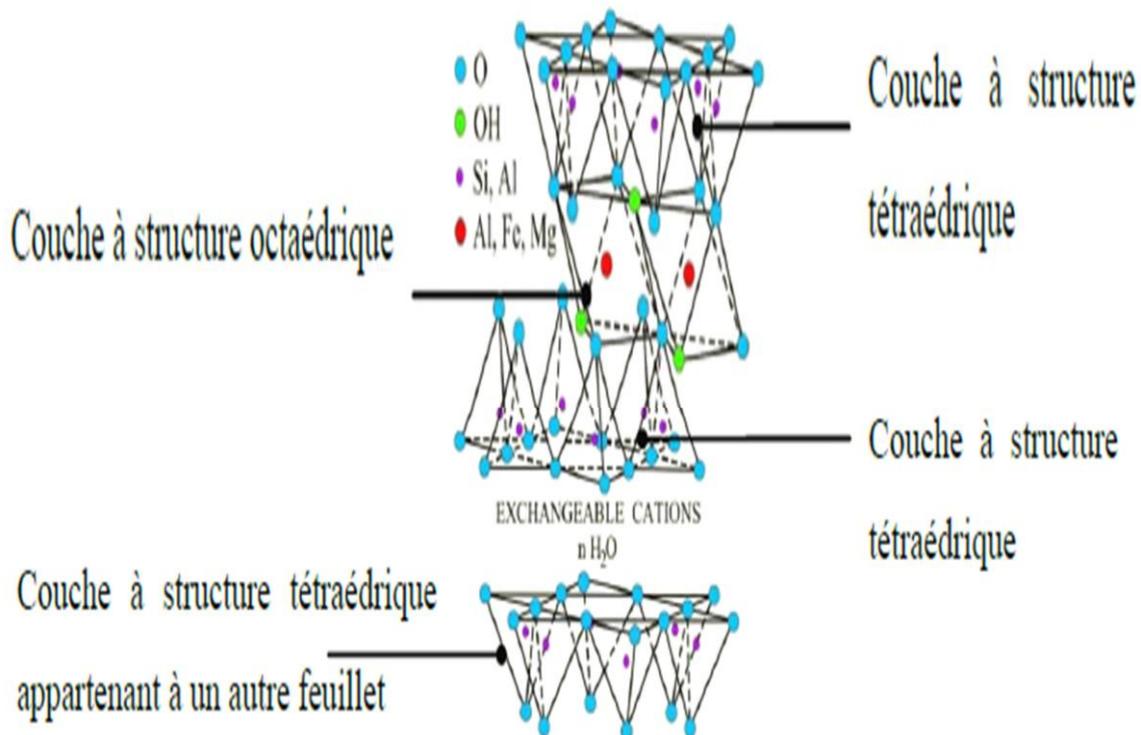


Figure II.2: Structure cristallographique d'un Smectites [51].

- ❖ Minéraux de type **2 :1 :1 (T : O : T : O)** ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter-feuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; ce type correspond au group de chlorite [52].

II.3.3 Les Montmorillonites

II.3.3.1 Historique

Le terme montmorillonite a été donné pour la première fois par **Damour et Seletat** [53] en 1847 pour rappeler le nom de la montagne Mont morillon près de vienne en France. La dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de **Ford Benton** dans le Wyoming (USA), dénommé par le géologue **W. Cwight** en 1889 [53].

II.3.3.2 Définition

Les montmorillonites $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2]$ sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium à un centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre [53].

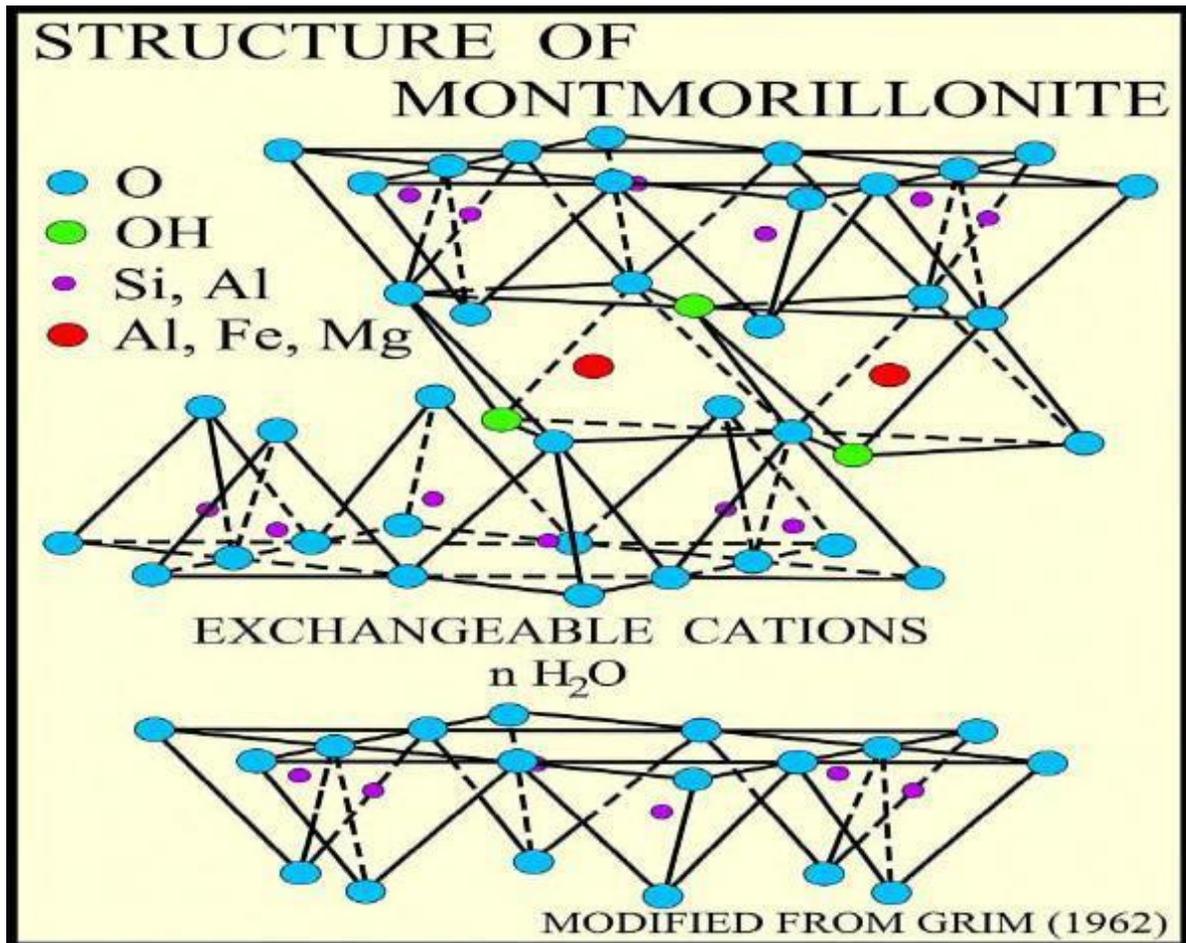


Figure II.3: Structure de la montmorillonite.

II.4. Type des nanocomposites

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes [54].

II.4.1. Nanocomposite conventionnel

Les macromolécules ne pénètrent pas dans la structure ordonnée des silicates feuilletés.

II.4.2. Nanocomposite intercalé

Il existe une certaine compatibilité entre les feuillets silicates et le polymère. Il y a donc pénétration des macromolécules entre les feuillets.

II.4.3. Nanocomposite exfolié

Dans ce cas, il y a une forte pénétration des macromolécules entre les couches d'argile, ce qui gêne les interactions inter-couches, les nano-feuillets sont alors désorganisés. Idéalement, les couches de silicate sont complètement dispersées aléatoirement dans la matrice polymère et les galeries sont complètement détruites.

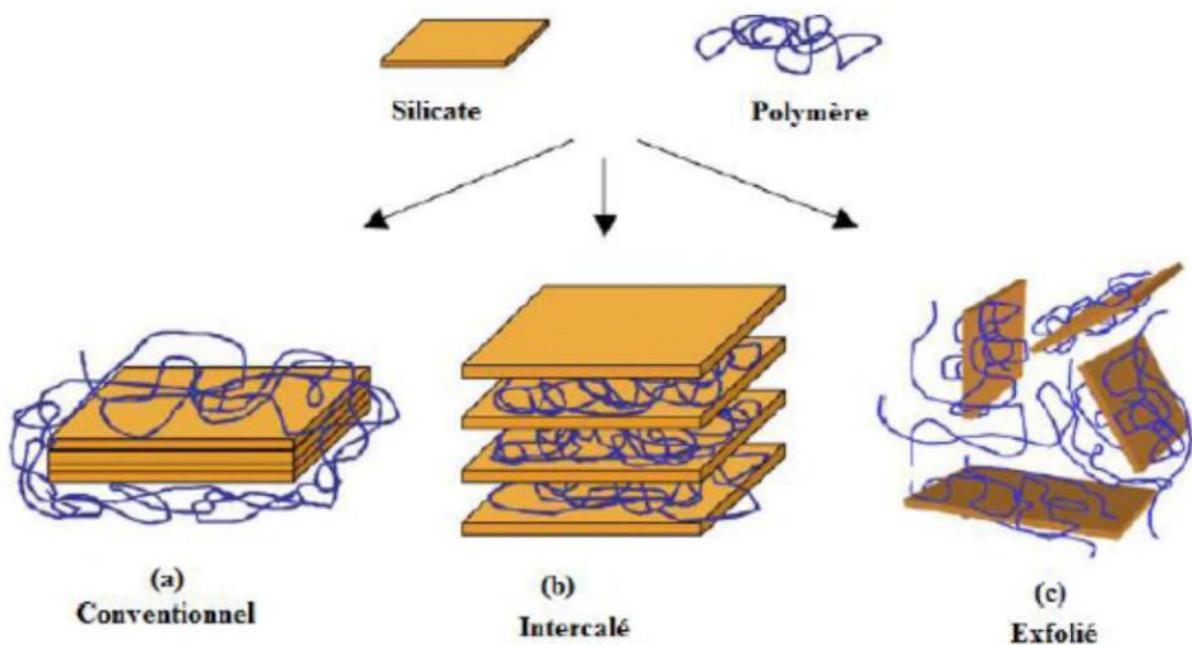


Figure II.4: Différentes structures des composites résultants de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère.

II.5. Méthodes de préparation des nanocomposites

Plusieurs stratégies ont été envisagées pour préparer des nanocomposites polymère/argile. Elles comprennent trois principaux processus qui s'effectuent généralement après avoir modifier l'argile par échange d'ion.

II.5.1. Intercalation en solution

Le polymère s'intercale en présence d'un solvant qui peut faciliter l'exfoliation du silicate lamellaire (par exemple l'eau). Après évaporation du solvant, les feuillets se réassemblent prenant le polymère en sandwich pour former, dans le meilleur des cas, une structure ordonnée multicouche (Figure II.5) [55-57].

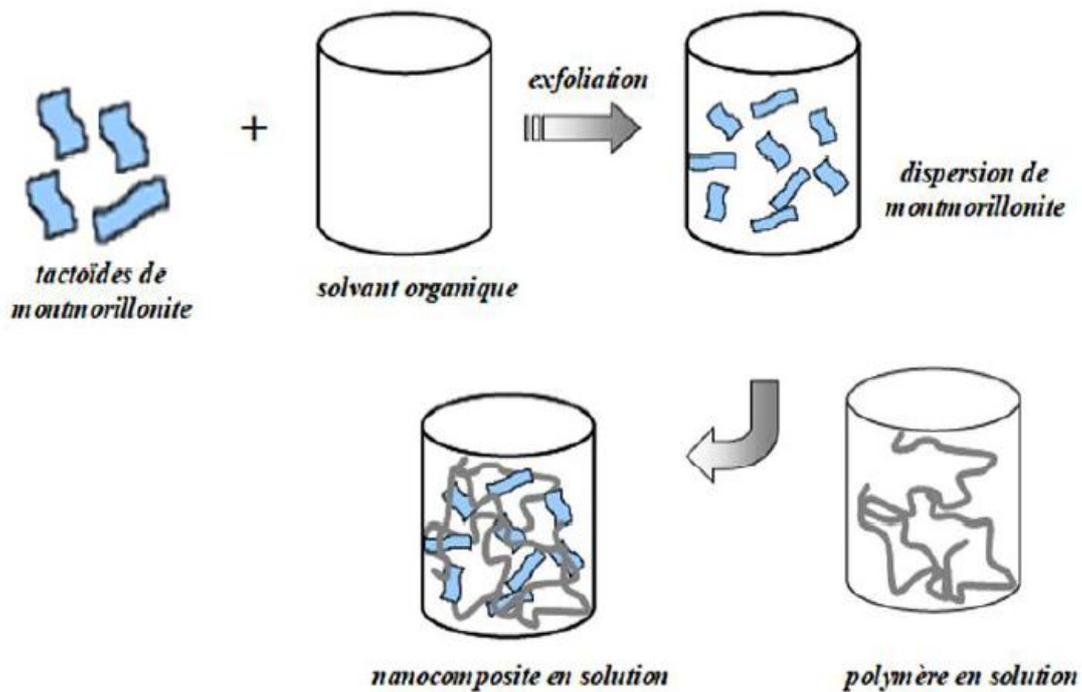


Figure II.5: Intercalation de polymère en solution.

II.5.2. Intercalation avec polymérisation in situ

Le silicate lamellaire est intercalé par le monomère liquide (ou une solution de monomère) et la polymérisation peut ensuite se produire entre les feuillets. La polymérisation peut être amorcée par la chaleur ou par rayonnement ou encore par un amorceur approprié (Figure II.6) [58-60].

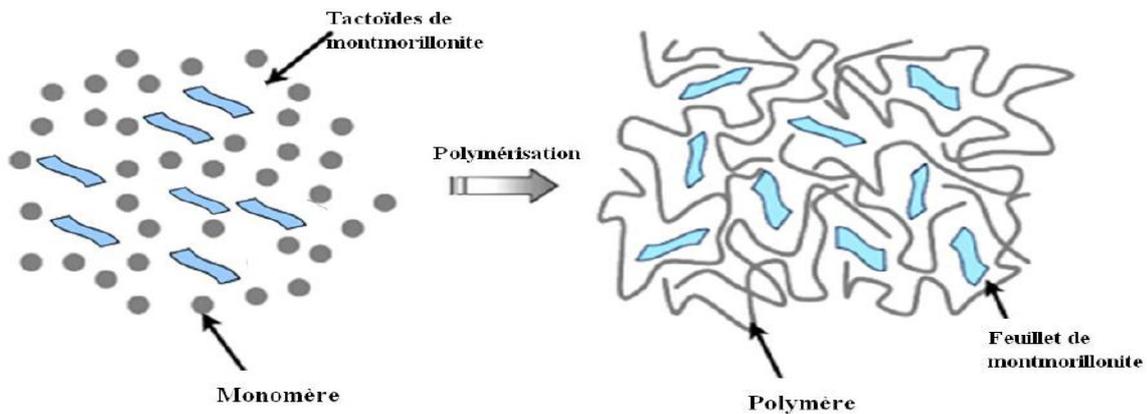


Figure II.6: Intercalation avec polymérisation in situ.

II.5.3. Intercalation par voie fondue

Le silicate est mélangé avec le polymère à l'état fondu. Dans ces conditions et si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère, celui-ci peut se glisser dans l'espace intercalaire pour former un nanocomposite intercalé ou exfolié (Figure II.7) [55-57].

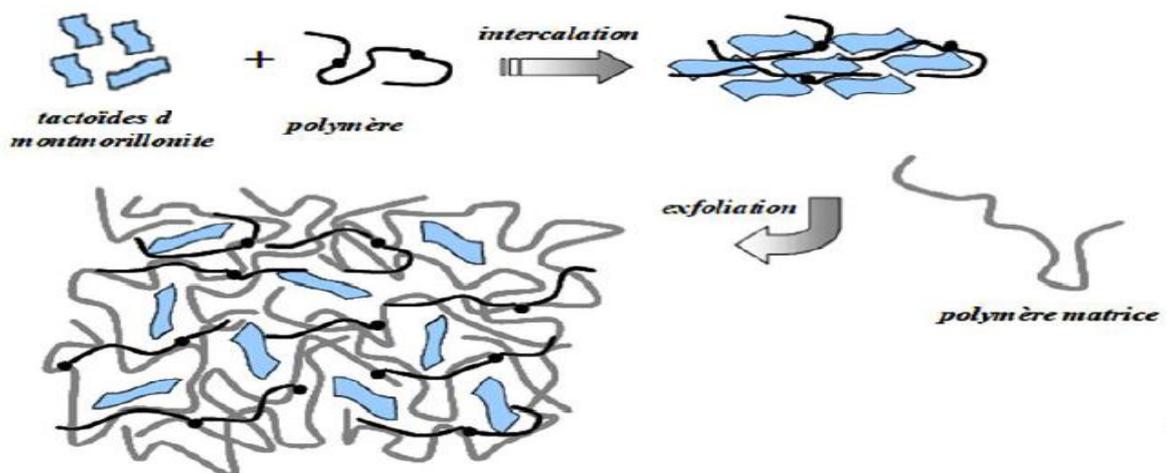


Figure II.7: Intercalation par voie fondue.

II.6. Propriétés et applications des nanocomposites

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage, l'aérospatial, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique.

Parmi les développements technologiques les plus marquants des nanocomposites polymères lamellaires, nous pouvons citer le renforcement des propriétés mécaniques de polymères. La structure anisotropique de la charge est de grande importance. En 1993, le groupe R&D de Toyota au Japon a montré l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite, une argile naturelle cationique. La dispersion des particules d'argile par exfoliation dans des polymères a permis une nette amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés thermiques, mais aussi de la perméabilité.

II.6.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. La présence de charges lamellaires augmente le module d'Young [61] et la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [62], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme, ainsi que l'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte, car une mauvaise adhésion va créer des micro-vides permettant à la rupture d'apparaître et de se propager plus facilement.

II.6.2. Propriétés barrières

Les propriétés barrière sont liées à la longueur du chemin parcouru par le gaz et les liquides des polymères.

L'augmentation de montmorillonite permettait d'observer une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, au dioxygène et à l'hélium, la diminution de perméabilité a été associée à une augmentation de la tortuosité amenée par les charges.

Les simulations de Bharadwaj [63] indiquent que le phénomène de tortuosité est favorisé par une orientation des particules, une bonne individualisation et un facteur de forme élevée. Certains travaux prennent aussi en compte l'interface polymère / particule pour rendre compte du phénomène, mais aussi les phénomènes de sorption des charges. Il ne faut pas négliger non plus l'effet que peuvent avoir les charges sur la cristallinité des polymères pouvant être utilisés [64].

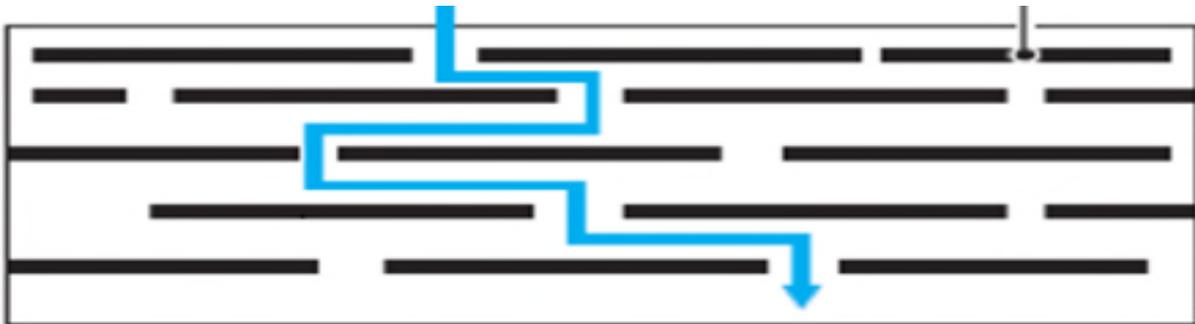


Figure II.8 : Modèle de chemin de diffusion des à travers un nanocomposite chargé d'argile [65].

II.6.3. Propriétés thermiques

Les principales améliorations par l'incorporation de montmorillonite à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

II.6.3.1. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme

Les nanocomposites polymère/silicate lamellaire présentent en général des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. Durant la dégradation il peut y avoir apparition d'une couche superficielle carbonisée [66] qui permet de diminuer la libération des produits volatils issus de la dégradation du polymère [67].

Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère. La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications. La méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés de retard au feu c'est le cône calorimètre. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée, la chaleur de combustion, La production de monoxyde de carbone et de fumée, Le temps de chaleur libérée, est le paramètre significatif de la résistance au feu.

II.6.4. Autres propriétés des Nanocomposites

❖ Stabilité dimensionnelle

On trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion [68,69], facteur important lors de la mise en œuvre.

❖ Influence sur la biodégradabilité

L'incorporation de montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.

❖ Propriétés Optiques

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible [63], montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

II.7. Quelques domaines d'application des nanocomposites

Ces caractéristiques intéressantes laissent déjà entrevoir plusieurs applications industrielles possibles pour les nanocomposites polymères :

- Automobile (pare-chocs, les marche-pieds, baguettes de protection latérales).
- Electricité et électroniques (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).
- Aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performances).
- Sport et loisirs (balles de tennis Wilson à double noyau).
- Construction (section d'édifices et panneaux structuraux).
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules). [70]

Chapitre III

La biodégradation

Chapitre III

La biodégradation

III.1. Définition de la biodégradation

La biodégradation est définie comme suit : sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse.

Un consensus c'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. C'est ainsi que la définition suivante a été adoptée : La biodégradation correspond à la défragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modifications chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂, et/ou CH₄ et une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement [71].

III.2.Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes (figure III.1) :

a. Première étape ou dégradation primaire

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [72].

Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [72,73].

b. Seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [72]. Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [72,73].

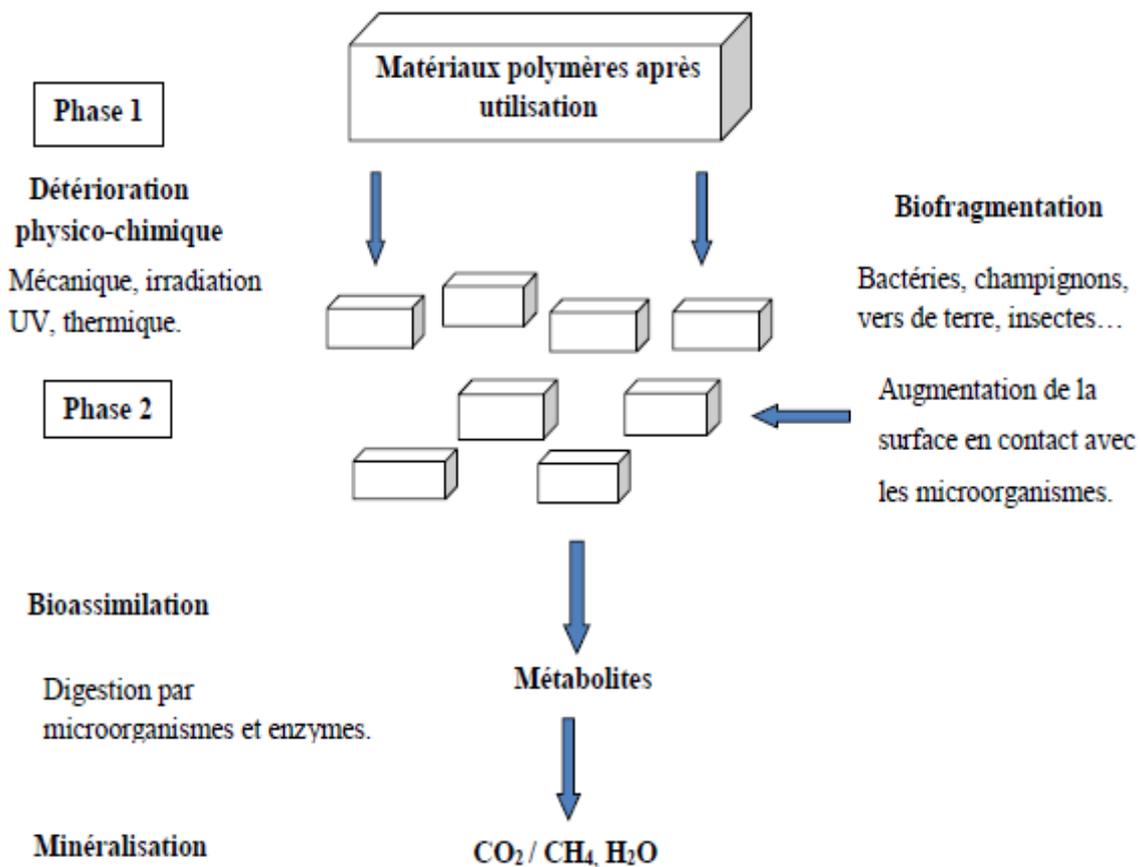


Figure III.1: Mécanisme de biodégradation des polymères [70].

III.3. Facteurs de la biodégradation

Les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau [74,75], à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

III.3.1. Les propriétés Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des microorganismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [76-80].

III.3.2. Microbiologie du milieu de biodégradation

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

III.3.2.1. Les micro-organismes

Le terme « micro-organisme » couvre un groupe hétérogène d'être vivants de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer l'appartenance des micro-organismes à deux principaux groupes

- Les procaryotes qui n'ont pas de noyau (les eubactéries et archéobactéries).
- Les eucaryotes qui ont un système membranaire interne enfermant des organites dans un noyau (protozoaires (unicellulaire), algues et champignons). Les eucaryotes présentent un cytosquelette interne d'actine et de tubuline absent chez les procaryotes.

Les deux types de micro-organismes qui jouent un rôle déterminant dans la biodégradation des polymères naturels et synthétiques sont les champignons et les bactéries.

❖ Les champignons

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dépourvus de chlorophylle, dont la nutrition se fait par absorption. Les champignons sont principalement des organismes terrestres ; plus de 80 000 espèces sont identifiées [81].

Avec les bactéries et quelques autres groupes d'organismes hétérotrophes, les mycètes jouent un rôle important comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en composés inorganiques. Les mycètes, en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés

industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de boissons alcoolisées).

❖ **Les bactéries**

Les bactéries sont des êtres unicellulaires. Elles sont aérobies ou anaérobies. Les bactéries peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre. Certaines peuvent atteindre 500 µm de longueur. Elles peuvent se développer à une température comprise entre -12°C et +112°C, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant.

Cultivées sur des milieux appropriés, les bactéries s'organisent en colonies dont l'aspect sera caractéristique d'une souche donnée. Les bactéries constituent, par leur multiplication rapide et la variété de leurs activités biochimiques, un groupe d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant.

III.3.2.2. Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorable à ces réactions biochimiques. Elles sont produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes).

III.3.3. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation

Etant donné que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des micro-organismes, les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sur sa biodégradabilité [82,83].

III.3.3.1. Effet de la composition chimique

Les polymères naturels, comme les protéines, la cellulose, l'amidon, etc, sont généralement dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation. Lors de la dégradation de copolyesters comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la

proportion d'unité HB dans le polymère favorise le taux de dégradation des copolymères PHBV dans le compost ou dans des conditions hydrolytiques [84]

Le rapport sites hydrophobes/sites hydrophiles des polymères synthétiques affecte fortement leur biodégradabilité [85]. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères.

De même le développement de bio-film et l'absorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles. Le développement de bio film à la surface du polymère favorise la biodégradation. L'absorption d'eau dans la matrice des poly (α -hydroxyacides) est un processus important voire indispensable dans le processus de bio assimilation de ce type de polymères biodégradables [86].

Un polymère synthétique est dégradé par catalyse enzymatique s'il est assez flexible pour favoriser l'accès au site actif de l'enzyme. Ainsi, les polyesters aliphatiques flexibles sont dégradés biologiquement et les polyesters aliphatiques/aromatiques rigides sont généralement considérés comme inertes.

III.3.3.2. Effet de la morphologie

Une des principales différences entre protéines et polymères synthétiques concerne leurs unités constitutives. En effet, contrairement aux polymères, les protéines ne possèdent pas d'unités se répétant régulièrement le long des chaînes polypeptidiques. Cette irrégularité rend les chaînes macromoléculaires protéiques moins cristallisables et fortes probablement biodégradables. Au contraire, les polymères synthétiques sont formés généralement d'unités de répétition courtes d'où une régularité favorisant la cristallisation et rendant les groupes hydrolysables moins accessibles aux enzymes [81-87].

L'effet de la morphologie sur la dégradation microbienne et enzymatique de la polycaprolactone (PCL), polymère biodégradable, a été étudié [88]. De nombreux auteurs, sur d'autres polymères, ont observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier [78-84]. Cette dégradation sélective engendre une augmentation du taux de cristallinité du résidu non dégradé. Les micro-organismes produisent des enzymes extracellulaires responsables dans la dégradation sélective. Cette sélectivité est attribuée au désordre dans les zones amorphes permettant l'accès des enzymes aux chaînes macromoléculaires. La taille, la forme et le nombre de toutes les cristallites influence fortement la mobilité des chaînes dans les zones amorphes et ceci affecte la dégradation. désordre dans les zones amorphes permettant l'accès des enzymes aux chaînes

macromoléculaires. La taille, la forme et le nombre de toutes les cristallites influence fortement la mobilité des chaînes dans les zones amorphes et ceci affecte la dégradation.

III.3.3.3.Effet des radiations et des traitements chimiques

Une photolyse sous UV et l'irradiation par rayonnement γ d'un polymère génèrent la formation de radicaux et/ou d'ions qui conduisent souvent à la rupture des chaînes [78]. Une oxydation se produit car l'exposition à la lumière est rarement effectuée en absence de dioxygène. Généralement, ces modifications au sein du polymère le rendent susceptible à la dégradation. La formation de groupements carbonyle et ester est responsable de la dégradation.

III.3.3.4.Effet de la masse molaire

Les micro-organismes peuvent produire deux types d'enzymes : des exo et des endo-enzymes. Les exo-enzymes hydrolysent spécifiquement les liaisons ester situées en bout de chaîne, libérant ainsi des monomères ; la masse molaire moyenne du polymère varie lentement avec une perte de masse globale. Les endo-enzymes provoquent la rupture statistique des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible ; cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel [89]. La dégradation du polymère par des exo-enzymes est plus affectée par la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [90].

Rappels bibliographiques

Rappels bibliographiques

Cette étude bibliographique a pour objet de faire l'état de l'art sur les travaux menés par différents auteurs sur le poly (acide lactique) et les nanobiocomposites à base de ce dernier ainsi que sur les mélanges PLA /TPS

Au cours de ces dernières années, un intérêt significatif dans le domaine de la recherche a été consacré à l'étude des nanocomposites à matrice biopolymère renforcée par des nanocharges.

Le PLA est un matériau fragile avec une température de transition vitreuse de l'ordre de 50°C. L'incorporation d'amidon natif risque d'augmenter encore plus la fragilité du PLA. La solution proposée par **Jacobsen et Fritz (1996)** est l'utilisation d'un plastifiant tel que le poly (éthylène glycol) pour compenser la fragilité du PLA.

Chandra et al. (1997) [81] ont montré que le taux d'incorporation maximal d'amidons natif de maïs dans le PLA varie de 20 à 30%. Pour déterminer la limite d'incorporation d'amidon dans le PLA.

Ke et Sun (2001) ont étudié le comportement mécanique de mélange amidon plastifié /PLA. Différents plastifiants ont été utilisés : glycérol, sorbitol, poly (éthylène glycol), poly (propylène glycol) (PPG), citrate d'acétyl-triéthyle (AC) et citrate triéthyle (TC). Les résultats des essais mécaniques obtenus par ces auteurs montrent que :

❖ L'augmentation de glycérol diminue la résistance à la traction et le module d'Young. Cependant, l'allongement à la rupture n'augmente que pour des proportions élevées en glycérol (> 25%).

❖ Le sorbitol a une faible influence sur l'allongement à la rupture, qui reste de l'ordre de 4%. La résistance à la traction ainsi que le module d'Young augmentent quand son pourcentage augmente. Ainsi que le sorbitol améliore les propriétés mécaniques en comparaison avec le glycérol on particulier en termes de résistance mécanique.

Dubois et al (2003) [92] ont par exemple greffé de l'anhydride maléique sur les chaînes du PLA par réaction radicalaire en extrusion réactive. Des clichés TEM leur ont permis d'affirmer que ces chaînes greffées anhydride maléique permettaient de renforcer l'adhésion interfaciale avec l'amidon.

Wang et al (2001) [93] quant à eux ont employé un diisocyanate (MDI- Méthylène diphényle diisocyanate). En tant qu'agent compatibilisant et ont observé une amélioration des propriétés mécaniques probablement liée à la formation de copolymère entre le PLA et l'amidon grâce à des liaisons uréthane. En **2004, Swach [94]** a réticulé in situ l'amidon et le polyester grâce à un agent de couplage (i.e.peroxyde).

Schwach et al (2008) [95] ont par la suite réalisé une comparaison des effets de chaque stratégie de compatibilisation en analysant les propriétés thermiques et mécaniques de chaque mélange. Il ressort de ces travaux que l'utilisation de la MDI s'est révélée peu efficace par rapport à la réticulation par un peroxyde ou à l'utilisation d'un copolymère amidon greffé PLA. L'ajout de ce copolymère entraîne une augmentation significative de la contrainte maximale (jusqu'à 60 %) sans diminution de l'élongation à la rupture.

En **2009, YAMAMURA et al. [96]** ont mené une étude portant sur l'évaluation des propriétés de compression des mélanges PLA / PBAT. Le PLA a été utilisé pour les applications médicales, les conteneurs, les paquets, les composants automobiles. C'est un polymère cristallin, son module d'Young et sa résistance à la traction sont 2-3GPa et 50-70MPa, respectivement. Il est très fragile et sa ténacité faible limite l'application du PLA. Pour remédier à cette fragilité, le PLA a été mélangé avec d'autres polymères flexibles. Dans cette étude, ils ont utilisé le poly (butylène adipate-cotéréphtalate) (PBAT) comme polymère de mélange. Le PBAT est entièrement biodégradable et flexible ; ses propriétés mécaniques (module d'Young et résistance à la traction) sont inférieures à celles du PLA alors que la contrainte à rupture est beaucoup plus élevée que celle du PLA. Par conséquent, le but de cette étude est d'évaluer les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PBAT dans la compression statique et dynamique. Par ailleurs, ils ont procédé à une analyse par DSC pour étudier les propriétés thermiques du PLA et des mélanges PLA / PBAT.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ❖ Sous compression statique, le module de Young et la limite d'élasticité des mélanges PLA/PBAT sont inférieurs au PLA pur. Cependant, la contrainte maximale est deux fois plus grande que celle de PLA pur.
- ❖ Le module d'Young, la limite d'élasticité et l'énergie absorbée augmentent avec l'augmentation de la vitesse de déformation.

- ❖ Sous la compression dynamique, pour les mélanges PLA/PBAT, il n'y a pas de fissures après les essais de compression dynamique contrairement au PLA pur. Ainsi, le PBAT améliore la ductilité du PLA.

Jae et al (2011) ont orienté leur étude vers les nanocomposites poly (acide lactique) (PLA) / polycarbonate (PC) mélangé avec trois compatibilisants : poly (styrène gacrylonitrile)- anhydride maléique (SAN-g-MAH), poly (éthylène -Co- octène)- anhydride maléique (EOR-MAH), et poly(méthacrylate éthylène -Co-glycidyle) (EGMA). Ces mélanges ont été préparés à l'état fondu pour une fraction de 70% en PC, et de 30% en PLA.

Dans l'étude des propriétés mécaniques, une amélioration a été obtenue avec le compatibilisant SAN-g-MAH à des quantités de 5%. L'analyse par MEB a montré que la taille des particules PLA (phase dispersée) diminue avec l'augmentation en quantités du compatibilisant SAN-g-MAH.

Un autre travail sur des mélanges à base de poly (acide lactique) (PLA) et de la polycaprolactone (PCL) préparés dans un mélangeur interne a été mené par **Rao et al (2011)**. Cette étude est réalisée en faisant varier la composition de PCL (10, 20 et 30 %). Mis à part la résistance à la flexion et à la traction qui diminuent avec la quantité de PCL, les deux autres caractéristiques (allongement à la rupture, résistance au choc) sont améliorées par la présence de la polycaprolactone et elles atteignent une valeur maximale pour la composition 80/20 en PLA/PCL.

La morphologie des mélanges a été caractérisée grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée sur les surfaces rompues lors des tests mécaniques. Les clichés MEB montrent une surface biphasée (mélange non-miscible) pour toutes les compositions, dont les cavités constituent la phase minoritaire (PCL) dispersée dans la matrice PLA. La dimension de ces cavités augmente avec la quantité de PCL, ce qui explique l'amélioration de l'allongement à la rupture.

Les propriétés rhéologiques de chaque mélange ont été mesurées grâce à un rhéomètre à 200°C sous une atmosphère d'azote pour éviter la dégradation. La dépendance de la viscosité du taux de cisaillement à 200°C pour le PLA et les différents mélanges a été mise en évidence. La viscosité des mélanges diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, et l'addition de PCL a comme conséquence l'augmentation progressive de leurs viscosités. Il s'est également avéré que le PLA a eu une plus longue région newtonienne que PCL, et la

présence de PCL a réduit cette région pour ces mélanges. Cette technique démontre une élasticité plus importante de PCL par rapport au PLA à l'état fondu.

Shu-Ying Gu, Ke Zhang, Jie Ren, Hui Zhan [97] ont étudié en **2008** la rhéologie des mélanges polylactide /poly (d'adipate-co-téréphtalate de butylène) préparés par voie de mélange à l'état fondu.

Pour cela le poly(acide lactique) (PLA) et le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) ont été mélangés en fusion en utilisant une extrudeuse à double vis. La morphologie des phases des mélanges PLA/PBAT a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats montrent que les mélanges ont une morphologie nodulaire et sont immiscibles pour des compositions allant de 5 à 30 % en poids de PBAT.

Les résultats de rhéologie montrent que les mélanges PLA/PBAT possèdent un module G' plus élevé que celui du PLA. L'ajout du PBAT au PLA provoque une augmentation de la viscosité et une diminution de l'énergie d'activation.

Partie experimentale

Chapitre I

Protocole expérimental

Chapitre I

Protocole expérimental

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Commençant, par la présentation des matériaux utilisés ainsi que la mise en forme des différentes formulations des mélanges PLA/ amidon plastifié, ainsi que les nanobiocomposites PLA / amidon plastifié / Cloisit 30B.

Enfin, on donnera un aperçu des différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des formulations préparées et le suivie de teste d'absorption d'eau et de la biodégradation.

I.1. Matériaux utilisés

I.1.1. Poly (acide lactique)

Le PLA utilisé est fournie en granulés et produit par la Société Nature WORKS LLC commercialisé sous le nom d'IngeoTM Biopolymer 7001D.



Figure I.1: Les granulés de PLA vierge.

Dont les principales propriétés physiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1: Les Principales propriétés physiques d’Ingeo 7001D [98].

Propriétés physiques	Ingeo 7001D	Méthode ASTM
Densité	1,24	D792
Indice de fluidité g/10min (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	

I.1.2.Nanocharge (Cloisite 30B)

La Cloisite 30B est une argile organiquement modifiée, commercialisée par la Société Southern Clay Product (Texas, USA).



Figure I.2: La poudre d’argile organique (C30B)

La structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B est schématisée ci dessous :

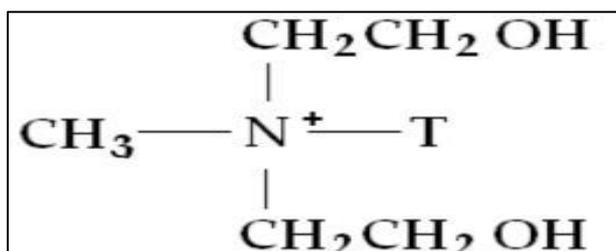


Figure I.3: Structure chimique de l'ion modificateur de la Cloisite 30B [100].

T (Tallow) : représente une chaine hydrocarbonée.

Sa composition en pourcentage en masse des chaines hydrocarbonée (Tallow) est de : 65% de C18, 3% de C16 et 5% de C14.

Les principales caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2: Les principales caractéristiques de la C30B [99-102].

Type	Cloisite 30B
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyle.
C.E.C (mec /100g)	90
Taux d'humidité (% en poids)	< 3%
Densité de poudre (g/ cm ³)	1,98

I.1.3 Amidon thermoplastique (TPS)

Dans cette partie de notre étude l'amidon thermoplastique (TPS) a été élaboré avec une extrudeuse double-vis, en présence de 30% de glycérol comme plastifiant.



Figure I.4: Les extrudas de TPS.

I.2. Formulations et mise en œuvre :

I.2.1. Préparation des mélanges sans et avec Cloisite 30B par extrusion

Notez bien : Avant l'utilisation de ces matériaux, on les a étuvés à 50°C pendant 24 heures dans une étuve de marque MEMMERT, model 400.

Les différentes formulations ont été préparées dans une extrudeuse bi-vis de type 5 and 15 Micro Compounder DSM Xplore (modèle 2005) (Figure I.8)



(a)

(b)

Figure I.5: a) Présentation de l'extrudeuse bi-vis, b) la chambre à four de l'extrudeuse

Des quantités appropriées ($\approx 12\text{g}$) du PLA pur et des mélanges PLA/TPS avec et sans Cloisite 30B ont été introduites dans l'extrudeuse préalablement programmée à une température de 150°C pour toutes les formulations.

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.3: Les conditions opératoires de mise en œuvre.

Conditions opératoires	Valeurs
Température du travail	150°C
Temps de séjour	7 minutes
Vitesse de rotation de la vis	60 tour / min

Les compositions des différentes formulations sont regroupées dans le tableau ci- dessous :

Tableau I.4 : La composition de chaque formulation.

Echantillons	Pourcentages massiques (%) de PLA	Pourcentages massiques (%) de TPS	Pourcentages massiques (%) de C30B
PLA	100	0	0
PLA/TPS (90/10)	90	10	0
PLA/TPS (70/30)	70	30	0
PLA/TPS (50/50)	50	50	0
TPS	0	100	0
PLA / C30B	100	0	3
PLA/TPS (90/10)/ C30B	90	10	3
PLA / TPS (70/30)/ C30B	70	30	3
PLA/TPS (50/50)/ C30B	50	50	3
TPS/C30B	0	100	3

I.2.2. Compression

Nous avons utilisé une presse de l'aboratoire de marque «**CARVER**» au niveau de l'université **Ferhat ABBAS** de Sétif.

Les extrudas ont été introduits entre deux feuilles de téflon et le tout entre deux plaques, à une température de 150°C. Un préchauffage de 3 min est réalisé (jusqu'à une fusion du mélange), afin d'éviter la présence des bulles d'aire. La compression des mélanges est faite sous une pression de 2 torr pendant 2 min à 150°C. A la fin nous avons obtenus des films d'épaisseur moyenne de l'ordre de micromètre.



Figure I.6: Presse hydraulique utilisée pour la préparation des films

I.3. Techniques d'analyse

I.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Lorsqu'une radiation IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon [103].

Les spectres IFTR des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU, 932/BF/FT/2008, fréquence (nombres d'ondes) entre 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scan de 60.



Figure I.7: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

I.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse quantitative permettant d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique.

L'appareillage thermogravimétrique utilisé est de type LINSEIS, modèle ST PT 1600, Une masse de 25 mg est introduite dans un creuset en Alumine. L'expérience a été menée en milieu inerte avec une vitesse de chauffage de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 20 et 600°C .



Figure I.8: Appareillage de L'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

I.2.3. Test d'absorption d'eau

Le test est réalisé sur des échantillons sous forme de carrés de dimension (2cm × 2cm), trois essais pour chaque formulation ont été réalisés.

Les échantillons ont été séchés, pesés puis immergés dans l'eau distillé à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 24 heures, les échantillons ont été essuyés, puis pesés.

Ce test consiste à évaluer la quantité d'eau absorbée selon la norme NF 51-002.

La variation de masse $\Delta m(\%)$ est donnée par la formule suivante

$$\Delta m \% = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Avec : $\Delta m \%$: la variation du masse.

m_0 : la masse de l'échantillon avant l'immersion (g).

m : la masse de l'échantillon après l'immersion (g).

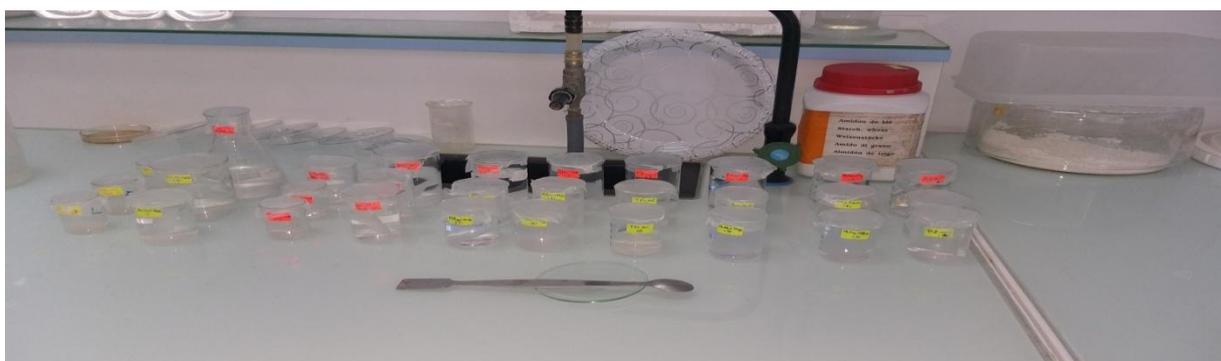
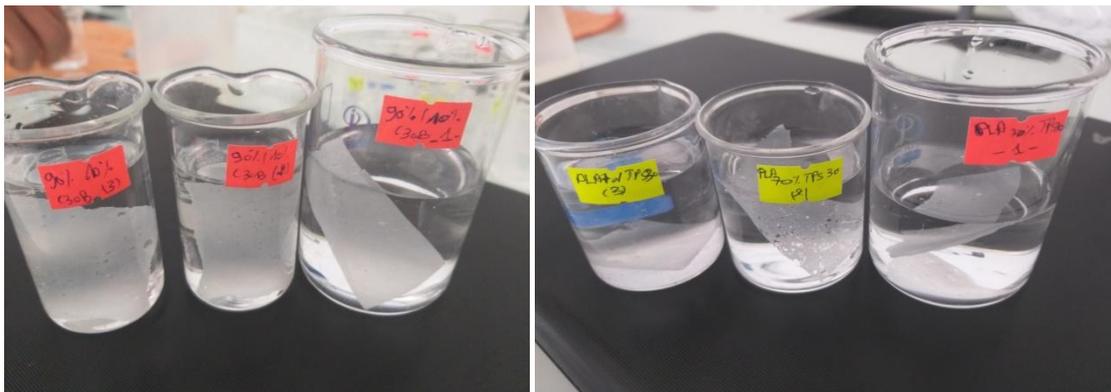


Figure I.9: photos illustrant le test d'absorption d'eau

I.4. Tests de biodégradation dans le sol

❖ Simulation d'enfouissement dans le sol

Une étude de biodégradation à été réalisé par la méthode d'enfouissement dans le sol selon les conditions suivantes : Les échantillons ayant des dimensions de (2cm × 4cm) ont été mis dans un récipient contenant de la terre.

La terre utilisée provient de la décharge de Boulimat, elle a été tamisé pour aérer le mélange et éliminer tous matériaux inertes comme les pierres ou autres.

Le récipient a été gardé dans un endroit aéré à la température ambiante pour une période d'incubation de 30 jours.

Les échantillons sont soumis à l'analyse par spectroscopie IR avant et après l'incubation.



Figure I.10: photos illustrant le test de la biodégradation dans le sol.

Chapitre II

Résultats et discussions

Chapitre II

Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la caractérisation des films de PLA et des mélanges PLA/TPS avec et sans la nanocharge (Cloisite 30B).

Dans un premier temps nous allons procéder à l'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge, la stabilité thermique des différents échantillons est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG), suivi par un test d'absorption d'eau et un test de biodégradation dans le sol.

II.1. Caractérisation des films préparés

II.1. Analyse spectroscopie IRTF

❖ *Les mélanges PLA/TPS*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est bien connue pour l'étude et l'observation des fonctions chimiques et groupements caractéristiques portés par les molécules.

La figure II.1 illustre le spectre IRTF du PLA pur enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} .

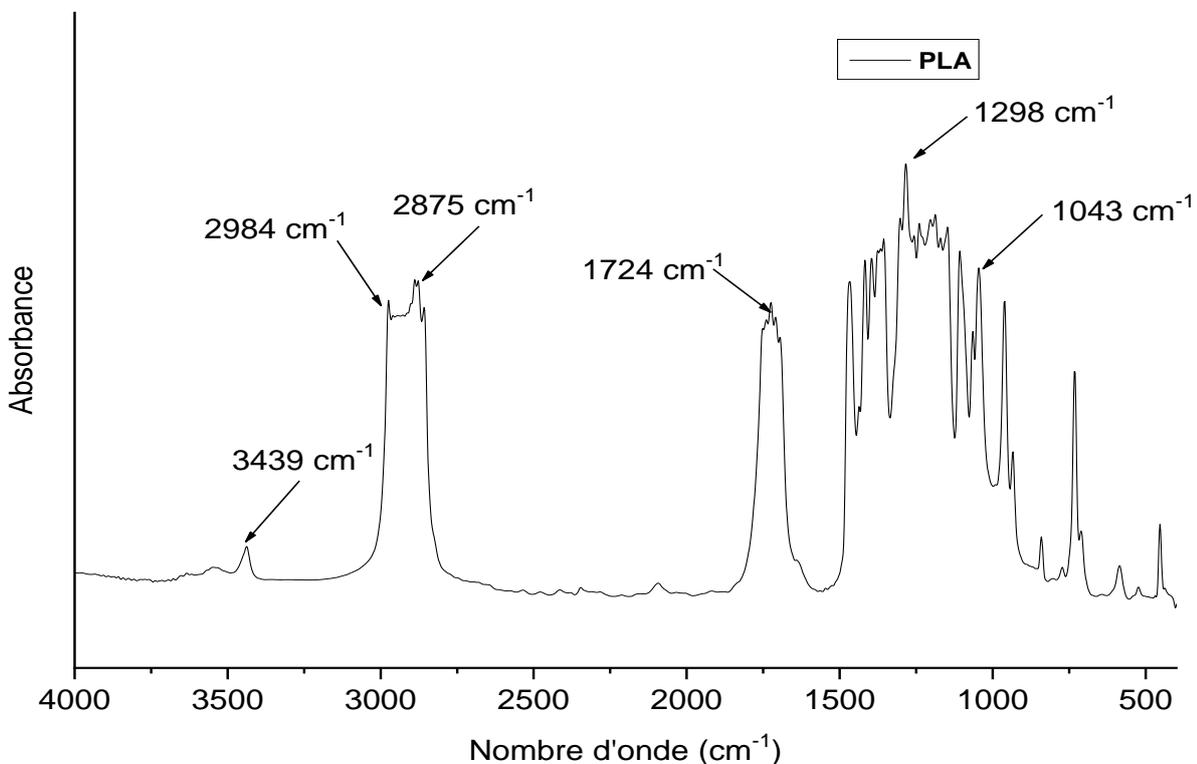


Figure II.1 : Spectre IRTF du PLA.

Le spectre IR du PLA (figure II.1) révèle l'existence d'une bande d'absorption intense observée à 1724 cm^{-1} qui est due à la vibration d'élongation de la liaison du groupe carbonyle (ester C=O). Les bandes situées dans la région $2875\text{-}2984\text{ cm}^{-1}$ qui sont dues à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe CH_3 , d'autres bandes sont observées dans la région $1043\text{-}1298\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'ester. Une bande large observée à 3439 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de l'hydroxyle OH terminal [104].

Tableau II.1: Fréquences et groupements attribués au PLA.

Fréquences (cm^{-1})	Attribution des groupements fonctionnels
3439	-OH
2875-2984	C-H
1724	C=O ester
1043-1298	C-O ester

La figure II.2 illustre les spectres IRTF des mélanges PLA/TPS:

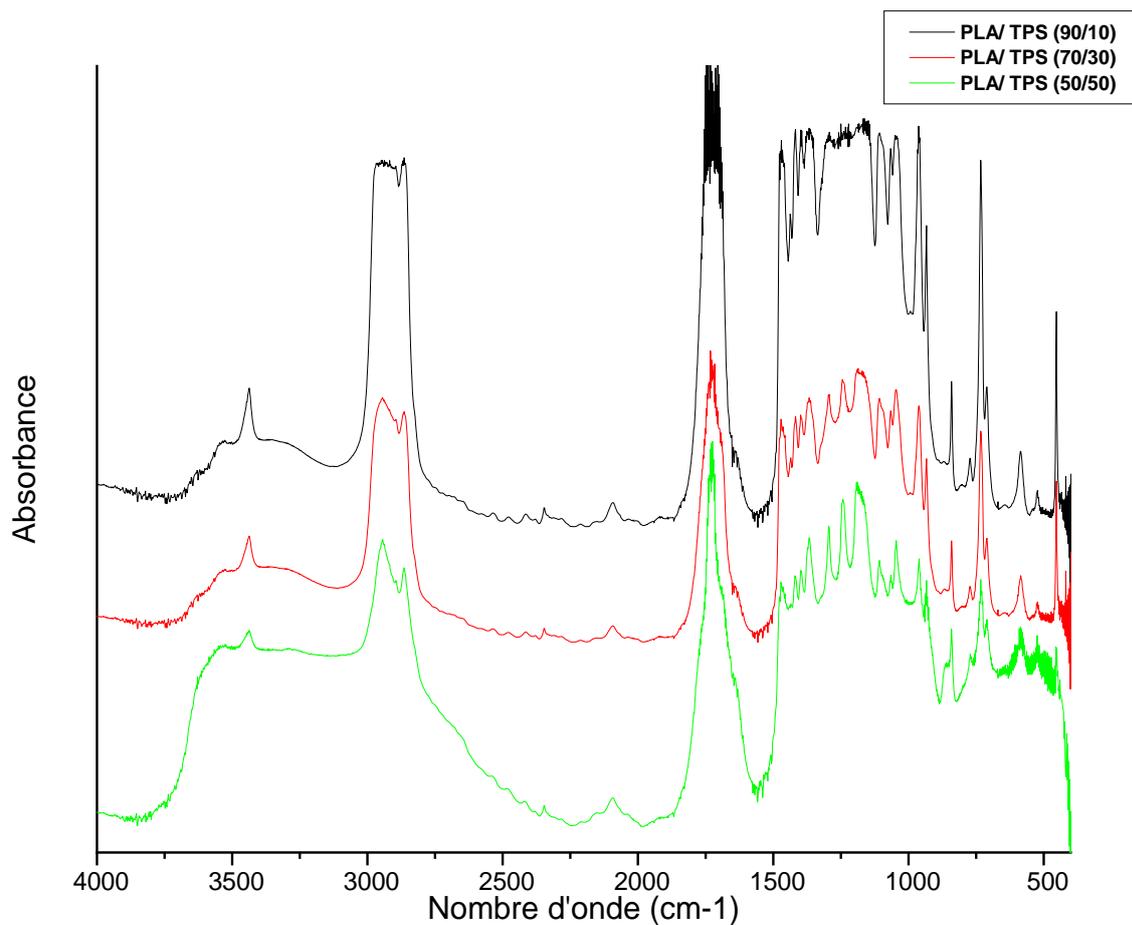


Figure II.2: Spectres IRTF des mélanges PLA/ TPS.

Les spectres IRTF des mélanges PLA/TPS montrent les bandes caractéristiques des deux homopolymères sans aucun changement remarquable ce qui peut être attribué à l'absence d'interactions entre ces deux matériaux ce qui explique leur immiscibilité.

❖ Les films des mélange PLA/TPS/C 30B

Le spectre IRTF de la Cloisite 30B enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} est enregistré sur la figure II.3.

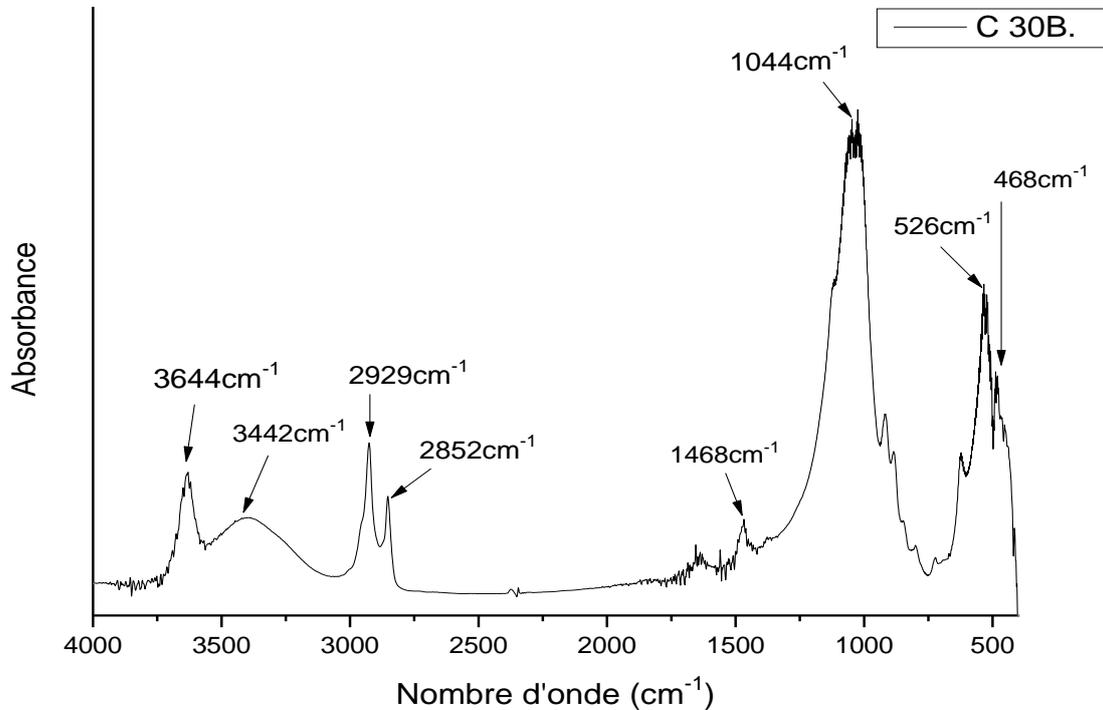


Figure II.3: Spectre IRTbF de la Cloisite 30B.

On constate que le spectre IRTF de la nanocharge (C30B) révèle l'existence de deux bandes d'absorption vers 3442 cm^{-1} et 3644 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) libres et liés (Al-OH) et (Si-OH) situés dans les couches octaédrique et tétraédrique des nanocharges, respectivement. Les bandes paraissant vers 2929 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} sur le spectre de la Cloisite30B correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C-H des groupements CH_2 et CH_3 du surfactant [105]. Ceci indique la présence des chaînes alkyles dans les galeries de la MMT organomodifiée.

Sur le spectre de la nanocharge, on observe également une bande d'absorption de faible intensité située à 1468 cm^{-1} qui est attribuée au groupement (C-N) de l'alkylammonium [106].

Une bande d'absorption localisée à 1044 cm^{-1} , correspond à la vibration d'élongation des groupements (Si-O-Si) de la MMT, et deux autres vers 526 cm^{-1} et 468 cm^{-1} , celles-ci sont associées aux vibrations de déformation de groupement (Si-O-Al) et (Si-O-Si), respectivement [105,107].

Les spectres IR du PLA, PLA/C30B et cloisit30B enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont présentés dans la figure II.4 :

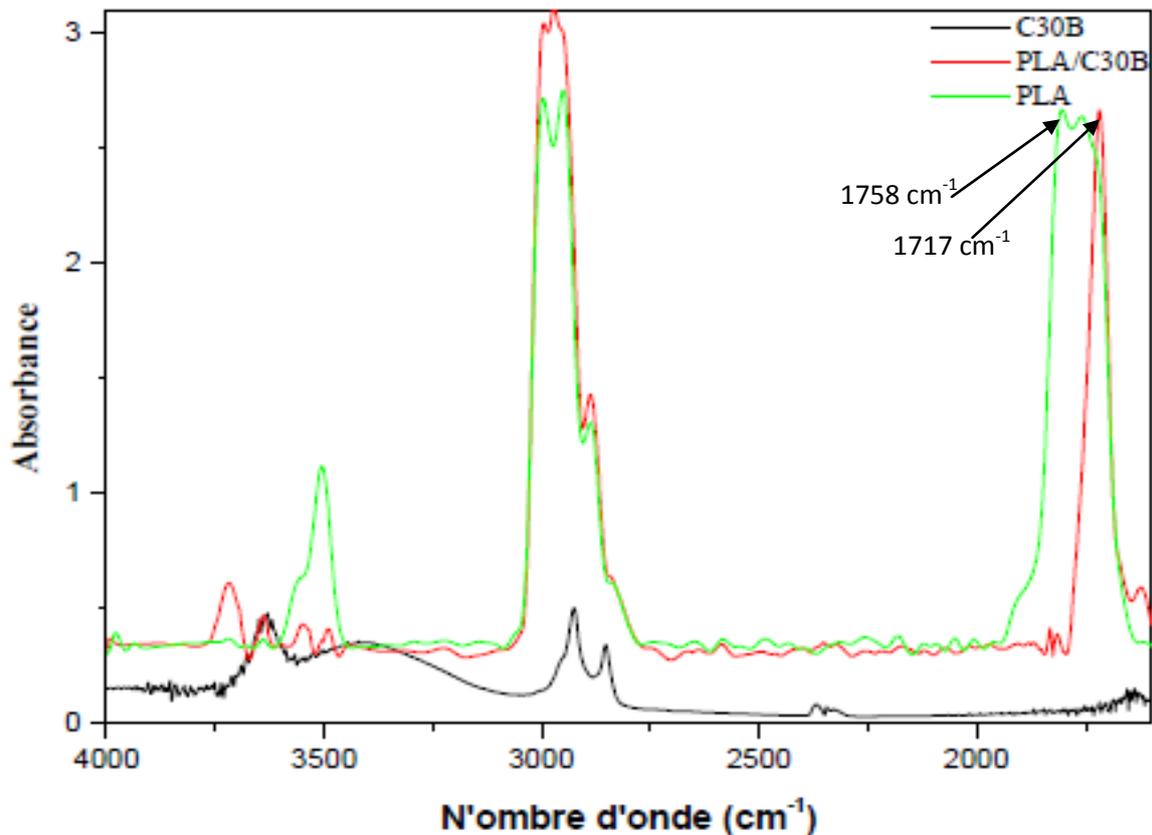


Figure II.4: Spectres IRTF du mélange PLA/ C30B.

Le pic du groupement carbonyle du PLA qui apparait à 1758 cm^{-1} , se déplace vers 1717 cm^{-1} , ce changement de position du pic indique la présence des interactions entre la matrice et la nanocharge.

Les spectres IRTF des mélangés PLA/TPS (90/10), PLA/TPS(70/30 et PLA/TPS(50/50) avec et sans la cloisite 30B sont présentés dans les figure 5, 6 et 7 respectivement :

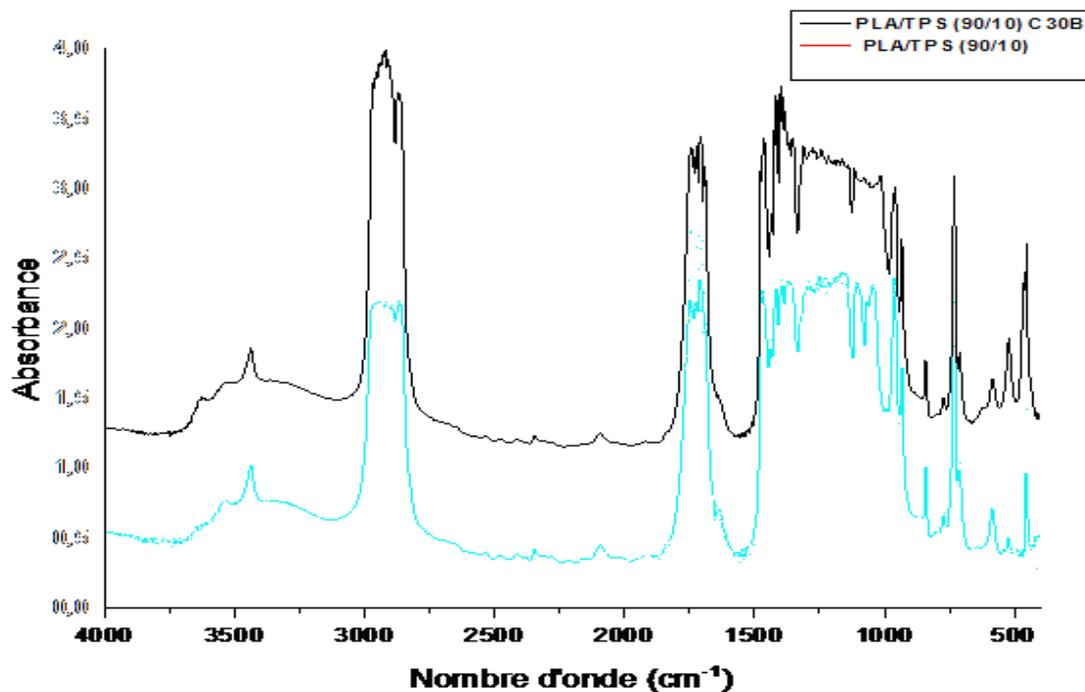


Figure II.5: Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/TPS (90/10) C30B.

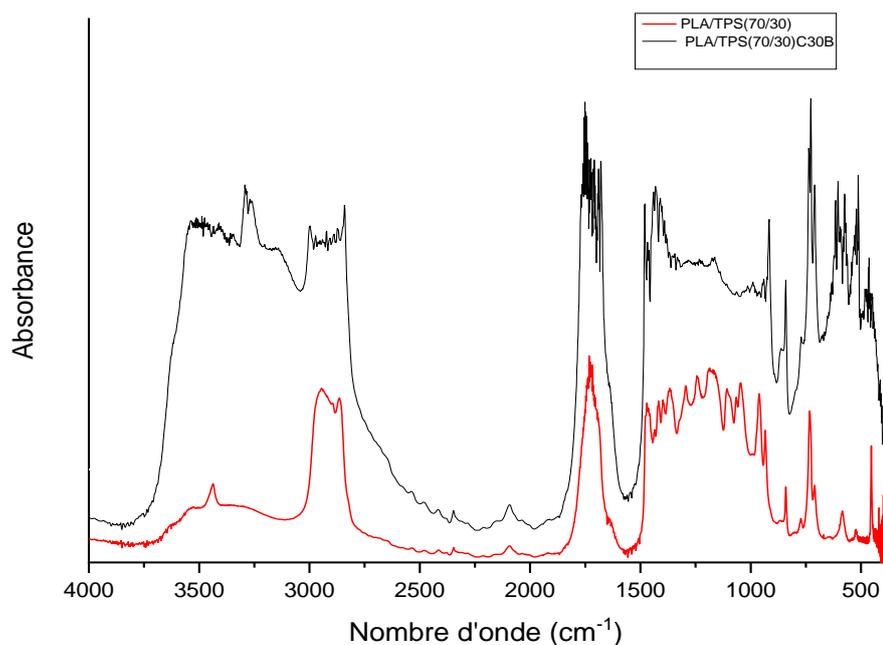


Figure II.6: Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/TPS (70/30) C30B.

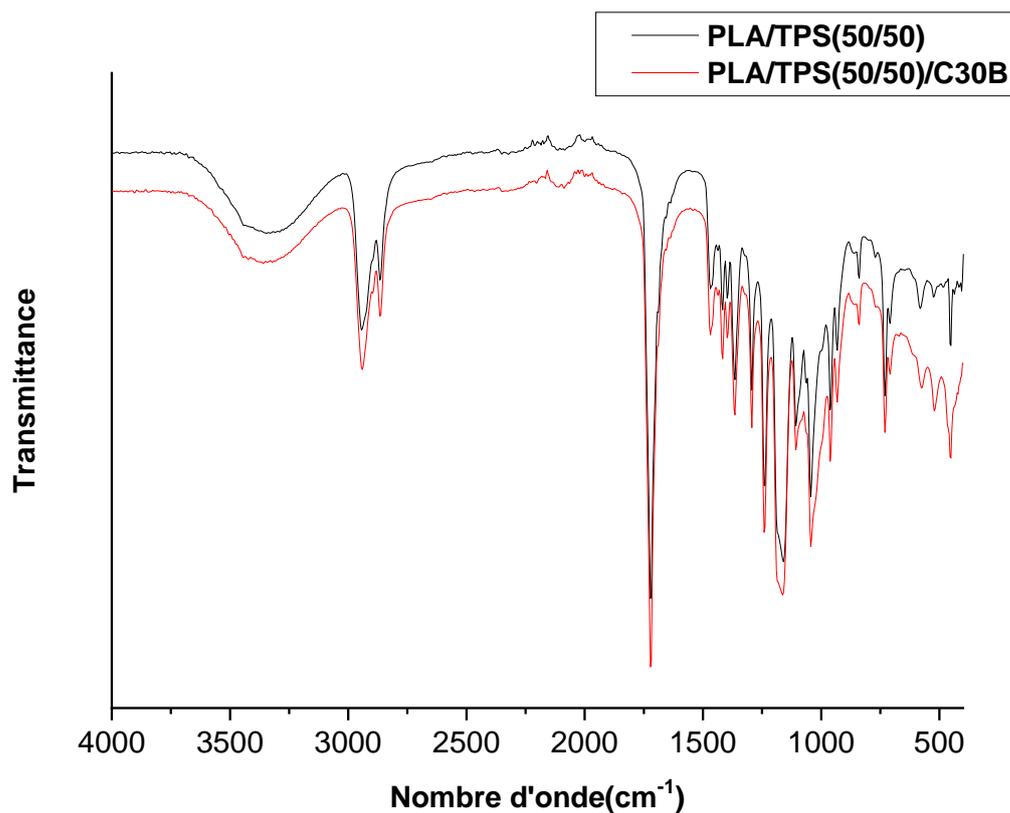


Figure II.7: Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/TPS (50/50) sans et avec C30B.

La comparaison entre les spectres des mélanges PLA/TPS avec et sans la nanocharge montre clairement l'augmentation de l'intensité du pic caractéristique des groupements carbonyles du PLA

Dans le cas des mélanges ternaires PLA/TPS/C30B (figure I.6 et I.7), l'augmentation de l'intensité du pic caractéristique des groupements carbonyles du PLA peut être le résultat des interactions entre les groupements fonctionnels du polymère et les hydroxyles de la charge minérale [108].

II.1.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

❖ Etude de la stabilité thermique

Le thermogramme ATG du PLA (figure II.8) nous a permis de déduire sa température de début de dégradation située à 290°C. La dégradation de ce polymère s'effectue par un processus en une seule étape

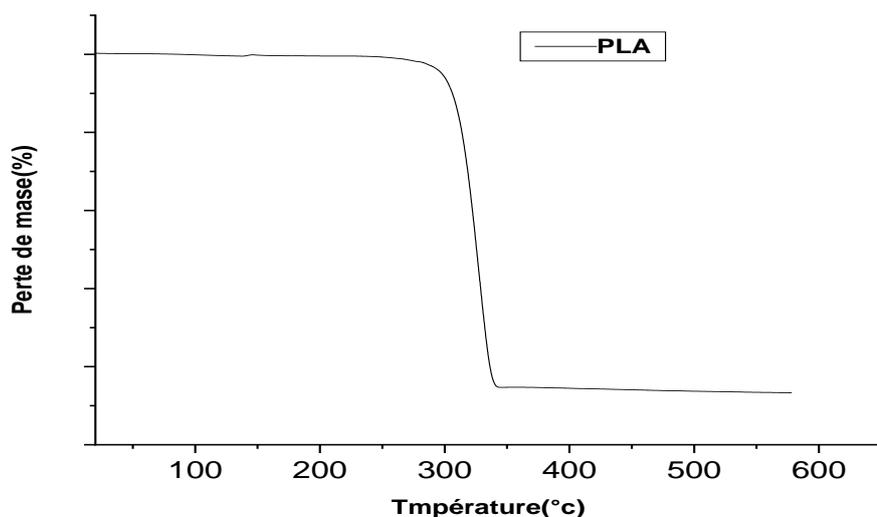


Figure II.8: Thermogrammes ATG du PLA pur.

L'effet de la nanocharge sur la stabilité thermique du TPS/C30B est montré sur la figure II.9

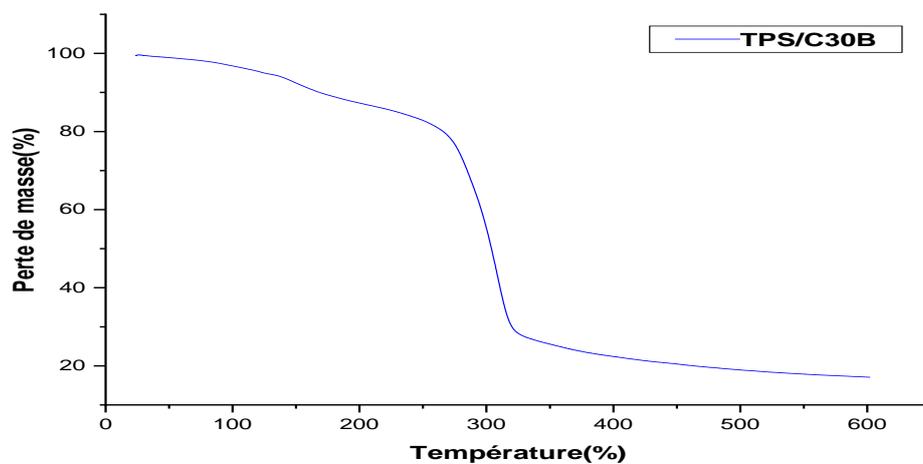


Figure II.9: Thermogrammes ATG du TPS/C30B.

La figure II.9 montre le thermogramme ATG de l'amidon plastifié en présence de la nanocharge se fait en deux étapes successives. La première étape aux environ de 190°C température de décomposition du glycerol. La seconde étape est une dégradation rapide entre 280°C et 300°C qui correspond à la décomposition thermique de l'amidon, est se poursuit par une dégradation graduelle et lente.

Les thermogrammes ATG du PLA/TPS (70/30) avec et sans C30B sont illustrés en **figure II.10**

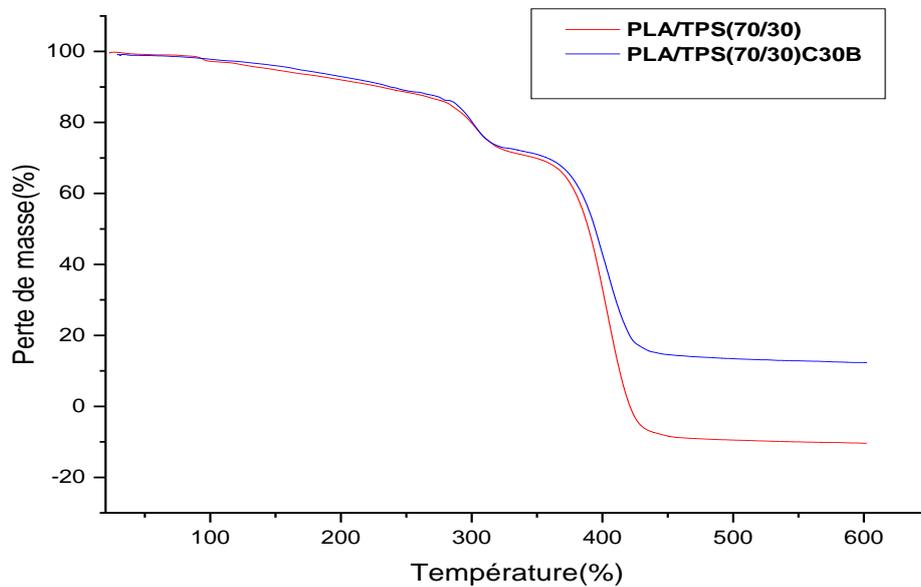


Figure II.10: Thermogrammes ATG du PLA/TP(70/30)avec et sans C30B.

Le thermogramme ATG du mélange PLA/TPS montrée plusieurs étapes de d'gradations attribuées à la perte du glycerol et à la dégradation de l'amidon et du PLA. Toute fois la présence de la nanocharge (C30B) améliore légèrement la stabilité thermique du mélange.

Ce résultat est peut être dû a la structure exfoliée de la C30B agissant comme une barrière ou diffusion des produits volatils dans le mélange durant la dégradation..

Le tableau II.2 résume les températures de dégradation ainsi que les taux de rés

Compositions	Td (5%) (°C)	Td (10%) (°C)	T (50%) (°C)
PLA	296	305	325
TPS/C30B	152	180	310
PLA/TPS (70/30)	147	252	389
PLA/TPS (70/30)/C30B	150	258	393

II.2 Test d'absorption d'eau

L'absorption d'eau des mélanges est principalement due à la liaison hydrogène entre les molécules d'eau avec les groupements hydroxyles de l'amidon.

Les résultats du test d'absorption d'eau du PLA et des mélanges PLA/TPS pour (TPS 10, 30, 50) sont présentés dans la **figure II.11**.

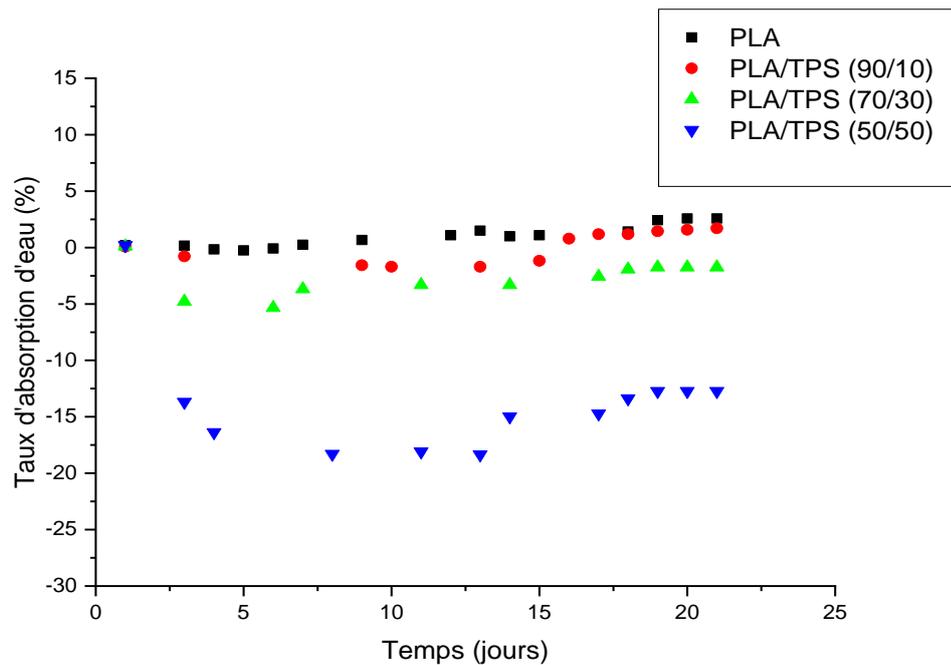


Figure II.11: Évolution du taux d'absorption d'eau des échantillons en fonction du temps

D'après l'allure des courbes du taux d'absorption d'eau en fonction du temps (jours), nous observons que l'absorption augmente lentement et graduellement pour le PLA, pour atteindre un taux de 2,58 % après 21 jours d'immersion.

Pour les mélanges PLA/TPS on remarque une diminution de la masse des échantillons durant les deux premières semaines suivie d'une augmentation, après 20 jours d'immersion. Cette diminution est peut être due à la dégradation du TPS dans l'eau.

Les figures II.12, II.13 et II.14 présentent la variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps pour les mélanges PLA/TPS avec et sans la Cloisite 30B.

On remarque d'après les figures (II.12, II.13 et II.14) que à la présence de la nanocharge dans les mélanges augmente la stabilité des mélanges on effet l'incorporation de la C30B diminue le processus de dégradation du TPS.

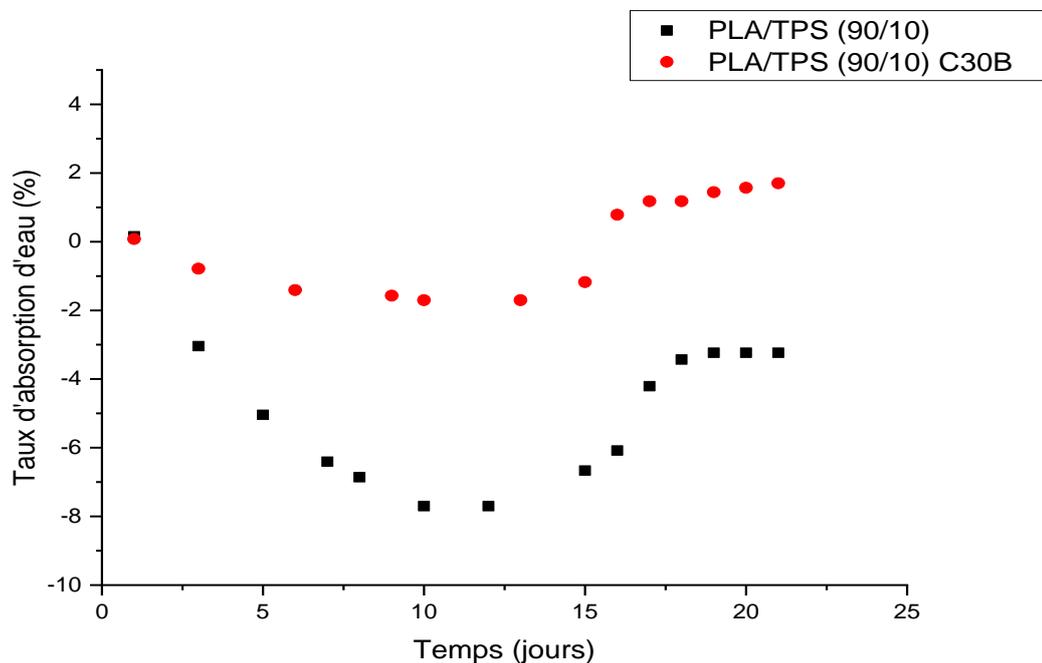


Figure II.12: Évolution du taux d'absorption d'eau des échantillons PLA/TPS (90/10) et sans et avec C30B en fonction du temps

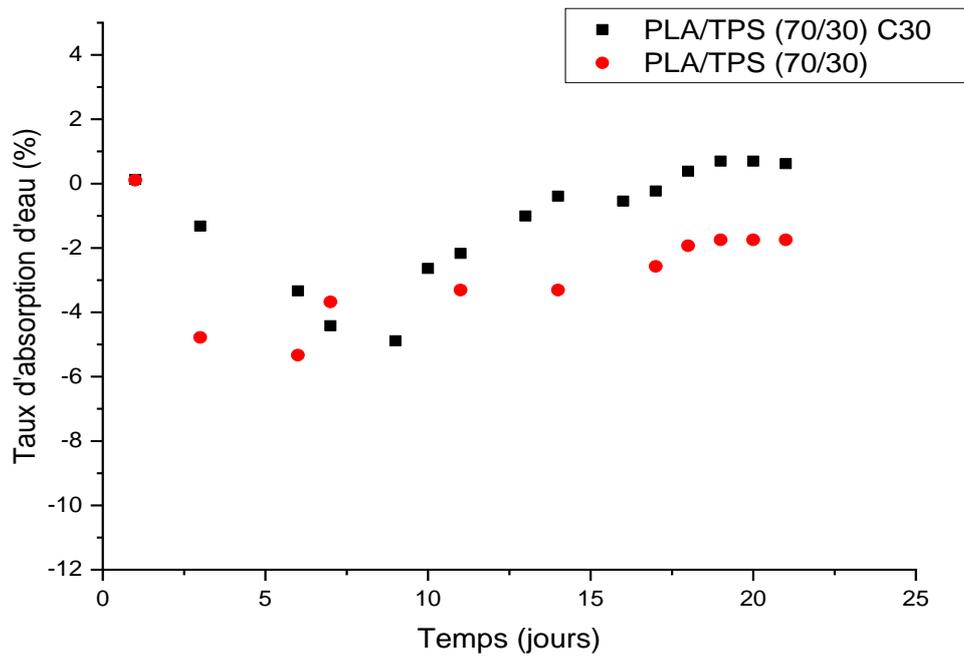


Figure II.13: Évolution du taux d'absorption d'eau des échantillons PLA/TPS (70/30) sans et avec C30B en fonction du temps

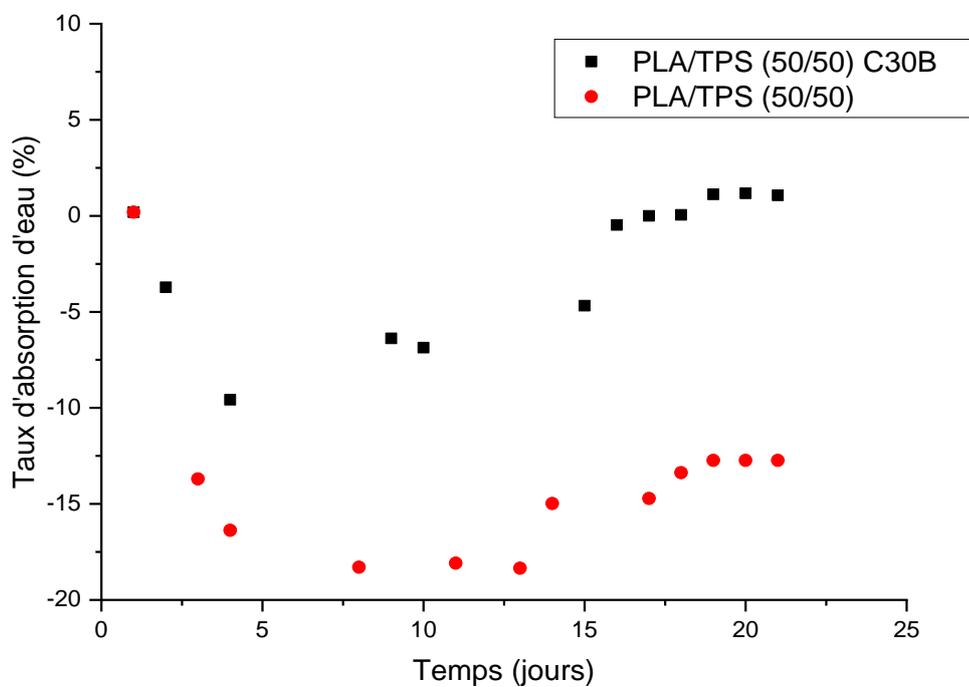


Figure II.14: Évolution du taux d'absorption d'eau des échantillons PLA/TPS (50/50)/C30B et PLA/TPS (50/50) en fonction du temps

II.3. Test de la biodégradation dans le sol

❖ Analyse par spectroscopie IR

Les films ont été soumis à l'enfouissement dans le sol puis soumis à l'analyse par IR. La (figure II.15) montre les spectres IRTF du film PLA (avant et après 20 jours d'enfouissement dans le sol) nous observons une diminution de la bande localisée entre $1010-1380\text{cm}^{-1}$ correspondant aux groupements carbonyles,

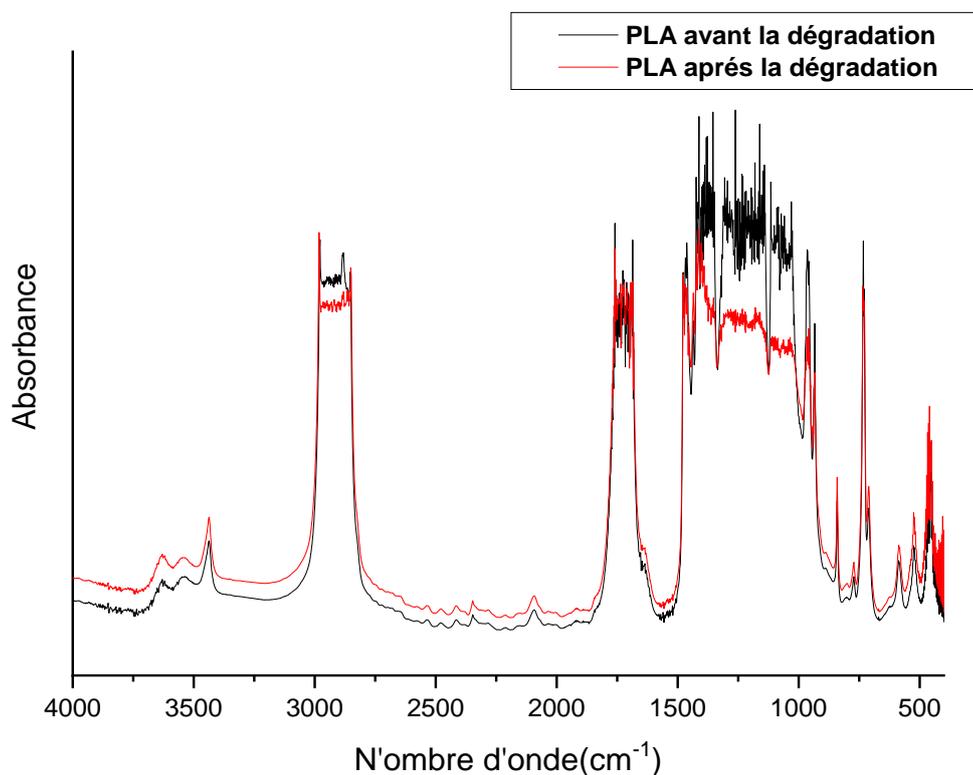


Figure II.15 : Spectres IR du PLA avant et après 20 jours d'enfouissement dans le sol.

A partir de la **figure II.16**, on constate que l'intensité des bandes localisées à 3502cm^{-1} , correspondant aux groupements hydroxyles, ainsi que les bandes situés entre $1715-1800\text{cm}^{-1}$ correspondant aux groupements carbonyles, et les bandes localisées entre $1047-1452\text{cm}^{-1}$ diminuent, ce-ci est peut être du à la dégradation du polymère par les micro-organisme du sol

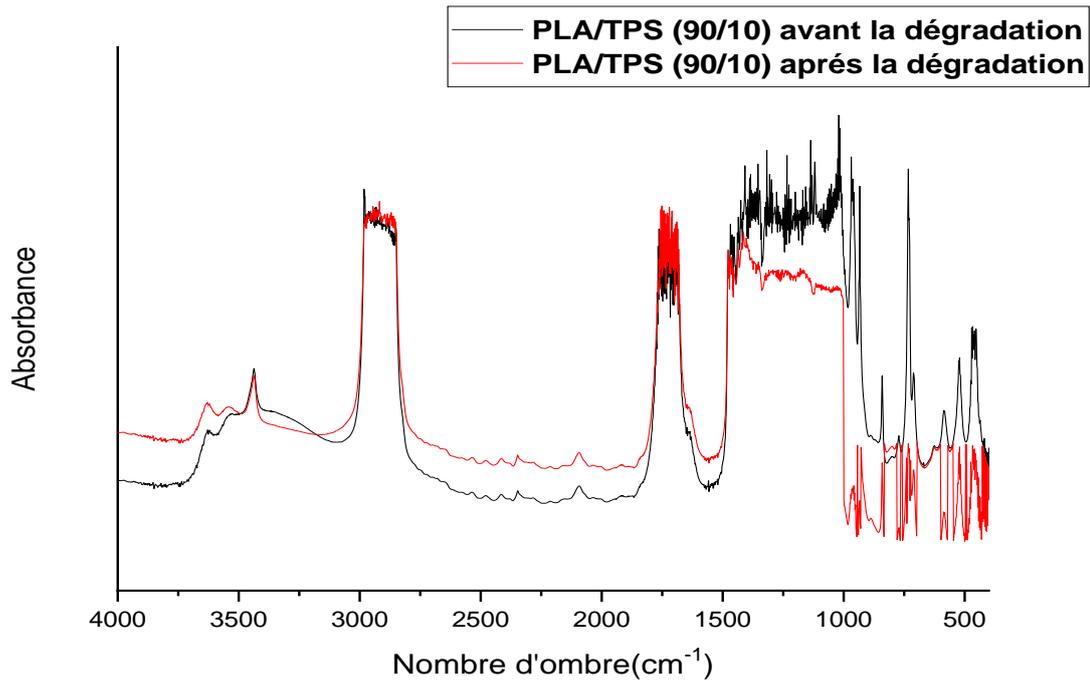


Figure II.16 : Spectres IR du PLA/TPS (90/10) avant et après la biodégradation dans le sol.

De **figures II.17**, on constate une diminution de l'intensité des bandes localisées à 3502 cm^{-1} , correspondant aux groupements hydroxyle, ainsi que les bandes situés entre $1715\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux groupements carbonyle, et les bandes localisées entre $1047\text{-}1452$ correspondant aux groupements C-O.

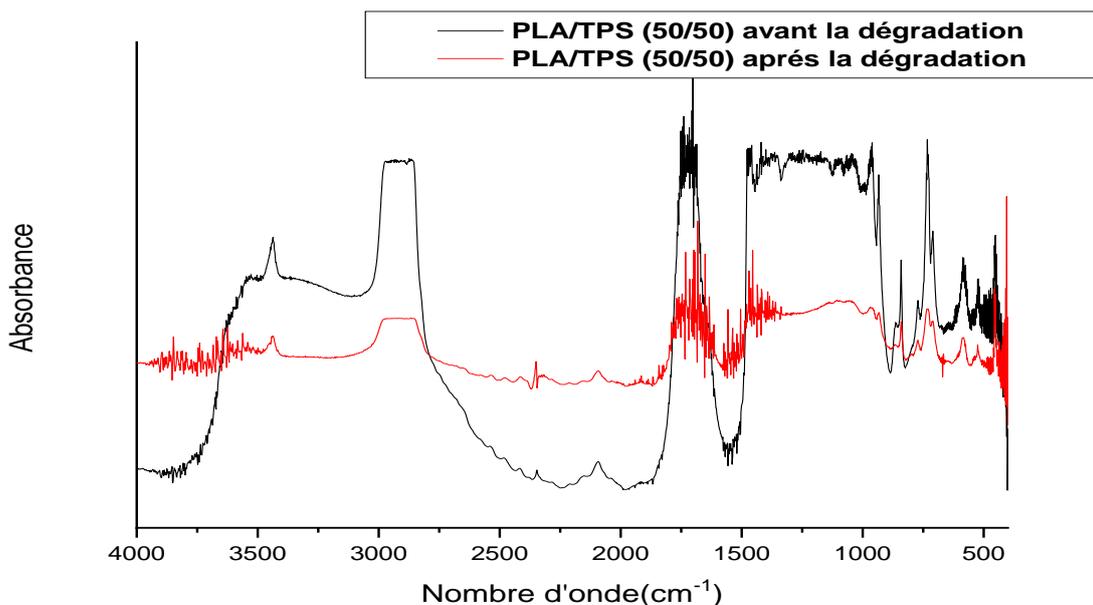


Figure II.17 : Spectres IR du PLA /TPS (50/50) avant et après le test de la biodégradation dans le sol.

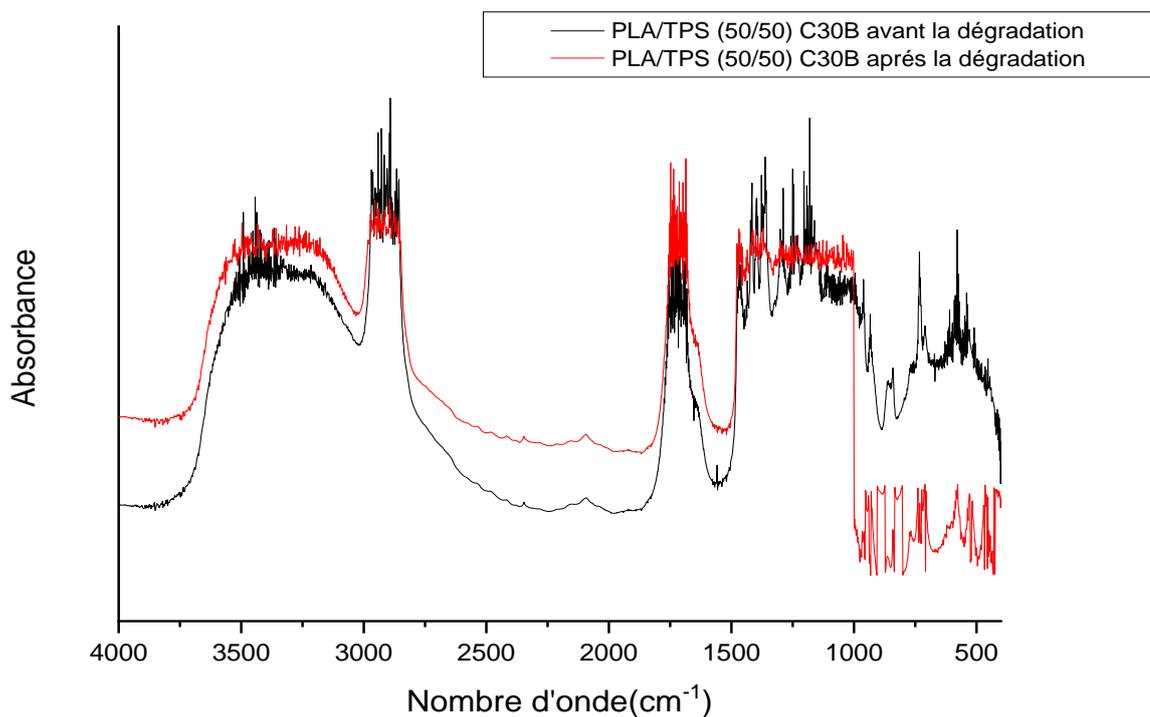


Figure II.18 : Spectres IR du PLA /TPS (50/50) C30B avant et après la biodégradation dans le sol.

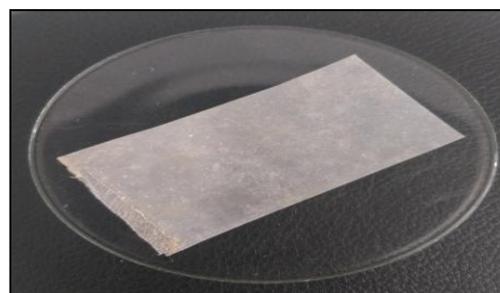
❖ Analyse d'images

La dégradation de la surface des échantillons on été évaluée par analyse d'images

Ces résultats sont présentés dans Les figure II.19



PLA/C30B avant la biodégradation



PLA/C30B après la biodégradation



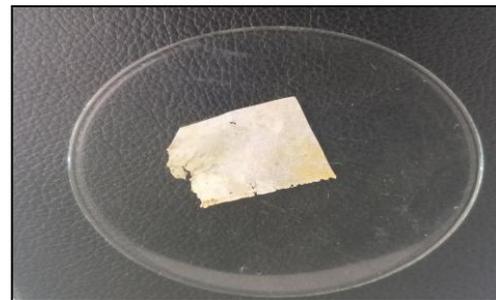
TPS/C30B avant la biodégradation



TPS/C30B après la biodégradation



PLA/TPS (90/10)/C30B avant la
biodégradation



PLA/TPS (90/10)/C30B après la
biodégradation



PLA/TPS (50/50)/C30B
avant la biodégradation



PLA/TPS (50/50)/C30
après la biodégradation

Figure I.19 : Photos des différents échantillons avant et après la biodégradation dans le sol. .

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a permis d'élaborer et de caractériser des mélanges PLA/Amidon plastifié avec et sans la nanocharge cloisite 30B, (TPS 10, 30, 50 en pourcentage massique), par voie fondu. Les mélanges ont été caractérisés par l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, puis soumis aux tests d'absorption d'eau et la biodégradation dans le sol.

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du poly (acide lactique), amidon plastifié et la cloisite 30B. En plus de l'absence d'interactions dans les mélanges PLA/TPS, elle confirme aussi la présence d'interactions entre le PLA et la C30B ce qui a été traduit par une bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice PLA.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que l'introduction de la nanocharge cloisite 30B conduit à une légère amélioration de la stabilité thermique pour les mélanges PLA/TPS.
- Des changements dans la structure chimique des films de mélanges PLA/TPS avec et sans la C30B, soumis à la biodégradation dans le sol, ont été mis en évidence par spectroscopie IR et par analyse d'image.

Perspective

En conclusion, la présence de charge cloisite 30B conduit à une amélioration de certaines propriétés des nanobiocomposites. Mais il serait également intéressant d'effectuer une série d'essais :

- Faire d'autres analyses pour la caractérisation de ces nanobiocomposites comme : DRX, DSC, MEB, l'indice de fluidité....etc.
- Élaboration des mélanges en présence de compatibilisants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1].Boudjema Hayat Latifa,Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables, Thèse, université d'Oran 2 ,Algérie,2007.
- [2]. M.Vert, Caoutchouc et Plastiques, 706, (1991).
- [3]. HRDLOVIC, P., Internatinal Polymer Science and Technology, 21, 7, (1994).
- [4].M.Vert, L'actualité chimique, (1986).
- [5].William, D., Callister,J., « Science et Génie des Matériaux », (2001).
- [6].O dian, G., « La polymérisation : principes et applications », Traduction française par Franta,E., Polytechnical,Paris,(1994).
- [7].Koch,H.,Starch,42,4,123-130,(1990).
- [8].Sandali A, Rabhi N. comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles, mémoire de master, université KasdiMarbah de Ouargla, 2013.
- [9]. L.Averous, Macromol. Sci. C.Polym. Rev, 3, 231, (2004).
- [10]. Vincent berthe , developpement de mélanges à base de polylactide à duree de vie controleé . Etude de relation microstructures /propriétés/ mise en oeuvre, thèse de doctorat, ecole national superieure des mines de paris, 2010.
- [11]. Fouzia Jbilou, pascal Degraeve, & Issam Sebti, synthèse sur les differents méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables, université Cloud Bernard Lyon 1, p3.
- [12]. Lionel Sambha'A, contribution à l'études de la structure et de la texture du PLA :effet de la dégradation hydrothermale, thèse de doctorart université de haut Alsace, 2011.
- [13]. Nadir Mekrani, préparation et étude de comportement de membranes biopolymèresalginat de sodium/chitosane, mémoire de magertère université de Boumerdes, p10,2013.
- [14]. agence de l'enveronnement et de matrice de l'énergie (ADEME) ,Matériaux polymèresbiodégradable et application note de synthèse II, 2006.
- [15]. M.Pluta,J.K.Jeszka, G.Boiteux,European Polymer Journal, 43,2819,(2007).
- [16]. K.Dana,J.Scudla ,R.Puffr,A.Sikora,J.Baldrian,J.Kovarova,M.Slouf,F.Rypacek ,European Polymer Journal, 42,888,(2006).
- [17]. S.Mohanty,S.K.Nayak,Journal of polymers and environment ,20,195,(2012).
- [18]. A.Hasook,S.Tanoue,Y.Iemoto,Polymer Engineering and Science, 46,1001,(2006).

- [19]. S.Sabet,A.Katbab,Journal of Applied Polymer Science ,111,1954,(2008).
- [20].H,Wissam,A.Jaffar,W.Al-Janabi, Journal of polymers and the environment, 18,608,(2010).
- [21].J.Yeh,C,Wu,C.Tsou,W.Chai,J.Chow4,C.Huang,K.Chen,C.Wu,Polymer-Plastics Technology and Engineering, 48,571,(2009).
- [22]. N.Lopez- Rodinguez,A.LopezArraiza,E.Meaurio, J.R.Sarasua,Polymer Engineering and Science , 46,1299,(2006).
- [23]. BULEON A., COLONNA P., PLANCHOT V. & BALL S. Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules 23:85–112. (1998).
- [24]. SINGH J., KAUR L. & MCCARTHY O.J.,Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application-A review. Food Hydrocolloids. 21: 1-22. (2007).
- [25]. ATKIN N.J., CHENG S.L., ABEYSEKERA R.M. & ROBARDS A.W., Localisation of amylose and amylopectine in starch granules using enzyme-goldlabelling. Starch/Stärke, 51: 163-172, (1999).
- [26]. Dupra TF.,Gallant D.,Guilbot A.,Mercier C.,Robin J.p.,l'amidon , in : les polymères végétaux,ED Bernard Monties,176-231.
- [27]. Banks W.,Greenwood C.T.Strach and its components,Edinburgh University Press,(1975).
- [28].Whistler R.L.,Daniel J.R.Molecular structure of starch,starch:chemistryand technology,R.L.Whistler,J.N.Bemiller and E.F.Paschall,153-182,(1984).
- [29].Buleon A., Colonna P., Planchot V.,Ball S.Strach granules :structure and biosynthesis.,Int.J.Biol.Macromol.,23(3),85-112,(1998).
- [30]. Jane J.Strach:Structure and Proprietes, in Chemical and Functional Properties of Food Sacharides, P.Tomasik Editor, CRC Press LLC,Boca Raton Fla.,81-101,(2004).
- [31]. Abderrahim KARA SLIMANE, mémoire de Magister en chimie, Option : Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire, Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon, Modification et contrôle des propriétés, Université ABOU BAKR BELKAID-TLEMCEN faculté des sciences dépatement de chimie, (2010).
- [32].TOMKA.I,Macromolecules,28,6128-6137,(1995).
- [33]. MANNERS.D,Carbohydrate Polymers,11,87-112,(1989).
- [34]. SCHWACH, E. « Etude de systèmes mutiphases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure – propriétés Approche de la compatibilisation », (2004) dans <http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/ex1-doc/GED00000112.pdf>.

- [35].LAFARGUE, D. « Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélulespharmaceutiques », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2007).
- [36]. MONNET, D., « Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés », Université de Reims Champagne-Ardenne, (2008).
- [37]. O. Martin, L. Averous, G. Della Valle-In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behaviour: impact of processing, *Carbohydrate Polymers* 53 (2003), 169-182
- [38.] V. Randrembason-Biocomposites amidon-cellulose: Elaboration, Caractérisation et Modélisation du Comportement Viscoélastique, Thèse, Université de Montpellier II, 2005
- [39]. J. J. G. van Soest, K. Benes, D. de Wit-The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch, *Polymer* 37 (1996), 3543-3552
- [40]. L. Averous-Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, *Journal of macromolecular science*, Vol. C44, No. 3 (2004), 231-274
- [41]. L. Averous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant-Properties of thermoplastic blends: starchpolycaprolactone, *Polymer* 41 (2000), 4157-4167 [111] O. Martin, L. Averous-Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer* 42 (2001), 6209-6219
- [42]. O. Martin, L. Averous-Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer* 42 (2001), 6209-6219
- [43]. A. J. F. de Carvalho, A. A. S. Curvelo, J. A. M. Agnelli-Thermoplastic starch-cellulosic fibres composites: preliminary results, *Carbohydrate Polymers* 45 (2001), 183-188
- [44]. M. Wollerdorfer, H. Bader-Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, *Industrial Corps and Products* 8 (1998), 105-112
- [45].B.Barran,polystyrene, Procédé de polymerisation en continu,Technique de l'ingénieur,J6550,(1993).
- [46]. E. T. Thostenson, C. Li, T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 491-516,(2005).
- [47]. **IDIR Fahem**, (2015),« Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles», Diplôme Master, Université A. Mira-Bejaia.
- [48]. **ASSASSIF Fatima**, (2010), «Synthèses et caractérisation des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée», Mémoire Master, Université Mohammed Boudiaf- Oran.
- [49]. **Moula Karim**, (2017), «Effet de la nature et de la composition de la montmorillonite sur la biodégradation du poly (3-Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalérate (PHBV))», Mémoire Master, Université A. Mira-Bejaia.

- [50]. **ADRAR Salima, BOUAKAZ.B.S**, (2013), «Etude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles : C30B et C15A», Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia.
- [51].**BOUCHAR Mounir**,(2011),«conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques», Ecole Polytechnique de Montréal.
- [52].**CHIKH Amirouche, KASSA Amel** ,(2013), «Effet de l'Hydrolyse sur la Structure Chimique des Nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B », mémoire de mastère II, université de Bejaia.
- [53]. **Cros Stéphane**, Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage, Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [54]. Pollet E., Delcourt C ., Alexandre M. , Dubois P. , Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of ϵ -caprolactone and L, L-lactide from activated clay surfhface, *Macromol. Chem. Phys.*, 205: 2235-2244, (2004).
- [55] Dominique. Dupuis, Olivier. Mathieu, Sylvain. Boucard, Jeol Stéphane, Duchet-Rumeau Jannick, Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [56] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 881-887, (2002). [64] R.E Grim, *Cly miniralogy*, Mc graw Hill, New Yourk ,596, 2nd Edition, (1968)
- [57] R.E Grim, *Cly miniralogy*, Mc graw Hill, New Yourk ,596, 2nd Edition, (1968).
- [58] C. Baley. (2005), *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiauxfonctionnels-ti580/fibres-naturelles-de-renfort-pour-materiaux-composites-n2220/>
- [59] C.A.R.M.A, *Glossaire des Matériaux Composites Renforcés des Fibres d'orgine Renouvelable*, (2006).
- [60] G. Wypuch , *Handbook of fillers*, Chem. Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, (1999)
- [61] T. Peprnicek, A. Kalendova, E. Pavlova, J. Simonik, J. Duchet, J. F. Gerard, Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 3322-3329, (2006).
- [62] *Matériaux polymères biodégradables et applications*. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA. [en ligne] <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>.

- [63] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 8 (5): p. 1185-1189, (1993).
- [64] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28 (1-2): p. 1-63, (2000).
- [65]. FERMAS W ET KHENNACHE, M, étude des composites binaires PBAT/PLA/NANOCOMPOSITES : Élaboration et caractérisation , mémoire de mastère II, université de BEJAIA, (2013).
- [66] K. Strawhecker, E. Manias, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 12 (10): p. 2943-2949, (2000).
- [67] T.G. Gopakumar, , J.A. Lee, M. Kontopoulou, et J.S. Parent, Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43 (20): p. 5483-5491, (2002).
- [68] A.B. Morgan, D.J. Harris Jr, T. Kashiwagi, L.J. Chyall, et J.W. Gilman, Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation. *Fire and Materials*, 26: p. 247-253, (2002).
- [69] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, et R.H. Jr, Flammability Properties of Polymer/Layered-Silicate Nanocomposites. *Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. Chemistry of materials*, 12 (7): p. 1866-1873, (2000).
- [70]. Rémi Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, institut français de pétrole, *Matériaux*, (2002)
- [71] El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [72] D. Wyart, Les polymères biodégradables, AM3579, *Traité Plastique et Composites, Techniques de l'Ingénieur*, Paris, (2000).
- [73] S. Matsumura, Mechanism of biodegradation, In: *Biodegradable polymers for industrial applications*, Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York, (2005).
- [74] M. Van der Zee, Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials. Thèse à l'Université de Twente. Pays-Bas, (1997).
- [75] J.M. Mayer et al., Development of Biodegradable Materials - Balancing Degradability and Performance. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 205: p. 466-POLY, (1993).

- [76] N.T. Lotto et al., The effect of temperature on the biodegradation test. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 24(5): p. 659-662,(2004).
- [78] M. Agarwal, K.W. Koelling, and J.J. Chalmers, Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment. *Biotechnology Progress*, 14(3): p. 517-526, (1998).
- [79] A. Copinet et al., Effects of Ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, 55(5): p. 763-773,(2004).
- [80] Li. McCarthy, S.M, and S., Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*, 20(1): p. 35-44, (1999).
- [81] American Standard ASTM D-5338-92., Standart test methode for determining the aerobi biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, in *Annual book of ASTM standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 406-411, (1994). [16] R. Chandra, R. Rustgi, Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7): p. 1273-1335, (1997).
- [82] Eldsater, C., et al., The biodegradation of amorphous and crystalline regions in filmblown poly (epsilon-caprolactone). *Polymer*, 41(4): p. 1297-1304, (2000).
- [83] Saha, S.K. and H. Tsuji, Effects of molecular weight and small amounts of D-lactide units on hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid)s. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8): p. 1665-167,(2006).
- [84] Eldsater, C., S. Karlsson, and A.C. Albertsson, Effect of abiotic factors on the degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in simulated and natural composting environments. *Polymer Degradation and Stability*, 64(2): p. 177-183, (1999).
- [85] Saha, S.K. and H. Tsuji, Hydrolytic degradation of amorphous films of L-lactide copolymers with glycolide and D-lactide. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(4): p. 357-368, (2006).
- [86] Hakkarainen, M., Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products, in *Degradable Aliphatic Polyesters*, p. 113-138, (2002).
- [87] Cai, H., et al., Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 34(16): p. 2701-2708,(1996).
- [88] Liu, L.J., et al., Selective enzymatic degradations of poly(L-lactide)and poly(epsiloncaprolactone) blend films. *Biomacromolecules*, 1(3): p. 350-359,(2000).

- [89] Marten, E., R.J. Muller, and W.D. Deckwer, Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3): p. 485-501,(2003).
- [90] Pantoustier, N., Lepoittevin, B., M. Alexandre, A. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polyme Engineering and Science*, 42, 1928, (2002)
- [91] N. Wang, J. Yu, P. R. Chang, X. Ma , Influence of Citric Acid on the properties of glycerol. Plasticized dry starch (DTPS) AND dtps/ Poly (Lactic acid) blends [Revue] // *Starch/Starke*. Vol.59 _PP.409-417, (2007).
- [92] P. Dubois , R. Narayan, Biodégradable: composition by reactive processing of aliphatic polyester/ polysaccharide lents. *Macromolecular Symporia*. 198.P.233-243, (2003).
- [93] H. Wang, X.Z. Sun, p. Seib , Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylene diphenil diisocyanate. *Journal of Applied Plymer Science*, 82(7):p.1761-1767,(2001).
- [94] E. Schwach, Etude des systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon plastifié, 222 NRCA, (2004).
- [95] E. Schwach, E.L. Six, L. Averous, biodegradable Blends based on Starch and poly (Lactic Acid): comparaison of different strategie and Estimate of compatibilization. *Journal of polymers and the Environnement*, 16(4): P.286-297,(2008).
- [96] Toshitaka Yamamura, Masaki Omiya, Takenobu Sakai et Philippe Viot, Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics, Japan, 13-16, (November 2009).
- [97] Shu-Ying Gu, Ke Zhang, Jie Ren et Hui Zhan, *Carbohydrate Polymers*, 74, 79–85, (2008).
- [98] Fiche technique: Ingeo™ Biopolymer 7001D de Nature Works LLC, NW7001D_051112V1.
- [99] Houda Attayebi, Thèse Doctorat (Ph.D), suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, Université Laval Québec, (2011).
- [100] Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
- [101] Khalid Boubekri, Mémoire maîtres sciences (M.Se), proprietes mecaniques des nanocomposites a base de polypropylene, Université Laval, (2006).
- [102] Do Thi Vi, thèse doctorat, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, Université de Grenoble, (2011).
- [103] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, édition Masson,(1997).
- [104] B. Benobeidallah , Thèse de Magister, « Influence du vieillissement hydrothermique

sur les propriétés des bionanocomposites polyacide lactique /Montmorillonite », Université de Béjaïa, (2014).

[105] A. k. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T.M. Aminabhavi, K.V.S.N. Raju, *Ceramics International*, vol. 38, 929-934, (2012).

[106] C. Remili, « étude de vieillissement et recyclage de nanocomposites polystyrène/montmorillonite », Thèse de doctorat à l'université de Bejaïa, (2011).

[107] J. Madejova, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, 1-10, (2003).

[108] J. Matusik, E. Stodolak, Bahranowski, K., *Applied Clay Science*, vol. 51, 102-109, (2011).

Résumé

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (PLA et amidon thermoplastique (TPS)), ainsi que leurs mélanges physiques en absence et en présence d'une nano charge (Cloisite 30B). Les propriétés thermiques ont été effectuées par l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) a été, aussi, utilisé pour la caractérisation des films des mélanges préparés. Les films préparés ont été soumis à un test d'absorption d'eau et un test de biodégradation dans le sol.

Les résultats obtenus ont montré que la présence de la nanocharge améliore les propriétés thermiques des mélanges PLA /TPS. L'analyse par spectroscopie IR et les images des films avant et après 15 jours d'enfouissement dans le sol ont montré que la présence de l'amidon plastifié dans le mélange augmente la biodégradation des films.

Mots clés : Amidon, PLA, Polymères biodégradables, Cloisite 30B, nanocomposite.