

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira-Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de
Master En Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Polymères

Thème

Etude des nanocomposites binaires PHB / C30B :
Elaboration et caractérisation.

Préparé par : BENBELAID FATIMA & GUEROUAHANE RAZIKA

Soutenu le 06 octobre 2021 devant les membres des jurys :

Présidente : D^r. Amimer Kerrouche Djamila

Examineur : D^r. Bouakaz Boubkeur Seddik

Encadreur : Pr. Habi Abderrahmane

Promotion 2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de la Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Bejaia sous la direction scientifique de Mr A. HABI, professeur à UAMB.

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, Pr. Abderrahmane HABI de nous avoir proposé ce thème, de nous avoir encadré, de nous avoir témoigné son soutien et sa confiance, de nous avoir guidé et encouragé dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il nous a apportés, pour sa disponibilité et son rire communicatif, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ce mémoire. Grâce à vous nous avons beaucoup appris.

Nos sincères remerciements au Dr. Amimer Kerrouche Djamila d'avoir bien voulu présider le jury et au Dr. Bouakaz Boubkeur Seddik d'avoir accepté d'examiner notre mémoire.

Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur collaboration, 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'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude.

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

Dédicace

A mes très chers parents, Que nulle dédicace ne puisse exprimer ce que je leurs dois, pour leur bienveillance, leur affection et leur soutien Trésors de bonté, de générosité et de tendresse, en témoignage de mon profond amour et ma grande reconnaissance, je vous remercie infiniment pour votre encouragements durant mon parcours. « Que dieu vous garde »

*A mon mari **Karim** et sa famille. « Que dieu vous garde »*

*A mes aimables sœurs « **Saida, Samia, Ouarda** et leurs maris **A/Louhab, Mouloud et Tahar** ».*

*A mes aimables frères « **Younes** (et sa femme), **Nourdine et Hachemi** ».*

*A mes adorables neveux et nièces « **Massinissa, Sidra, Fateh, Karim, Yasmine, Amine, Oualid, Tiziri, Tilelli, Tanina** ». Meilleurs vœux de succès dans vos études.*

A l'ensemble des étudiants de la promotion licence LMD/GP de l'année 2019 et à tous mes chers amis de la promotion Génie Des Polymères de l'année 2021.

Je vous remercie pour votre gentillesse et tous les moments qu'on a passé ensemble.

*A monsieur **HABI** et sa famille, Merci infiniment pour votre gentillesse et votre soutien permanant que je n'oublierais jamais.*

*A toi **Fatima (Foufa)** et à toute ta famille.*

A tous ceux qui sont chère.

*« **RABIKA** »*

Dédicaces

Arrive finalement le moment tant attendu et redouté où la page se tourne. L'heure du bilan, ou plutôt du petit coup d'œil dans les rétroviseurs latéraux et centrale alors qu'on ignore où la route nous porte. C'est cet instant que j'ai voulu réserver pour rédiger ces quelques lignes.

Je tiens à dédier ce modeste travail plus particulièrement à la mémoire de mon frère, qui nous a quittés il y a presque quatre ans. Ta sagesse, ta grandeur d'âme, ton honnêteté, ton intégrité, ta compassion légendaire et ta gentillesse sont gravées à jamais dans ma mémoire. Que ton repos soit aussi doux que ton cœur et que le paradis soit ton éternel récompense, à mes parents en particulier ma mère que j'aime plus que tout, qui par ces efforts, ces conseils, ces persévérance, m'a permis d'arriver à ce niveau, je ne la remercierai jamais assez.

Mes sœurs et mes frères.

Mes cousins en particulier «FAYCAL».

Ma tante.

Mes deux amies «ASMA» et «LYNDA» pour m'avoir supporté pendant ces deux dernières années et les avoir rendu plus agréables à passer.

A tous mes professeurs chargés de nous formé dans le domaine Génies des procédés option

Polymères.

Je tiens à assurer de ma profonde gratitude Mr A.Habi, pour la gentillesse dont il a toujours fait preuve à mon égard, ainsi que pour ces précieux conseils et son soutien constant.

Mon binôme «RAZIKA» et toute sa famille.

Enfin, je ne saurais oublier de dédier ce modeste travail à tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.

Sans oublier tous mes camarades de promotion.

« FATMA »

Liste des abréviations

EC : Ester de la cellulose.

N6 : Nylon-6.

PLA : Poly (acide lactique).

PHB : Poly (3-hydroxybutyrate).

CO₂ : Dioxyde de carbone.

PBS : Poly (succinate de butylène).

PET : Poly (téréphtalate d'éthylène).

PBT : Poly (téréphtalate de butylène).

PEF : Poly (furanoate d'éthylène).

PGA : Acide polyglycolique (Polyglycolide).

PCL: Poly (ε-caprolactone).

PHA: Poly (hydroxyalcanoates).

H₂O : Eau.

CH₄ : Méthane.

PEC : carbonate de polyester.

PH: Potentiel Hydrogène.

T_g : Température de transition vitreuse.

T_f : Température de fusion.

CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique.

T_c : Température de cristallisation.

T : Tétraédrique.

O : Octaédrique.

Al : Aluminium.

Mg : Magnésium.

Liste des abréviations

OH : Hydroxyle.

Si : Silicium.

Fe : Fer.

DRX : Diffraction des rayons X.

CEC : Capacité d'échange cationique.

N_a : Sodium.

C_a : calcium.

E : Module de Young.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

PMMA : polyméthacrylate de méthyle.

C30B : Cloisite 30B.

T : Tallow.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

Liste des figures

Figure I.1. Classement des polymères biodégradables.

Figure I.2. Image TEM, bactéries contenant des granulés de PHB amorphes dans leurs cytoplasmes.

Figure I.3. Mécanisme de scission de chaînes aléatoires.

Figure I.4. Phénomène d'auto accélération de la dégradation.

Figure I.5. Génération d'espèce volatile d'acide crotonique.

Figure II.1. Structure chimique de la montmorillonite.

Figure II.2. Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

Figure II.3. Différents arrangements que peuvent adopter les chaînes alkylamonium dans l'espace inter-foliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) paraffinique, d) pseudotrimoléculaire.

Figure II.4. Géométries de remplissage communs et leurs ratios surface respective zone-volume. L est la longueur, t l'épaisseur et r le rayon.

Figure II.5. Différents types de nano-composites.

Figure II.6. Concept de dispersion et distribution dans les nano-composites.

Figure II.7. Représentation schématique de divers procédés (le mélange en solution, mélange à l'état fondu, et la polymérisation in situ) utilisés pour la synthèse du polymère nano-composites.

Figure II.8. Schéma de l'élaboration des nano-composites par polymérisation In-Situ.

Figure II.9. Schéma de l'élaboration des nano-composites par mélange en solution.

Figure II.10. Schéma représentant l'élaboration de nano-composites par mélange à l'état fondu.

Figure III.1. Structure chimique de PHB.

Figure III.2. La structure chimique de la Cloisite 30B.

Figure III.3. Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

Figure III.4. Photo d'une presse hydraulique pour la préparation des films et éprouvettes.

Figure III.5. Le spectre électromagnétique.

Liste des figures

Figure III.6. Spectroscopie IR ; Bruker Alpha.

Figure III.7. Machine de DRX expert prof panalytical.

Figure III.8. L'appareillage TGA Q500.

Figure III.9. Appareil d'essai de choc Izod (ASTM D4812).

Figure III.10. Principe de la dureté Vickers.

Figure III.11. Machine de micro-dureté.

Figure IV.1. Spectres DRX de la C30B et des nanocomposites PHB/C30B (1, 3 et 5%).

Figure IV.2 : Spectres IR du PHB et des nano-composites PHB/C30B (1,3 et 5%).

Figure IV.3. Spectres IR du PHB et des nano-composites PHB/C30B (1,3 et 5%) dans le domaine des carbonyles.

Figure IV.4. Thermogrammes ATG de PHB et des nano-composites PHB/C30B (3 et 5%).

Figure IV.5. Thermo-grammes dTG de PBAT et des nano-composites PBAT/C30B (3 et 5%).

Figure IV.6. L'énergie nécessaire pour rompre une éprouvette en fonction de taux de la nano-charge (C30B).

Figure IV.7. images de la microdureté vikers du PHB et des nanocomposites PHB/C30B (1, 3 et 5%)

Liste des figures

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux polyesters, leurs caractéristiques et applications (source polymer handbook).

Tableau I.2. Familles des bio-polymères d'origine naturelle.

Tableau I.3. Applications médicales des bio-polymères.

Tableau I.4. Applications en emballage des bio-polymères.

Tableau I.5. Propriétés du PHB.

Tableau III.1. Principales propriétés de la Cloisite 30B.

Tableau III.2. Caractéristiques de micro-extrudeuse Micro Compounder DSM Xplore.

Tableau III.3. Conditions opératoires de transformations.

Tableau III.4. Ensemble des résultats de la composition de chaque formulation.

Tableau IV.1. Résultats de l'essai de choc.

Tableau IV.2. Résultats de l'essai de micro-dureté.

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.1. Biopolymères	4
I.1.1. Qu'est ce qu'un biopolymères ?	4
I.1.2. Pourquoi les biopolymères ?	4
I.1.3. Avantages et inconvénients des biopolymères	5
I.1.3.a. Principaux avantages des biopolymères	5
I.1.3.b. Inconvénients des biopolymères	5
I.1.4. Principaux polyesters qui sont disponibles dans le marcher et leurs propriétés	6
I.2. Polymères biodégradables	7
I.2.1. Classification des polymères biodégradables	8
I.2.1.a. polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....	8
I.2.1.b. polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.....	9
I.2.2. Mesure de la biodégradation des polymères	10
I.2.3. Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation.....	10
I.2.4. Applications des polymères biodégradables.....	12
I.3. Poly(hydroxybutyrate) [PHB].....	14
I.3.1. Famille et synthèses.....	14
I.3.2. Propriétés thermiques et mécaniques	15
I.3.3. Stabilité thermique et rhéologique	16
I.4. Conclusion	17

II. Les nanocomposites

II.1. introduction.....	19
II.2. Argiles	20
II.2.1. définition	20

Sommaire

II.2.2. Types de minéraux argileux	20
II.2.3. Montmorillonites.....	21
II.2.3.1.Définition	21
II.2.3.2. Propriétés des argiles.....	23
II.2.3.3. Différents types de modification organophile.....	25
II.2.3.4. Echange de cations.....	25
II.3. Nanocomposites.....	26
II.3.1. Classification des nanocomposites.....	27
II.3.1.1. Suivant la géométrie.....	27
II.3.1.2. Suivant la matrice	28
II.3.1.2.a. Nanocomposites à renforts de nano-feuillets d'argiles	29
II.3.1.2.b. Dispersion des argiles dans une matrice polymère.....	30
II.3.2. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites.....	31
II.3.2.a. Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères	32
II.3.2.b. Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère	33
II.3.3. Propriétés des nano-composites polymères/argile.....	36
II.3.3.1. Propriétés mécaniques.....	36
II.3.3.2. Propriétés thermiques.....	36
II.3.3.3. Propriétés barrières	36
II.3.4. Applications des nanocomposites.....	37
II.4. Conclusion	37

Sommaire

III. Protocol expérimental

III.1. Introduction.....	38
III.2. Matériaux utilisés.....	38
III.3. Formulations et mise en œuvre	40
III.3.1. Extrusion	40
III.3.2. Moulage par compression.....	42
III.4. Techniques expérimentales.....	42
III.4.1. Caractérisation structurale.....	42
III.4.1.1. Spectrométrie infrarouge (IR).....	42
III.4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
III.4.3. Caractérisations thermiques	47
III.4.3. 1. Analyses thermogravimétriques (ATG).....	47
III.4.4. Comportement mécanique	48
III.4.4. 1. Essai d'impact (choc)	48
III.4.4.2. Essai de micro-dureté.....	50

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Spectrométrie infrarouge (IR)	53
IV.3. Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX).....	54
IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	54
IV.5. Essai d'impact (choc)	56
IV.6. Essai de microdureté.....	57
Conclusion Générale.....	59

Sommaire



Introduction
Générale

Introduction générale

Introduction générale

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours l'une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20^{ème} siècle [1].

A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus tels que le biomédical, le pharmaceutique, l'optoélectronique ou l'aéronautique [1].

Ces dernières années, des études considérables ont été développées afin de lutter contre la pollution et de protéger notre environnement, en élargissant l'usage des ressources naturelles et renouvelables. Les biopolymères comme l'ester de la cellulose (EC), les polyhydroxyalcanoates (PHA) et le polyacide lactique (PLA) sont de plus en plus étudiés comme remplaçants des polymères issus de ressource fossile. Le potentiel de ces matériaux dans le domaine médical, d'emballage et d'automobile est continuellement exploré par des chercheurs. Des études de performance d'emballage ont été effectuées sur les biopolymères et les polymères de synthèse. [1]

Bien que la chimie d'intercalation des polymères lorsqu'ils sont mélangés avec des couches silicate appropriées a été connue depuis longtemps, le domaine des nanocomposites à base de polymère a pris de l'ampleur récemment. Le terme « nanotechnologie » ne cesse de prendre une place croissante dans la littérature scientifique et sa définition varie souvent selon les groupes d'intérêts. La plus courante se réfère à la manipulation de « matériaux » ayant une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres, et consiste en un mélange intime de ces matériaux avec une matrice polymère. Ce matériau est alors appelé nanocomposite [2].

L'intérêt pour ces matériaux est stimulé grâce à deux choses: premièrement, les travaux du groupe de recherche de Toyota sur les nanocomposites à base de Nylon-6 (N6) / montmorillonite, pour lesquels de très petites quantités de couches silicates ont abouti à des améliorations prononcées des propriétés thermiques et mécaniques. Deuxièmement, la possibilité de mélanger les polymères avec les phyllosilicates à l'état fondu, sans l'utilisation

Introduction générale

de solvants organiques. Aujourd'hui, des efforts sont en cours dans le monde, avec presque tous les types de matrices polymères [3].

Les matériaux nanocomposites à base de silicate ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micros et macrocomposites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère, [3] ...

Il est parfois considéré à tort que l'argile n'est pas un matériau de haute performance ni digne de l'attention des chercheurs. Pourtant, il ya eu un intérêt vaste dans les nanocomposites polymère-argile au cours de la dernière décennie. Les molécules de polymère peuvent entrer dans les galeries de silicates stratifiés, poussant les couches à part et la création d'un nanocomposite [4], dans lequel la phase dispersée est de silicate constitués de particules qui ont au moins l'une des dimensions au niveau du nanomètre. L'une des composantes est la matrice, dans laquelle les particules du second matériau sont dispersées. Les particules minérales les plus utilisées dans ces nanocomposites sont des argiles smectites (montmorillonite, saponite et hectorite), ayant la morphologie des particules de lamelles avec des côtés du niveau de micromètre et d'épaisseurs d'environ un nanomètre [5,6, 7].

De tels nanocomposites présentent des propriétés physiques, chimiques, mécaniques, magnétiques et optiques qui sont considérablement différent de, et souvent supérieure à, leurs homologues en vrac [8] et des applications potentielles dans une grande variété de domaines tels que le stockage de l'information, de l'électronique, capteurs, composants structurels, et catalyse etc. [5].

Notre mémoire se divise en quatre chapitres:

Le premier chapitre de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur les biopolymères, la biodégradation et le polymère qui sera utilisé dans la partie pratique, qui est le poly(hydroxybutyrate) PHB.

Introduction générale

Le deuxième chapitre est consacré aux argiles, les matériaux nanocomposites, et les méthodes de synthèse de ces nanocomposites à base de montmorillonite modifiée (C30B) et matrices polymériques (PHB).

Le troisième chapitre de ce travail sera focalisé sur le protocole expérimental. Dans un premier temps, seront présentés les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations des nanocomposites. Nous présentons en suite les diverses techniques les plus utiles et répandues pour la caractérisation de ces nanocomposites.

Le quatrième chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions. Ce dernier comporte trois parties :

- **La première** partie consiste en la caractérisation de la morphologie des nanocomposites obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et la détermination de la nature des groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge (IR).
- **La seconde** partie est consacrée à l'étude des propriétés thermiques par l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- **La dernière** et dernière partie concerne l'étude des propriétés mécaniques telles que l'essai de choc et la microdureté.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre I :
*Généralités sur les polymères
biodégradables*

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.1. Biopolymères

I.1.1. Qu'est-ce qu'un biopolymère ?

Les biopolymères sont définis comme étant des polymères dégradables biologiquement, ce sont des substances constituées de biomacromolécules elles-mêmes élaborées par des organismes vivants (protéines, polysaccharides, polymères bactériens...).

Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est issu partiellement ou totalement de la biomasse. [9]

Malgré les propriétés intéressantes des polymères synthétiques petrosourcés, l'épuisement annoncé des stocks de pétrole combiné à la pollution générée par cette ressource (production de CO₂ supplémentaire dans l'atmosphère) en font des matériaux non viables à long terme. De plus, la majorité de ces polymères ne sont pas biodégradables, ce qui rend difficile la gestion des déchets des produits en fin de vie. D'où l'intérêt de se tourner vers les polymères biosourcés et biodégradable. [10]

Parmi les polymères biodégradables issus de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent, on peut citer le polymère synthétique polyacide lactique (PLA), le polyester de bactéries poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) et ses copolymères, les polysaccharides (la cellulose, l'amidon plastifié,...). [11]

La production mondiale de biopolymères en 2003 était supérieure à 250 000 tonnes et avoisinait les 550 000 tonnes en 2005.

On peut répartir l'utilisation des biopolymères suivant la filière d'exploitation de la façon suivante :

- ✚ Sac de compostages (38 %)
- ✚ Emballages alimentaires (6%)
- ✚ Agricultures (6%)
- ✚ Autres : emballages non alimentaires, chips de calage, récipients de produits cosmétiques, prothèses médicales, etc. (50%). [12]

I.1.2. Pourquoi les biopolymères ?

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée.

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables.

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la disparition progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années.

La définition du terme biopolymère est souvent sujette à controverse et il n'y a pas de distinction claire entre les « biopolymères », les « bioplastiques » et les « polymères biosourcés ».

Les biopolymères (ou bioplastiques) sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables.

En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts: l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité). [13]

I.1.3. Les avantages et les inconvénients des biopolymères

I.1.3.a. Principaux avantages des biopolymères

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

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.1.3.b. Inconvénients des biopolymères

- ✚ Prix de vente élevé (coût + faible production).
- ✚ Propriétés physiques parfois limitées.
- ✚ Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- ✚ Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- ✚ L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7.5 €/kg. [14]

I.1.4. Principaux polyesters qui sont disponibles dans le marché et leurs propriétés

Les polyesters sont des matériaux très polyvalents impliqués dans des domaines aussi variés que le biomédical, le textile ou le packaging pour les thermoplastiques, ou le bâtiment et les transports pour les thermodurcissables.

A l'heure actuelle, le principal challenge les concernant vise à utiliser certains polyesters biosourcés et/ou biodégradables comme substituts de polyoléfines pétrosourcés pour des produits de grande distribution.

Dans ce contexte, l'acide polylactique PLA et le poly (succinate de butylène) PBS pourraient être de bons candidats pour certaines applications. De plus, ces polyesters « verts », qui sont actuellement utilisés pour la conception d'objets à courte durée de vie, sont de plus en plus considérés pour des applications durables, sous forme de mélanges ou de composites. Enfin, le recyclage des polyesters, comme celui des polymères en général, constitue également un enjeu important. [15]

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

Tableau I.1. Principaux polyesters, leurs caractéristiques et applications (source polymerhandbook)

Nom usuel	Acronyme	Tg (°C)	Tf (°C)	E (GPa)	Principales applications
Poly (téréphtalate d'éthylène)	PET	69 à 115	265	1,7	Bouteilles plastique, textile
Poly (téréphtalate de butylène)	PBT	30 à 60	225	2,6	Pièces isolantes, boîtiers électriques
Poly (furanoate d'éthylène)	PEF	85	195 à 265	2,5	Emballage
Acide polylactique (Polylactide)	PLA	50 à 64	145 à 186	2,7 à 16	Biomédical, packaging, horticulture
Acide polyglycolique (Polyglycolide)	PGA	36 à 45	210 à 233	7 (fibres)	Biomédical (suture)
Poly(e-caprolactone)	PCL	-72	58	1,2	Biomédical (suture, médicaments à libération contrôlée)
Polyhydroxyalcanoates	PHA	-38 à 5	66 à 199	0,02 à 3,5	Biomédical, emballage
Poly (succinate de butylène)	PBS	115	-32	102-117	Emballage, biomédical

I.2. Les polymères biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des matériaux aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. [16]

Cependant, la définition de la biodégradation selon la norme EN 13-432 précise que ce processus doit nécessairement contenir trois étapes fondamentales successives et/ou concomitantes qui sont la fragmentation, la bio-assimilation et la minéralisation.

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

La fragmentation du matériau correspond à des observations et des mesures physico-chimiques. En effet, le matériau se désagrège peu à peu sous l'effet de la diminution de la longueur des chaînes. Cette dégradation peut être issue principalement de deux phénomènes: l'hydrolyse ou l'oxydation.

Notons qu'il est communément admis que la désintégration correspond à une fracture du matériau en petits fragments dont environ 90% en masse a une granulométrie inférieure à 2 mm (EN-13432).

La bioassimilation des produits est plus complexe dans la mesure où elle fait intervenir des organismes vivants.

Des microorganismes (faune et/ou flore), utilisent le matériau fragmenté comme nutriment et l'incorporent par voies métaboliques. Dans cette étape, il a été montré que les produits de dégradation des polymères devaient être suffisamment fonctionnalisés et de faible masse moléculaire pour pouvoir être assimilés par ces organismes spécifiques.

La minéralisation, correspond à la transformation des composés assimilés par des micro-organismes. Selon les conditions de minéralisation, les produits obtenus sont différents. On obtient de l'eau et du dioxyde de carbone dans des conditions aérobies alors que des conditions anaérobies conduisent à de l'eau et du méthane. [17]

I.2.1. Classes des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

I.2.1.a. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

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

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer les polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par les microorganismes. Dans cette catégorie, sont placés les matériaux dégradables obtenus par association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose.

Les polyoléfines, le polyéthylène et particulièrement le polypropylène, peuvent être oxydativement instables dans l'environnement. Cette instabilité est issue de la présence d'impuretés au sein du polymère, les plus courantes sont les molécules porteuses de groupements hydroperoxydes, impuretés qui induisent une instabilité vis-à-vis de l'oxydation. [18]

Les matériaux oxo-dégradables, parfois appelés oxo-biodégradables, sont des thermoplastiques additives. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant qui serait selon certains spécialistes, du dithio carbonate de fer, du nickel, du manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la biodégradation. Ils sont donc pas biodégradables, mais plutôt dégradables. Ces métaux, n'étant pas assimilables par les microorganismes, pourraient poser un problème d'écotoxicité. [19]

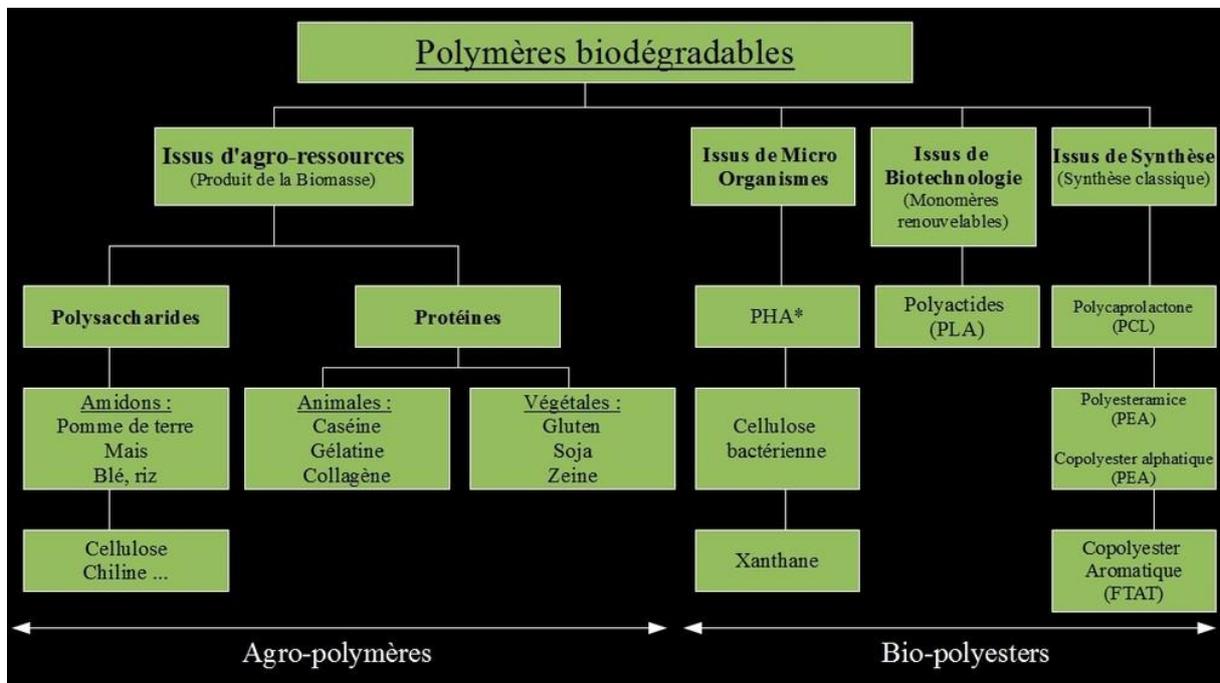


Figure I.1. Classement des polymères biodégradables [20]

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.2.1.b. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

- **Biopolymères issus d'agroressources :** Il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales ;
- **Biopolymères issus de micro-organismes :** Ils sont obtenus par fermentation de matières premières d'origines naturelles, puis stockés par des microorganismes, comme les poly hydroxyalcanoates (PHA), les polyhydroxybutéates (PHB)...
- **Biopolymères issus de la biotechnologie :** Ils sont produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide (PLA). [13]

Le tableau I.2 donne un aperçu de la large gamme des biopolymères naturels. En général, ces molécules peuvent être fournies par le bétail, les cultures, les végétaux forestiers, les formes de vie marine (ex. algues, mollusques et crustacés), les bactéries et les champignons microscopiques. [21]

Tableau I.2. Familles des biopolymères d'origine naturelle [22]

Polyesters

PLA (polymères d'acides lactiques)
PHA (polyhydroxyalcanoates)

Protéines

Zéine, Gluten, Polyacides aminés
Silks, Collagène/gélatine, Élastine
Résiline, Adhésives, Sérum d'albumine
Soya, caséine

Polysaccharides bactériens

Gellane, Dextrane, Xanthane
Curdlane, Lévané, Polygalactosamine
Celluloses bactériennes

Polysaccharides fongiques

PGlucane de levure
Pullulane, Elsinane

Polysaccharides

(plantes /algues)
Amidon, Cellulose, Pectine, Agar, Alginate,
Carraghénane, Konjac, Gommés

Polysaccharides (d'origine animale)

Acide hyaluronique, Chitine / chitosane

Lipides / surfactants

Acétoglycérides, cires, Emulsan

Polyphénols

Lignines, Tannins, Acides humiques

Autres polymères

Shellac
PGA (poly-gamma-glutamique)
Polymères synthétisés à partir de graisses et
d'huiles (ex : nylon à partir de l'huile de
ricin)

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.2.2. Mesure de la biodégradation des polymères

Lors de l'instruction de la biodégradabilité d'un matériau, l'effet de l'environnement ne peut être négligé. L'activité microbienne et donc biodégradabilité est influencée par:

- Présence de micro-organismes
- Disponibilité de l'oxygène.
- Quantité d'eau disponible
- Température
- Chimie de l'environnement (électrolytes, pH, etc.)[22]

I.2.3. Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus. Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans des conditions expérimentales définies : [23]

- **Le changement d'aspect du matériau** : Ceci consiste à observer la colonisation microbienne à la surface du polymère et à examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optique, électronique ou à force atomique.
- **La perte de masse** : L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.
- **La consommation en oxygène** : C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimiques impliqués afin de différencier les consommations en oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique, ...).
- **L'émission de CO₂** : Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO₂ est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

chromatographie. Il est toutefois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO₂.

En effet, une partie sera utilisée à d'autres fins par la biomasse (reproduction, stockage d'énergie, ...). Le rendement de transformation du carbone en CO₂ n'est donc pas de 100%. Dès lors, le CO₂ produit doit être ramené à la quantité de CO₂ total qui aurait pu être produit à partir de l'échantillon. Le degré de biodégradation est alors exprimé comme un pourcentage du CO₂ théorique total.

- **L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques:** L'évolution des propriétés thermiques (T_g, T_f, ...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc... Sont des mesures indirectes de la biodégradation d'un polymère. Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.
- **La distribution des masses molaires :** Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation. [24]

La mesure de la biodégradation et de l'écotoxicité des polymères se fait grâce à plusieurs tests comme les tests en milieu gélosé, tests respirométriques en milieu liquide et en milieu compost, tests de terrain, tests d'écotoxicité...

I.2.4. Applications des polymères biodégradables

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

- **En médecine et pharmacie**

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [25]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-coglycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [26, 27, 28, 29].

- **En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [30]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'oeuvre [30]. En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [31]. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [32].

- **En emballage**

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [33]. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage. [34, 29]

I.3. Le poly(hydroxybutyrate) [PHB]

Le poly(hydroxybutyrate) (PHB) est un biopolymère intracellulaire synthétisé par fermentation bactérienne. La configuration régulière des chaînes macromoléculaires de PHB permet sa cristallisation et donc l'obtention d'un polymère semicristallin où coexistent une phase ordonnée, cristalline et une phase désordonnée, amorphe. La proportion de ces deux phases est appelée taux de cristallinité. [35]

I.3.1. Famille et synthèses

Le poly(hydroxybutyrate) (PHB) est un thermoplastique polyester de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA)s. Les PHAs sont des biopolymères synthétisés par fermentation bactérienne. Ils se développent dans le cytoplasme d'une grande variété de microorganismes naturels présents par exemple dans les plantes. Ces bactéries peuvent accumuler jusqu'à 80% de leur poids en PHA dans des conditions de croissance contrôlées (figure I.2) [36]. En effet, afin de pallier à un risque de disette, sous un environnement carboné et limité en nutriments essentiels (i.e. ammonium sulfate, phosphate, Magnésium, fer..) les bactéries vont générer un certain type de PHA comme réserve d'énergie [37]. C'est suivant les paramètres de synthèse (microorganisme, substrats hydrocarbonés) que vont se former les différents types PHAs à architectures macromoléculaires. Ces architectures macromoléculaires vont conduire à des PHAs à propriétés différentes.

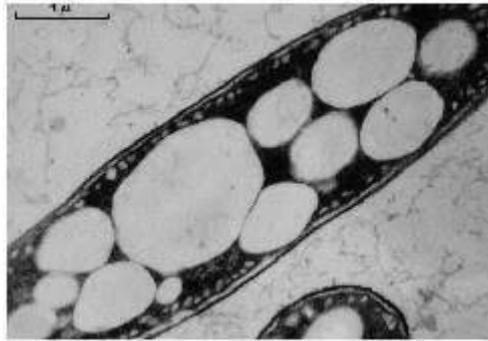


Figure I.2. Image TEM, bactéries contenant des granulés de PHB amorphes dans leurs cytoplasmes [37].

La méthode industrielle d'obtention des PHAs passent par 3 étapes : la fermentation bactérienne, l'extraction par solvant (solubilité des PHA dans le chloroforme et pas dans le méthanol) ou par des cocktails d'enzymes et enfin la purification. Il parait important d'indiquer que la méthode par extraction de solvants consomme une quantité importante de solvants non écologique. Les PHAs ainsi obtenus sont habituellement classés suivant le nombre d'atomes de carbones: en chaîne courte (entre 4 et 5 atomes), chaîne moyenne (6 à 14 atomes) et chaîne longue (plus de 14 atomes) [36] . À l'heure actuelle, on cherche à améliorer davantage le procédé de synthèse des PHAs, notamment grâce à la modification génétique de certains végétaux (e.i plantes transgéniques) [38]. Ceci afin de réduire les coûts de synthèses et de limiter la consommation de solvants.

Le PHB est le premier membre de la famille des PHAs qui a été découvert par Lemoigne en 1927 [37] et même si de nos jours il existe plus d'une centaine de PHAs différents, le PHB suscite toujours autant d'intérêt, notamment pour ses nombreux avantages : haute hydrophobie, biocompatibilité, propriétés thermiques et mécaniques intéressantes, compostabilité.

I.3.2. Propriétés thermiques et mécaniques

Le PHB présente des propriétés mécaniques comparables aux thermoplastiques pétrosourcés communs, tels que le polypropylène (e.g. Module de Young, Résistance à la traction, Température de fusion). Le PHB est caractérisée par une Tg située entre 2 et 15 °C [39]. Également, la faible densité de nucléation et la croissance de larges sphérulites durant la cristallisation font du PHB un matériau fragile et rigide. Par exemple, il présente un très

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

mauvais allongement à la rupture (4 à 8%). Ces propriétés sont résumées dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Propriétés du PHB [39].

Thermique :	PHB
T _m (°C)	170 - 182
T _g (°C)	2 - 15
T _c (°C)	25 - 120
Mécanique :	
Module de Young (Gpa)	3,5 - 4
Résistance à la traction (Mpa)	40 - 43
Allongement à la rupture (%)	5 - 8
Autre :	
ρ (g/cm ³)	1,23 - 1,25
Cristallinité (%)	55 - 80%

I.3.3. Stabilité thermique et rhéologique

Un des principaux désavantages du PHB est ça faible stabilité thermique. En effet, il commence à se dégrader à des températures proches de sa température de fusion ($\approx 180^{\circ}\text{C}$). Limitant ainsi son application dans beaucoup de procédés industriels qui nécessite une température de mise en œuvre (e.g. Extrusion, moulage par injection : $T_m + 15^{\circ}\text{C}$). Il a été montré que ce mécanisme de dégradation thermique se décomposerait en 3 étapes successives. Premièrement, un phénomène de scission de chaînes (β - élimination) conduisant à des masses moléculaires plus faibles (di, tri, tétramères), voire des monomères à caractères volatiles (figure I.3). Ces chaînes courtes contiennent des groupes terminaux d'acides crotoniques et carboxyles [40].

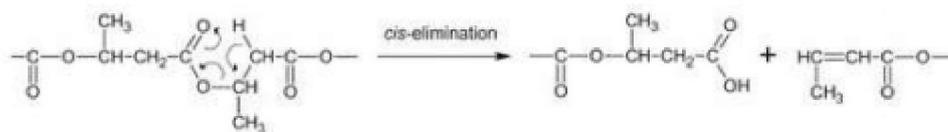


Figure I.3. Mécanisme de scission de chaînes aléatoires [41].

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

Suite à ces scissions initiales, un phénomène intermédiaire, d'auto-accélération des scissions de chaînes (Figure I.4). En effet, les groupes carboxyles formés aux extrémités des chaînes fracturées accélèrent la scission des groupes esters et la formation de nouveaux groupes carboxyles et crotoniques. C'est un mécanisme de réaction en chaîne [42].

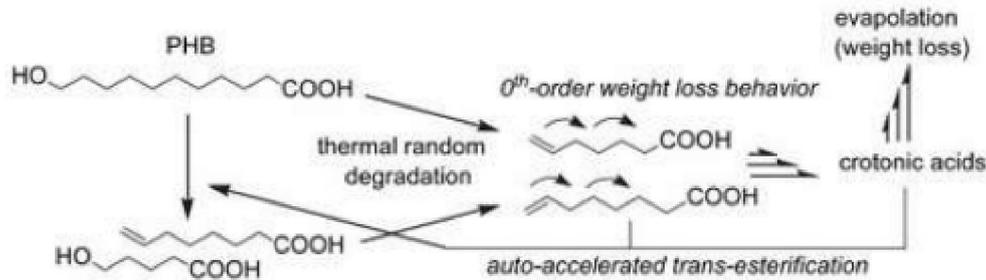


Figure I.4. Phénomène d'auto accélération de la dégradation [43].

Avec la température ou le temps, les oligomères précédemment formés sont décomposés en unités monomères d'acide crotonique (figure I.5).



Figure I.5. Génération d'espèce volatile d'acide crotonique [41].

Cela forme une grande quantité de produits volatils, qui amène à une diminution importante de la masse de l'échantillon [40].

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, ont été développés trois thèmes majeurs ; les bio polymères, la biodégradation et le poly(hydroxybutyrate) (PHB). Le polyester PHB est synthétisé par fermentation bactérienne et possède des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes pour un large domaine d'application.

Les polyesters biodégradables possèdent des propriétés souvent comparables à celles des polymères synthétiques classiques. Ils peuvent facilement être mis en œuvre par des procédés familiers tels que l'extrusion ou l'injection. A l'heure actuelle, avec une production

CHAPITE I : Généralités sur les polymères biodégradables

industrielle mondiale de l'ordre de 100 000 tonnes par an, ils sont assez largement disponibles.

Cependant, et en dépit de l'avantage que leur confère leur biodégradabilité, le coût de ces matériaux reste un obstacle majeur à leur développement à plus grande échelle et limite le remplacement des polymères synthétiques classiques dans des domaines à courte durée de vie tels que l'emballage alimentaire. L'une des approches possibles afin de pallier ce problème consiste en l'association des polyesters biodégradables avec un matériau moins onéreux et assez versatile tel que l'amidon. [44]



Chapitre II :
Les nanocomposites

Chapitre II : Les nanocomposites

II.1. Introduction

L'utilisation des charges possédant au moins une dimension à l'échelle de taille nanométrique permet d'obtenir une augmentation considérable de la surface (et donc de l'interface matrice/renfort) à fraction volumique égale, comparativement aux renforts micrométriques. On parle alors de nanocomposites.

Cette catégorie de matériaux a la particularité de montrer une amélioration des propriétés de la matrice hôte pour des faibles concentrations en charges (entre 1 et 10 % en masse), contrairement aux composites classiques dont le fort taux de charges inorganiques peut entraîner des effets indésirables tel que l'opacité ou la fragilité.

Les nanocharges utilisées peuvent être classées selon leur ordre, leur nombre de dimensions nanométriques : ordre 1 (feuillet d'argiles lamellaires), ordre 2 (whiskers de cellulose, nanotubes de carbone) ou ordre 3 (sphère de silice ou de noir de carbone).

Les renforts les plus utilisés sont les argiles lamellaires, constituées de feuillets aluminosilicates d'une épaisseur d'environ un nanomètre et de dimension latérales pouvant atteindre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, assemblés sous forme d'empilement.

Les argiles de type montmorillonite du fait de leur haut rapport d'aspect ainsi que de leur présence en grande quantité à l'état naturel, sont les plus couramment utilisés.

Le caractère naturellement hydrophile des argiles lamellaires pose cependant un problème de compatibilité avec les matrices organiques.

Un traitement organique des argiles est souvent nécessaire afin de leur attribuer un caractère organophile préalablement à l'incorporation au sein d'une matrice polymère.

Au début des années 1990, les nanocomposites polymère/argile ont commencé à susciter l'intérêt de la recherche industriel et académique, notamment grâce aux travaux menés par une équipe de recherche de la société Toyota sur la synthèse de matériaux hybrides nylon 6(polyamides6)/montmorillonite. [45] il s'en suivit une importante quantité de travaux scientifiques démontrant qu'outre l'augmentation de la rigidité de la matrice, ces matériaux présentent d'excellentes propriétés barrières aux gaz et à l'eau, ainsi qu'une meilleure résistance au feu en comparaison avec la matrice polymère non chargée.

Chapitre II : Les nanocomposites

La littérature comprend de nombreux exemples d'amélioration des propriétés de matrice polymère par l'addition d'argiles lamellaires, autant dans le cas de polymères d'origine pétrochimique que pour des polymères biosourcés. [45, 46,47]

II.2. Argiles

II.2.1. définition

Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, c'est -à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdres SiO_4 . On peut y trouver aussi des métaux de type Fer ou Aluminium.

Les noms Bentonite, Smectite et Montmorillonite sont souvent utilisés de manière synonyme et interchangeable pour désigner les argiles, toutefois, il existe des différences. Bentonite est le nom de la roche, donné par conséquent au minerai lui-même. Ce minerai est formé d'argile smectite et d'impuretés telles que du schiste ou du calcaire.

Les principales classes d'argiles vont des kaolins de composition chimique uniforme aux smectites de compositions et de capacité d'échange cationique très variables. Les smectites représentent une famille d'argiles de type TOT ou 2:1, cette famille comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite et aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite, la laponite et la magadite. L'espacement des feuillets individuels constitutifs des argiles est gouverné par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

Il convient de noter qu'il existe des argiles synthétiques (telle que : la laponite) non modifiées et modifiables organiquement. Ces argiles synthétiques ont été très largement étudiées [48, 49]. Carrado [50] a récemment rédigé un article sur les argiles synthétiques et leurs applications dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère.

II.2.2. Types de minéraux argileux

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....).

Chapitre II : Les nanocomposites

Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, [51] deux grandes classes sont définies : [62]

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates: [53]

- ✓ Les minéraux de type **1:1 (T-O)** ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de Kaolinite.
- ✓ Les minéraux de types **2:1 (T-O-T)** a une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des sméctites, des vermiculites et celui des micas.
- ✓ Les minéraux de type **2:1:1 (T-O-T-O)** a une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, ce type correspond au groupe des chlorites. [54]

II.2.3. Montmorillonites

II.2.3.1. définition

La montmorillonite est la plus largement utilisée pour la mise en œuvre d'un nanocomposite. Cette argile a les caractéristiques suivantes : chaque feuillet a une épaisseur d'environ 1 nm, une longueur de 50 à 100 nm, et une surface principalement formée de

Chapitre II : Les nanocomposites

silicate tétraédrique (Figure I.1). Le plan central du feuillet contient les cations octaédriques Al^{3+} , avec de fréquentes substitutions non stœchiométriques, où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} et, parfois, moins fréquemment, par Fe^{3+}

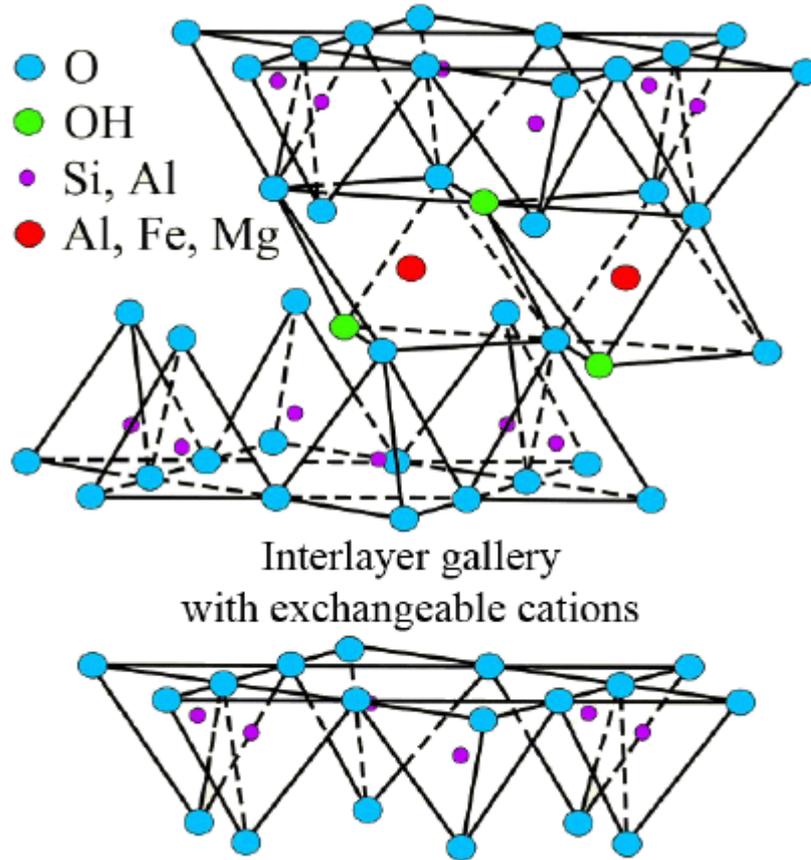


Figure II.1 Structure chimique de la montmorillonite.

Les argiles à feuillets de silicate sont des nanocharges particulièrement adaptées à la formation de nanocomposites, principalement parce qu'elles ont une surface siloxane stable et une très grande surface active. De plus, celles-ci possèdent une chimie d'intercalation très riche qui peut facilement être utilisée afin de faciliter la séparation et la dispersion de manière unitaire des feuillets de silicate à l'intérieur de la matrice polymère. Ce type de dispersion est recherché car les contacts interfaciaux entre l'argile inorganique et le polymère organique augmentent. [55]

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la (figure II.2). [56]

Chapitre II : Les nanocomposites

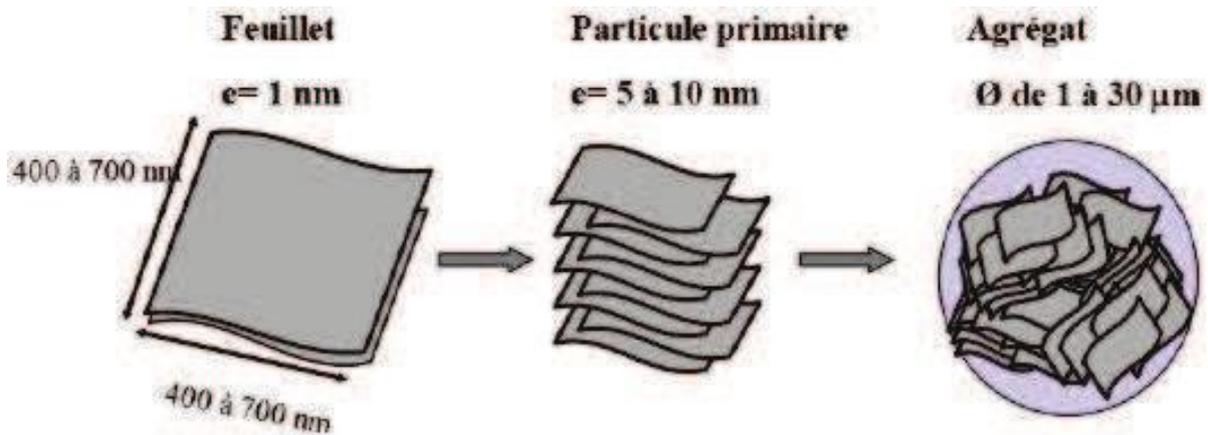


Figure II.2. Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

- **Le feuillet**

Le feuillet peut être assimilé à un disque ou une plaquette ayant des dimensions latérales de l'ordre du dixième de micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Des études ont montré que les feuillets sont relativement souples et déformables.

- **La particule primaire ou tactoïde**

La particule primaire est formée de 5 à 10 feuillets empilés les uns sur les autres et maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van Der Waals. L'épaisseur de la particule primaire varie, généralement, de 8 à 10 micromètre.

- **L'agrégat**

L'agrégat est un groupement de particules primaires orientées dans toutes les directions. La taille de l'agrégat varie de 0.1 à 10 microns.

II.2.3.2. Propriétés des argiles

Compte tenu de sa structure et texture, l'argile possède des propriétés physicochimiques diverses. Nous détaillons dans ce qui suit quelques unes des propriétés les plus intéressantes à étudier.

- **Capacité de gonflement**

Beaucoup de minéraux argileux absorbent l'eau entre leurs couches, qui se déplacent en dehors et les gonfle d'argile. Pour gonflement efficace, l'énergie libérée par des

Chapitre II : Les nanocomposites

cations et / ou la couche solvatation doit être suffisante pour surmonter les forces d'attraction (telles que la liaison hydrogène entre les couches) adjacents.

Dans 1:1 (OT) minéraux d'argile (kaolinite), de l'eau forme de fortes liaisons hydrogène avec des groupes hydroxyle sur des couches octaédriques hydrophiles, permettant le gonflement de se produire.

Avec 2:1 (TOT) des minéraux argileux, la capacité à gonfler dépend de la solvatation des cations entre les couches et charge de couche. Le degré de gonflement peut être observé en mesurant la séparation entre les couches en utilisant la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX). [57]

- **Capacité d'échange cationique (CEC)**

La substitution isomorphe d'atomes de métal dans le réseau de l'argile peut conduire à une charge globale négative sur les couches d'argile individuelles. Cette charge est compensée par des cations qui existent dans la région entre les couches de l'argile connues comme la région de la couche intermédiaire. Ces cations entre les couches sont des cations échangeables et peuvent échanger leur place avec d'autres cations dans des conditions appropriées. [58]

La capacité d'échange de cations (CEC) des minéraux argileux dépend de la taille des cristaux, le pH et le type de cation échangeable, [59] habituellement mesurée en milliéquivalents par 100 g d'argile sèche.

Dans des argiles naturelles il ya une variabilité dans les cations entre les couches équilibrage de charge, qui tendent à être petites espèces inorganiques tels que cations Na^+ et Ca^{2+} . Cependant, ces petits cations simples peuvent être échangés contre des espèces les plus complexes, y compris des molécules alkyle-ammonium.

Une étude expérimentale récente de l'adsorption d'un polymère breveté d'amine quaternaire polycationique sur trois minéraux argileux différents fourni des preuves clair que, dans le cas de la montmorillonite, l'intercalation du polymère dans les espaces intercalaires se produit avec un échange de polymère avec des cations intercalaires. [60] Comparaison des isothermes d'adsorption avec l'évolution de la CEC avec addition de polymère a démontré que cet échange de cations constitué le mécanisme d'adsorption principale. En outre, les surfaces à base de silicate de feuilles tétraédriques de minéraux

Chapitre II : Les nanocomposites

argileux sont relativement hydrophobes permettant l'intercalation de molécules organiques neutres tels que les polyéthers. [61]

- **Acidité**

Une source importante d'acidité dans les argiles est la génération de protons à partir de l'ionisation des molécules d'eau coordonnés à cations échangeables. Cela se produit en raison de l'espace interlamellaire. Le proton ainsi généré se fixe à un atome d'oxygène de la surface. L'acidité est donc cruciale dépend de la nature et de la concentration des cations échangeables. Certains de ces cations peuvent être des protons ou des cations de polarisation (ex. Al^{3+}) qui donnent lieu à une forte acidité de Bronsted. [62] Plus l'électronégativité de M^+ , plus fort sont les sites acides générés. Acidité de Bronsted découle également des groupes hydroxyle terminaux et forme les atomes d'oxygène de pontage. En outre, les minéraux argileux ont couche de surface et des défauts de bords, ce qui aboutirait à plus faible de Brønsted et / ou une acidité de Lewis [63].

II.2.3.3. différents types de modification organophile

Les argiles naturelles ne peuvent pas être des catalyseurs efficaces. Mise en forme des propriétés telles que l'acidité, la porosité, la stabilité thermique, la résistance mécanique, etc. Du catalyseur peut être effectuée avec une modification de l'argile par divers procédés dans le but de faire face à ce besoin, les différentes méthodes actuellement utilisées sont :

- L'échange cationique
- Greffage organosilanes
- Utilisation polymères polaires ou ionomeres
- Utilisation de copolymères à blocs...

II.2.3.4. L'échange de cations

L'échange cationique est la méthode de modification la plus utilisée. Son principe est d'échanger les cations compensateurs interfoliaires (Na^+ , Ca^{2+}) par des cations porteurs de chaînes alkyles telles que les ions alkylamoniums.

Cet échange se fait en milieu aqueux pour que le gonflement de l'argile favorise l'intercalation des ions alkylamoniums dans les galeries interfoliaire.

Chapitre II : Les nanocomposites

La taille de l'espace interfoliaire obtenu alors dépend directement de la longueur de l'ion intercalé entre les feuillets argileux.

Habituellement on a une distance d_{001} de l'ordre de 12.6 Å pour un ion alkylamine en C4 qui augmente jusqu'à 19.2 Å pour une chaîne en C18.[64]

Lors de la modification, une faible partie de des ions modifiants est adsorbé à la surface externe des feuillets, toutefois, la majorité se localise dans les galeries interfoliaires.

La structure finale de l'espace interfoliaire est contrôlée par la compacité des chaînes alkyles intercalées ainsi que de leurs organisations. En effet, lors de l'échange cationique les têtes cationiques des ions alkylamoniums vont s'adsorber sélectivement sur les feuillets chargés négativement et les chaînes organiques vont alors s'organiser librement par rapport à la surface.

Des études [65] ont montré que ces chaînes peuvent adopter différents arrangement, à savoir: parallèles ou inclinées par rapport à la surface du feuillet comme le montre la (figure II.3) Ainsi, une étude par diffraction des rayons X (DRX) [66] a montré que l'espace interfoliaire d'une montmorillonite modifiée par la benzidine ($d_{001} = 15.4 \text{ \AA}$) est plus petit que la longueur de la molécule de benzidine (18 Å).

Cette étude confirme donc que les molécules de benzidine sont orientées en diagonale par rapport aux directions des plans des feuillets argileux (disposition paraffinique).

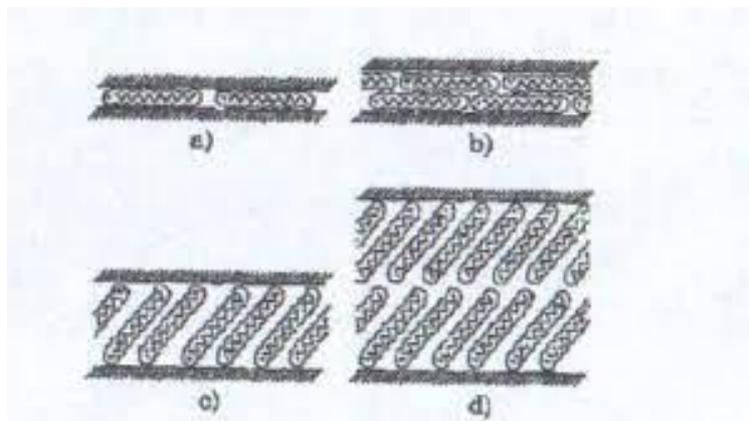


Figure II.3. Différents arrangements que peuvent adopter les chaînes alkylamonium dans l'espace interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) paraffinique, d) pseudotrimoléculaire.

[67]

Chapitre II : Les nanocomposites

II.3.Nanocomposites

Définir les nanocomposites comme une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelé (agrégats primaires) ou (amas) ayant des dimensions micrométriques.

Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles.

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation des nanocharges au sein des matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés telles que mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques et ainsi d'élargir leur domaines d'applications. [68]

Les nanocomposite ont été considérés comme des matériaux très prometteurs pour diverses applications technologiques. Ces matériaux sont particulièrement importants en raison de leur rôle de pont entre le monde de polymères conducteurs, biopolymères et de nanoparticules.

II.3.1. Classification des nanocomposites

II.3.1.1. Suivant la géométrie

En général, divers nanocomposites existent en différentes tailles et formes et peuvent être classées principalement en trois catégories selon la géométrie de charge (renfort) utilisée [69]:

- **nanocharges lamellaires / nanoargile (1D)**

Sont des matériaux en couches généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport d'aspect suivent leurs deux dimensions restantes d'au moins 25. Les charges 1D les plus populaires sont des silicates lamellaires, des argiles smectiques, hydroxydes doubles couches ainsi que des feuilles de graphène.

Chapitre II : Les nanocomposites

- **nanofibres ou des whiskers (2D)**

Ont un diamètre inférieur à 100 nm et caractérisé par un rapport d'aspect d'au moins 100. Les nanotubes de carbone, des substrats nanocellulose, et ainsi de suite toutes entrent dans cette catégorie.

- **Les nanoparticules (3D)**

Présentent des dimensions inférieures à 100 nm. Les nano 3D les plus connus sont des particules de silice, et d'oxydes métalliques. Nous devons mentionner que ces nanocharges peuvent être classées dans leur origine (naturelle, semi-synthétique ou synthétique) en fonction de leur voie de synthèse. Grâce à leurs dimensions nanométriques, nano possèdent une grande surface pour un volume donné (figure II.4).

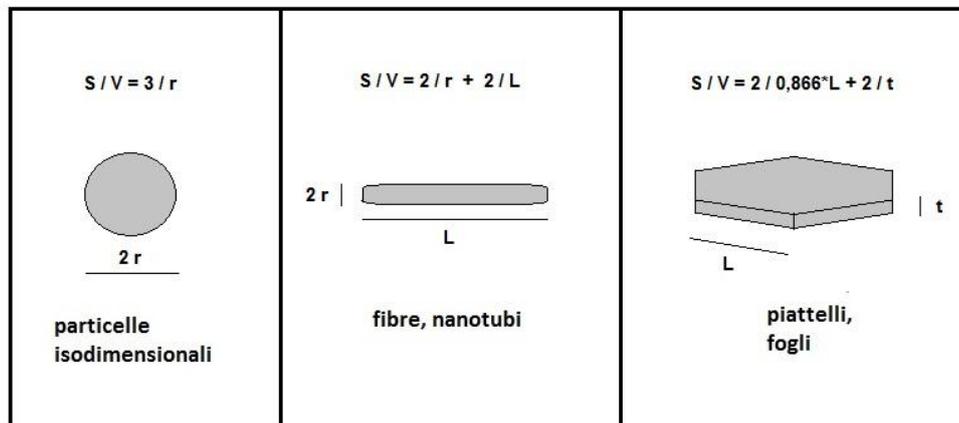


Figure II.4. Géométries de remplissage communes et leurs ratios surface respective zone-volume. L est la longueur, t l'épaisseur et r le rayon.

II.3.1.2. Suivant la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique [70].

Chapitre II : Les nanocomposites

- **Les composites à matrice métallique**

Ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été dans les années 60 autour d'une fibre monofilamentaire de bore. Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise [71].

- **Les composites à matrice céramique**

Ont été développés pour des utilisations en conditions extrêmes : haute température, milieu oxydant, sous contrainte mécanique, voire sous irradiation. Bien que composés de céramiques, ces matériaux sont "défragilisés" afin d'éviter leur rupture catastrophique, ce qui a permis de les utiliser dans l'aéronautique et le spatial. Ils sont actuellement étudiés pour de futures utilisations dans l'industrie nucléaire [72].

- **Les composites à matrice organique (polymères)**

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. On peut classer les nanocomposites à matrice polymère en trois sous-familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

- 1- Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile [73,74],
- 2- Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées [75],
- 3- Les nanocomposites à d'autres types de renforts (ex : cellulose nanowhiskers [76] et les oxydes de métal [77]).

II.3.1.2.a. Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argiles

Il existe trois types de structures de nanocomposites qui peuvent être obtenus avec des argiles selon l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère (Figure II.5).

Chapitre II : Les nanocomposites

- **Microcomposites** : Les polymères ne s'insèrent pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice. Dans ce cas, l'appellation nanocomposite est abusive.
 - **Nanocomposites intercalés** : La distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion du polymère entre les feuillets.
 - **Nanocomposites exfoliés** : Les feuillets sont totalement dispersés dans la matrice polymère. La structure de la charge est complètement délaminiée. Le processus de l'exfoliation d'argile exige essentiellement une modification de la surface telle que la largeur de la couche intercalaire elle doit dépasser une certaine valeur qui dépend de la différence de l'énergie d'absorption afin d'être thermodynamiquement favorable.
- [54]

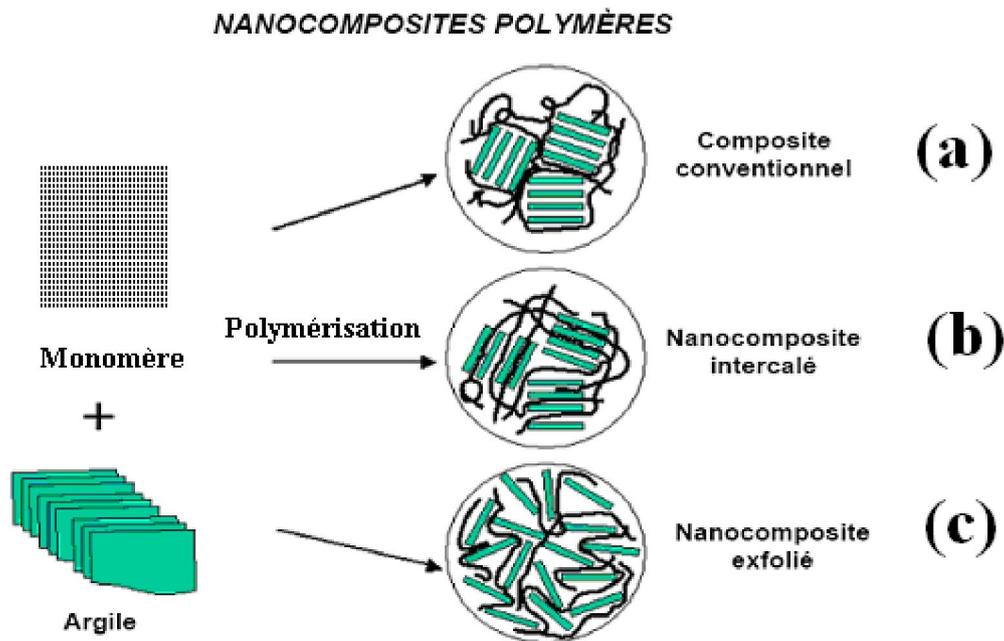


Figure II.5. Les différents types de nanocomposites

Cependant il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite, ces morphologies peuvent coexister au sein d'une même matrice.

II.3.1.2.b. Dispersion des argiles dans une matrice polymère

L'exemple des nanocomposites polymère /argile soulève l'un des principaux problèmes pour la production de nanocomposites, sans une bonne dispersion et distribution

Chapitre II : Les nanocomposites

des nanorenforts, on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux.

La dispersion (Figure II.6) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nano composites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nanorenforts. [78]

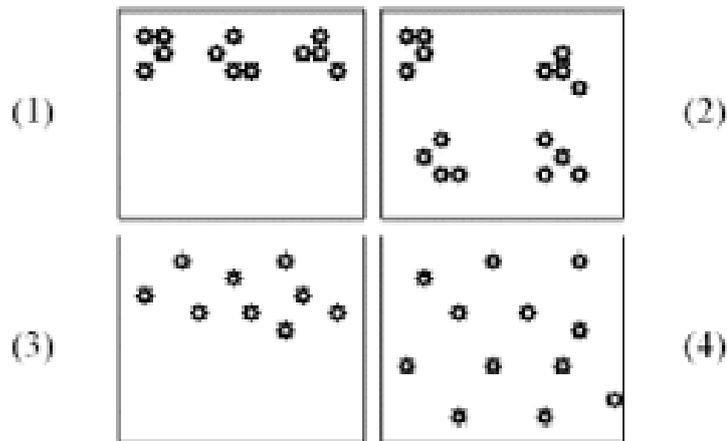


Figure II.6. Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites. [78]

(1) : Mauvaises dispersion et distribution

(2) : Mauvaise dispersion et bonne distribution

(3) : Bonne dispersion et mauvaise distribution

(4) : Bonnes dispersion et distribution

II.3.2. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Les techniques les plus communément utilisées pour la synthèse du polymère nanocomposites [79, 80,81,82] (figure II.7)

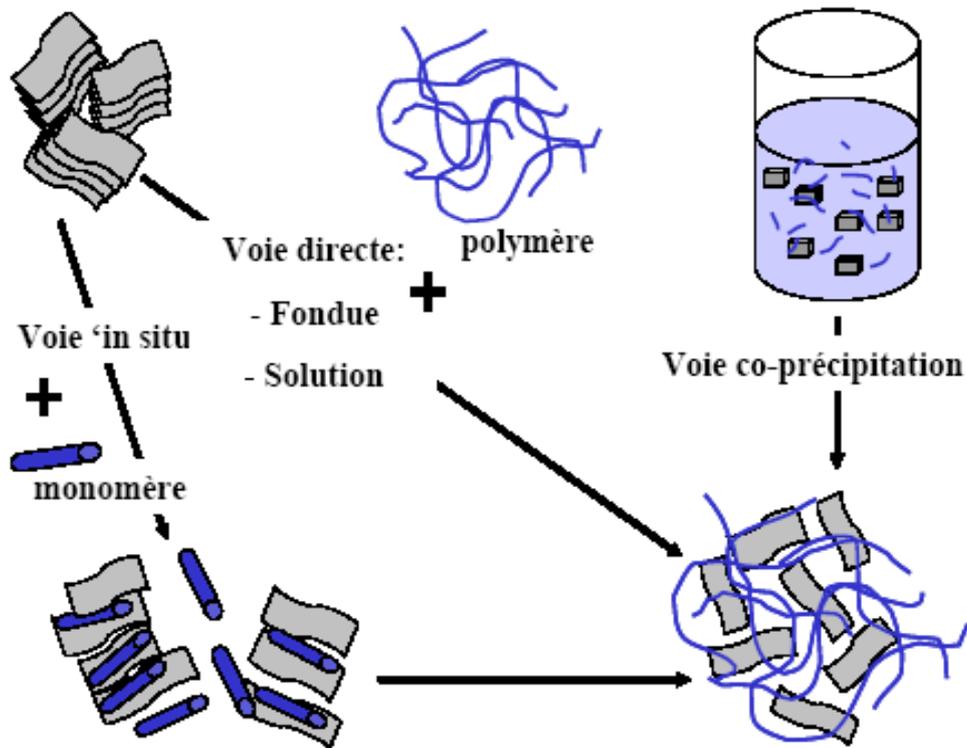


Figure II.7. Représentation schématique de divers procédés (le mélange en solution, mélange à l'état fondu, et la polymérisation in situ) utilisés pour la synthèse du polymère nanocomposites

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

II.3.2.a. Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères

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

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

Chapitre II : Les nanocomposites

II.3.2.b. Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère

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

- **Polymérisation in-situ** (figure II.8)

Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile. L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère. [80]

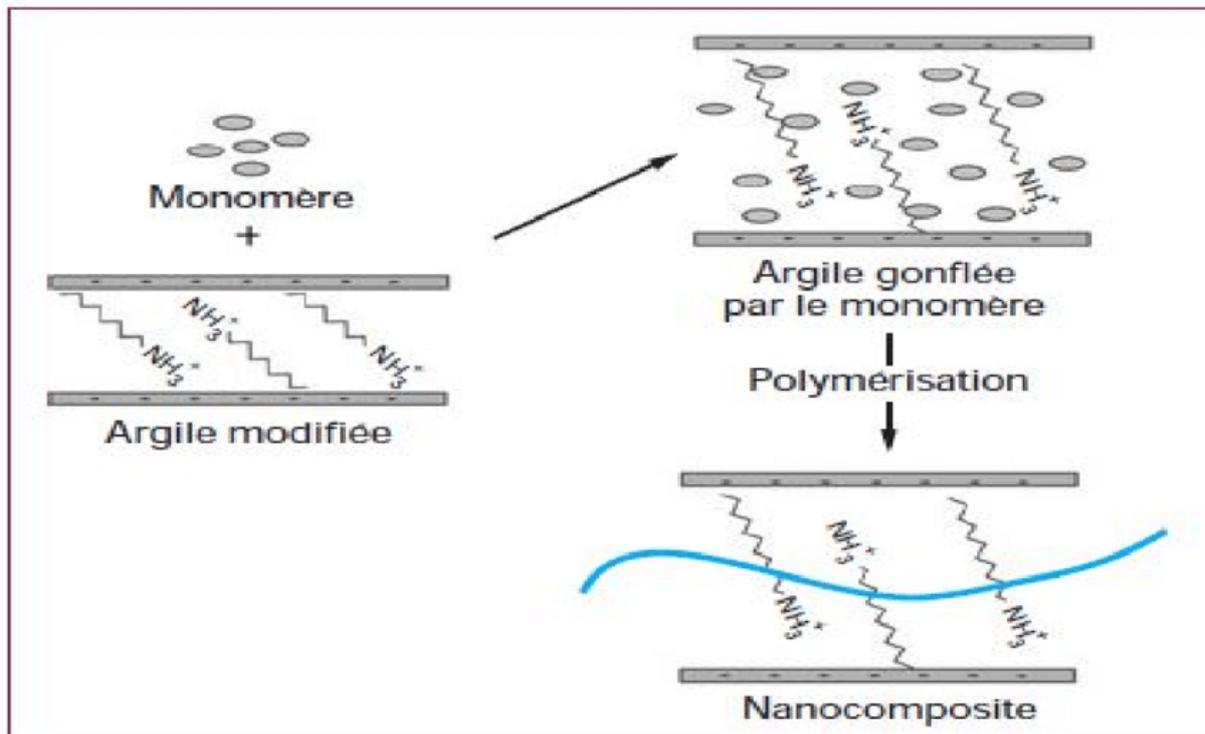


Figure II.8 Schéma de l'élaboration des nanocomposites par polymérisation In-Situ

- **Mélange en solution** (figure II.9)

Ceci est basé sur un système de solvant à où le polymère est soluble et les couches de silicate sont gonflables. le stratifié silicate est tout d'abord gonflé dans un solvant, tel que le chloroforme, ou le toluène.

Chapitre II : Les nanocomposites

Lorsque le polymère et des solutions de silicate en couches sont mélangés, la chaînes de polymères intercalent et déplacent le solvant à l'intérieur de la couche intermédiaire du silicate. Sur solvant l'enlèvement, la structure reste intercalé, résultant dans nanocomposite polymère-argile.

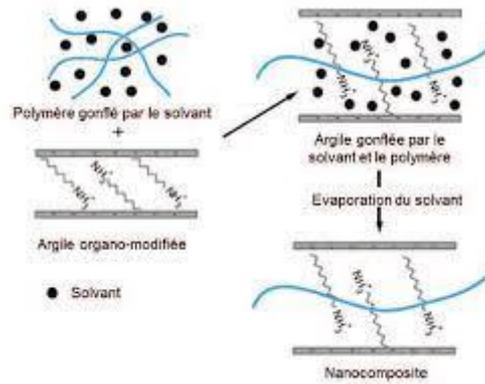


Figure II.9 Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange en solution [80].

- **Préparation à l'état fondu** (figure II.10)

Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié [80].

Cette méthode présente de grands avantages par rapport aux autres. En premier lieu, ce procédé est respectueux de l'environnement en raison de l'absence de solvants organiques. Deuxièmement, il est compatible avec le processus industriel actuel, tel que l'extrusion et le moulage par injection. Le procédé à l'état fondu d'intercalation permet d'utiliser des polymères qui ont été précédemment ne convient pas pour la polymérisation in situ ou en solution intercalation [80,83,84].

Chapitre II : Les nanocomposites

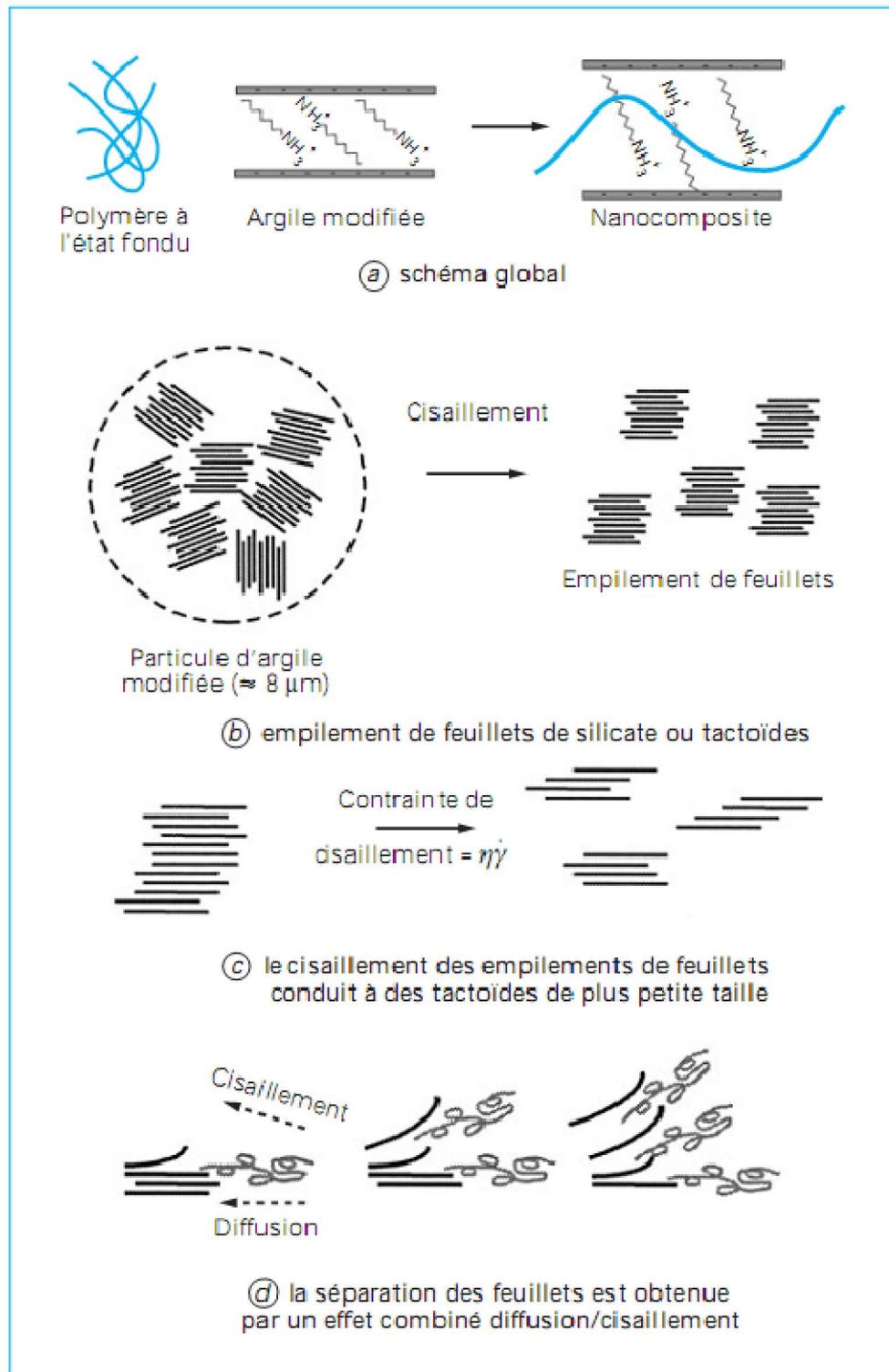


Figure I.10: Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu. [85]

II.3.3. Propriétés des nanocomposites polymère/argile

II.3.3.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites polymère/argile ont prouvé qu'ils sont de bons candidats pour augmenter la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau. La rigidité est souvent caractérisée par le module d'élasticité (module de Young E) [86]. La ténacité (tension nécessaire à la rupture) est plutôt évaluée à partir d'un essai choc et la résistance par la contrainte à rupture.

II.3.3.2. Propriétés thermiques

Dans la majorité des cas, la mise en œuvre des matériaux polymères nécessite d'utiliser des températures supérieures à 180°C, les principales améliorations recherchées par l'incorporation des argiles à des polymères sont donc la stabilité thermique et la tenue au feu.

- **Stabilité thermique**

La dégradation thermique est souvent caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG), Blumstein (1965) fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée à celle de PMMA pur. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. L'introduction de plaquettes d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition du matériau soit à l'oxygène, suivant les autres. [87]

- **Propriétés de retard au feu**

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment et dans le transport [88,89]. Il a été prouvé que les matrices polymères à renfort argileux présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu par rapport aux autres renforts.

II.3.3.3. Propriétés barrières

L'incorporation d'argile au sein d'une matrice polymère confère aux nanocomposites ainsi formés une propriété intéressante appelée l'effet barrière. Cela consiste à une réduction importante de la diffusion de fluides, tels que les gaz ou les liquides, au travers du matériau.

Chapitre II : Les nanocomposites

La dispersion des charges minérales lamellaires possédant un facteur de forme élevé dans une matrice polymère conduit à envisager une performance accrue vis-à-vis des propriétés barrières à l'eau et aux gaz. Ce gain d'imperméabilité est attendu en considérant l'effet de tortuosité induit par la charge, c'est à dire l'augmentation du chemin de diffusion du fluide au sein du matériau. Le facteur important, de même que leur exfoliation et leur orientation. [90]

II.3.4. Applications des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageable pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile et/ou l'emballage.

- ✓ Automobile : pare-chocs, les marches, protection des portières
- ✓ Emballage alimentaire : contenant les pellicules
- ✓ Electricité et électronique : composants électriques et cartes des circuits imprimés
- ✓ Revêtement de surface organique : peinture automobile, vernis de parquet
- ✓ Construction : section d'édifices et panneaux structuraux [87, 90,91].

II.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les nanocharges argile et la montmorillonite qui seront utilisées tout au long de notre étude. Leurs structures, en feuillets ont été étudiées. Les différentes morphologies de dispersion, l'exfoliation, l'intercalation des nanocharges ou la formation d'un microcomposite ont été définies et les différentes méthodes de mise en œuvre (« in-situ », en solution, par voie fondue ...) discutées.

L'introduction des nanocharges à l'intérieur d'un polymère, améliore les propriétés physiques (mécaniques, thermiques, retardatrices de flamme ...), ce qui fait qu'il est très vite intégré dans différents domaines d'application.



Chapitre III :
Protocol expérimental

Chapitre III : Protocol expérimental

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations de nanocomposites à base de PHB contenant différents taux massiques (1, 3 et 5%) de Cloisite 30B. Ensuite, on détaillera le procédé de mise en œuvre par voie fondu. Deux étapes ont été utilisées dans ce travail : il s'agit de l'extrusion pour obtenir les extrudats et la compression pour obtenir les films de faibles épaisseurs et les éprouvettes pour les tests mécaniques. Enfin, on va aborder la définition, le principe et l'appareillage de chaque technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des nanocomposites obtenus.

III.2. Matériaux utilisés

III.2.1. le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB)

La matrice utilisée est le PHB sous forme de granulé. Dont les principales propriétés physiques ont déjà été représenté dans le tableau 5 chapitre I.

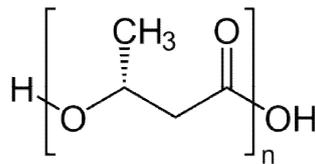


Figure III.1. Structure chimique de PHB

III.2.2. Nanocharge (Cloisite 30B)

Nous avons utilisée une argile organiquement modifiée (Cloisite 30B) qui est une montmorillonite polaire. Elle présente deux courts groupements hydroxyethyle qui la rendent très polaire. [92,93].

Selon plusieurs sources bibliographiques, une bonne intercalation des chaînes de polymère dans les galeries de la Cloisite C30B est généralement obtenue grâce à la présence d'un caractère amphiphile de ses fonctions alcool polaires d'une part, et de sa chaîne alkyle organophile d'autre part [94] . Sa structure chimique est représentée dans la figure III.2.

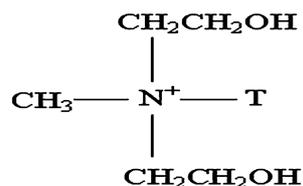


Figure III.2. La structure chimique de la Cloisite 30B. [95]

Chapitre III : Protocol expérimental

T (tallow) : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

Ces propriétés principales sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les principales propriétés de la Cloisite 30B. [92]

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

Il est à noter que ces matériaux ont été étuvés à 60°C pendant 24 heures dans une étuve de marque HERAEUS avant l'utilisation. Cette étape est nécessaire pour minimiser la dégradation hydraulique du polymère et de la charge lors de l'extrusion.

III.3. Formulations et mise en œuvre

III.3.1. Extrusion

Les différentes formulations ont été préparées dans une extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore Netherlands de laboratoire, utilisée pour réaliser des mélanges de faibles quantités en voie fondue. Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et deux vis corotatives à noyau conique : une vanne située dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la réticulation par un canal vers la partie supérieure des vis (Figure III. 3).

Chapitre III : Protocol expérimental



Figure III.3. Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

Les caractéristiques de la mini-extrudeuse utilisée sont regroupées dans le tableau qui suit :

Tableau III.2. Caractéristiques de micro-extrudeuse Micro Compounder DSM Xplore.

Longueur de la vis (mm)	135
Volume net (ml)	15
Masse maximal de l'échantillon (g)	12-13
Vitesse de rotation des vis (tr/mn)	5-250
Température (°C)	0-300
caractéristiques	Valeurs
Force (N)	0-8000

Chapitre III : Protocol expérimental

Des quantités appropriées ($\approx 12\text{g}$) de PHB pur et chargé ont été introduites dans l'extrudeuse préalablement programmés à une Température de 180°C . Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Les conditions opératoires de transformations

conditions / Formulations	Pour : PHB sans charge PHB a 1, 3,5% C30B
Température de fusion	180°C
Vitesse de rotation des vis	80 tr/mn
Temps de séjour de la formulation	360s

Les compositions des différentes formulations sont regroupées dans le tableau III.4.

Les mesures ont été faites avec une balance électronique de marque SCALTEC.

Tableau III.4. Composition de chaque formulation.

Echantillon	PHB(g)	C30B(g)
PHB	12	0
PHB/1%C30B	12	0,12
PHB/3% C30B	12	0,36
PHB/5 %C30B	12	0,6

III.3.2. Moulage par compression

Les extrudas préalablement découpés en petits morceaux (granulés) et étuvés sont repartis dans des moules adaptés, qui sont protégés par un film de téflon entre deux plaques métalliques puis comprimés à l'aide d'une presse de marque (CARVER) au niveau de l'université de Sétif, à une température de 180°C . Après une phase de préchauffage des plaques de 5 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène, une pression de 80bars est exercée pendant 5 minutes, puis

Chapitre III : Protocol expérimental

l'ensemble est refroidi à la température ambiante. Les films et les éprouvettes d'épaisseur (≈ 2 mm) ont été enfin récupérés.



Figure III.4. Photo d'une presse hydraulique pour la préparation des films et éprouvettes.

III.4. Techniques expérimentales

Cette partie sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce projet et leurs principes de fonctionnement.

III.4.1. Caractérisation structurale

III.4.1.1. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie d'infrarouge est une méthode de caractérisation qui permet d'identifier les groupements caractéristiques des molécules organiques de façon générale et les structures dans certaines molécules simples.

Chapitre III : Protocol expérimental

a. Principe général

Le domaine infrarouge s'étend de $0,8\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$ (Figure III.5). Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5\mu\text{m}$) soit (2500 - 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25\mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à $1000\mu\text{m}$ soit 400 - 10 cm^{-1}) [96].

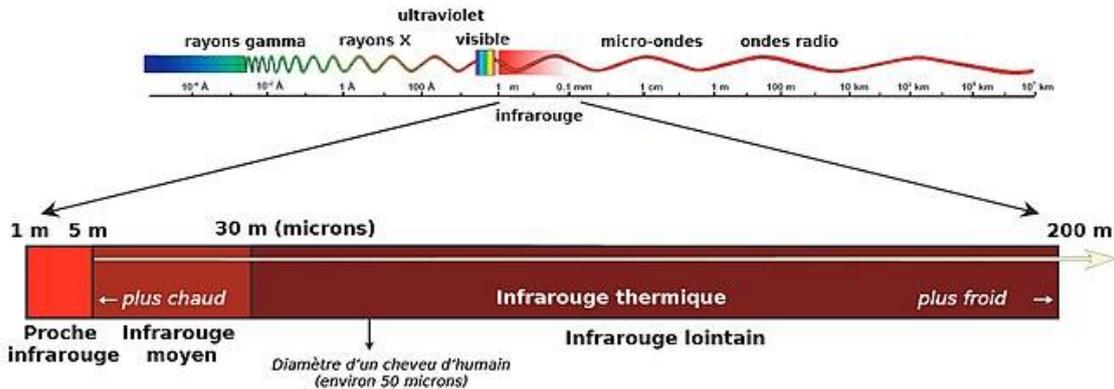


Figure III.5. Le spectre électromagnétique

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. En lointain IR, se sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons [97].

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [98].

La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [99].

Chapitre III : Protocol expérimental

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

b. Régions du spectre de l'IR

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . Certains spectroscopes descendent en dessous des 600 cm^{-1} . On peut compartimenter le spectre IR en trois zones ;

- **De 4000 à 1500 cm^{-1}** , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C.
- **De 1500 à 1000 cm^{-1}** , une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.
- **Enfin, de 100 à 600 cm^{-1}** , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques. Cette région inférieure complexe est également connue comme la «région d'empreinte digitale" parce que presque chaque composé organique produit un motif unique dans ce domaine - Par conséquent, l'identité peut souvent être confirmée par comparaison de cette région à un spectre connu [100].

c. Appareillage d'essais

L'appareil de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau est absorbé et les intensités de cette absorption.

Les spectres sont pris sur une spectroscopie Bruker Alpha (Figure III.6) dans un intervalle de 500-4000 cm^{-1} .



Figure III.6. Spectroscopie IR ; Bruker Alpha

III.4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) [101]

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire. Cependant, dans le cas de notre travail, l'analyse par DRX sera utilisée uniquement pour déterminer les distances interfoliaires de la poudre de montmorillonite modifié (C30B) d'un côté et l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites d'un autre côté.

a. Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches d'argile donnée par la formule de Bragg.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

d : distance interfoliaire.

θ : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de diffraction (nombre entier positif).

Chapitre III : Protocol expérimental

λ : longueur d'onde caractéristique des rayons X.

Un système ordonné comme les lamelles d'argile est caractérisé par un pic correspondant à un angle de diffraction θ donné. Connaissant θ et λ , on détermine alors la distance d entre les lamelles à l'aide de la formule de Bragg.

b. Appareils

Les analyses de diffraction des rayons X de nos nanocomposites ont été réalisées avec un diffractomètre de type EXPERT PROF PANALYTICAL qui est représenté dans la (Figure III.7) à l'Université de Bejaia.

La longueur d'onde de la radiation utilisée est celle du $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Elle est générée par une anode en cuivre, sous une tension de 45 kV et un courant de 30 mA et un monochromateur constitué par un monocristal. L'acquisition du diffractogramme est effectuée à des angles 2θ compris entre 1 et 50° pour les nanocomposites et 2θ compris entre 2 et 50° pour la Cloisite. Le type de balayage est continu avec un pas de $0,02^\circ$ et une vitesse de $7^\circ/\text{min}$.



Figure III.7. La machine de DRX expert prof panalytical.

III.4.3. Caractérisations thermiques

III.4.3. 1. Analyses thermogravimétriques (ATG) [102,103]

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

a. Principe

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène).

La thermogravimétrie est le fait de quatre acteurs : l'échantillon, la masse, le temps et l'environnement.

L'objectif de cette analyse est de caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz.

b. Appareils (Figure III.8)

La stabilité thermique des nanocomposites a été examinée par ATG dans la plage de températures de 20 à 800 °C avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min sous un courant d'air à 20 ml / min, en milieu inerte atmosphérique d'azote avec un appareil TGA Q500 qui est représenté dans la figure III.3. Ces analyses ont été effectuées à l'université de Houari Boumediene.



Figure III.8. L'appareillage TGA Q500.

III.4.4. Comportement mécanique

III.4.4. 1. Essai d'impact (choc) [104,105]

Cet essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette de type barreau. On utilise un mouton-pendule muni à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc.

L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai.

Pour notre cas, l'essai de choc utilisé est l'essai Izod sur éprouvette non entaillée (unnotched cantilever beam impact ASTM D4812)

a. Principe

Le test d'impact Izod sur éprouvette non entaillée est un test en un seul point qui mesure la résistance des matériaux à l'impact d'un pendule oscillant. L'impact Izod est défini comme l'énergie cinétique nécessaire pour initier la fracture et continuer la fracture jusqu'à ce que l'échantillon soit rompu. Ce test peut être utilisé comme un contrôle de qualité rapide et

Chapitre III : Protocol expérimental

facile pour déterminer si un matériau répond à des propriétés d'impact spécifiques ou pour comparer les matériaux pour la ténacité générale.

L'échantillon est serré dans le montage d'essai de choc du pendule avec le bord mince faisant face au bord de frappe du pendule. Le pendule est libéré et autorisé à frapper à travers l'échantillon. Si la rupture ne se produit pas, un marteau plus lourd est utilisé jusqu'à ce que la défaillance se produise.

Nos éprouvettes ont les dimensions suivantes : 2 mm d'épaisseur, 130mm de longueur et 13mm de largeur.

b. Appareils

Le test d'impact Izod illustré dans la (Figure III.9) utilise un pendule lesté pour frapper les échantillons. Les lectures sont fournies dans la quantité d'énergie requise pour briser l'échantillon, généralement en (ft-lb/in²). Plus il faut d'énergie pour casser l'échantillon plus le matériau est résistant.



Figure III.9. Appareil d'essai de choc Izod (ASTM D4812).

III.4.4.2. Essai de microdureté [106]

Les essais dits de microdureté mesurent la pression moyenne de contact des matériaux, lors de l'enfoncement d'un indenteur (conique, pyramidal ou sphérique) sur une surface plane. La microdureté est évaluée après retrait de l'indenteur, à partir de la mesure de

Chapitre III : Protocol expérimental

la dimension de l'empreinte de l'indenteur, ou pendant l'essai à partir de la courbe d'indentation qui lie la profondeur d'indentation à la charge appliquée.

- **Microdureté Vickers (symbole HV) :**

a. Principe

Il consiste à imprimer dans la pièce à essayer un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base carrée, d'angle au sommet 136° , sous une charge F (0.2 kg), et à mesurer la diagonale « d » de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge.

$$HV = 0.189 \times F / d^2$$

Tel que $d=d_1+d_2$.

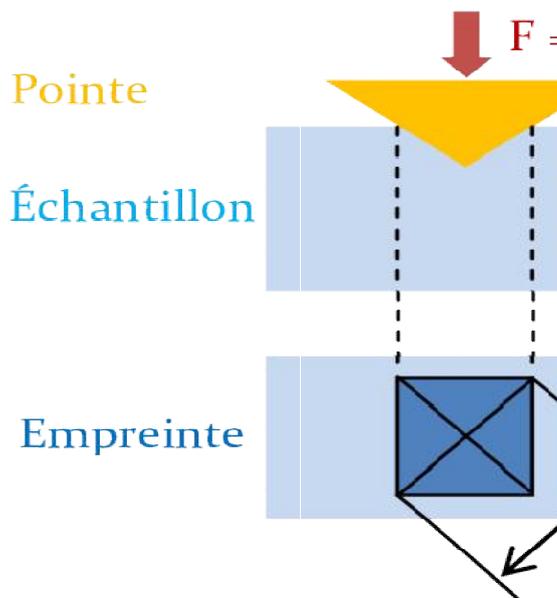


Figure III.10. Principe de la dureté Vickers.

b. Appareils

La machine d'essai de dureté c'est un microduromètre universel (Figure III.11) à indenteur Vickers.



Figure III.11. Machine de microdureté.



Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats d'analyses obtenus lors de notre travail.

Dans un premier temps, nous allons procéder à la caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère par diffraction des rayons X aux grands angles afin d'évaluer la variation de la distance interfoliaire et par spectroscopie IF, pour voir les groupements fonctionnels des matériaux obtenus.

Ensuite on procédera à l'étude des propriétés thermiques en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Et en fin, les propriétés mécaniques qui sont déterminées par l'essai au choc et par microdureté.

IV.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

D'après la figure IV.1, les spectres IR du PHB et des nanocomposites PHB/C30B contenant 1,3 et 5% de cloisite 30B révèlent la présence de plusieurs bandes d'absorption :

- Une bande sous forme de deux pics assez étroits situés à 2966 et 2925 cm^{-1} , attribués aux vibrations d'élongation asymétriques des groupements CH_3 .
- Une large bande centrée à 1730 cm^{-1} , attribuée à l'absorption des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) des esters présents dans le PHB.
- Un pic situé à 1366 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation du CH_3 .
- Une très large bande avec des pics à 1262, 1117 et 1044 cm^{-1} correspondants aux élongations des groupements C-O.

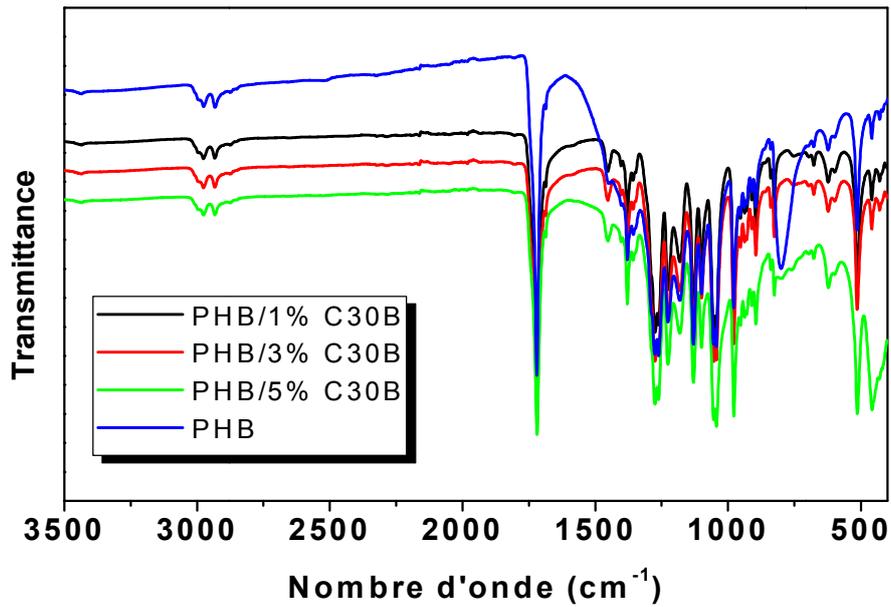


Figure. IV.1. Spectres IR du PHB et des nano-composites PHB/C30B (1,3 et 5%).

L'analyse effectuée nous permet de voir que certaines bandes d'absorptions du PHB sont légèrement affectées par l'ajout de la montmorillonite modifiée (C30B), en particulier la bande des carbonyles situées aux alentours de 1730 cm^{-1} , comme illustré sur la figure IV.2.

En effet, la bande caractéristique des groupements carbonyles de l'ester se déplace vers les longueurs d'ondes les plus bas au fur et à mesure que la composition en C30B augmente, traduisant l'existence d'interactions de type liaison Hydrogène entre les groupements carbonyles du PHB et les groupements hydroxyles de la C30B.

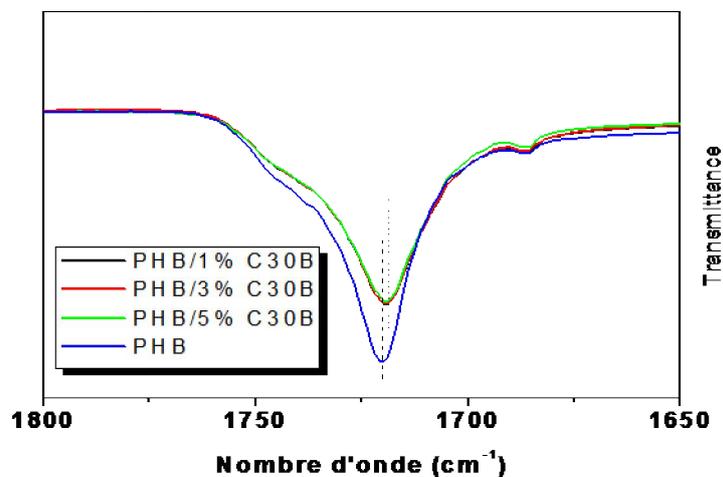


Figure. IV.2. Spectres IR du PHB et des nano-composites PHB/C30B (1,3 et 5%) dans le domaine des carbonyles.

IV.3. Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)

La caractérisation de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère va nous servir à définir le type de morphologie des nanocomposites obtenus. Ceci peut s'avérer très utile, car les propriétés du nanocomposite dépendent de la morphologie.

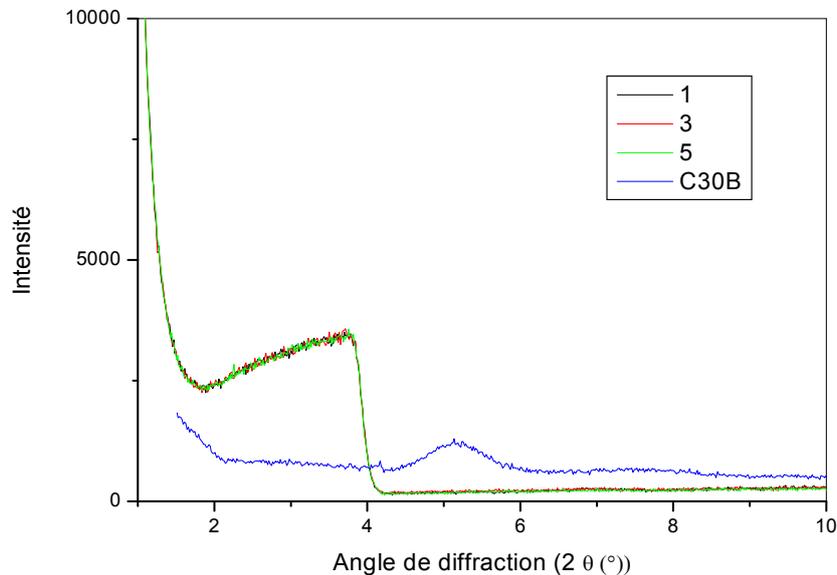


Figure. IV.3. Spectres DRX de la C30B et des nanocomposites PHB/C30B (1,3 et 5%).

La figure IV.3 représente les spectres DRX de la C30B et des nanocomposites PHB/C30B contenant 1,3 et 5% de C30B. Il apparaît que la C30B présente un pic de diffraction à $2\theta = 5,1^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire de $19,02 \text{ \AA}$.

Dans les nanocomposites PHB/C30B, le pic de diffraction de la C30B est décalé vers les angles les plus bas, correspondant à une augmentation de la distance interfoliaire qui traduit la formation de nanocomposites intercalés, quelque soit la composition du mélange. Ce résultat est en accord avec les observations relevées dans les spectres IR, qui traduit une compatibilité entre la cloisite 30B et la matrice PHB.

IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée en présence d'azote N_2 entre 20 et 600°C à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sur les films préparés pour tous les échantillons. La figure IV.4 présente les courbes thermogravimétriques pour la matrice pure PHB et les

Chapitre IV: Résultats et discussion

nanocomposites PHB/3%C30B et PHB/5%C30B. La dégradation thermique intervient sur une plage de température comprise entre 210 et 310°C environ. Cette dégradation est ensuite plus rapide pour le PHB pur. L'addition de 3 et 5% en poids d'argile décale la température de dégradation, de 218°C jusqu'à 250 pour PHB/3%C30B et 254°C pour PHB/5%C30B respectivement signant une nette amélioration de la stabilité thermique du PHB, confirmé par l'augmentation de la T_{dmax} en présence de la C30B. (Figure IV.5), cette amélioration est attribuée à la bonne dispersion de la C30B dans la matrice PHB.

Ce résultat est en accord avec ceux évoqué dans des travaux de recherches similaires ou les auteurs observent généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites en raison de bonnes interactions polymère/argile ou les plaquettes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation [107].

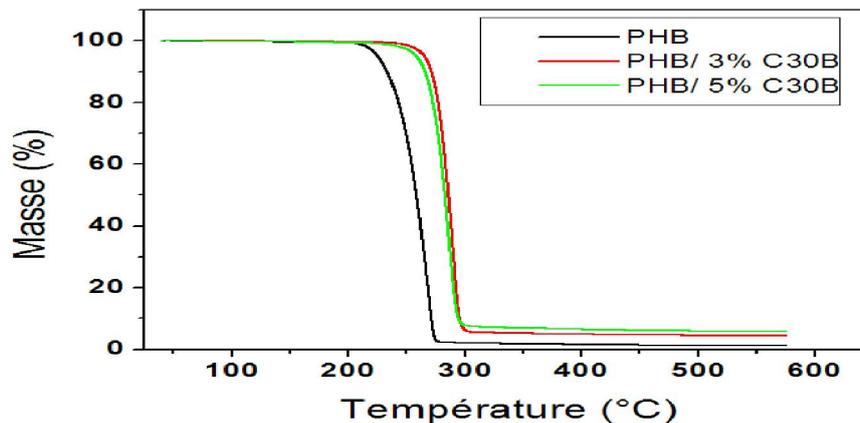


Figure IV.4. Thermogrammes ATG de PHB et des nano-composites PHB/C30B (3 et 5%).

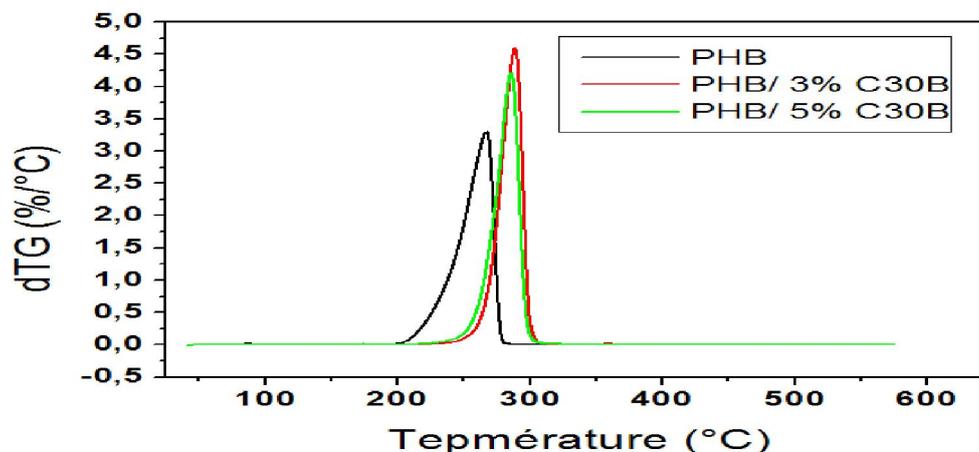


Figure IV.5. Thermogrammes dTG de PHB et des nanocomposites PHB/C30B (3 et 5%).

IV.5. Essai d'impact (choc)

Les résultats du test de choc Izod sur des éprouvettes non entaillées des formulations PHB pur et PHB/C30B (1,3 et 5%) regroupés dans le tableau IV.1 sont représentés sur la figure IV.6 ci-dessus :

Tableau IV.1. Résultats d'essai de choc.

Nuance	Energie (J)			
	1	2	3	Moy
PHB pur	0,30	0,13	0,25	0,23
PHB/1%C30B	0,17	0,28	0,21	0,22
PHB/3%C30B	0,06	0,05	0,13	0,08
PHB/5%C30B	0,36	0,58	0,20	0,38

Les éprouvettes de mélange subissent une rupture. Il est à noter que dans le cas des nanocomposites PHB/C30B (1 et 3 %), l'augmentation du taux de la nanocharge (C30B) entraîne une diminution de la résistance au choc (diminution de l'énergie nécessaire pour détruire une éprouvette en une seule fois). D'autre part, le nanocomposite PHB / 5 % C30B entraîne une augmentation de la résistance au choc (augmentation de l'énergie nécessaire pour détruire une éprouvette en une seule fois).

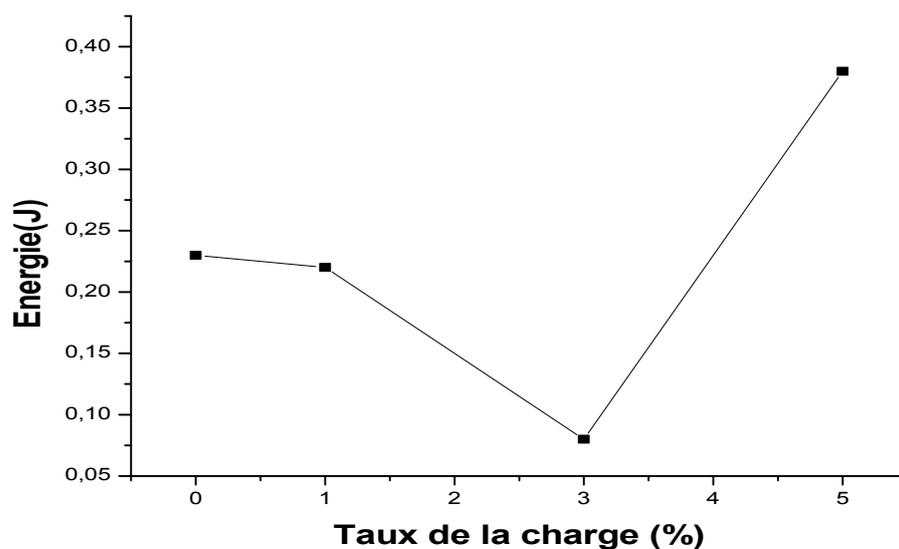


Figure IV.6. Energie nécessaire pour rompre une éprouvette en fonction de taux de la nanocharge (C30B)

IV.6. Essai de microdureté

Nous avons réalisées l'essai de dureté avec un micro duromètre universel étalonné et certifié, au laboratoire des génies mécaniques. Nous avons utilisé pour chaque cas trois éprouvettes, puis nous avons calculé la moyenne. Les résultats de l'essai sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.2. Résultats de l'essai de micro-dureté

Nuance	Microdureté HV			
	1	2	3	Moy
PHB pur	18	17	16	17
PHB/1%C30B	15	14	16	15
PHB/3%C30B	16	18	17	17
PHB/5%C30B	20	19	18	19

Les résultats obtenus montrent une résistance très importante chez le nanocomposite PHB/5%C30B qui est due à une meilleure dispersion de la charge (C30B) dans la matrice polymère, contrairement aux nanocomposites PHB/C30B (1 et 3%) qui eux montrent une résistance inférieure à celle de la matrice pure.

Les images obtenues par la même analyse (fig IV-7) montrent que le nanocomposite contenant 1% de C30B présente des agrégats (couleur blanche sur l'image) traduisant une mauvaise dispersion de la C30B dans la matrice PHB. Ces derniers deviennent de plus en plus petits au fur et à mesure que la composition en C30B augmente, particulièrement pour la composition de 5% de C30B.

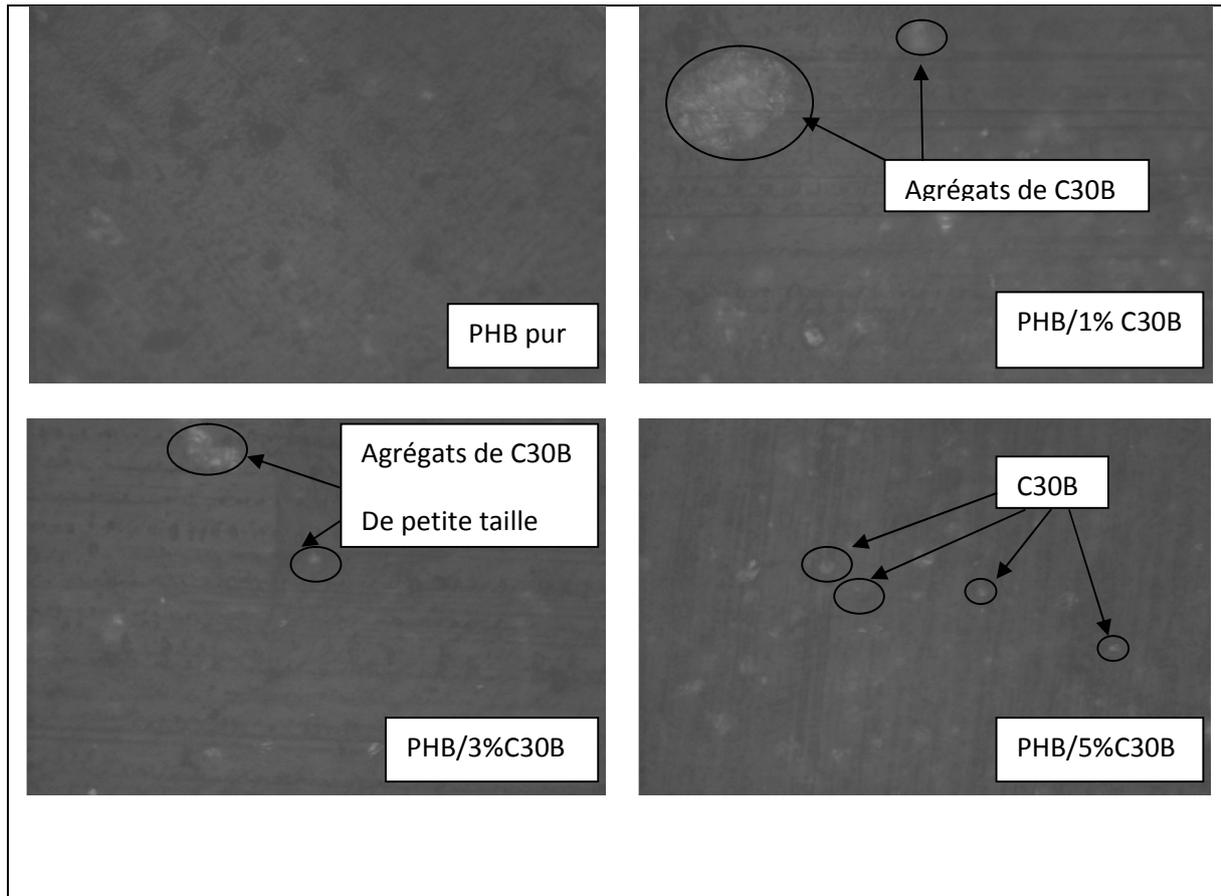


Figure IV.7. images de la microdureté vikers du PHB et des nanocomposites PHB/C30B (1, 3 et 5%)



***Conclusion
Générale***

Conclusion générale

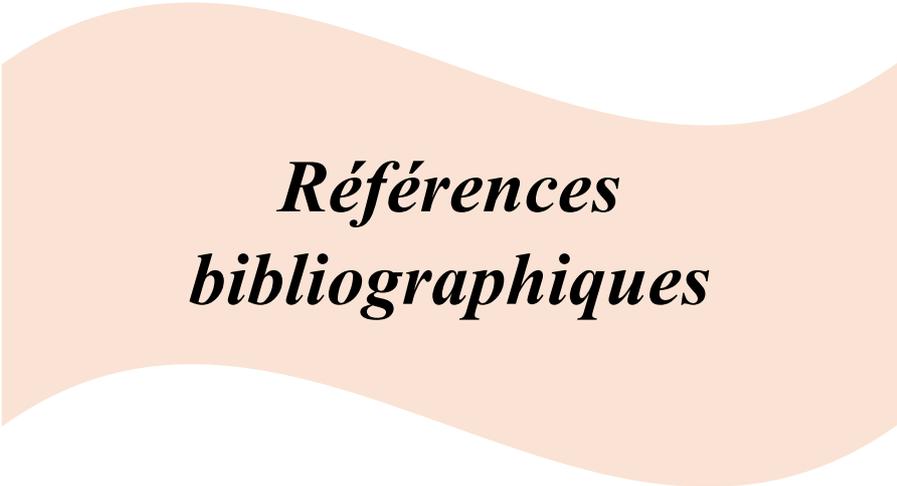
Ce travail a permis d'élaborer des nanocomposites binaires PHB/nanocharge (C30B) à différents taux (1, 3 et 5% en masse) par voie fondue en utilisant une extrudeuse bis-vis puis de les caractériser par différentes techniques afin de recueillir le maximum d'informations sur les propriétés des nouveaux matériaux préparés telles que l'analyse de diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), L'analyse thermogravimétrique (ATG/dTG) et les tests mécaniques de choc et microdureté.

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

- Les résultats obtenus par IR ont révélé que la C30B est compatible avec PHB comme mis en évidence par l'augmentation de la surface du pic des carbonyles du PHB traduisant l'existence d'interactions de type liaison hydrogène.
- La DRX nous indique que les nanocomposites à base de la C30B ont une structure intercalée due à une meilleure dispersion dans la C30B.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que les nanocomposites PHB/C30B présentent une meilleure stabilité thermique par rapport au PHB pur, cette amélioration de la tenue thermique est attribuée à l'effet barrière joué par la C30B qui empêche le dégagement et le départ des gaz issus de la décomposition du polymère.
- Les résultats des propriétés mécaniques (la résistance au choc) ont montré que l'ajout de 5% de la C30B entraîne une augmentation de la résistance au choc signé par l'augmentation de l'énergie nécessaire pour détruire une éprouvette en une seule fois.
- Les résultats des propriétés mécaniques (essai de microdureté) montrent une résistance plus importante chez le PHB/5%C30B comparés aux autres nanocomposites (1 et 3%) et au polymère pur.

Comme perspectives, il serait utile, voir nécessaire, de prévoir un travail complémentaire qui traitera l'analyse TEM afin de pouvoir analyser la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique et de confirmer à titre d'exemple l'intercalation et/ou l'exfoliation de la nanocharge dans les nanocomposites et d'étudier les propriétés barrières.

Aussi, une étude de la biodégradabilité de ces matériaux est souhaitée.



***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Lange BJ. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging—a Review. *Packag Technol Sci*; 2003; 16:149–158.
- [2] James S. Murday, *The AMPTIAC News/etter*, 2002, 6, 1, 5-10
- [3] S. CHAOUI, *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale*. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif. 2014.
- [4] WR Schmidt, HE Eaton Jr - US Patent 6,341,747, (2002)
- [5] M Alexandre, P Dubois - *Materials Science and Engineering: R: Reports*, (2000)
- [6] ACC Esteves, A Barros-Timmons, T Trindade - *Química Nova*, (2004)
- [7] P Anadão - *Polymer Nanocomposite Foams*, (2013) - books.google.com
- [8] RA Vaia, H Ishii, EP Giannelis - *Chemistry of Materials*, (1993)
- [9] L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Medric, M. Kaci, Y. Grohens, Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1357-1365, 2010.
- [10] AwaSoronfé DOUMBIA, thèse de développement de filaments nanocomposites a base de polylactides (PLA)- Application aux textiles antibactériens, université de Lille, (2012)
- [11] Ju H-M. Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Mater Lett* 2010; 64:357–360.
- [12] Claire cerlé, mémoire de maitrise et science appliquée, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, université de Montréal, (10/2009) *Environ Eng* 2014;02:58–63.
- [13] Maiza Mounira, formulation et caractérisation des matériaux biodégradables a base de l'acide polylactique /plastifiants, thèse de doctorat, université de Sétif, (04/2016)
- [14] Pierre Feuilloley, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture)
- <http://www.vegemat.com/fr/archives.htm>
- [15] Fanny Bonnet, Philippe Zinck. Vers des polyesters biosourcés et recyclables. *L'Actualité Chimique*, Société chimique de France, A paraître. hal-03017311
- [16] 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>

Références bibliographiques

- [17] R. J. Müller, Chapitre 12-Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing, General aspects and special applications, Biopolymers; 10, Editor: Alexander Steinbüchel, Wiley-VCH, (USA), 365-374, 2004.
- [18] M. déroiné, étude du vieillissement des biopolymères en milieu marin, thèse de doctorat, université Bretagne sud, 2014.
- [19] Feuilloy P., Cesar S., Jamal M., Benguigui L., Grohens Y., Pillin H., Bewa S., degradation of polyethylene used for agricultural purposes, J.Polym. Environ. 133,355, 2005.
- [20] Avérous L (2004), J. Macromol. Sci C Polym. Rev., 3, 231
- [21] Rabetafika H., Paquot M.et Dubois P., Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 10: 185-196, (2006)
- [22] Saliha CHAOUI, Elaboration et caractérisation de nanocomposites a matrice polymeres : approche experimentale, these de doctorat, universite FERHAT ABBAS- SETIF
- [23] Clarinval, A.M. and F. Montfort Windels, Les polymères biodégradables. CRIFCentre de recherche collective des secteurs, 2003.
- [24] Zoubida SAADI, Etude de la dégradation fongique des polymères est caractérisation des sous-produits de dégradation – étude de l'écotoxicité de ces polymères, thèse de doctorat, universite de MAINE – U.F.R. Science et techniques, (2008)
- [25] Martin D.P., Williams S.F., Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, Biochem. Eng. J. 16: 97–105, (2003)
- [26] Pillai O., Polymers in drug delivery, Curr. Opin. Chem. Biol., 5: 447–451, (2001)
- [27] James Lee L., Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications, Ann. Biomed. Eng., 34:75–88, (2006)
- [28] Chen G.Q., Wu Q., The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, Biomaterials, 26: 6565–6578, (2005)
- [29] Rabetafika HN., Paquot M., Dubois P. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2006 10(3), 185 – 196
- [30] Chiellini E., Solaro R., Biodegradable polymers and plastic, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, USA, (2003)
- [31] Doi Y., Steinbüchel A., Biopolymers, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2002)
- [32] Mazollier C., Taullet A. Paillages et ficelles biodégradables: une alternative pour le maraîchage bio. Alter. Agri., 59: 10–13, (2003)

Références bibliographiques

- [33] Davis G., Song J.H., Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management, *Ind. Crop. Prod.*, 23: 147–161, (2006)
- [34] Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Sci. Technol.*, 10: 52–68, (1999)
- [35] Vincent Mathel, mémoire de maitrise, étude de la cristallisation de polyhydroxybutyrate, ununiversité de SHERBROOKE, 2016
- [36] Avérous, L. (2013). Polymère biodegradable et biosourcés: Des matériaux pour un futur durable.pdf.
- [37] Lenz, R. W., & Marchessault, R. H. (2005). Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6(1), 1–8. <http://doi.org/10.1021/bm049700c>
- [38] Bohmert, K., Balbo, I., Kopka, J., Mittendorf, V., Nawrath, C., Poirier, Y. ... Willmitzer, L.(2000). Transgenic Arabidopsis plants can accumulate polyhydroxybutyrate to up to 4% of their fresh weight. *Planta*, 211(6), 841–845. <http://doi.org/10.1007/s004250000350>
- [39] Sudesh, K., Abe, H., & Doi, Y. (2000). Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 25(10), 1503–1555. [http://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00035-6](http://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00035-6)
- [40] Hablot, E., Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2008). Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 413–421. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.018>
- [41] Mousavioun, P., George, G. a., & Doherty, W. O. S. (2012). Environmental degradation of lignin/poly(hydroxybutyrate) blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97(7), 1114–1122. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.004>
- [42] Lu, X., Wen, X., & Yang, D. (2011). Isothermal crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Journal of Materials Science*, 46(5), 1281–1288. <http://doi.org/10.1007/s10853-010-4912-7>
- [43] Ariffin, H., Nishida, H., Shirai, Y., & Hassan, M. A. (2008). Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, 93(8), 1433–1439. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.020>
- [44] Laurent Belard, thèse doctorat, « nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié », Université de Reims, (19/12/2007)
- [45] Domenech T., Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, thèse de doctorat, école National Supérieure des Mines de Paris, 2012

Références bibliographiques

- [46] Vermogen A., Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004
- [47] Sylvain B., développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : control de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, thèse de doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, 2004
- [48] C Dekimpe, M C Gastuche, G W Brindey, Am mineral, 46,p1370 -1381 (1961).
- [49] C E Weaver, L D Pollard. Elsevier scientific Pub Co., Amsterdam (1973).
- [50] K.A Carrado. Applied Clay Science, 17, p 1-23 (2000)
- [51] Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals ».
- [52] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.1982 « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson,pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [53] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratifiedclay-water-electrolyte-xantha J.Colloid Interface Sci. 273, 675-684 ».
- [54] Assassi Fatima, mémoire magister, Synthèses et caractérisations des nanocomposites, université d'Oran, 3, (2010)
- [55] Zhen Wang, Thomas J.Pinnavaia, Chem. Master, 1998, 10, 1820-1826.
- [56] Reynaud E. Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2000)
- [57] E. Nissame. Thèse de doctorat en chimie. Université d'Inde. (2014)
- [58] R.L. Anderson et al. / Earth-Science Reviews 98, 201–216, (2010)
- [59] T.J. Pinnavaia, Intercalated clay catalysts. Science 220, 365–371, (1983)
- [60] C. Blachier, et al. / Journal of Colloid and Interface Science 336, 599–606, (2009)

Références bibliographiques

- [61] (A) R.E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York, (1968). (b) R.E. Grim, &N. Guven, Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses (Vol. 24). Elsevier. (2011)
- [62] J. M Thoamas, et al. / Journal of Catalysis, 78(1), 197-208, (1982)
- [63]G.V Shanbhag, and S.B Halligudi; J. Mol. Catal A: Chem. 222, 223, (2004)
- [64] C Zilg, R Thomann, R Mulhaupt, J Finter. Advanced Material, 1999, Vol 11, p 49-52
- [65] G Lagally. Solid State Ionics, 1986, Vol 22, p 43-51.
- [66] Y L Tien, K H Wei Polym, 2001, Vol 42, p 3213-3221.
- [67] G Lagally. Solid State Ionics, 1986, Vol 22, p 43-51.
- [68] MRAH Lalouari, synthèse et caractérisation de poly (oxyde de propylène) et polystyrène/montmorillonite nanocomposites, thèse de doctorat, université d'Oran Es-Senia, 2016
- [69] Herron N, Thorn DL. Advanced Materials 10, 1173–84 (1998)
- [70] A Illaik, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2008)
- [71] M Châtain - AM5000): Techniques de l'Ingénieur, (2001)
- [72] G CAMUS - N4803 : Techniques de l'Ingénieur, (2014)
- [73] P. Motamedi, R. Bagheri / Composites Part B 85, 207-215(2016)
- [74] L. García-Cruz et al. / Journal of Membrane Science 498, 395–407 (2016)
- [75]G. Mittal et al. / Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, 11–25 (2015)
- [76] M. Mounika and K. Ravindra / Materials Today: Proceedings 2, 3610–3618 (2015)
- [77] F. Molaei et al. / Journal of Molecular Structure 1095, 8–14 (2015)
- [78] Fiche technique: Ingeo™ Biopolymer 7001D de NatureWorks LLC, NW7001D_051112V1
- [79] S. Pavlidou, C.D.Papaspyrides / Progress in Polymer Science 33 1119–1198 (2008)

Références bibliographiques

- [80] J.M.GLOAGUEN, J-M. LEFEBVRE – AM 5 205: Techniques de l'ingénieur, (2007)
- [81] V. Mittal, Royal Society of Chemistry, P001-P004, (2010)
- [82] D. Adame, G.W. Beall / Applied Clay Science 42, 545–552(2009)
- [83] S. Sinha Ray, M. Okamoto / Prog. Polym. Sci. 28, 1539–1641 (2003)
- [84] T.D. Fornes et al. / Polymer 42, 9929-9940 (2001)
- [85] J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, Technique de l'ingenieur, N2615, (2007)
- [86] Youcef. M, Cherifi.A, mémoire, étude du vieillissement naturel de nanocomposite à base de polyhydroxyalcanoate (PHA) et d'Halloysite Algérienne
- [87] Renac C, Assassi F. Formation of non-expandable 7A° halloysitehalloysite during Eocene Miocene.Continental weathering at Djebel Debbagh Algeria: A geochemical and stableisotope study. Sediment Geol 2009; 217: 140-53.
- [88] C.Vovelle, J.L. Delfau, Combustion des plastiques, Techniques de l'ingénieur, Plastiques etComposites, 3, p.170, (1997).
- [89] S.Bourbigot, R. Delobel, S.Duquesne, Comportement au feu des composites, techniques del'ingénieur, Plastiques et Composites, 5, p.330 (2006).
- [90] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, et al.Synergistic effet of compatibilizer and cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactideblends. PolymEngSci 2013.DOI: 10.1002/j.polymengsci.23776
- [91] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effet of naturel weather on the structure and properties of polulactide/ Cloisite 30B nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 95,1751,2010.
- [92] 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)
- [93] Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.

Références bibliographiques

- [94] Khalid Boubekri, Mémoire maîtres sciences (M.Se), propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène, Université Laval, (2006)
- [95] 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)
- [96] « cours de spectroscopie infrarouge » <http://www.univbouira.dz/fr/index.php/cours-a-telecharger/category/666-Dr%20MOUNI%20LotfiChimie.pdf>
- [97] C. DAHER. Thèse de doctorat. Université pierre et marie curie. France (2012)
- [98] Hollas M.J. Spectroscopie, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris (2003).
- [99] Dalibart M. et Servant L. Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (2000)
- [100] « Introduction to IR Spectra » <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irintro.html>
- [101] Qingkai Meng, Marie-Claude Heuzey et Pierre J. Carreau, Polymer Degradation and Stability, 97, 2010-2020, (2012), Parakalan Krishnamachari et al, Environmental Science and Technology, 7, (2007)
- [102] N. Berlioux et al./ Analyse Thermogravimétrique [en ligne]. Disponible sur : http://www.sgm.univsavoie.fr/LP/carac_2010/Berlioux_Gilloux_Jacob/ATG/Berlioux%20_Gilloux_Jacob_ATG.pdf
- [103] E WIRTH et al. / P1260 : Techniques de l'ingénieur, (2014)
- [104] <https://www.intertek.com/polymers/testlopedia/unnotched-izod-impact-astm-d4812/>
- [105] <https://www.med-technews.com/medtech-insights/the-difference-between-weld-knit-and-meld-line/>
- [106] Document usine N°3, Contrôle qualité – Matériaux métalliques, Essai de dureté – ISO 409/1(1982)

Références bibliographiques

[107] Abranyi A., Szazdi L., Pukanszky B., Vancso J., Pukanszky B., Formation and Detection of Clay Network Structure in Poly(propylene)/Layered Silicate Nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.*, 27: 132–135, (2006)

Résumé :

Ce travail de mémoire de fin d'études porte sur l'étude des relations structure/procédés de mise en forme/propriétés finales du matériau polymère PHB et de nanocomposites PHB/C30B à différent taux de nanocharges (1, 3 et 5%).

Ces derniers sont destinés à l'emballage alimentaire en vue de remplacer les polymères issus non biodégradables tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) et polypropylène (PP)....

Cependant le PHB est un matériau fragile et rigide, l'un des ses principaux désavantages est ça faible stabilité thermique. En effet, il commence à se dégrader à des températures proches de sa température de fusion ($\approx 180^{\circ}\text{C}$). Limitant ainsi son application dans beaucoup de procédés industriels qui nécessites une température de mise en œuvre.

La première étape est consacrée à l'élaboration des matériaux à l'état fondu sous forme d'éprouvettes ; la seconde étape de ce travail a été réservée à la caractérisation de ces derniers par:

- ✚ IR pour montrer l'effet de la nanocharge C30B sur la structure chimique du PHB.
- ✚ DRX à fin de poursuivre l'état de la dispersion de la charge dans la matrice.
- ✚ ATG qui va nous indiquer les domaines de la stabilité thermique.
- ✚ Les tests mécaniques, choc et microdureté pour voir l'effet de la nanocharge sur les propriétés mécaniques du PHB.

Abstract :

This end-of-study thesis focuses on the study of the structure / shaping process / final properties relationships of the PHB polymer material and of PHB / C30B nanocomposites at different levels of nanofillers (1, 3 and 5%).

These are intended for food packaging to replace non-biodegradable polymers such as polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP)...

However, PHB is a fragile and rigid material, one of its main disadvantages is its low thermal stability. Indeed, it begins to degrade at temperatures close to its melting point ($\approx 180^{\circ}\text{C}$). Thus limiting its application in many industrial processes which require an implementation temperature.

The first step is devoted to the development of the materials in the molten state in the form of test specimens; the second stage of this work was reserved for the characterization of the latter by:

- ✚ IR to show the effect of the C30B nanocharge on the chemical structure of PHB.
- ✚ XRD in order to continue the state of the dispersion of the charge in the matrix.
- ✚ TGA which will tell us the areas of thermal stability.
- ✚ Mechanical, shock and microhardness tests to see the effect of nanoburden on the mechanical properties of PHB