

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Béjaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

Elaboration, caractérisation et étude de l'absorption des nanobiocomposites PLA/PHB/Cloisite 30B.

Présenté par :

DAIKHA Meriem

DAIKHA Samira

Soutenu le 3/07/2017

Jury :

Président : Abderrahmane HABI

Professeur

UAMB

Examineur : Boubkeur Seddik BOUAKAZ

Docteur

UAMB

Encadreur : Djamila AMMIMER

M.A.A

UAMB

Co-promotrice: Nabila ROUBA

M.C.B

UAMB

Promotion 2016/2017

Remerciements

Avant tout nous tenons nos remerciements à notre **Dieu** de nos avoir donné la force et le courage.

A la suite nous tenons à remercier vivement **M^{eme} D.AMMIMER** et **M^{eme} N.ROUBA**, pour bien voulues encadré ce travail, et pour leurs efforts énormes, par leurs informations et leurs encouragements.

Nous tenons également à remercier Monsieur le président **A.HABI**, Professeur à l'Université de Bejaia pour avoir accepté de présider ce travail.

Nous tenons aussi à remercier vivement Monsieur **B.S.BOUAKEZ**, non seulement pour avoir accepté d'examiner ce travail, mais aussi pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail. Son expérience, nous' a aidé dans l'accomplissement de ce travail.

Je remercie également l'ensemble du personnel du département de génie des procédés de l'Université de Bejaia (enseignants, techniciens, étudiants, secrétaires) que on' a pu côtoyer durant ces années pour leur bonne humeur et leurs compétences.

DEDICACES

Je teints d'abord à remercier le bon dieu qui m'a donné le courage et la patience de mener à terme ce travail.

Et je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes parents, mes sœurs et mes frères, d'avoir cru et vécu cette aventure avec moi, d'être toujours prêts à m'écouter et à me soutenir moralement et financièrement.

Je remercie chaleureusement toute ma famille et mes amies, pour leurs amour et leurs soutien quotidien et pour leurs encouragement. ...Je leur souhaite une vie épanouissante, passionnante et heureuse.

DAIKHA Samira

Abréviations

DEDICACES

*Je remercie en premier lieu Allah le tout
puissant de m'avoir donné, la force et le
courage d'achever ce travail*

*Avec ma profonde gratitude et grand amour, je dédie ce
modeste travail :*

*A mes très chers parents que j'aime énormément, pour leur
soutien, leur offert et leur sacrifice pour ma réussite et mon
bonheur. Que dieu les garde et les protège ;*

A mes chers frères Yousef, Brahim, Boubkeur et Mohamed ;

A ma chère sœur Khadidja ;

A mon neveu Abdo

A mon fiancé et à sa famille ;

A mes oncles et à mes tantes ;

A mes cousines et cousins

A ma grande mer ;

A tous mes amis (es).

MERJEM

Abréviations

Paramètres expérimentaux :

Mn : Masse molaire moyenne en nombre.

Mw : Masse molaire moyenne en poids.

Tc : Température de cristallisation.

Tcc : Température de cristallisation froide.

Tf : Température de fusion.

Tg : Température de transition vitreuse

E : Module d'Young.

UV : Ultra- Violet

Matériaux :

PLA ou PDLLA : polylactide lactique.

PDLA : Poly-D-lactide.

PLLA : Poly-L-lactide.

PET : Poly(éthylène téréphtalate).

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PCL : Polycaprolactone.

PBS : Poly(butylène succinate).

PBSA : Poly(butylène succinate-co-butylène adipate).

PA : Polyamide.

PBAT : Poly(butylène adipate-co-téréphtalate).

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

P(3HB-3HV) ou PHBV : Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).

P(3HB) ou PHB : poly(3-hydroxybutyrate).

P(3HB-3HV) ou PHBV : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).

P(3HB-co-3HHx) ou PHBHHx : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate).

P(3HB-co-4HB) : poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate).

P(3HO) ou PHO : poly(3-hydroxyoctanoate).

P(3HV) ou PHV : poly(3-hydroxyvalérate).

MMT: Montmorillonite.

C30B : Cloisite 30B

Techniques :

IR : Infrarouge.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

ATG : Analyse thermogravimétrique

DRX : Diffractions des Rayons X.

DMA : Analyse mécanique dynamique.

DSC : Differential scanning calorimetry = calorimétrie différentielle à balayage.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Les polymères biodégradables

Figure I.1 : Classification des matériaux polymères biodégradable.....	6
Figure I.2 : Processus impliqués lors de la biodégradation.....	7
Figure I.3 : Capacités mondiales des plastiques biologiques jusqu'en 2020 en fonction des annonces d'entreprises.....	9
Figure I.4 : Répartition de la capacité mondiale des plastiques biologiques par région.....	10
Figure I.5 : Unité constitutionnelle de polylactide.....	10
Figure I.6 : Méthodes de synthèse pour le poly (acide lactique) (PLA).....	11
Figure I.7 : Les trois formes isomériques du lactide.....	12
Figure I.8 : Structure du poly (3-hydroxybutyrate) PHB.....	18
Figure I.9 : Structure générale des polyhydroxyalcanoates ($x = 1, 2, 3$; $n = 100-30000$; $R_1, R_2 =$ groupes alkyle, C1-C13).....	19
Figure I.10 : Schéma de la Phase cristalline α	20
Figure I.11 : Schéma illustrant la génération de la phase cristalline β du PHB à partir de l'état amorphe.....	20
Figure I.12 : Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire.....	28
Figure I.13 : Courbes DMA des mélanges de PLA/PHB en fonction de la température.....	30
Figure I.14 : Évolution des propriétés mécaniques du mélange suivant la proportion PLA/PHB.....	30

Chapitre II : Les Nanobiocomposites

Figure II.1 : Feuillet de type 2:1.....	34
--	----

Figure II.2 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	35
Figure II.3 : Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère...	37
Figure II.4 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie fondu.....	39
Figure II.5 : Principe d'élaboration de nanocomposite par la polymérisation in-situ.....	40
Figure II.6 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie solvant.....	41
Figure II.7: Modèle proposé pour la voie de diffusion tortueuse en zigzag d'un gaz à travers des nanocomposites en polymère à base d'argile.....	43
Figure II.8 : Patrons WAXS des nanocomposites PLA/ C 30B, PLA propre, PLA/C30B (1% en poids), PLA/C30B (3% en poids) et PLA/C30B (5% en poids).....	46

Chapitre III : Méthodes de caractérisation

Figure III.1 : La diffraction des rayons X.....	50
--	-----------

Chapitre IV : Protocole expérimental

Figure IV.1 : Structure chimique de PLA.....	53
Figure IV.2 : Structure moléculaire du Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB).....	54
Figure IV.3 : Structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B.....	55
Figure IV.4 : Photos de la micro-extrudeuse DSM 15.....	57
Figure IV.5 : Photos de presse hydraulique.....	58

Chapitre V : Résultats et discussions

Figure V.1 : Spectre IR-TF du PLA.....	61
Figure V.2 : Spectre IR-TF du PHB.....	63
Figure V.3 : Spectre IR-TF du PLA /PHB a différents pourcentages.....	65
Figure V.4 : Les bandes les plus intenses dans les mélanges PLA/PHB.....	65
Figure V.5 : Spectre IR-TF du PLA et leur nanocomposite.....	66

Figure V.6 : Spectre IR-TF du PHB et leur nanocomposite.....	66
Figure V.7 : Spectre IR-TF du melange PLA ₅₀ /PHB ₅₀ leur nanocomposites.....	67
Figure V.8 : Thermogramme de perte de masse ATG du PLA	68
Figure V.9 : Thermogramme DTG du PLA.....	69
Figure V.10 : Thermogramme de perte de masse ATG du PHB.....	70
Figure V.11 : Thermogramme DTG du PHB.....	70
Figure V.12 : Thermogrammes ATG des polymères et des mélanges.....	71
Figure V.13 : Thermogrammes DTG des mélanges.....	71
Figure V.14 : Thermogrammes de perte de masse des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/PHB/C30B et PHB/C30B.....	72
Figure V.15 : Thermogrammes DTG des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/PHB/C30B et PHB/C30B.....	72

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Chapitre II : Les Nanobiocomposites

Tableau II.1: Propriétés de traction du PLA pur et du PLA nanocomposites contenant divers contenus de Cloisite.....46

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHB/Lapol.....48

Chapitre IV : Protocole expérimental

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques de polyacidelactique(PLA7001D).....54

Tableau IV.2 : Propriétés physico-chimiques de poly (3-hydroxybutyrate) (PHB).....55

Tableau IV.3 : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B.....56

Tableau IV.4 : Composition des différentes formulations mélange PLA/PHB.....57

Tableau IV.5 : Composition des différentes formulations Nanoomposites PLA/PHB/C30B.....58

Chapitre V : Résultats et discussions

Tableau V.1 : Principales bandes caractéristiques du PLA.....62

Tableau V.2 : Principales bandes caractéristiques du PHB.....64

Tableau V. 3 : Différentes températures de dégradation et le taux de résidu du PLA et PHB purs, leurs mélanges et nanocomposites.....73

Tableau V.4 : Evaluation de la masse des films dans l'eau en fonction de temps.....74

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : les polymères biodégradables

I. Généralités sur les polymères biodégradables.....4

I.1. Définition.....4

I.2. Classification.....5

I.3. La biodégradation.....6

I.4. Paramètres intervenant dans la biodégradation.....8

I.5. Marché des bioplastiques.....8

I.6. Le poly(acide lactique) (PLA).....10

I.6.1. Les voies de synthèse du PLA.....10

I.6.2. Structure moléculaire et stéréochimie du PLA.....12

I.6.3. Avantages et inconvénients du PLA.....13

I.6.4. Propriétés de PLA.....14

I.7. Le poly (hydroxybutyrate) (PHB).....18

I.7. 1. Mode d'obtention de (PHA)s.....	18
I.7. 2. Structure de PHB.....	19
I.7. 3. Avantages et inconvénients du PHB.....	21
I.7. 4. Propriétés de (PHB).....	21
I.8. Applications des polymères biodégradables.....	23
I.9. Les mélanges.....	26
II.9.1. Miscibilité.....	26
I.9.2. Morphologie.....	26
I.9.3. Compatibilisation.....	28
I.9.4.Mélange à base de PLA /PHB.....	29

Chapitre II :Les Nanobiocomposites

II.1. Nanobiocomposite.....	32
II.2. Nanocomposites.....	33
II.3. Argiles.....	33
II.3.1.La montmorillonite.....	33
II.3.2. Structure de la montmorillonite.....	34

II.3.3. Caractéristiques physique de la montmorillonite (MMT).....	35
II.4. Morphologies des nanocomposites polymères/Montmorillonites.....	37
II.5. Modes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile.....	38
II.6. Propriétés des nanocomposites.....	41
II.7. Application des nanocomposites à base de polymère/argile.....	45
II.8. Nanocomposite polymères/montmorillonites.....	45

Chapitre III : Méthodes de caractérisation

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	49
III.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	49
III.3. Analyse différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG).....	50
III.4. Analyse spectrophotométrie UV-Visible.....	50
III.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	51
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	52

Chapitre IV : Protocole expérimental

IV.1. Matériels utilisés.....	53
IV.1.1. Polymère.....	53

IV.1.2. Nanocharge minéral (Cloisite 30B).....	55
IV.2. Préparation des mélanges.....	56
IV.3. Préparation des films.....	58
III.4. Techniques de caractérisation.....	59
III.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	59
III.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	59
IV.4.3. Test d’Absorption d’eau.....	60

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Caractérisation des mélanges PLA/PHB et leurs nanocomposites par analyse IR- TF.....	61
V.2. Etude de la stabilité thermique par analyse thermogravémitrique ATG et DTG.....	68
V.3. Test d’absorption d’eau.....	74
Conclusion.....	75

Introduction générale

Introduction générale

La société moderne produit des quantités importantes de déchets, fabriqués à partir de polymères issus de sources fossiles [1], tels que le polyéthylène, polypropylène, polystyrène ou autre polychlorure de vinyle. Néanmoins, l'utilisation de ces matériaux génère de grandes quantités de déchets, après usage, dont l'accumulation dans la nature pose des problèmes pour l'environnement (esthétique, pollution, ...). En effet, l'impact environnemental des polymères issus de ressources pétrochimiques et la gestion de leurs déchets constituent aujourd'hui, une préoccupation majeure. C'est ainsi que les polymères dérivés de sources renouvelables sont alors devenus un sujet d'intérêt à la fois économique et environnemental. Ces biopolymères, d'origines différentes sont issus pour certains d'organismes vivants (par exemple, polysaccharides polyhydroxybutyrate) appelés aussi, polymères biosourcés ou agro-polymères et d'autres synthétisés à partir d'un monomère issu des agro-ressources (acide polylactique par exemple) [2].

Durant la dernière décennie, le polyacide lactique (PLA) est l'un des polymères biodégradables susceptible de remplacer les polymères dérivés du pétrole [3]. Le PLA est un thermoplastique aliphatique de la famille des polyesters ayant des propriétés comparables avec celles de nombreuses matières plastiques d'origine pétrochimique. Le PLA à haut poids moléculaire est généralement synthétisé par polymérisation du lactide après ouverture de son cycle. Le lactide est un dimère cyclique préparé par dépolymérisation contrôlée de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation des sucres [4 ,5]. De plus, le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, un haut degré de transparence, une plasticité thermique et une biocompatibilité, ce qui le prédestine à une multitude d'applications industrielles [6-9].

Toutefois, il existe des limitations pour son utilisation dans des applications. Pour pallier ces inconvénients, quelques stratégies ont été réalisées comme la modification chimique ou l'association physique du polymère avec d'autres composés par une démarche de type "formulation".

Le polyhydroxybutyrate (PHB) appartient à la famille des polyhydroxyalcanoates (PHAs). C'est un biopolymère synthétisé par fermentation bactérienne. Il présente de nombreux avantages tels que les propriétés thermiques, mécaniques et haute hydrophobie. De plus est biocompatible donc présente un intérêt pour le secteur biomédical, et la

biodégradabilité dans des conditions aérobies et anaérobies) et de nombreux inconvénients significatifs (mauvaise stabilité thermique et fragilité) [7].

La synthèse de nanobiocomposites qui sont définis comme une combinaison entre un biopolymère et une nanocharge qui peut être organique ou inorganique constitue l'une des meilleures voies pour renforcer certaines propriétés des polymères biodégradables. Les phyllosilicates de type (2:1) sont largement utilisées dans la préparation de nanocomposites à renforts argileux d'argile [10], grâce à leur structure qui présente une rigidité, une force et une stabilité dimensionnelle en deux dimensions, plutôt qu'une [11]. Les nanocomposites obtenus dans lesquels les nanofeuillets dispersés dans la matrice organique peuvent être, soit intercalés ou exfoliés.

Dans notre travail, les mélanges et les nanocomposites à base de poly (acide lactique) et poly (hydroxybutyrate) (PLA/PHB) ont été préparés par extrusion à l'état fondu. Les nanobiocomposites préparés contiennent un taux fixe d'argile (cloisite 30B) (3% en masse).

Le mémoire est réparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique présentant les polymères biodégradables, leurs classifications, propriétés physico-chimiques et leurs diverses applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des nanocomposites à renforts lamellaires. Il s'agit plus particulièrement de décrire les morphologies variées ainsi que les méthodes d'élaboration et les différentes propriétés des nanocomposites. Et en particulier, sur l'incorporation de l'argile dans des matrices de Polyacide lactique (PLA) et polyhydroxybutyrate (PHB).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques d'analyse en vue de caractériser la morphologie, les propriétés mécaniques, thermiques et la structure des composites. Il souligne essentiellement le principe et l'intérêt des techniques.

Le quatrième chapitre décrit brièvement le protocole expérimental suivi dans notre étude, ainsi que les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour la mise en

évidence des différentes propriétés telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et le test et l'absorption d'eau.

Le cinquième chapitre présente les comportements des mélanges et des nanocomposites à base de poly (acide lactique) -poly (hydroxybutyrate) (PLA-PHB) au cours de différentes conditions d'essais.

Enfin, la conclusion générale et les différentes perspectives de ce travail de recherche sur les nanobiocomposites viennent terminer la lecture de ce mémoire.

Chapitre I

Les polymères biodégradables

Chapitre I

Les polymères biodégradables

Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, le secteur des matériaux plastiques et en particulier celui de l'emballage, dépendant essentiellement des ressources fossiles, doit trouver une alternative à ces dégradables a été marqué par l'utilisation dans les emballages, l'agriculture, la médecine et d'autres domaines. En conséquence, de nombreux chercheurs investissent du temps dans la modification des matériaux traditionnels pour les rendre plus conviviaux et pour concevoir de nouveaux matériaux polymères à partir de matériaux naturels. La conviction est que les matériaux polymères biodégradables réduiront le besoin de production de polymère synthétique (réduisant ainsi la pollution) à faible coût, produisant ainsi un effet positif sur le plan environnemental et économique.

I. Généralités sur les polymères biodégradables

I.1. Définition

Les plastique biodégradables tels que définis par l'American Society for Testing of Materials (ASTM) et l'International Standards Organization (ISO) sont ceux qui peuvent subir un changement important dans la structure chimique dans des conditions environnementales spécifiques en termes de potentiel en hydrogène (pH), de taux d'humidité, d'oxygénation ainsi que la présence de certaines molécules métalliques sont obligatoires pour assurer biodégradation de ces polymères [12].

L'un des premiers polymères dit biodégradable n'était en réalité qu'un matériau biofragmentable : un polyéthylène additivé d'amidon. Il nous a alors semblé nécessaire de définir quelques termes usuels [13] :

- **Biofragmentation** : fragmentation d'un matériau sous l'action de micro-organismes.
- **Bioassimilation** : phénomène par lequel la (micro)faune et/ou la (micro)flore constituants élémentaires de la biomasse, utilise(nt) un matériau comme nutriment.
- **Biorésorbabilité** : aptitude d'un matériau à se dégrader et se résorber *in vivo*, pouvant être éliminé par les voies naturelles par simple filtration des sous-produits de dégradation ou après leur métabolisation.
- **Biocompatibilité** : capacité d'un matériau à assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est

appelé à fonctionner, c'est-à-dire, capacité d'un matériau à être toléré par l'organisme et qui n'engendre aucune toxicité.

I.2. Classification

Les biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles, suivant leur origine (naturelle ou synthétiques) et dans plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition polymères biodégradables [3].

I.2.1. Les polymères issus de ressources renouvelables

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [14 ,15] :

- a).** Les polymères issus directement de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources: 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.
- b).** Les polymères d'origine bactérienne et obtenus par extraction comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA : PHB, PHBV) ;
- c).** Les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères tels que les polymères dérivés des acides lactiques : le poly (acide lactique) noté PLA.

I.2.2. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit par exemple de polyesters tels que le Polycaprolactone (PCL), les polyesteramides et les polyesters ou copolyesters aliphatiques (PBS, PBSA) ou aromatiques (PBAT) [4].

La classification des polymères biodégradables est présentée dans la figure I.1 :

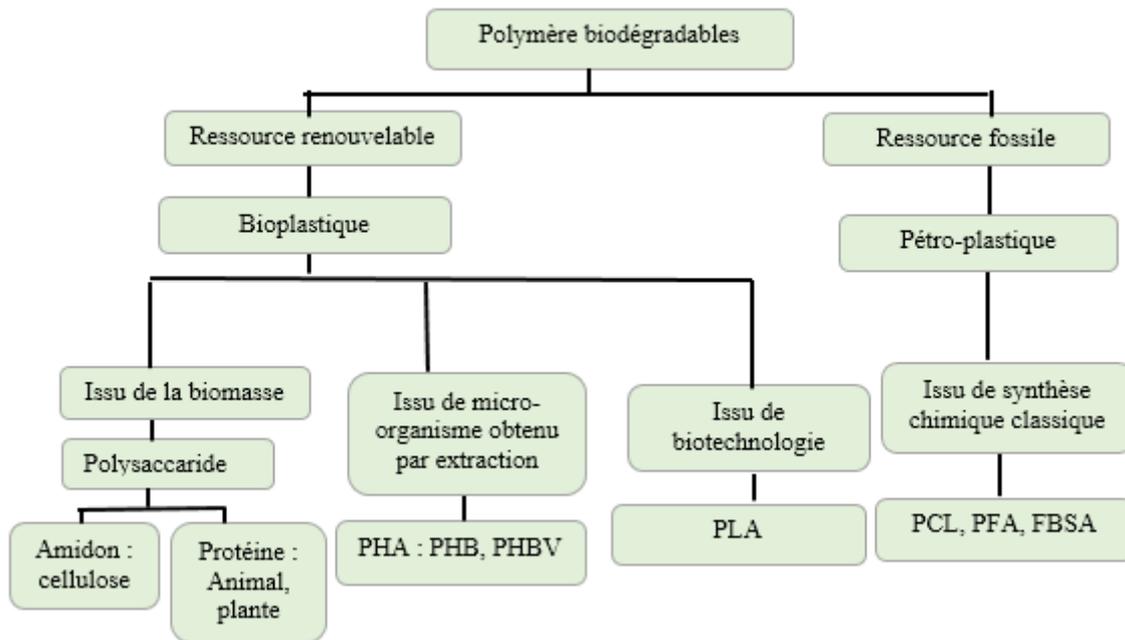


Figure I.1 : Classification des matériaux polymères biodégradable [16].

I.3. La biodégradation

La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique », ces microorganismes naturels peuvent être des bactéries, des champignons et des algues. Les macromolécules sont alors converties en CO₂, H₂O, et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse, engrais et autres substances naturelles [2,16].

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) [15] :

Conditions aérobiques :



Conditions anaérobiques :



La biodégradation se décompose en trois étapes successives [13,17] :

a). La fragmentation : Elle correspond à l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques qui permet soit la fragmentation du polymère par des agents extérieurs (mécanique, irradiations UV ou thermique) ou la biofragmentation. Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales et par conséquent la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augment.

b). La bioassimilation : Il s'agit de la bio-assimilation des chaînes courtes ou des oligomères formés par les voies métaboliques des micro-organismes.

c). La minéralisation : au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies.

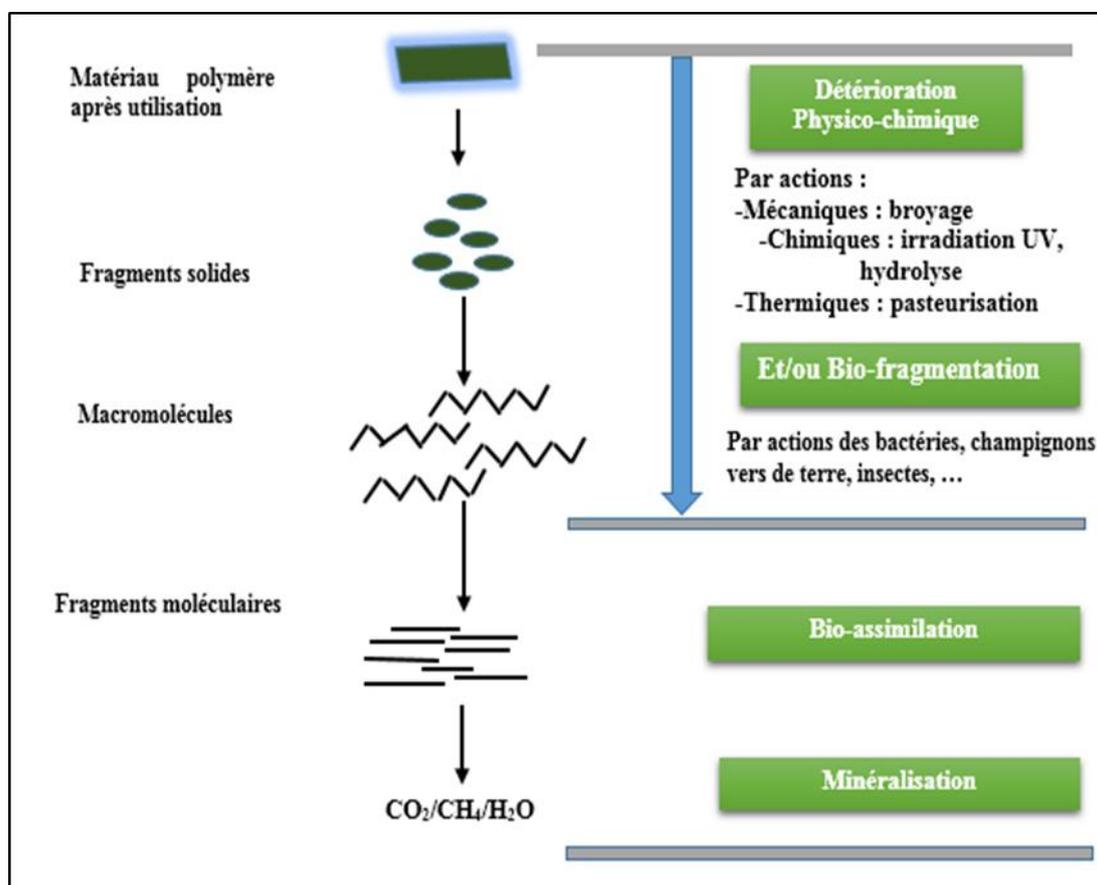


Figure I.2 : Processus impliqués lors de la biodégradation [18].

I.4. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [17, 19].

I.4.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Selon que le matériau est enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature, ces paramètres varient en fonction de :

- La température qui favorise l'activité bactérienne ;
- La teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes.

I.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que :

- Le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol) ;
- La présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu du pH du milieu ;
- La vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau.

I.4.3. Structure et propriétés des polymères

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

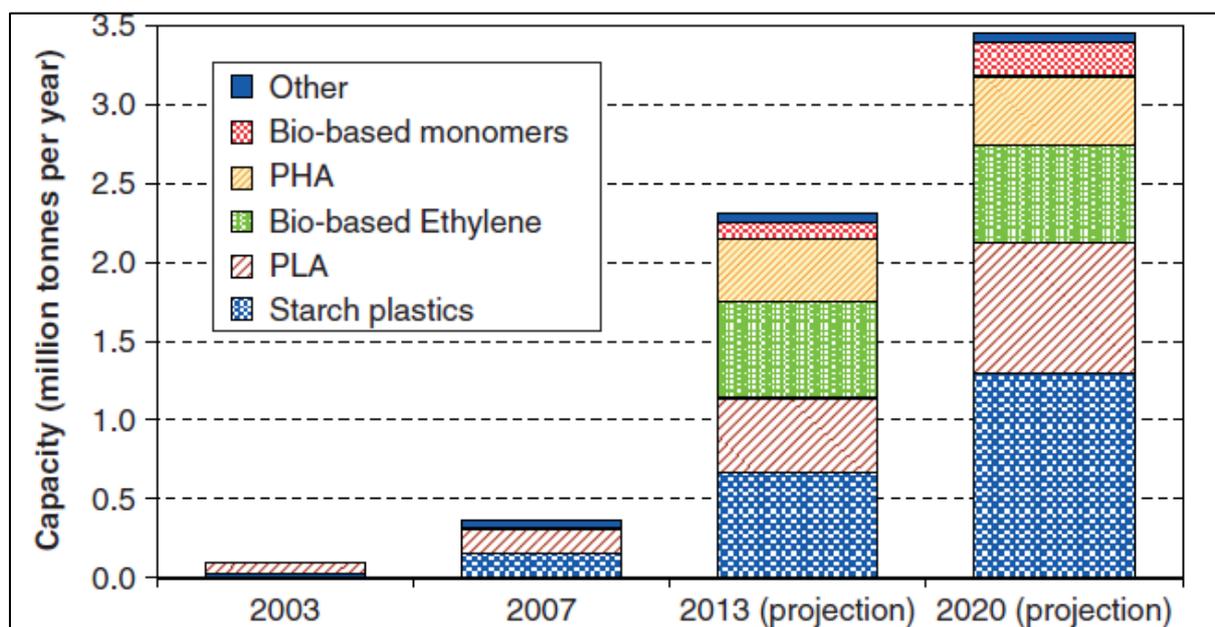
- Le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation ;
- Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ;
- Le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente ;
- L'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation.

I.5. Marché des bioplastiques

Au vu de l'évolution de la production mondiale de polymères biosourcés et biodégradables, la capacité de production attendue des entreprises a été collectée par un questionnaire, selon European Bioplastics et Japan Bioplastics Association, et par le biais d'annonces publicitaires. Environ 70 entreprises dans le monde ont été étudiées, y compris les producteurs actuels et les futurs producteurs de plastiques biologiques. Les activités actuelles vont de l'échelle de laboratoire à la grande échelle commerciale [20].

La projection basée sur les annonces d'entreprises et d'après ces annonces dans le monde entier la capacité des plastiques biologiques devrait passer de 0,36 Mt en 2007 à 2,32

Mt en 2013 et à 3,45 Mt en 2020 (Figure I.3). Les capacités annoncées sont (classées par taille) : matières plastiques d'amidon (1,30 Mt), PLA (0,83 Mt), éthylène à base de biologie (0,61Mt), PHA (0,44 Mt), épichlorhydrine à base de bioéthique (ECH, 0,21 Mt) et d'autres plastiques biologiques tels que PTT à base de bio, PA 11, PA 610 (total d'environ 0,06 Mt).



■ Autre, ■ Monomères biologiques, ■ PHA, ■ Ethylène basique, ■ PLA, ■ Plastiques d'amidon.

Figure I.3 : Capacités mondiales des plastiques biologiques jusqu'en 2020 en fonction des annonces d'entreprises [20].

Sur la base de ces annonces, la répartition de la capacité peut être présentée par les régions au fil du temps. Comme le montre la Figure I.4. La position de leader des États-Unis et de l'Europe dans les années 2003 et 2007 passe à une répartition régionale plus équilibrée d'ici 2020 [20].

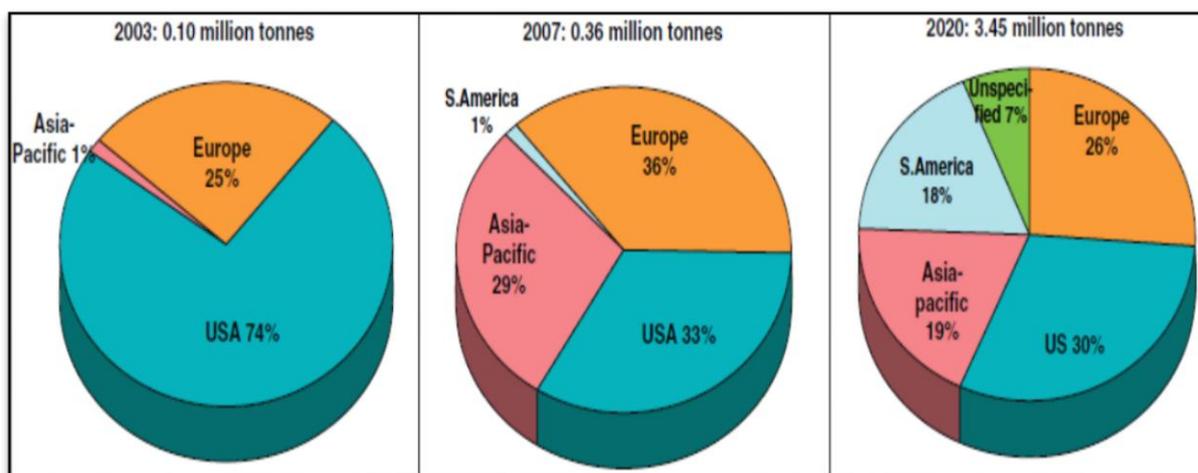


Figure I.4 : Répartition de la capacité mondiale des plastiques biologiques par région [20].

I.6. Le poly(acide lactique) (PLA)

Le poly acide lactique (PLA) est un polyester aliphatique linéaire produit à partir de l'acide lactique [21, 22]. Il s'agit d'un thermoplastique biodégradable et possède des propriétés de compatibilité [3, 23, 24]. Le PLA a été découvert en 1932 par Carothers. Il n'a pu produire qu'un PLA de faible poids moléculaire en chauffant l'acide lactique sous vide tout en retirant l'eau condensée [21]. En 1954, Du Pont a produit et breveté un polymère à haute poids moléculaire.

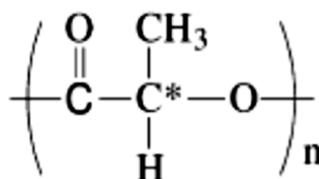


Figure I.5 : Unité constitutionnelle de polylactide [24].

I.6.1. Les voies de synthèse du PLA

Le poly(acide lactique) obtenu au départ de monomère l'acide lactique qui est synthétisé par des méthodes biologiques. Elle est fondée sur le processus de fermentation de l'amidon, de la canne de sucre, de la pomme de terre et d'autres biomasses, Le poly(acide lactique) peut être synthétisé chimiquement par deux voies majeures [3, 25]:

La première voie est la polycondensation directe qui consiste à l'élimination de l'eau par condensation à l'aide de certains solvants, en utilisant progressivement le vide et des températures élevées [25]. Cette voie fournit des polymères dont la masse molaire est limitée environ 20.000 en raison de la présence d'eau et d'impuretés. Les inconvénients de cette voie sont le réacteur relativement important requis, et conduit à une coloration, la nécessité des temps réactionnels relativement long, et la nécessité d'évaporation afin de récupérer le solvant. [3].

La seconde voie est la polymérisation par ouverture du cycle du lactide permet de synthétiser en des temps réactionnels nettement plus courts des polymères dont la masse molaire s'élève à 100.000 à travers un lactide intermédiaire [23, 26]. Cette méthode comporte deux étapes. Dans la première étape l'eau de traitement est éliminée sous léger conditions (et sans l'utilisation d'un solvant) pour produire un prépolymère de faible poids moléculaire. Ce prépolymère est dépolymérisé catalytiquement pour former un dimère intermédiaire, référer qui est ensuite purifié et séparé par distillation ou recristallisation. Dans la deuxième étape, le lactide purifié est polymérisé par polymérisation par ouverture du cycle sans solvant et ensuite transformé en granulés de polylactide [3].

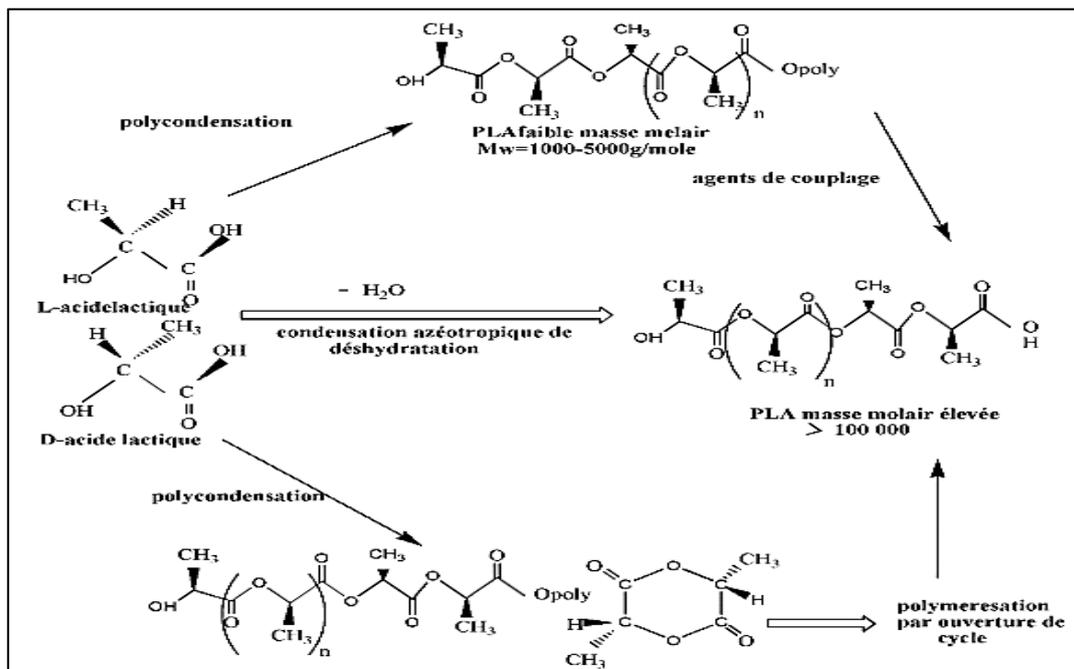


Figure I.6 : Méthodes de synthèse du poly (acide lactique) (PLA) [23].

I.6.2. Structure moléculaire et stéréochimie du PLA

L'acide lactique est le bloc de construction de poly (acide lactique). Il s'agit d'un polymère chiral dans lequel les molécules contenant des atomes de carbone asymétriques ont une orientation hélicoïdale [27], qui lui permet de devenir actif optiquement. Il comporte deux stéréoisomères : la forme L(+) qui est présente dans nombreux organismes 99,5% et la forme D(-) qui est très rare dans la nature 0,5%. Etant donné qu'il y a deux formes actives de l'acide lactique, le lactide peut exister sous la forme de trois stéréoisomères : le L-lactide (L-LA), le D-lactide (D-LA) et le mésolactide (Figure I.8) a différentes propriétés de D et L, qui sont actifs optiquement, mais le méso n'est pas actif optiquement [28, 29].

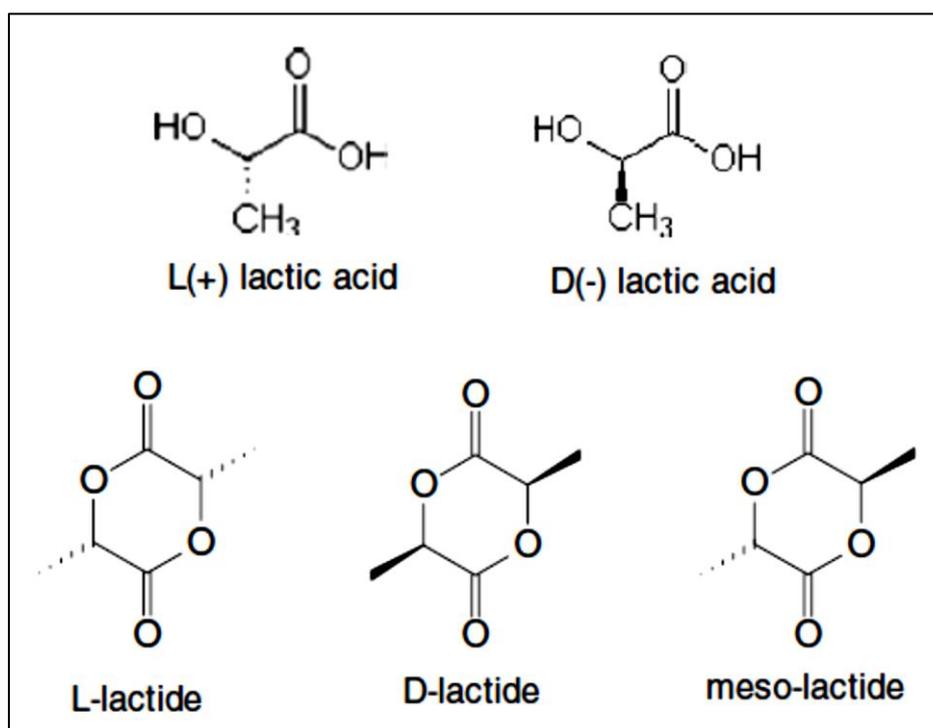


Figure I.7 : Les trois formes isomériques du lactide [29].

Les polymères issus d'un L-acide lactique de pureté supérieure à 93 % sont automatiquement semi-cristallins, tandis que ceux dérivant d'un L-lactide de pureté comprise entre 50 % - 93 % sont amorphes. De ce fait les polymères synthétisés à partir des formes méso et du D-lactide, sont amorphes. Ainsi, les produits PLLA commerciaux sont des polymères semi-cristallins [25].

Souvent la grande majorité des PLA est synthétisée à partir d'un mélange de L-lactide et d'un copolymère de D, L-lactide. Les mélanges de poly (L-lactide) et de poly (D-lactide) sont souvent réalisés afin d'améliorer les propriétés thermiques des polymères.

Le PLA peut être amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusque 40 %. Il peut varier selon sa stéréochimie et son historique thermique. La cristallinité du PLA est le plus souvent déterminée en utilisant la technique de calorimétrie à balayage différentiel (DSC). En mesurant la chaleur de fusion : (ΔH_f) et chaleur de cristallisation : (ΔH_c), la cristallinité peut être déterminée sur la base de l'équation suivante [30] :

$$\text{Cristallinité (\%)} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{93.1} * 100$$

Selon les conditions de préparation de poly (L-lactide), il peut être cristallisé suivant trois formes (α , β et γ), la plus stable étant la forme α [21, 24, 31]. La forme β elle est souvent obtenue en augmentant la température d'étirage, lors de la mise en forme du polymère. La pureté optique des polymères va influencer leur cristallisation. De Santis et Kovacs ont été les pionniers dans l'étude de la structure cristalline des polylactides ; ils ont démontré que les lactides optiquement purs (L et D lactides) étaient constitués de cristallites alpha, et cristallisaient dans un réseau pseudo orthorhombique de conformation hélicoïdale enroulée vers la gauche, avec un pas de 107 pour l'isomère L, et conformation hélicoïdale enroulée vers la droite avec un pas de 103, pour l'isomère D [31].

I.6.3. Avantages et inconvénients du PLA

Le poly (acide lactique) (PLA) présente des points positifs mais aussi négatifs qui sont résumés comme suit [21, 22, 24, 32] :

Avantage :

- Bonne résistance mécanique ;
- Haute transparence ;
- La disponibilité sur le marché et le prix attractif ;
- Capacité à tolérer divers types de conditions de traitement ;
- Un point de fusion élevé (180°C) ;
- Sa production consomme du CO₂ et offre d'importantes économies d'énergie ;
- Il est recyclable et compostable.

Inconvénients :

- Fragilité ;
- Mauvaises propriétés barrières ;
- Faible résistance aux solvants (Par exemple, contre l'eau) ;
- Cristallisation lente ;
- Faible allongement à la rupture.

I.6.4. Propriétés du PLA

Poly lactide (PLA) est l'un des plus polymères biodégradables et biocompatibles qu'ont une importantes dans un groupe de plastiques dégradables, présente des propriétés physiques intéressantes et une facilité de traitement. PLA peut présenter différentes propriétés physiques et chimiques :

I.6.4.1. Morphologie

PLA est un polymère semi-cristallin. Les propriétés mécaniques de matériau dépendent des défauts de l'interface intérieur entre la partie amorphe et partie cristalline. Le degré de la perfection cristalline de PLA est inversement proportionnel à la taille des cristallites de PLA. La cristallinité élevée pourrait réduire l'allongement à la rupture [33].

I.6.4.2. Propriétés physiques

La densité peut être très importante comme paramètre de conception car les valeurs de densité élevées impliquent des coûts de transport élevés. Implémentation du matériau devient beaucoup plus facile et moins dangereux quand est plus léger. La densité est souvent utilisée pour le calcul des «Propriétés spécifiques», c'est-à-dire diviser les propriétés mécaniques par la densité appropriée. Ces propriétés spécifiques par conséquent, donnent une meilleure idée de la force intrinsèque de la construction qu'on veut construire [34].

Une propriété très importante est le contenu en eau ou absorption d'eau de la résine biopolymère. Les valeurs pour les résines de PLA sont connues, et elles sont situées à proximité 0,5%. En fait, le principal fabricant de PLA (Cargill Dow) spécifie explicitement que l'eau devrait être retirée de la résine - par séchage - jusqu'à un niveau inférieur à 250 ppm, afin de faciliter la transformation des granulés. Donc le PLA est plutôt un polyester

hydrophile. L'absorption a lieu lorsque ces polymères sont exposés à l'eau. Surtout dans les composites, l'absorption d'eau devrait être considéré comme un inconvénient [21, 33].

I.6.4.3. Propriétés mécanique

Les propriétés mécaniques du PLA, qui ont été largement étudiées, les tests mécaniques des films PLA se sont concentrés sur les propriétés de la traction et surtout sur l'allongement à la rupture comme mesure de fragilité du film. C'était parce que la fragilité était réputée être la caractéristique mécanique la plus importante du point de vue des applications d'emballage. Sont dépendantes de son processus de production et de son état amorphe ou semi-cristallin. Le PLA amorphe présente un module de traction entre 2,05 et 3,25 GPa [35], Le PLA semi-cristallin a une résistance à la traction de 32,22 MPa et son allongement à la rupture est de 30,7% [25].

Le PLA a un module de Young et une contrainte à la rupture élevés, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [34].

Le degré de cristallinité d'un polymère dépend de plusieurs facteurs, comme la masse moléculaire, le traitement thermique ou encore le temps du traitement thermique. Le poly (L-acide lactique) (PLLA) est cristallin par contre le poly (D, L-acide lactique) (PDLLA) est amorphe [27]. À cause de cette différence de cristallinité, le PLLA présente de meilleures propriétés mécaniques que le PDLLA à masse moléculaire identique. En plus, le PLLA traité à chaud possède de meilleures propriétés mécaniques que celui non traité à cause de l'augmentation de la cristallinité, sous l'effet du chauffage. Le PLA lentement cristallisé devient très résistant mécaniquement, et montre ainsi que la présence des domaines cristallins a un effet positif sur la ductilité [34, 36].

I.6.4.4. Propriétés thermiques

Le PLA est instable thermiquement et présente une perte rapide de poids moléculaire au cours d'un traitement thermique. Les liaisons ester de PLA ont tendance à se dégrader lors du traitement thermique ou dans des conditions hydrolytiques [21]. La dégradation du PLA entraîne la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés [37]. Ainsi, pour diminuer la dégradation thermique du PLA, il est recommandé de sécher convenablement le polymère avant l'opération de mise en

forme afin d'éviter la réaction d'hydrolyse à l'état fondu. L'élimination des traces résiduelles de catalyseur et de monomère permet également d'améliorer la stabilité thermique du PLA.

Le PLA constitué d'une grande quantité d'isomère L-lactide possède une température de transition vitreuse supérieure à celle de PLA riches en isomère D-lactide. La relation entre T_g et le poids moléculaire peut être représenté par l'équation Flory-Fox variée [21] :

$$T_g = \frac{T_g^\infty - K}{M_n}$$

Où K est la constante de Flory-Fox variée en ($K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) et T_g^∞ la température de transition vitreuse d'un PLA à une masse molaire infinie, et M_n est le nombre moyen de la masse moléculaire. Les valeurs de T_g^∞ et K sont autour 57-58) °C et $(5.5-7.3) \times 10^4$ comme indiqué dans la littérature pour PLLA et PDLA, respectivement de 53 à 59 °C.

Pour un PLA stéréochimiquement pur (soit D ou L), la température de fusion est pratiquement égale à 180 °C avec T_g d'environ 55 °C, alors que, les polymères préparés à partir de méso-lactide sont en général amorphes et n'ont pas de point de fusion [37], La présence de lactide (méso) dans la structure du PLA peut faire diminuer la température T_f d'environ 50 °C. Cette diminution dépend de la quantité de D-lactide incorporée dans le polymère [21], avec l'enthalpie de fusion estimée pour l'énantiomère pur PLA 100% cristallin est 93 J / g qui est la valeur la plus souvent mentionnée dans la littérature, bien que des valeurs plus élevées (jusqu'à 135 J / g) ont également été signalées [37].

I.6.4.5. Propriétés barrières

L'un des facteurs les plus importants dans les polymères d'emballage alimentaire est leur barrière ou leur performance de perméabilité contre le transfert de gaz, de vapeur d'eau et de molécules aromatiques [21]. Le PLA présente une bonne barrière aux odeurs, et il est imperméable à l'huile et la graisse. En revanche, il ne convient pas pour des applications en présence de liquide, bien qu'il soit barrière à l'humidité et plus efficace que les polymères à base de l'amidon. En comparaison avec le polypropylène, les granulés de PLA sont beaucoup plus hygroscopiques, ce qui rend leur transport plus délicat. Les feuilles de PLA ne sont toutefois pas sensibles à l'eau, la résistance aux solvants, acides et bases est faible. La structure aliphatique linéaire de PLA lui confère une bonne résistance aux UV [28, 38].

I.6.4.6. La biodégradabilité de PLA

Le PLA est un polymère qui peut subir une dégradation de son monomère, dans des conditions environnementales naturelles, qui comprennent le sol ainsi que le compost [37]. Cependant la dégradation du PLA est lente [24]. Le PLA est biodégradable en raison de ses liaisons esters sensibles à l'hydrolyse chimique et enzymatique aux attaques microbiennes que les autres polyesters aliphatiques [37].

La dégradation du PLA est un processus complexe implique quatre phénomènes principaux :

- L'hydrolyse ;
- Clivage de la liaison ester et formation des fragments oligomères ;
- Solubilisation des fragments d'oligomères ;
- Diffusion d'oligomères solubles par des bactéries dans l'évolution du terme CO₂ et H₂O.

Plusieurs facteurs peut contrôler la biodégradabilité telle que le poids moléculaire initial, PLA à l'état amorphe est plus facile à dégrader plutôt qu'un cristal [39,40].

Pranamuda et al. [41], le premier isolé d'un microorganisme dégradant le PLA de la souche d'*Amycolatopsis* provenant de l'environnement du sol, qui Était capable de dégrader 60% du film PLA après 14 jours. **Suyama et al** (1998) ont signalé que les microorganismes dégradant le PLA ne sont pas largement distribués dans le milieu naturel et, par conséquent, le PLA est moins susceptible d'attaques microbiennes dans l'environnement naturel que d'autres polyesters aliphatiques synthétiques comme PHB, PCL, et poly (succinate de butylènes) (PBS). Plusieurs microorganismes dégradant le PLA. Lors de l'élimination dans l'environnement, le PLA est hydrolysé en oligomères à faible poids moléculaire et ensuite minéralisé en CO₂ et H₂O par les microorganismes présents dans l'environnement.

I.7. Le poly (hydroxybutyrate) (PHB)

Poly (hydroxybutyrate) (poly-3-hydroxybutyrate = PHB = P3HB) est un polyester linéaire thermoplastique de l'acide d (-) - 3-hydroxybutyrique, qui s'accumule dans les cellules bactériennes en tant que carbone et composé de stockage d'énergie. Le PHB est le polymère le plus simple de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA), a été découvert en 1926 par Maurice Lemoigne [42]. Ils ont d'abord été produits à partir de *Bacillus megaterium* [25], mais depuis lors, ils ont été produits en utilisant diverses autres souches bactériennes, tel que les bactéries et les algues du sol et aussi les souches recombinantes. P(3HB) et ses copolymères sont des matériaux biodégradables qui servent d'une source de carbone exogène pour de nombreux microorganismes de l'environnement [26, 42-44].

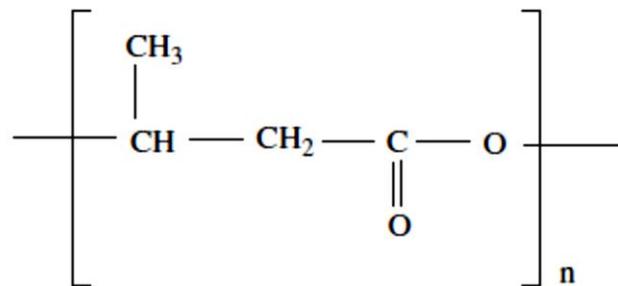


Figure I.8 : Structure du poly (3-hydroxybutyrate) PHB [45].

Les facteurs affectant la production de PHB sont inclus comme sources de carbone et d'azote en milieu de culture, concentration de cellules microbiennes, limitation de l'oxygène, pH et la température.

I.7. 1. Mode d'obtention des (PHA)s

Les polyhydroxyalcanoates (PHA)s (figure I.9) généralement sont classées en deux groupes : La première classe de bactéries, y compris *Ralstonia eutropha*, produit une PHA à courte chaîne avec les unités monomères variaient de C3 à C5 qui ont des hydroxyacides par une variété d'espèces bactériennes, dans des conditions limitant les nutriments avec un excès de carbone. Tandis que l'autre classe, y compris *Pseudomonas oleovorans*, produit un milieu longueur de chaîne PHB avec unités monomères variaient de C6 à C14 qui ont des hydroxyacides [26, 46, 47]

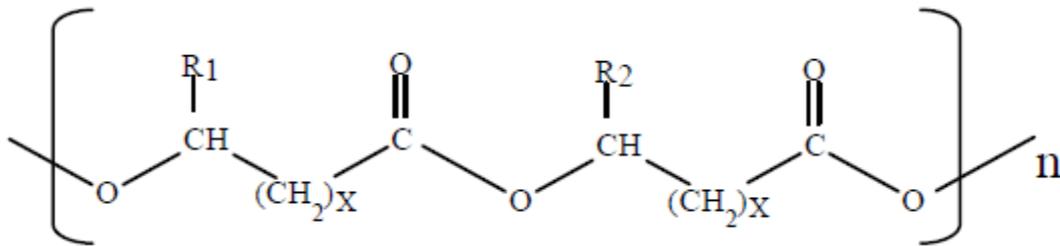


Figure I.9 : Structure générale des polyhydroxyalcanoates ($x = 1, 2, 3$; $n = 100-30000$; $R_1, R_2 =$ groupes alkyle, C1-C13) [26].

La biosynthèse des PHA dans les bactéries comporte trois phases métaboliques distinguées :

- Une source de carbone appropriée pour la biosynthèse d'une PHA doit entrer dans la cellule à partir de l'environnement ;
- Les réactions anaboliques ou cataboliques, ou les deux, convertissent le composé en thioester d'hydroxyacyl-coenzyme A (un substrat de la PHA synthase) ;
- La synthase de PHA utilise ces thioesters comme substrat et catalyse la formation de la liaison ester avec la libération concomitante de la coenzyme A [47].

I.7. 2. Structure de PHB

Le polyhydroxybutyrate PHB est semi-cristallin contient des centres asymétriques avec une seule configuration (R), il est optiquement active et possède une structure parfaitement isotactique [3, 48]. Le PHB peut adopter deux structures cristallines appelées α , qui est la forme la plus stable, et β , qui est une phase métastable. Les formes sont généralement produites dans les conditions les plus communes telles que la fonte, le froid ou la solution de cristallisation [32, 48].

La forme la plus stable et la plus commune est la phase orthorhombique α , avec comme paramètres de mailles $a=5.76\text{\AA}$, $b=13.2\text{\AA}$, $c=5.96\text{\AA}$, et de groupe d'espace $P2_1 2_1 2_1$ (figure I.10). Elle est composée de l'alternance d'hélices droites et gauches de conformation 2_1 .

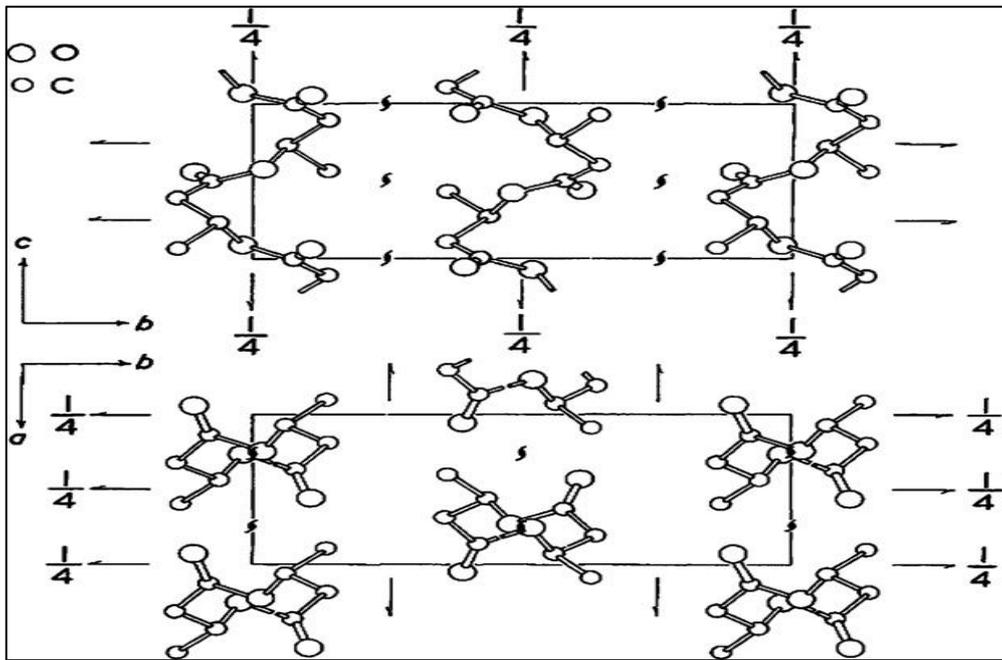


Figure I.10 : Schéma de la Phase cristalline α [32].

La phase β est une phase métastable caractérisée par une maille hexagonale. Elle résulte d'un arrangement régulier de chaînes dans la direction latérale. Dans cette phase, les chaînes ont une conformation en zigzag (figure I.11).

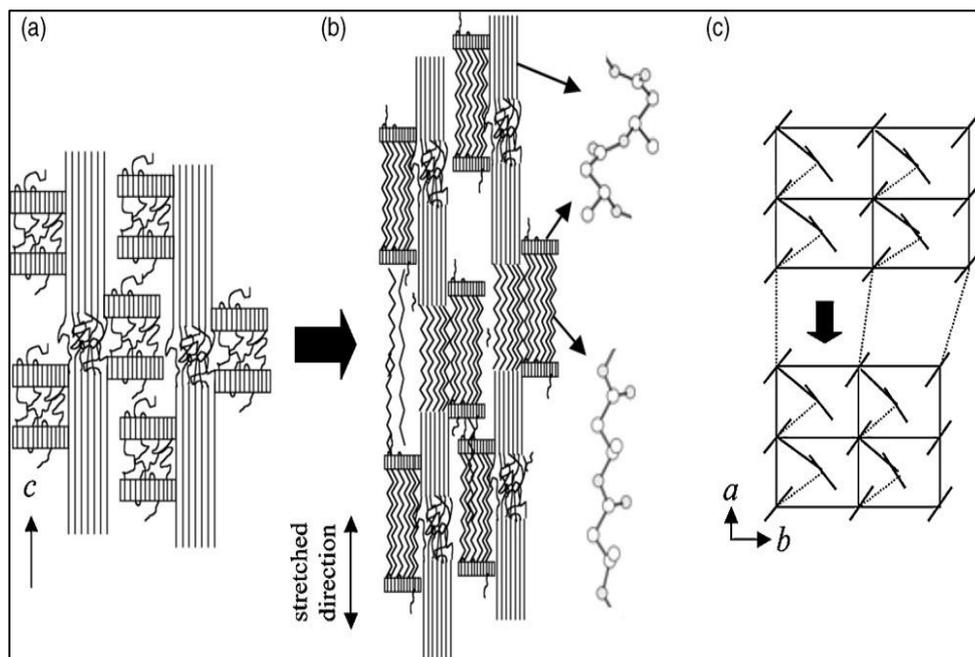


Figure I.11 : Schéma illustrant la génération de la phase cristalline β du PHB à partir de l'état amorphe [32].

Le PHB est hautement cristallin d'où son taux de cristallinité est compris entre 55 et 80% avec une température de fusion relativement élevée (dans la gamme 170-180 °C) [26]. Les copolymères de PHB et de 3-hydroxyvalérate P (HBHV) ont des propriétés semi-cristallines similaires PHB ; Cependant, la température de fusion est plus faible selon le contenu HV. Ces polymères sont soluble dans une large gamme de solvants et peut être transformé en différentes formes et structures, tels que les films, les feuilles, les sphères et les fibres. Le copolymère moins fragile que l'homopolymère (PHB) et plus dur a plus de potentiel en tant que biomatériau [49].

I.7. 3. Avantages et inconvénients du PHB

Avantages : [48, 49]

- Bonnes propriétés de protection contre l'eau, oxygène et carbonés ;
- Bonnes valeurs de résistance à la traction. ;
- PHB à une bonne résistance aux UV ;
- Non toxique.

Inconvénients :

- Des propriétés physiques relativement faibles ;
- Fragilité et faible point de fusion ;
- Ses défauts en stabilité thermique ;
- Une mauvaise capacité de traitement et prix élevé ;
- Une faible résistance aux acides et aux bases.

I.7. 4. Propriétés de (PHB)

I.7. 4.1. Propriétés mécanique

La structure mécanique et les conditions de cristallisation sont responsables des propriétés mécaniques. PHB à l'exception de la mobilité secondaire à la température ambiante, en raison de la faible température de (Tg). Le PHB est rigide, mais est un matériau fragile. Lorsqu'il est filé dans des fibres, il se comporte comme un matériau élastique dur. Sa résistance à la traction est de 40 MPa. Les copolymères comme PHBV ou MCL-PHA sont moins rigides et fragiles que PHB, tout en conservant la plupart des autres propriétés

mécaniques de PHB. L'homopolymère PHB a une structure cristalline hélicoïdale ; Cette structure semble être similaire dans divers copolymères [32, 48, 49, 50].

I.7. 4.2. Propriétés thermiques

Le poly (3-hydroxybutyrate) est stable thermiquement pendant le mise en œuvre, PHB se décompose thermiquement aux températures juste au-dessus de son point de fusion. Tandis que la température de fusion du poly (3-hydroxybutyrate) se situe entre 170 ° C et 175 ° C [40]. A cette température, PHB se dégrade ainsi que les produits résultants, prenait finalement la forme d'acide 2-buténoïque, la vitesse son taux de dégradation plutôt faible dans le corps comparé aux polyesters synthétiques probablement en raison de son niveau élevé de la cristallinité. Le copolymère, P (HB-HV), étant moins cristallin subit une dégradation beaucoup plus rapide, aucune corrélation n'a été trouvée entre le taux de dégradation et la quantité de HV dans le copolymère. La dégradation augmentait avec la température et la dégradation pouvait être modélisée par une équation de taux d'ordre zéro. La température de transition vitreuse est de 15 ° C [51].

I.7.4.3. Propriétés barrières

En comparant le PHB avec d'autres polymères biodégradables, le PHB présente des propriétés barrières élevées, est insoluble dans l'eau, d'autres étant sensibles à l'humidité. Mais il possède une meilleure résistance naturelle aux rayons ultraviolets UV. Il présente les caractéristiques d'une bonne perméabilité à l'oxygène. Il peut se dissoudre dans les hydrocarbures chlorés [52].

I.7. 4.4. La biodégradabilité de PHB

La dégradation des polymères est lente, bien que non de nombreuses études de dégradation aient été effectuées. Tel que, PHB et P (HB-HV) peuvent être potentiels candidats biodégradables pour les implants à long terme.

La biodégradation de PHB se faite d'une manière anaérobie. Sous l'action des enzymes intracellulaires et extracellulaires (dépolymérase) qui hydrolyse le polymère dans des monomères solubles dans l'eau ou des esters oligomère. Les produits hydrolytiques sont absorbés par les cellules et métabolisés.

Leurs autres conversions aérobies sous les conditions anaérobies produisent de l'eau et du dioxyde de carbone, le méthane est également formé. Le métabolisme [53,54].

I.8. Applications des polymères biodégradables

La majorité des polymères biodégradables, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de la médecine, de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, ou de l'électronique [2].

I.8.1. En médecine et pharmacie.

Les polymères dégradables ont connu un fort regain d'intérêt depuis le début des années 1990 avec leur utilisation dans le domaine médical [55]. Les premières applications des biopolymères sont médicales 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 [2].

Les applications typiques des biomatériaux en médecine sont destinées à des produits jetables (par exemple une seringue, un sac de sang et un cathéter), des matériaux supportant une opération chirurgicale (par exemple, une suture, Adhésif et scellant), prothèses pour les remplacements de tissus (par exemple lentille intraoculaire, implant dentaire), et des organes artificiels pour une aide temporaire ou permanente (par exemple rein artificiel, cœur artificiel et greffe vasculaire) [50].

I.8.2. 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.

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. A part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs 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 [2].

I.8.3. En agriculture

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications dans le domaine d'agriculture, 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'œuvre.

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. 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 saine 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 [2].

I.8.4. En automobile.

Ce secteur répond constamment aux exigences sociétales et gouvernementales en matière de responsabilité environnementale. Les activités de recherche et de développement dans le domaine des automobiles utilisant des fibres naturelles comme matériaux renforçant dans des pièces en plastique continuent d'être prometteuses, en particulier dans les pays européens. Les voitures à base de biocarburants sont plus légères avec un meilleur kilométrage, ce qui en fait un choix plus économique pour les consommateurs. Les fibres

naturelles biodégradables sont les meilleurs substituants pour les fibres de verre comme matériaux de renforcement dans des pièces en plastique d'automobiles et de véhicules [56].

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux biocomposites à propriétés améliorées. Comme exemple, on peut citer le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger à résistant [2].

I.8.5. En nourriture.

L'une des nouvelles applications des biopolymères, qui ne correspondent pas à aucune des catégories précédentes, est son utilisation dans la modification des textures alimentaires. Par exemple, les biopolymères à base de gélatine, qui remplacent la graisse d'amidon possèdent des caractéristiques semblables à des graisses avec une douceur et des textures plastiques courtes qui restent très visqueux après la fonte. Les recherches continuent à manipuler les biopolymères en produits alimentaires. Les objectifs éventuels ont des caractéristiques physiques améliorées telles que l'épaississement, la gélification et l'abattage de l'eau ou du gras [56].

I.8.6. Autres applications

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'électronique. Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux.

La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques [2].

I.9. Les mélanges

Beaucoup de matériaux sont élaborés à partir des mélanges de polymères pour de multiples usages. Actuellement, au moins 80 % des matériaux à base de polymères sont sous forme de mélange. Bien que la plupart des mélanges polymériques commerciaux sont immiscibles en raison de leur poids moléculaire élevé. Ils forment donc des structures multiphasées. Les propriétés des mélanges doivent répondre à des cahiers de charge en termes de propriétés mécaniques, chimiques, optiques qui dépendront de l'application. La faculté de mise en forme et un rapport qualité/prix intéressant. Plusieurs paramètres jouent un rôle important sur les propriétés des mélanges. On peut citer la miscibilité thermodynamique des polymères, la morphologie de la phase dispersée qui peut être contrôlée par les tensions interfaciales entre les deux phases, les conditions du procédé, et enfin la compatibilisation [57].

I.9.1. Miscibilité

La plupart des mélanges de polymères sont immiscibles. Où un mélange est considéré comme non miscible s'il est séparé en phases composées par les constituants individuels et qui ne respecte pas les conditions thermodynamiques de stabilité de phase, la raison de cette incompatibilité est thermodynamique. D'après le second principe de la thermodynamique, l'énergie libre de mélange G_m est définie par la relation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

Où G_m est l'énergie libre de mélange (énergie de Gibbs), H_m est l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange), S_m est l'entropie de mélange et T est la température (K) [58]. L'entropie de mélange ΔS_m est généralement faible pour les macromolécules. En effet, cette mesure du désordre est proportionnelle à $1/DP_n$, avec DP_n le degré de polymérisation, élevé avec les polymères. Pour avoir une énergie libre de mélange négative, il faut donc avoir une enthalpie de mélange négative. Cette condition n'est remplie que lorsque l'affinité entre les deux polymères du mélange est plus importante que l'affinité d'un polymère avec lui-même, ce qui est un cas très rare. Il est donc convenu que la très grande majorité des mélanges de polymères est constituée de polymères immiscibles [59].

I.9.2. Morphologie

La majorité des polymères étant non miscibles entre eux, il est important de connaître les différentes morphologies de mélanges et d'étudier leur développement au cours du

procédé de mise en œuvre utilisé. En effet, les propriétés finales du matériau obtenu sont étroitement liées à la morphologie.

De nombreuses morphologies peuvent résulter lors de la mise en œuvre d'un mélange non-miscible ; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, leur composition, la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur). Les morphologies typiques souvent rencontrées, sont de structures nodulaires, lamellaires ou co-continues [15].

Lorsqu'un des deux polymères est fortement majoritaire, une morphologie nodulaire est souvent observée : la phase minoritaire est dispersée sous la forme d'inclusions sphériques dans la matrice constituée du polymère majoritaire (Figure I.12.a). Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on obtient une structure co-continue composée de deux phases interpénétrées (Figure I.12.b). En plus de ces deux grands types de morphologies, on peut parfois rencontrer des structures fibrillaires et lamellaires (Figures I.12.c et d) [14 ,15].

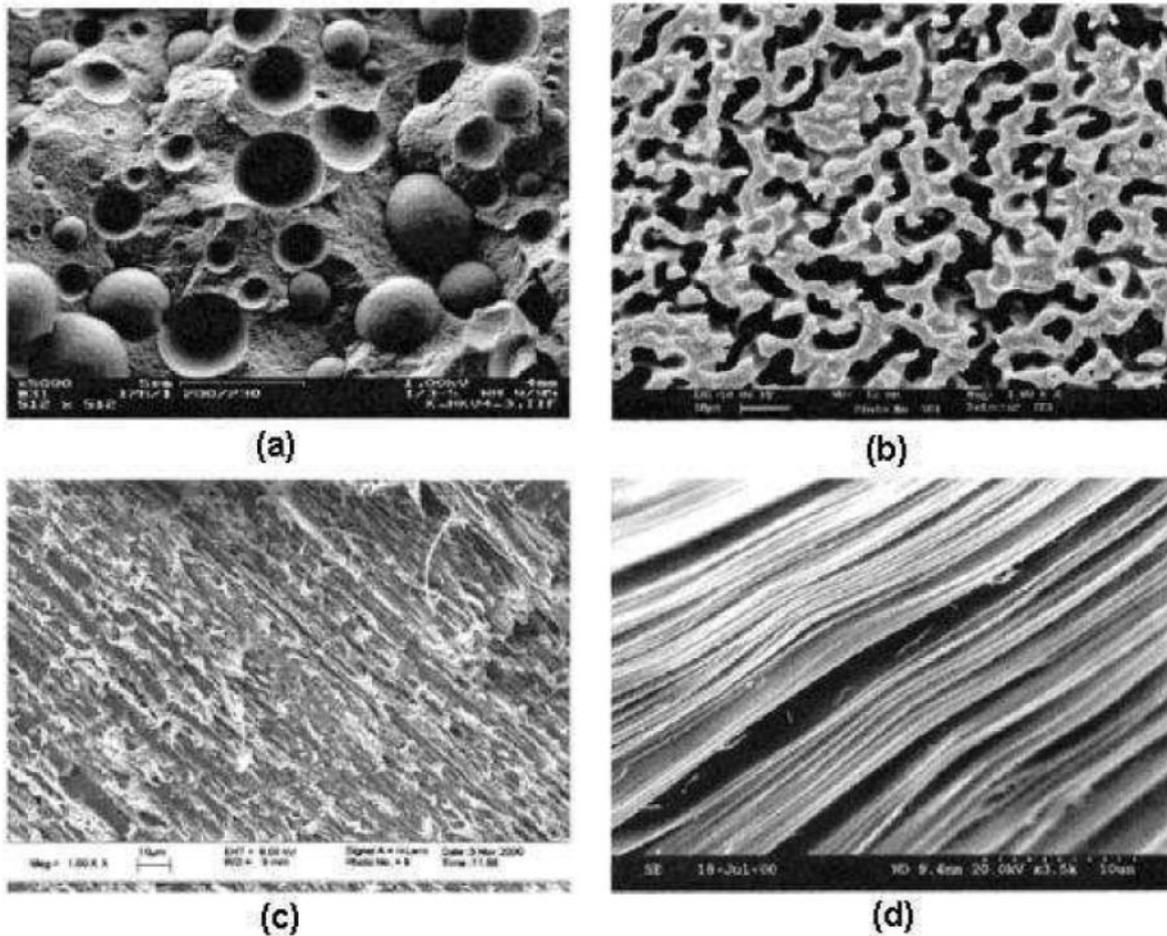


Figure I.12 : Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [14].

I.9.3. Compatibilisation

La compatibilité est un processus de modification des propriétés interfaciales dans un mélange de polymères immiscibles qui aboutit à la formation des interphases et à la stabilisation de la morphologie, conduisant à la création d'un mélange de polymères [60].

Il y a donc trois conditions à remplir pour obtenir la compatibilisation :

- La réduction de la tension interfaciale qui facilite une dispersion fine ;
- La stabilisation de la morphologie contre les modifications destructrices pendant les procédés avec un cisaillement fort et une contrainte forte (pendant le moulage par injection) ;
- L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide, ce qui facilite le transfert de la contrainte et améliore les propriétés mécaniques du produit.

Il existe globalement deux voies pour améliorer la compatibilité d'un mélange :

La première se fait grâce à l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant). Ce compatibilisant doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou capables de réagir chimiquement avec les constituants du mélange.

La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion. Pendant le mélange à l'état fondu de deux polymères fonctionnalisés, des blocs inter-chaînes ou des copolymères greffés peuvent être formés à des concentrations diverses par liaisons covalentes ou ioniques. Les compatibilisants formés in situ ont des segments chimiquement identiques à ceux des homopolymères non réactifs et sont supposés être localisés préférentiellement à l'interface, abaissant la tension interfaciale [61].

I.9.4. Mélange à base de PLA /PHB

Les premiers travaux portant sur les mélanges de polylactide et de polyhydroxybutyrate se focalisent sur l'étude de la miscibilité, de la cristallisation et des propriétés mécaniques. Le PLA et le PHB ont une température de fusion similaire. Par conséquent, le mélange à l'état fondu pour l'insertion d'un poly (hydroxybutyrate) hautement cristallin (PHB) à la masse en PLA a été considéré comme un moyen facile de modérer les propriétés et d'améliorer la cristallinité du PLA. A propos de PLA, un grand intérêt industriel est l'amélioration de ses propriétés thermiques et de barrière tout en maintenant ses propriétés intrinsèquement bonnes; transparence et biodégradabilité [62].

En particulier, de nombreuses études ont été consacrées à la miscibilité et à la compatibilité des mélanges PLA/PHB [63].

Min zhang et al. [64], ont montré que le mélange de PHB/PLA est immiscible mais cependant, il existe des interactions intermoléculaires significatives entre PHB et le PLA. C'est ces interactions qui influencent la position des températures de transition vitreuses suivant les compositions (figure I.13). De plus, ils ont indiqué que l'ajout de PHB dans la matrice PLA offre des améliorations au niveau de la cristallinité et la cristallisation de PLA.

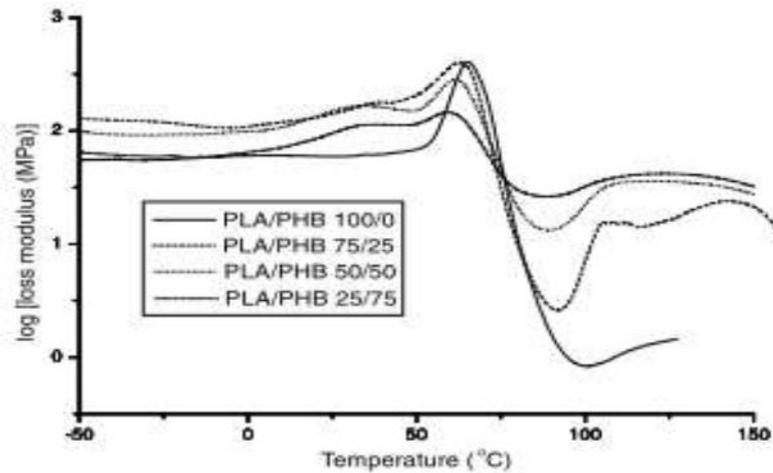


Figure I.13 : Courbes DMA des mélanges de PLA/PHB en fonction de la température.

D'autre part, l'ajout de PLA au PHB peut améliorer les propriétés mécaniques du PHB. Comme le montre la Figure I.14, on peut voir une augmentation de l'allongement à la rupture ainsi que de la contrainte en traction.

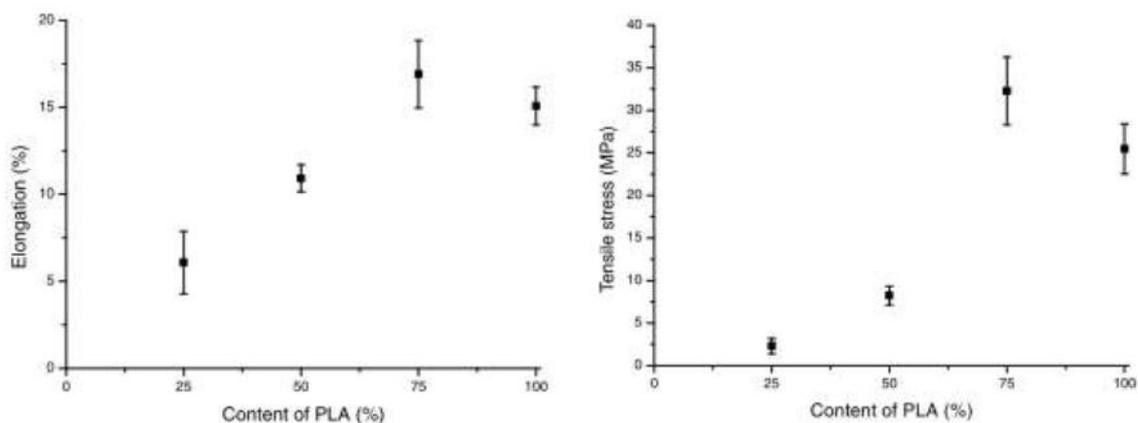


Figure I.14 : Évolution des propriétés mécaniques du mélange suivant la proportion PLA/PHB.

Koyama et Doi. [65], ont étudié la miscibilité des mélanges binaires de l'acide poly [(R) -3-hydroxybutyrique bactérien] (P [(R) - 3HB]) avec l'acide poly [(S) -lactique] (P [(S) - LA]) de divers poids moléculaires en utilisant l'analyse DSC, ce qui a révélé que la structure des mélanges P [(R) -3HB] / P [(S) -LA] dépendait fortement du poids moléculaire du P [(S) - LA] composant. Les mélanges de P [(R) -3HB] avec P [(S) -LA] de valeurs de M_w supérieures à 20 000 ont montré deux phases, tandis que les mélanges de P [(R) -3HB] avec P

[(S) - LA] de valeurs de M_w inférieures à 18 000 étaient miscibles sur toute la gamme de composition.

Zhang et Thomas. (2011) [66], ont rapporté que le PLA mélangée avec 25% en poids de PHB présentait une miscibilité optimale et l'amélioration des propriétés de traction par rapport au PLA pur, en raison de l'effet de renforcement des particules de PHB cristallines. D'autres auteurs ont également constaté que l'addition de PHB améliorait significativement la cristallinité et le taux de cristallisation du PLA.

Yoon et al. (2000) [67], ont mélangé un P(3HB) de $M_w = 470\,000$ g/mol et des PLLA de M_n allant de 5800 à 190 000 g/mol dans le chloroforme et ont obtenu des films par évaporation du solvant et par séchage sous vide à 40°C. Ils ont constaté que le mélange PHB/PLLA de composition 60/40 semble être miscible seulement lorsque la masse molaire du PLLA est inférieure ou égale à 11 700 g/mol. Ils ont donc essayé de compatibiliser un mélange de P(3HB) et de PLLA ($M_n = 56\,000$ g/mol) en utilisant des copolymères diblocs et triblocs de polyéthylène glycol (PEG) et de PLLA, car le PEG est connu pour être compatible avec le PHB. L'effet de l'ajout de polyacétate de vinyle ($M_n = 63\,600$ g/mol), compatible à la fois avec le PHB et le PLLA, a aussi été étudié. Les propriétés mécaniques des mélanges contenant du PVAc ou des copolymères à blocs PEG-b-PLLA n'ont pas été améliorées de façon significative, probablement car les molécules de compatibilisant étaient solubilisées soit dans le PHB, soit dans le PLLA, soit dans les deux, au lieu de se placer à l'interface entre le PHB et le PLLA. La masse molaire du copolymère PEG-b-PLLA semble être trop faible.

Chapitre II

Les Nanobiocomposites

Chapitre II

Les Nanobiocomposites

L'étude des nanocomposites à matrice polymères est devenue l'un des principaux sujets de recherche en sciences des polymères au cours des dernières années [68]. Bien que plusieurs nanoparticules aient été reconnues comme des additifs pour améliorer les performances du polymère, l'industrie de l'emballage a concentré son attention principalement sur les silicates en couches, tels que la montmorillonite et d'autres types de minéraux argileux [26, 68]. Probablement parce que les matériaux d'argile sont facilement disponibles et en raison de leur faible coût, de leurs améliorations significatives. Nanocomposites polymères à base d'argile ont été largement étudiés, les premiers nanocomposites à base d'argiles ont été développés au Japon par le laboratoire de recherche Toyota en 1985 [69].

En règle générale, la dispersion homogène de 3- 5% en masse de couches d'argile mince (plaquettes d'environ 1 nm d'épaisseur) améliore les propriétés mécaniques et thermiques de polymère dans la même mesure que d'un polymère chargé de 30 à 50% en masse d'argile [70]. Parmi d'autres améliorations, les propriétés de traction sont augmentées [70, 71], barrière à l'eau, la perméabilité à l'oxygène et d'autres gaz diminuent et la stabilité thermique et les retards à la flamme sont améliorés [68, 70, 72]. Et aussi une meilleure recyclabilité et un faible poids comparé aux composites classiques [9]

II.1. Nanobiocomposite

Les nanobiocomposites sont des matériaux composés d'une matrice biopolymère, ont attiré des attentions en raison de leur biodégradabilité, biocompatibilité et une meilleure processabilité par rapport à l'utilisation de polymère. Un matériau dérivé d'origine biologique a au moins une dimension dans la nano-échelle incorporée dans une matrice biopolymère. Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques pour des applications à durée de vie limitée (emballages ou pour le domaine biomédical) [73]. Ces améliorations ont obtenues en incorporant des nanocharges, telles que des argiles lamellaires. Dans ce cas, les feuillets délamérés qui font 1 nm d'épaisseur remplissent le volume matriciel avec formation d'une surface interfaciale très importante, jusqu'à 700 m²/g de nanocharges. Celle-ci contrôle les propriétés macroscopiques du matériau. En résulte de nombreuses propriétés améliorées, telles que la perméabilité aux gaz des matrices polymères, propriétés mécaniques et thermiques [74]. Ces types de

composites ont montré des applications potentielles dans le domaine de l'emballage alimentaire, ingénierie biomédicale et tissulaire [73].

II.2. Nanocomposites

Les nanocomposites sont une classe de matériaux relativement nouvelle, peuvent être définis comme la combinaison de matrice polymère et les additifs [75], ayant au moins une dimension à l'échelle nanométrique de 100 nm [9], sont dispersées à l'intérieur de la matrices polymères (la deuxième phase). Peuvent être classés selon le nombre de dimensions nanométriques [69].

- **Unidimensionnel** : particules fibrillaires et tubulaires avec deux dimensions nanométriques, comme, nanotubes carbone, fibres et bigodes de cellulose ;
- **Bidimensionnel** : particules lamellaires à une seule dimension nanométriques, par exemple. Silicates lamellaires (Argiles) ;
- **Isodimensionnel** : particules approximativement sphériques avec trois dimensions nanométriques, comme. Nanoparticules sphériques de silice et de latex, nanoparticules métalliques et noir de carbone.

La caractéristique améliorée des nanocomposites par rapport aux macros et microcomposites sont en raison du rapport d'aspect élevé et de la grande surface de nano-charges. Avec la dispersion des charges, une remarquable amélioration des propriétés des polymères peut être même avec un chargement considérablement faible [68].

II.3. Argiles

L'argile est un type de silicates stratifiés. Elles comprennent les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite. Il faut noter qu'il existe aussi des argiles synthétiques telles que la laponite ou la magdaiite, comme la fluorohectorite.

Parmi les argiles en feuillets, on peut citer les phyllosilicates ou encore les MMT, sont les plus souvent usée en tant que renfort dans la préparation de nanocomposites polymère-argile [76].

II.3.1. La montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [77]. C'est une argile naturelle, appartient à la famille des phyllosilicates 2: 1 [70,75], plus spécifiquement les smectites (Figure II.1), C'est environ 100-218 nm en longueur et 1 nm d'épaisseur [78]. Sa composition chimique,

$\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{+3}{}_{(2-x)}\text{Mg}^{+2}{}_x(\text{OH})_2$ [75]. La Montmorillonite est utilisée également comme catalyseur, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ou comme membrane pour les procédés de filtration dans l'industrie agroalimentaire, elle est également utilisée pour les boues de forage dans l'industrie pétrolière.

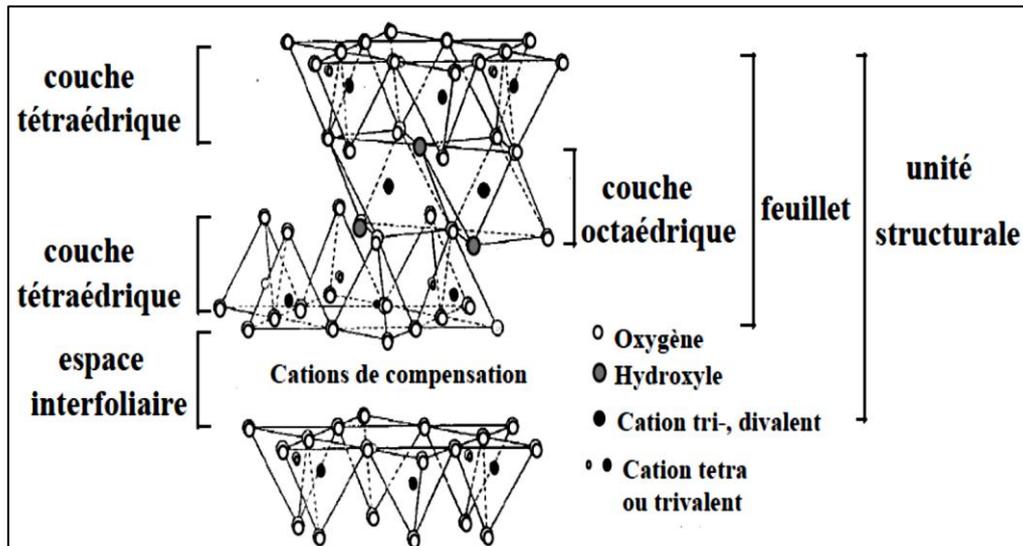


Figure II.1 : Feuillet de type 2:1[79].

II.3.2. Structure de la montmorillonite

MMT est un minéral cristallin qui consistait en deux feuilles tétraédrique de silice fondées sur une feuille octaédrique partagée de l'hydroxyde de magnésium ou d'aluminium [68, 73, 76]. Le Na^+ et Ca^{+2} existant dans les régions intercalaires, peuvent être remplacés par des cations organiques tels que les ions alkylammonium à travers d'une réaction d'échange cationique pour rendre la couche silicate hydrophile organophilique [78].

Le rôle des cations alkylammonium dans les organosilicates, est pour abaisser l'énergie de surface du composant inorganique et améliorer les caractéristiques de mouillage avec le polymère. En outre, les cations alkylammonium peuvent fournir des fonctionnalités des groupes qui peuvent réagir avec le polymère ou initier une polymérisation de monomères pour améliorer la force de l'interface entre les composants inorganiques et le polymère [75, 80].

Les plaquettes sont de l'ordre de 1 nm et les rapports d'aspect sont élevés, généralement 100-1500. Le poids moléculaire des plaquettes (environ 1×10^8) est considérablement plus élevé que celui des polymères commerciaux typiques [81]. Les organosilicates peuvent être décomposés en structures à l'échelle nanométrique et réparties de

manière homogène dans la matrice polymère pour former des couches exfoliées des nanocomposites comme est représentée sur la (Figure II.2).

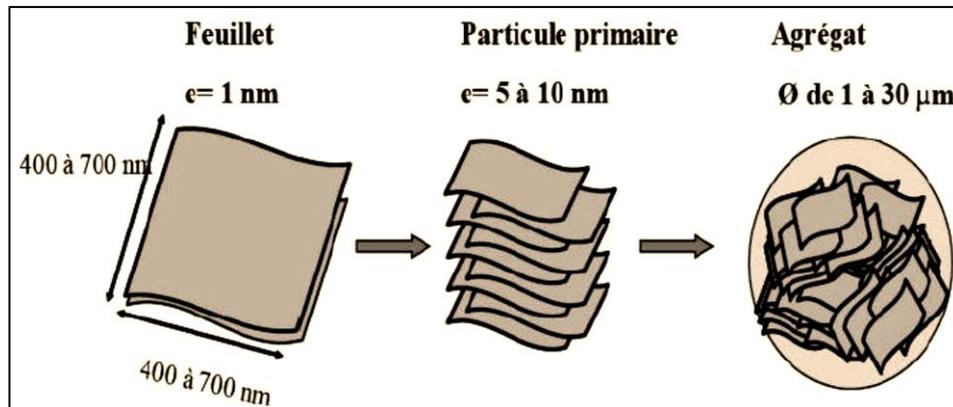


Figure II.2 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite [77].

- **Le feuillet :** c'est la répartition de la demi-maille dans les directions x et y. le feuillet est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre de μm et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples relativement déformable.
- **La particule primaire :** c'est l'association régulière de 5 à 10 feuillets, maintenus entre eux par des forces électroniques attractives avec une distance interfoliaire, notée d_{001} . La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 5 à 10 nm.
- **Agrégat :** c'est l'assemblage des particules primaire orientées dans toutes les directions, d'épaisseur moyenne 10nm qui forme des de taille micronique (1 à 30 μm).

La MMT a été mis en place avec plusieurs industries de polymères car il a un rapport d'aspect potentiellement élevé et une surface élevée qui présente une amélioration excellente des caractéristiques de performance du polymère [19].

II.3.3. Caractéristiques physique de la montmorillonite (MMT)

Parmi les phyllosilicates, les smectites, surtout la montmorillonite, ont été largement utilisés pour préparer des argiles organophiles en raison de ses excellentes propriétés, telles que la capacité d'échange cationique élevée, le comportement de gonflement, les propriétés d'adsorption et de grande surface [82].

a). La capacité d'échange de cationique

La substitution partielle de cations dans les couches tétraédrique et octaédrique conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications [83].

b). La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [84].

c). Gonflement dans l'eau

Le gonflement consiste à une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 10 nanomètres pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau grâce au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de la présence des cations hydratables dans les galeries interfoliaires [85].

Ben Rha'em et al. [86], ont montré que l'hydratation au gonflement des argiles dépendait non seulement de la capacité d'échange et de la nature du cation compensateur, mais aussi des facteurs beaucoup plus liés à la texture de l'échantillon. Parmi ces facteurs, on peut rappeler l'importance de la forme et la taille des particules argileuses, lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la montmorillonite hydratée sous le terme de "gel". Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å. L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité [81].

II.4. Morphologies des nanocomposites polymères/Montmorillonites

Les nanocomposites polymères/montmorillonites sont classés en trois catégories morphologiques, selon les différentes façons dont les couches des nanocharges peuvent être organisées et dispersées dans la matrice [75].

Le niveau de dispersion des nanocharges dépend généralement des faits suivants tels que :

- Le potentiel d'interaction entre la matrice polymère le silicate en couches.
- La méthode de préparation par laquelle le nanocomposite est synthétisé.

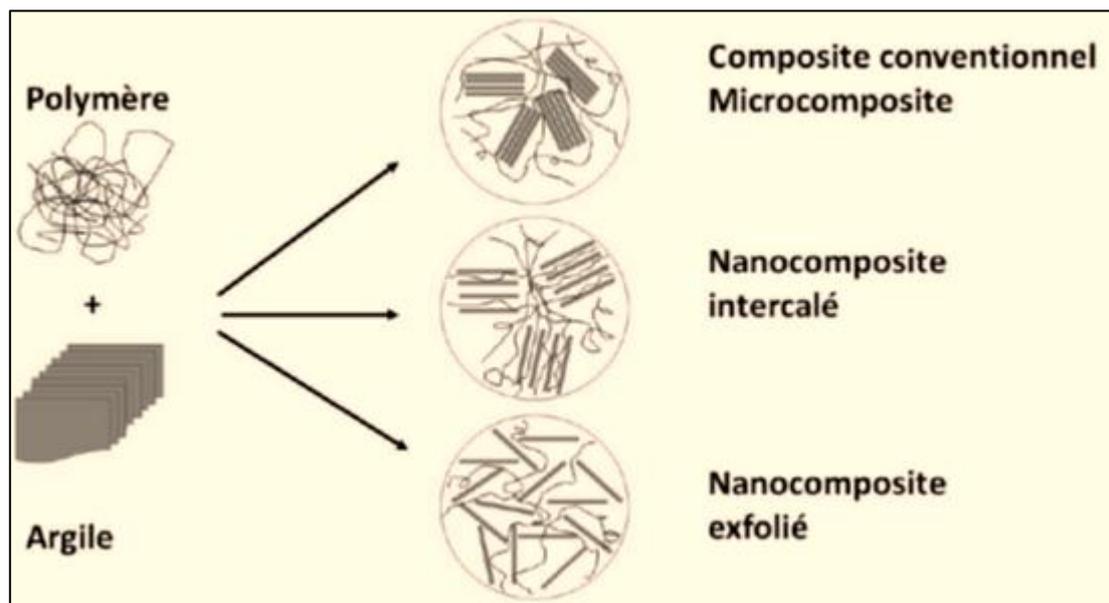


Figure II.3 : Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère.

a). **Les nanocomposites conventionnels** (microcomposites), dans lequel les particules d'argile sont mal dispersées dans la matrice. D'autre part, s'il existe des faibles interactions entre la matrice et l'argile [88], les amas d'argile restent agrégés dans la matrice polymère. Ils forment une phase immiscible.

b). **Les nanocomposites intercalés**, dans les lequel la chaîne polymère est partiellement intercalée entre les couches de silicate dont ces couches sont bien ordonnées provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganiques. Dans un tel cas, l'amélioration des propriétés physico-chimiques est modérée [75].

c). **Les nanocomposites exfoliés ou délaminés** : définie comme la structure dans lesquelles les couches d'argiles sont complètement délaminés et séparées entre elles par des distances moyennes dépendent du chargement d'argile, C'est la structure la plus intéressante, car dans ce cas, l'argile tend à être dispersé, augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques et l'amélioration de la plupart des propriétés par rapport à la structure intercalée [75, 88].

II.5. Modes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile

Différentes préparations des itinéraires ont été développées afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, qui conduit à l'amélioration des propriétés des polymères telles que la rigidité, la ténacité, la force, performance de barrière, dilatation thermique, constante diélectrique, l'absorption d'humidité et la résistance au feu et à l'allumage [68].

Les principales techniques de préparation utilisées sont la polymérisation in situ, les mélanges en solution et à l'état fondu, Ces trois procédés peuvent être utilisés individuellement ou en combinaison les uns avec les autres afin d'obtenir la structure souhaitée des nanocomposites [68, 88].

II.5.1. Mélange à l'état fondu

L'élaboration des nanocomposites polymère/argile par la voie fondue présente de nombreux avantages car elle ne nécessite pas l'utilisation de réactifs organiques ou de solvants, est très intéressante d'un point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre [44] De plus, l'absence de solvants minimise les conséquences environnementales et élimine les concurrentes interactions hôte-solvant et polymère-solvant qui limitent souvent la dispersion de l'argile [4]. Elle consiste à mélanger l'argile avec le polymère à l'état fondu en utilisant différents techniques de traitement, tel que : une extrusion ou double vis, mélangeurs internes et mélange manuel [75]. S'il y a une affinité entre l'argile et le polymère, les macromolécules se diffusent entre les couches d'argile pour produire une structure intercalaire ou finalement, pour obtenir une exfoliation. En jouant sur le profil de la vis d'une extrudeuse qui représente le cisaillement appliqué à la matière, les dispersions obtenues se différencient significativement [49]. La température de traitement élevée est un autre facteur qui joue un rôle dans l'exfoliation de l'argile. On pense que le haut la température permet l'obtention d'un bon mélange polymère/ argile. Cependant, il existe une limitation de l'argile instable, comme l'ion organique utilisé pour modifier l'argile peut se décomposer à température plus élevée. Cela

diminuerait l'espace intercalaire et ainsi réduit l'affinité d'argile vers le polymère. Par conséquent, il est essentiel d'étudier d'abord la stabilité thermique des tensioactifs et ensuite les utiliser dans la formation des nanocomposites [88].

L'intercalation peut se produire de manière statique, bien que la cinétique de diffusion peut être trop lente tout dépende du longue des chaînes de polymères.

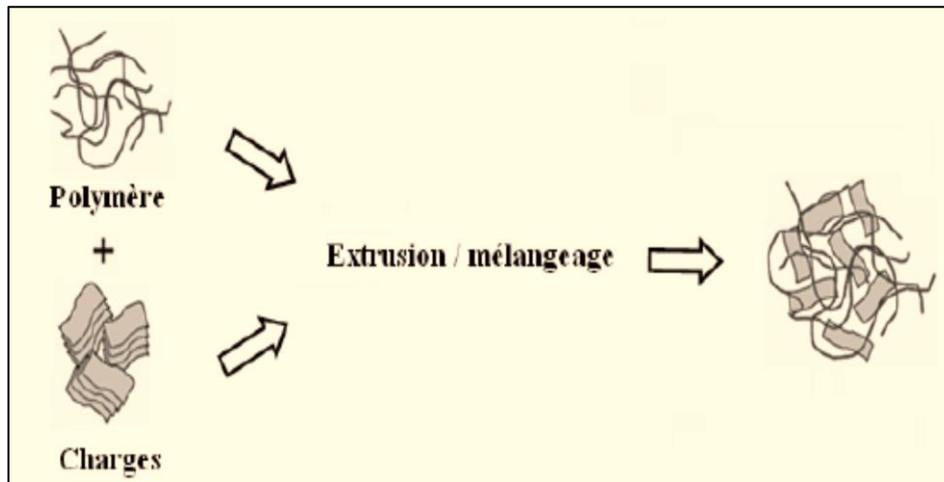


Figure II.4 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie fondu [89].

II.5.2. Polymérisation in-situ

La polymérisation in situ est une méthode largement utilisée pour la préparation des nanocomposites. Dans le cas l'argile est dispersé à l'intérieur du monomère (ou solution de monomère) de sorte que le monomère puisse pénétrer dans l'espacement intercalaire de l'argile, provoquant un délaminage. Puis la réaction de polymérisation se produit entre les couches d'argile [88]. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir une structure exfoliée car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et une technique polymérisation afin d'obtenir une meilleure dispersion de l'argile à l'intérieur la matrice polymère [68].

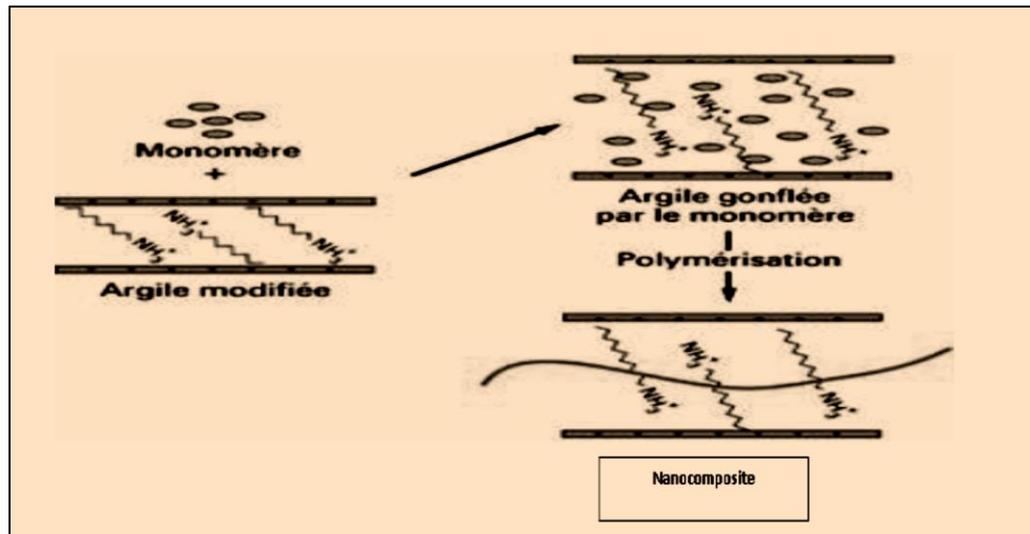


Figure II.5 : Principe d'élaboration de nanocomposite par la polymérisation in-situ [89].

II.5.3. Mélange en solution

Une autre technique de préparation est la mise en solution. Cette méthode a été très largement utilisée pour la préparation de nanocomposites intercalés, c'est possible de mélanger le polymère et l'argile dans la même solution. Les molécules de polymère s'adsorbent ensuite sur la surface d'argile et le solvant est éliminé par évaporation [68]. L'avantage important de cette méthode qu'elle présente moins de viscosité par rapport au mélange à l'état fondu qui permet aux molécules de polymère d'atteindre facilement la surface des plaquettes. Cependant, dans la mise en solution, le solvant est adsorbé sur la surface de l'argile et il est donc nécessaire que la molécule de polymère soit adsorbée sur la surface de l'argile afin de remplacer le solvant [88]. Mélange en solution l'une des méthodes les plus courantes et moins consommatrices de temps pour la préparation du polymère nanocomposites [82].

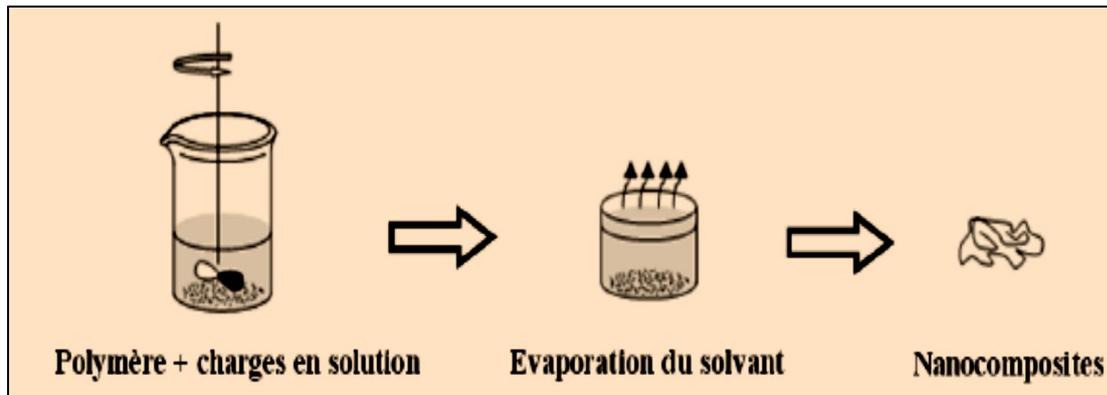


Figure II.6 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie solvant [89].

II.6. Propriétés des nanocomposites

Les nanocomposites présentent de nombreuses propriétés uniques non partagées par leurs microcomposites, Comme propriété mécanique, thermique et barrière ainsi que leur résistance à la flamme par rapport aux polymères purs [90, 91]. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, En règle générale, de 3- 5% en masse. Les propriétés des nanocomposites sont principalement déterminées par le degré de dispersion de l'argile dans la matrice polymère. La nature hydrophile du minéral entrave à une dispersion homogène de la montmorillonite dans le polymère [70, 91].

II.6.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels dont cette amélioration dépend principalement de l'étendue de l'intercalation ou l'exfoliation et de l'affinité entre l'argile et le polymère. La grande interface formée entre les particules et la matrice permet alors un transfert des contraintes de la matrice vers les renforts. Des études ont démontré que l'ajout des nanoparticules d'argile dans une matrice polymère a amélioré les propriétés mécaniques comme le module d'Young et la résistance à la traction [92], et c' à de faibles charges allant de 1 à 5 % wt et cette amélioration est exponentiel. A partir d'une certaine concentration, l'amélioration des propriétés atteint un plateau maximal. L'augmentation initiale de la rigidité est liée au grand allongement des particules d'argile qui permet de partager les efforts entre le renfort et la résine et ceci dépend des interactions entre les nanoparticules argile et de leur degré d'intercalation ou d'exfoliation [93]

II.6.2. Stabilité thermique

La technique principale utilisée pour étudier la stabilité thermique et la température de dégradation des nanocomposites est l'analyse thermogravimétrique (ATG). De manière générale, la température de dégradation des polymères est nettement améliorée après l'incorporation des renforts à l'échelle nanométrique au sein de ces matrices polymériques [94], en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique. Les étapes initiales de la décomposition thermique s'énoncent comme suit, l'argile déplace la décomposition à une température supérieure et après cela, l'effet barrière de chaleur aboutit à une stabilité thermique inverse.

Par conséquent, les couches d'empilement de silicate peuvent gêner la chaleur accumulée qui peut être utilisée comme source d'accélération de processus de décomposition. Ce comportement est plus important dans le cas de nanocomposites exfoliés [94]. Ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [95].

II.6.3. Propriétés barrière

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très forte amélioration de leurs propriétés barrière contre les gaz (par exemple l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone), et réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau [96]. Cette amélioration pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux". Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère comme représenté sur la figure [89].

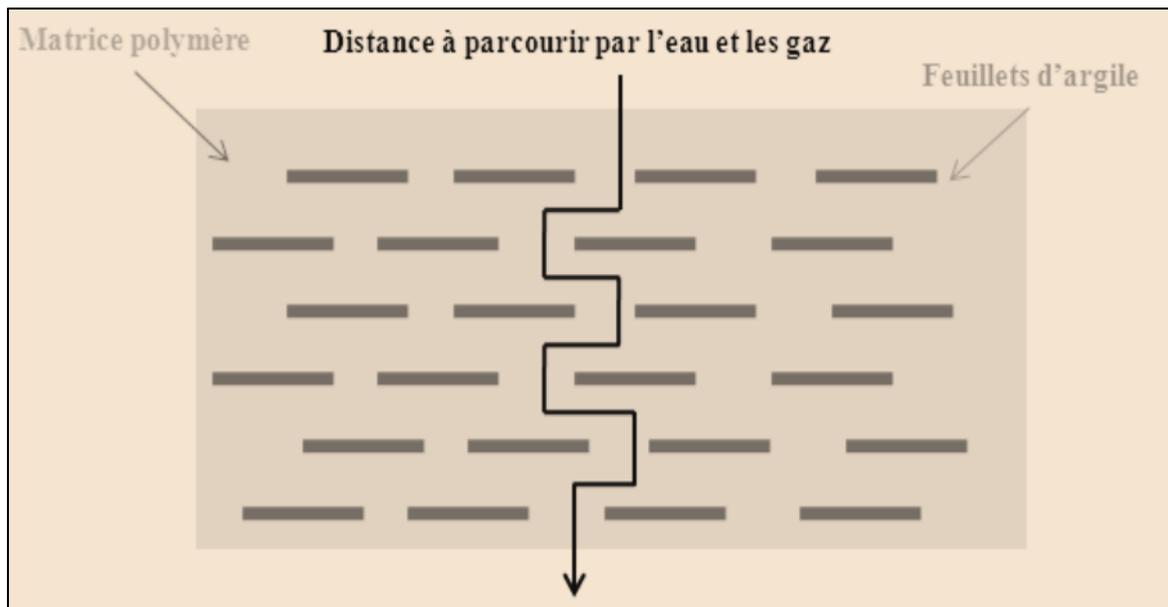


Figure II.7 : Modèle proposé pour la voie de diffusion tortueuse en zigzag d'un gaz à travers des nanocomposites en polymère à base d'argile [89].

Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité τ , et donc un meilleur effet barrière [97], il est possible de prévoir la perméabilité du système.

$$\tau = \frac{d}{d'} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_s \quad \text{et} \quad \frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{\tau}$$

Avec :

d = chemin parcouru par le gaz en absence de charges ;

d' = chemin parcouru par le gaz en présence de charges ;

P_s = perméabilité du polymère chargé ;

P_p = perméabilité du polymère sans charge ;

τ = tortuosité ;

L = longueur de la charge ;

W = épaisseur de la charge ;

ϕ_s = fraction volumique de la charge.

Yano et al. [99], ont observé que la perméabilité de l'oxygène peut être 10 fois plus faible que celle du polymère pur. D'autres ont montré que les montmorillonites sont des barrières efficaces aux vapeurs d'eau, ils notent une diminution très importante du coefficient de perméabilité relative à la vapeur d'eau. Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage alimentaire.

II.6.4. Réduction de l'inflammabilité

L'introduction de nanoargiles (généralement 2 à 5% en poids) dans une matrice polymère retarde aussi sa dégradation par le feu [100]. Les nanoargiles en couches agissent comme une barrière à la propagation de la flamme et à l'évolution de la chaleur par la formation d'une couche céramique ou vitreuse à la surface extérieure de polymère pendant la combustion [101, 102]. Cette dernière, à la différence du composite classique, ne se fracture pas lors de la combustion mais croît et aboutit à une nanostructure multicouche de silicate qui un excellent isolant et augmente les propriétés de barrière de transport de masse (ralentissement de l'oxygène). Ainsi que l'échappement des produits de combustion générés lors de la décomposition) et la résistance au feu grâce à un résidu carbonneux [101].

II.6.5. Autres propriétés des Nanocomposites

a). Influence sur la biodégradabilité : l'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture [103].

b). Propriétés Optiques : les argiles sont simplement fines. Ainsi, lorsque des couches individuelles sont bien dispersées dans une matrice polymère, le nanocomposite résultant est optiquement clair dans la région visible [11]. **Strawhecker et al.** [104], montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

c). Conductivité électrique : Les minéraux argileux présentent des propriétés électriques uniques, qui sont principalement attribués à leur conductivité ionique. Bien que les couches d'argile peuvent être considérées comme des isolants, les hydratés les cations hydratés et leur mobilité assurent une grande importance conductivité ionique du système. De plus,

l'intercalation des espèces neutres pourraient affecter les coquilles d'hydratation des cations intercalaires et modifie donc de manière significative la mobilité ionique et la conductivité électrique et d'autres appareils électriques paramètres [105].

II.7. Application des nanocomposites à base de polymère/argile

Les nanocomposites polymères montrent des effets étonnants, qui découlent de leur nanostructure et offrent un potentiel pour une application industrielle, puisqu'ils sont mis à disposition avec des outils de préparation établis et donc économiques [107, 108].

- ✓ Emballage alimentaire (contenants et pellicules) ;
- ✓ Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs, tableaux de bord, et panneaux intérieurs et extérieurs) ;
- ✓ Énergie (réservoirs de carburant, piles lithium, panneaux solaires, réacteurs nucléaires) ;
- ✓ Biomédicale (prothèse dentaire et osseuse) ;
- ✓ Construction (tubes et cordes).

II.8. Nanocomposite polymères/montmorillonites

Zaidi et al. [109], ont étudié la relation entre la structure et les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques de PLA avec diverses teneurs de la Cloisite 30B : 1, 3 et 5% en poids, et ont montré que tous les nanocomposites avaient une plus grande stabilité thermique que le PLA pur. En ce qui concerne le comportement mécanique des différents nanocomposites, ont montré une amélioration significative du module et de la dureté avec l'augmentation du chargement de l'argile, en raison de l'ajout de nanofillers d'argile rigide dans la matrice PLA.

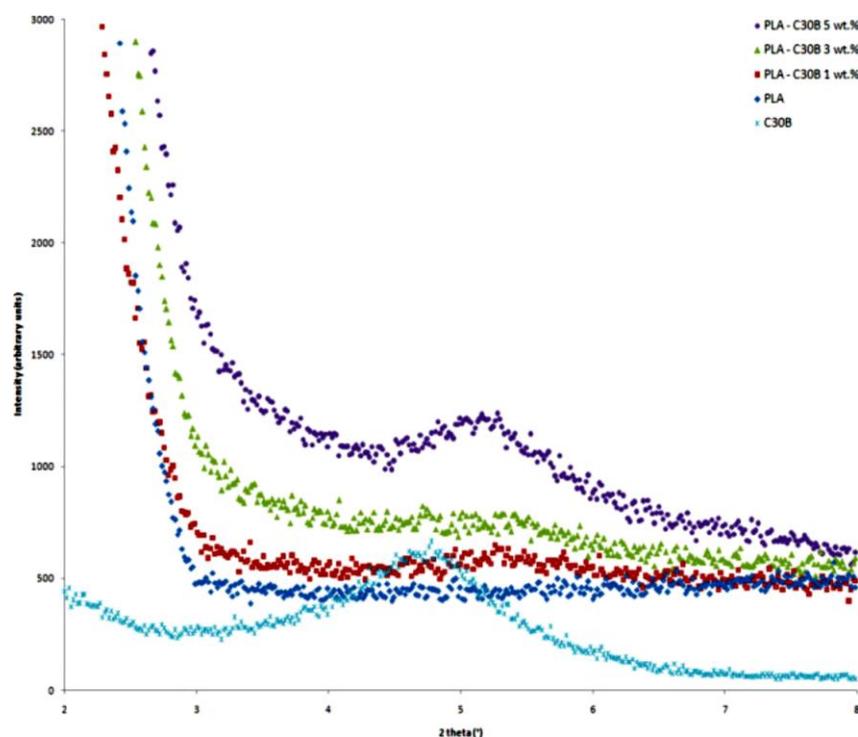


Figure II.8 : Patrons WAXS des nanocomposites PLA/ C 30B, PLA propre, PLA/C30B (1% en poids), PLA/C30B (3% en poids) et PLA/C30B (5% en poids) [109].

Les propriétés mécaniques de différents nanocomposites à base de PLA et d'un échantillon de PLA pur préparé dans des conditions similaires sont résumées dans le tableau I.

Tableau II.1 : Propriétés de traction du PLA pur et du PLA nanocomposites contenant divers contenus de Cloisite.

Échantillons	Module de traction (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PLA	3401 ± 101	60,4 ± 0,8	4,1 ± 0,7
PLA-C30B 1 wt %	3914 ± 69	56,2 ± 1,0	3,2 ± 0,5
PLA-C30B 3 wt %	4901 ± 41	49,9 ± 1,2	1,4 ± 0,2
PLA-C30B 5 wt %	5577 ± 67	28,8 ± 2,1	0,7 ± 0,1

Sinha Ray et al. [110], a préparé une série de PLACN avec différents types d'OMLS pour étudier l'effet de l'OMLS sur la morphologie, les propriétés et la biodégradabilité des PLACN. Quatre types différents de silicates stratifiés vierges ont été utilisés, chacun étant modifié avec un autre type de tensioactif. Sur la base des analyses WAXD et des observations TEM, les auteurs ont conclu que quatre types différents de PLACN étaient formés. Les nanocomposites intercalés et flocculés commandés ont été obtenus lorsque l'ODA a été utilisée

comme OMLS, des structures intercalées désordonnées ont été observées dans le cas des nanocomposites PLA / SBE4, les nanocomposites PLA / SAP4 sont presque exfoliés, alors qu'une coexistence de structures nanocomposites intercalées et exfoliées empilées Formé en nanocomposites PLA / MEE4. Par conséquent, la nature de l'OMLS a un fort effet sur la morphologie finale des nanocomposites à base de PLA.

Maiti et al. [111], ont rapporté la première préparation des nanocomposites PHB / OMLS (PHBCN) par la méthode de l'intercalation à l'état fondu. Ils ont utilisé trois types différents d'OMLS pour la préparation de nanocomposites. Les Nanocomposites ont été préparés en utilisant une extrudeuse à double vis opérant à 180 ° C. Les brins extrudés ont été palettisés puis séchés sous vide à 80 ° C pour éliminer l'eau résiduelle. Les modèles DXR montrent clairement la formation de nanocomposés intercalés bien ordonnés. Les nanocomposites à base de MMT organiquement modifiés présentent une dégradation sévère mais, de façon surprenante, aucune dégradation n'a été observée avec des nanocomposites à base de fluoromique modifiée de manière organique. Il n'existe aucune explication sur la manière dont la fluoromique à modification organique a joué pour protéger le système, mais les auteurs présents pensent que la présence de sites acides d'Al Lewis peut être l'une des raisons qui catalysent l'hydrolyse des liaisons ester à haute température.

Une étude similaire sur les nanocomposites à base de PHB a été réalisée par **Lim et al.** [112]. Ils ont utilisé une voie d'intercalation des solvants pour obtenir PHB / Cloisite 25A avec 3, 6 et 9% en poids de teneur en argile. Les données de diffractométrie des rayons X ont conduit à la conclusion de structures intercalées, la distance entre les intercalaires atteignant 35 Å, mais aucune dépendance à la teneur en argile n'a été observée. Les résultats de TGA ont indiqué une augmentation de la température de début de la perte de poids et une diminution du taux de dégradation avec 3% en poids de Cloisite 25A. Ceci a été attribué à la dispersion des couches à l'échelle nanométrique en diminuant la diffusion des produits de décomposition volatils. A un taux d'argile plus élevé (plus de 6% en poids), bien que le début de la dégradation thermique n'ait pas augmenté en raison de la sensibilité thermique de l'organomodifiant, les taux de dégradation des nanocomposites ont diminué en raison du mouvement thermique restreint des chaînes polymères dans la couche intermédiaire d'argile.

Abdelwahab et al. [113], ont montré que l'ajout de plastifiant dans la matrice PHB/PLA peut améliorer significativement ces propriétés. Pour cela ils ont utilisé un plastifiant commercial nommé Lapol. Il est caractérisé par un haut poids moléculaire

(>80,000 Da) et est à plus de 50% issu de ressources renouvelables. Les résultats qui ont été obtenus sont résumés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHB/Lapol.

Code	Module de Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	allongement à la rupture(%)
PLA	1400 ± 130	42 ± 18	7,2 ± 2
PLA-5%Lapol	1450 ± 180	14 ± 2	14,4 ± 1
PLA-7%Lapol	1200 ± 60	16 ± 1	13,7 ± 3
PHB	1950 ±140	31 ± 4	7,3 ± 1
PHB-5%Lapol	1750 ±110	29 ± 2	7,2 ± 1
PHB-7%Lapol	1830± 140	26 ± 2	5,6 ± 1
PLA75-PHB 25	1270 ±110	16 ± 3	7,1 ± 1
PLA75-PHB25-5Lapol	1150± 40	13 ± 2	15,5 ± 2
PLA75-PHB25-7Lapol	1120 ± 60	15 ± 1	15,1 ± 3

Chapitre III

Méthodes de caractérisations

Chapitre III

Méthodes de caractérisation

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les analyses Infrarouges à Transformée de Fourier (IR-TF) permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des vibrations moléculaires d'un échantillon par absorption du rayonnement dans le domaine infrarouge (2,5 à 50 μm) du spectre électromagnétique, de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Lorsque la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées, toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes de transmission sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane (rocking), cisaillement (scissoring), balancement (wagging oop) et torsion (twist oop) [114].

III.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle q entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon [115].

La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda$$

Où λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident, d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et n est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure III.1)

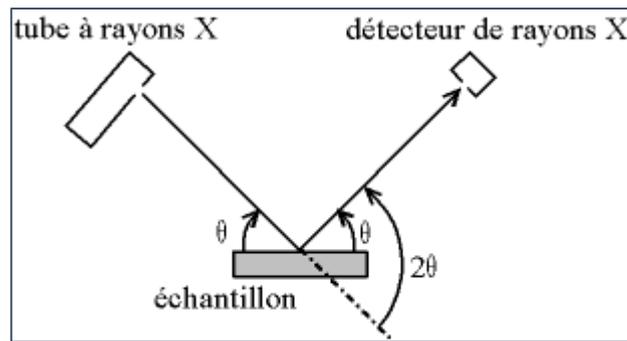


Figure III.1 : Diffraction des rayons X [115].

III.3. Analyse différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

Les analyses thermiques mesurent le comportement de l'échantillon à tester au cours d'une montée en température imposée. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence. Si l'échantillon est plus froid que la référence c'est qu'il est le siège d'un phénomène endothermique tel qu'une décomposition. Inversement si l'échantillon est plus chaud, il s'agit d'un phénomène exothermique, par exemple une recristallisation [116].

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon. Elle est aussi utilisée pour étudier la cinétique de processus de décomposition de plusieurs produits [117].

III.4. Analyse spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité par excitation par une onde électromagnétique. En fonction de la longueur d'onde, on peut définir les plages spectrales suivantes : l'ultraviolet lointain (10-200nm), l'ultraviolet proche (200-400nm) et le visible (400-800 nm) [118].

D'une manière générale, elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. L'absorption de la radiation incidente I_0 monochromatique est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante en solution, elle est exprimée par la loi de BEER-LAMBERT :

$$\text{Abs} = \text{Log } I_0/I = l\xi C$$

Où : Abs : absorbance ou densité optique ;

I_0, I : respectivement l'intensité de la radiation incidente et transmise ;

l : épaisseur de la cuve ;

ξ : coefficient d'absorptivité ou d'extinction ;

C : concentration de l'espèce absorbante.

Le principe du spectromètre UV-Visible consiste en une source (lampe) qui permet un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible, un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission. Enfin, cet appareil contient un détecteur qui convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique.

III.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une technique permettant de mesurer les phénomènes thermiques résultant d'une transformation de phase ou d'une évolution structurale d'un matériau. Elle permet ainsi de mettre en évidence les changements endothermiques (fusion) et exothermiques (cristallisation) et les variations de capacité calorifique (transition vitreuse) [119].

Le principe repose sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon de matériau et une référence inerte à la même température. Il existe deux méthodes différentes de mesure : la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance. Les appareils de DSC à flux de chaleur sont munis d'un four unique dans lequel sont placés les capsules référence et échantillon ; ils mesurent la différence de température entre les deux capsules et la convertissent en flux de chaleur. Les calorimètres fonctionnant

par compensation de puissance sont équipés de deux fours indépendants et thermiquement isolés l'un de l'autre et mesurent la puissance calorifique nécessaire pour maintenir une différence de température entre les deux fours égale à 0 [120].

III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour analyser la morphologie des particules magnétiques. Cette technique consiste à balayer un élément de surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. L'interaction de ce faisceau avec la surface à observer induit l'émission d'électrons secondaires, qui après détection de manière synchrone du faisceau d'électrons primaires, permet de reconstruire l'image de la surface analysée. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former les images. Pour être détecté, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale dépend de l'énergie des rayonnements [121].

Chapitre IV
Protocole expérimental

Chapitre IV

Protocole expérimental

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux (polymères et nanocharges) utilisés dans la préparation des différentes formulations élaborés, puis décrire le mode opératoire pour l'obtention des mélanges suivi des diverses techniques d'élaboration et de caractérisation des mélanges (PLA/PHB), des nanocomposites binaires PLA/C 30B, PHB/C 30B et ternaires PLA/PHB/C 30B.

IV.1. Matériaux utilisés

IV.1.1. Polymères

a). Polyacide lactique (PLA)

La matrice de poly acide lactique (PLA) utilisée est en granulés sa structure chimique est schématisée en Figure IV.1 :

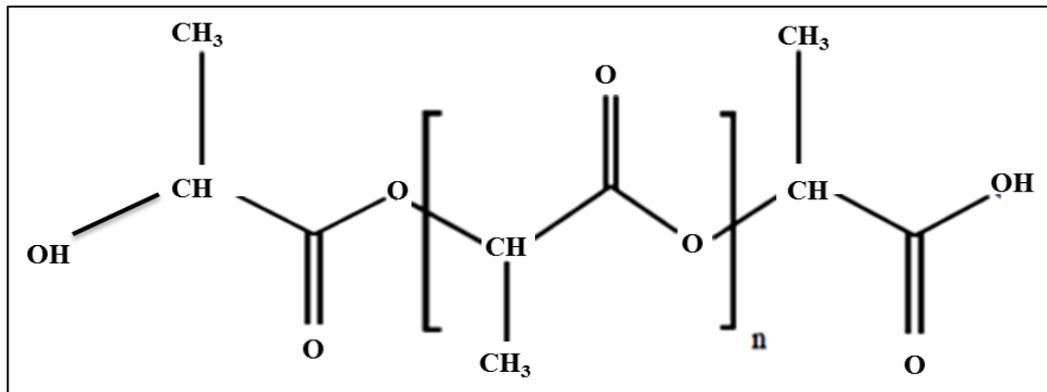


Figure IV.1 : Structure chimique de PLA.

Les propriétés du polyacide lactique sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Propriétés physique de polyacide lactique (PLA 7001D) [122].

Propriétés	PLA 7001D
Gravité spécifique	1,24
Indice de fluidité g/10 min (210°C, 2,16Kg)	6
Température de transition vitreuse °C	50-60
Température de fusion °C	145-160
Clarté	Transparent

b). Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB)

Le Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) utilisée est sous forme de granule.

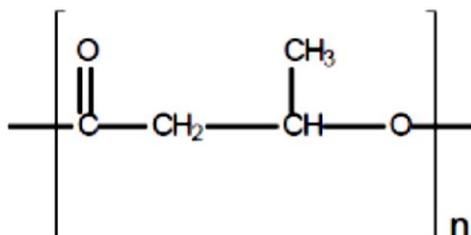


Figure IV.2 : Structure moléculaire du Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB).

Tableau IV.2 : Propriétés physico-chimiques de poly (3-hydroxybutyrate) (PHB).

Propriétés	PHB
T de fusion (°C)	180
T de transition vitreuse (°C)	4
Module de Young's (Gpa)	3,5
Allongement a la rupture(%)	5
Résistance à la traction (Mpa)	40

IV.1.2. Nanocharge minéral (Cloisite 30B)

La nanocharge Cloisite 30B utilisée est une argile organophile commercialisée par "Southern Clay products". Celle-ci est issue de la montmorillonite sodique ou l'ion sodium est remplacé par un ammonium quaternaire possédant aux courts groupements méthyle, hydroxyéthyle et une chaîne aliphatique majoritairement représente une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C₁₈H₃₇, 30% C₁₆H₃₃, 5% C₁₄H₂₉).

Les structures chimiques des ions ammonium présents dans les Cloisites 30B est présentée sur la Figure IV.3 :

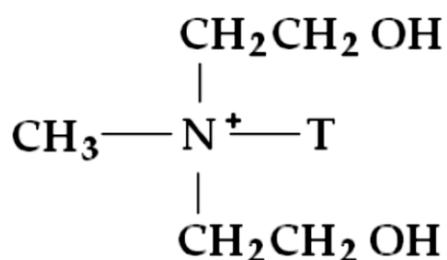


Figure IV.3 : Structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B.

L'ensemble des propriétés physico-chimiques de la Cloisite 30B commerciales sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.3 : Principales caractéristiques de la Cloisite 30B [123].

Propriétés	Cloisite 30B
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (nm)	1,81
Granulométrie (μm pour % de volume)	10 % < 2 μm , 50 % < 6 μm , 90 % < 13 μm
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66- 1,98
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique (m ² /g)	750
Fraction organique (% massique)	20,1

IV.2. Préparation des mélanges

Les différents matériaux ont été élaborés par extrusion à l'état fondu. De faible quantité des mélanges et nanocomposites sont introduits dans une mini-extrudeuse bis-vis (5&15 Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005) avec une vitesse de rotation (80tr/min) et un temps de séjour de (6 min), la température de malaxage a été fixée à 180°C.

Cet appareil comme indiqué dans la Figure IV.4 est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et deux vis co-rotatives et un levier dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal pour retourner par le haut dans l'extrudeuse.

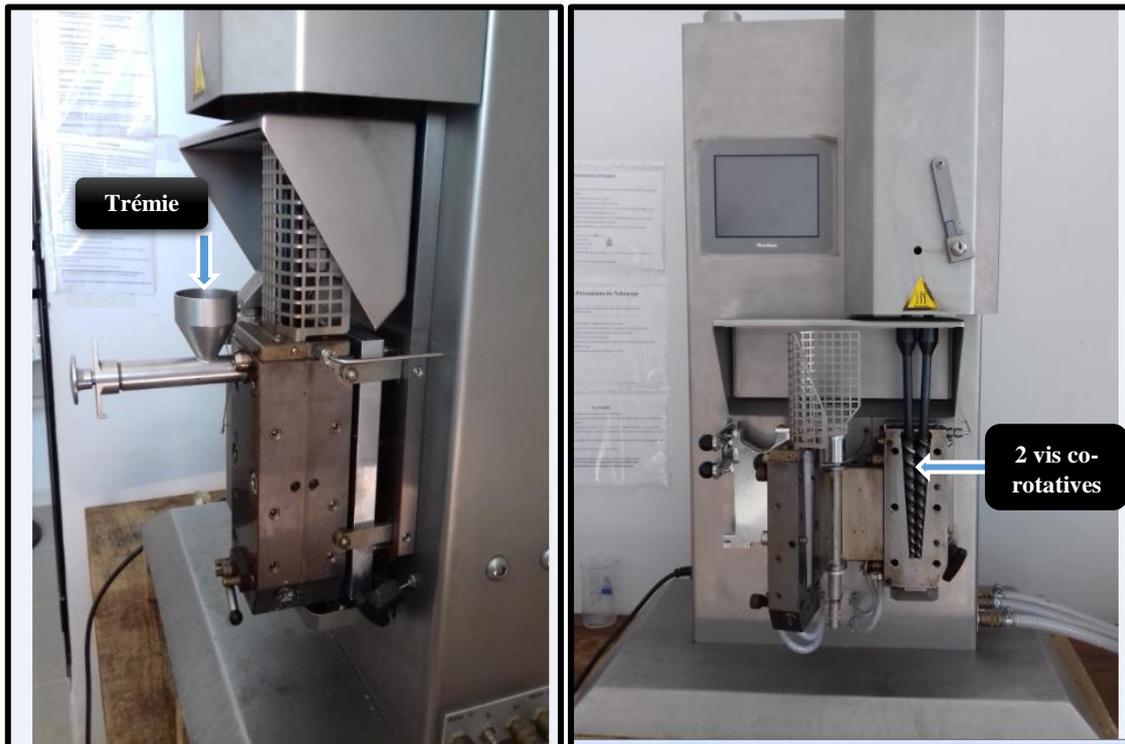


Figure IV.4 : Photos de la micro-extrudeuse DSM 15.

Les compositions des différentes formulations élaborées sont indiquées dans le tableau suivant.

Tableau IV.4 : Compositions des différentes formulations du mélange PLA/PHB.

	PLA (%)	PHB (%)	Masse du PLA(g)	Masse du PHB(g)
Mélange PLA/PHB	100	0	12	0
	70	30	8,4	3,6
	50	50	6	6
	30	70	3,6	8,4
	0	100	0	12

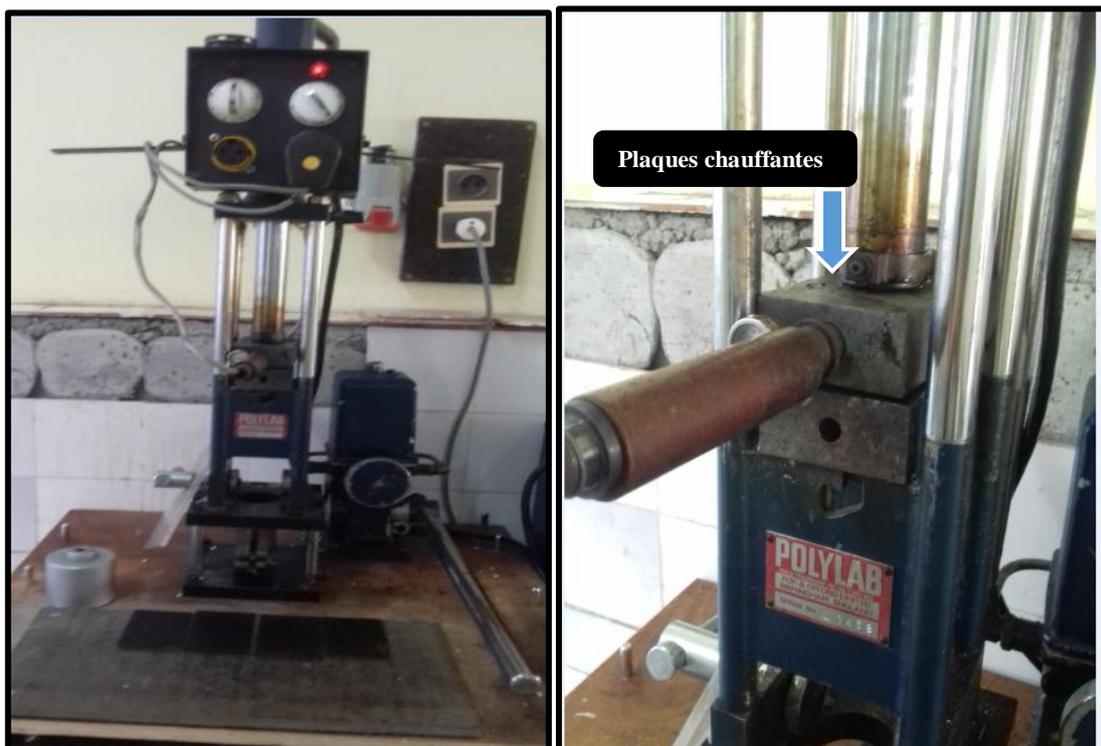
Les compositions des différentes formulations nanocomposites élaborées sont indiquées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Compositions des différentes formulations Nanoocomposites PLA/PHB/C30B.

	PLA (%)	PHB (%)	Masse du PLA(g)	Masse du PHB(g)	Masse du (3%) C30B
Nanocomposites PLA/PHB/C30B	100	0	12	0	0,36
	50	50	6	6	0,36
	0	100	0	12	0,36

IV.3. Préparation des films

L'extrudat obtenu est coupé en granules puis comprimé à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (Polylab). Les échantillons sont répartis dans des plaques métalliques qui sont protégées par du papier téflon. L'ensemble est alors placé entre les deux plaques chauffantes de la presse à une température de consigne allant de 170 à 200°C. Après une phase de préchauffage des plaques de 4 à 5 minutes, sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène avec un temps de dégazage (1 min), pour éliminer les bulles d'air, les films d'épaisseur moyenne de 1 mm.

**Figure IV.5 :** Photos de la presse hydraulique.

IV.4. Techniques de caractérisation

Les films obtenus de mélanges et de nanobiocomposites ont été caractérisés par les différentes techniques:

- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- Analyse thermogravimétrique (ATG) ;

Puis soumis du test d'absorption d'eau et le test de biodégradation dans un milieu biologique solide.

IV.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouges à Transformée de Fourier (IR-TF) est l'une des techniques non destructives les plus courantes utilisées en chimie organique ou inorganique. Elle permet de déterminer les groupements fonctionnels dans les matériaux. Cette analyse est basée sur les vibrations issues de l'excitation moléculaires d'un échantillon par absorption du rayonnement dans le domaine infrarouge (2,5 à 50 μ m) du spectre électromagnétique, de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} .

L'analyse spectrale des films préparés a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type (IRAffinity-1), sous la température ambiante. Les échantillons ont été utilisés sous formes de films. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et pour chaque spectre réalisé, 64 enregistrements ont été accumulés.

IV.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique utilisée pour évaluer la perte de masse, la stabilité thermique, la température de dégradation, et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique.

Les thermogrammes ATG-DTG donnant respectivement les variations de la perte de masse et la dérivé de la perte de masse par rapport au temps, en fonction de la température. L'appareillage thermogravimétrique utilisé est de type SETARAM TGA 92, piloté par un micro-ordinateur.

Pour chaque analyse, une masse de quelque milligramme de chaque échantillon est introduit dans un creuset en alumine (environ 9 à 22 mg). Les mesures ont été effectuées sous

atmosphère inerte d'air avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans une gamme de température allant de 20°C à 500°C.

IV.5.1. Test d'Absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a pour objectif d'évaluer le caractère hydrophile des composites et nanocomposites et leur capacité à absorber l'eau, d'où l'absorption d'eau est considéré comme inconvenient, car elle peut entraîner une détérioration dans leurs propriétés mécaniques. Pour une plus grande gamme d'application de ces polymères et une meilleure compréhension de leur fonctionnement, il est important de mettre en place un protocole de test analytique.

Le protocole expérimental proposé permet de suivre le comportement des films ayant une couche mince de forme d'un carré (2×2cm), est pesé (masse m_0) puis immergé dans un b cher (température ambiante) contenant de l'eau distillée. Les prélèvements sont effectués périodiquement pendant 2 mois. Avant chaque pesée, les échantillons sont séchés à l'aide d'un papier absorbant. Le pourcentage de gain massique au temps t est calculé selon l'équation (1) suivante :

$$W(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100$$

m_0 et m_t sont respectivement la masse initiale et la masse de l'échantillon au temps t .

Chapitre V
Résultats et discussions

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1. Caractérisation des mélanges PLA/PHB et leur nanocomposites par analyse IR-FT

V.1.1. Caractérisation de poly(acide lactique) (PLA) par analyse IR-FT

Le spectre IR-TF du PLA est représenté sur la figure ci-dessous (Figure V.1) :

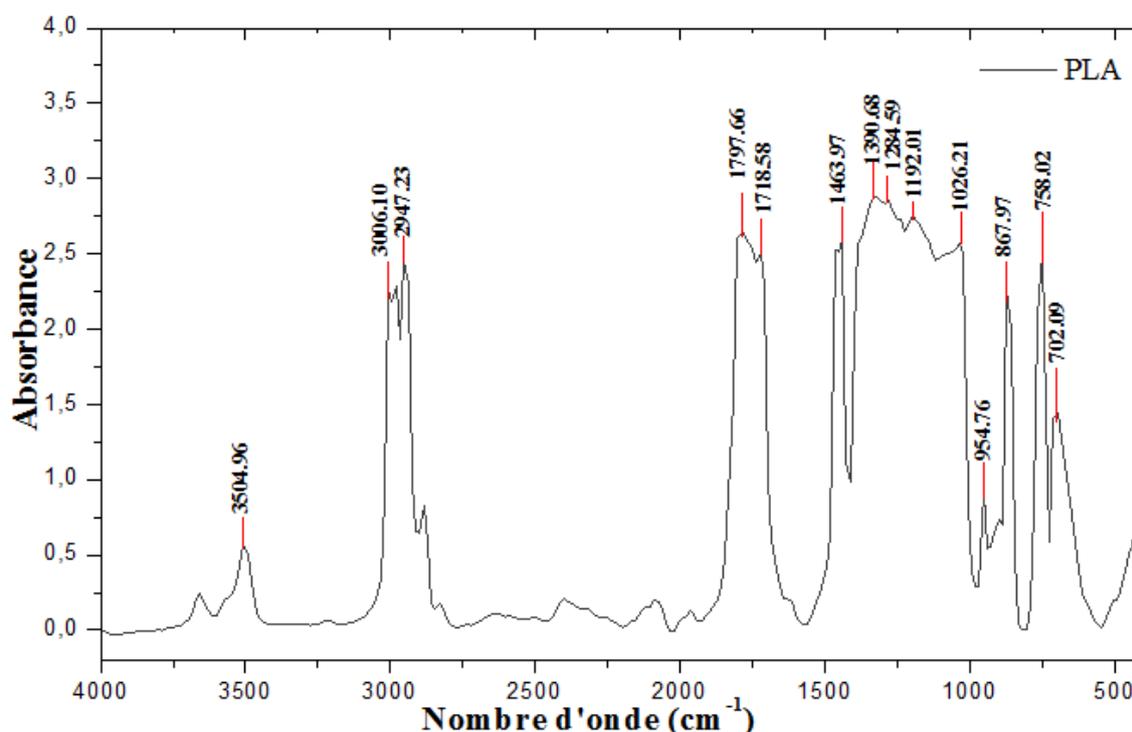


Figure V.1 : Spectre IR-TF du PLA.

Le PLA est un polyester aliphatique composé essentiellement d'unités subséquentes d' α -hydroxy-acide. D'après la littérature qui facilite l'identification des différentes bandes d'absorption, le spectre IR représenté en figure V.1 révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels. Les principaux pics d'absorptions obtenus pour le PLA sont les suivants : un pic à $3504,96 \text{ cm}^{-1}$ est attribué aux liaisons (O-H) libres, deux pics caractéristiques des vibrations d'élongation du groupe (CH_3) qui apparaissent entre $3006,10 \text{ cm}^{-1}$ et $2941,44 \text{ cm}^{-1}$. Une bande étroite et intense, est détectée entre $1797,66 \text{ cm}^{-1}$ et $1718,58 \text{ cm}^{-1}$, correspond à la vibration d'élongation des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) de la fonction ester, alors que les vibrations d'élongation de la liaison ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) apparaissent à $1026,21 \text{ cm}^{-1}$. Le pic à $1463,97 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de vibration asymétrique CH_3 . A $954,76 \text{ cm}^{-1}$,

nous détectons les bandes caractéristiques des vibrations (C-C). Deux autres bandes apparaissent à 867,97 et 758,02 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux phases amorphes et cristallines du PLA, respectivement [124-126].

Les principales bandes caractéristiques du PLA et leurs attributions sont résumées sur le Tableau V.1 :

Tableau V.1: Principales bandes caractéristiques du PLA.

Fréquence (cm^{-1})	Attribution
702,09	δ C=O
758,02	δ C-H
867,97	v C-COO
954,76	v C-CH ₃ +OH
1026,21	vs C-O-C
1192,01	vs CH ₃
1284,59	δ COC + vas CH ₃
1390,68	δ s CH ₃
1463,97	δ as CH ₃
1797,66-1718,58	v C=O
2947,23	v CH ₃
3006,10	v asCH ₃
3504,96	OH

s= symétrique ; as = asymétrique ; v = vibration de valence ; δ = vibration de déformations.

V.1.2. Caractérisation de poly(hydroxybutyrat) (PHB) par analyse IR-FT

Le spectre IR-TF du PLA est représenté sur la figure ci-dessous (Figure V.2) :

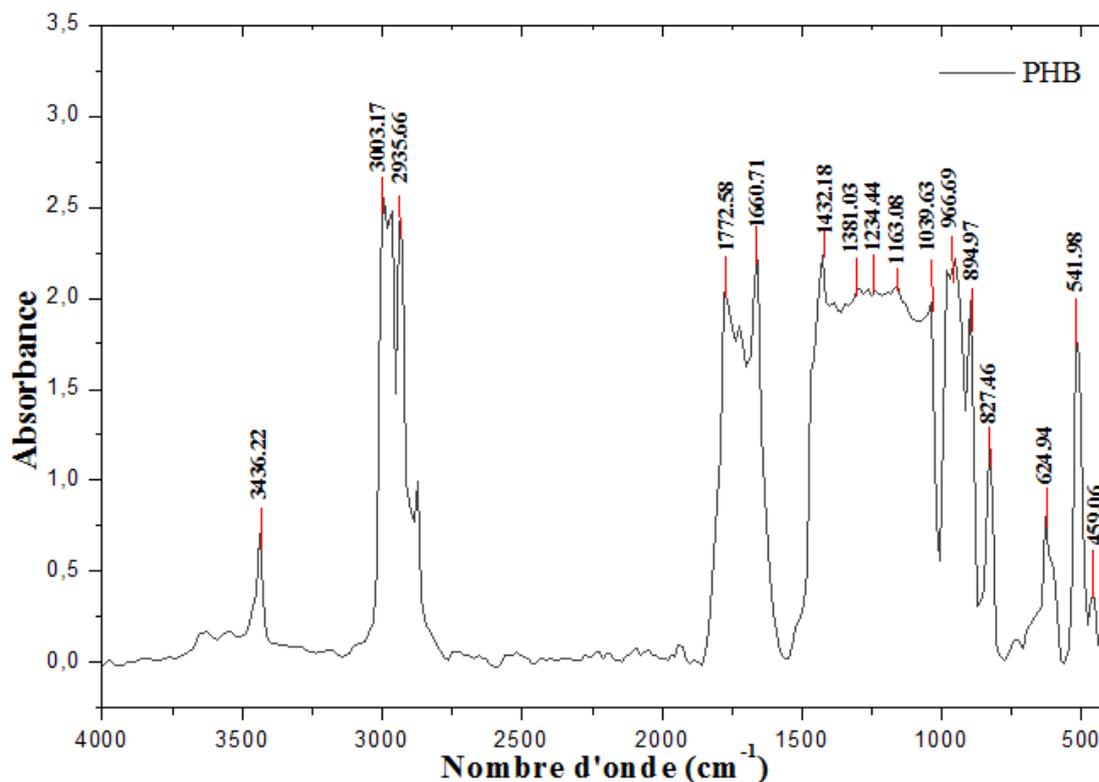


Figure V.2 : Spectre IR-TF du PHB.

Le spectre IR-FT du PHB représenté dans la Figure V.2 montre l'existence du même groupement pour le PLA, mais le PHB n'ayant qu'un groupe de plus (CH₂) dans la structure de la chaîne [127]. Les principales bandes caractéristiques du PHB et leurs attributions sont résumées sur le Tableau V.2 :

Tableau V.2 :Principales bandes caractéristiques du PHB.

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
459,06	δ (CCC)
541,98	δ (C-H)
624,94	ν (C-O)
827,46	vs (O-C-O)
894,97	ν (C-C)
966,69	vs (COC)
1039,63	(CH ₃) + ν (C-C)
1163,08	ν (C-C) + δ (CH ₂)
1234,44	(CH ₂)
1381,03	δ (CH ₂)
1432,18	δ_{as} (CH ₃)
1772,58-1660,71	vas (COO)
2935,66	ν (CH ₃) + ν (CH ₂) + ν (CH)
3003,17	ν (CH ₃) + ν (CH ₂) + ν (CH)
3436,22	ν (OH)

s= symétrique ; as = asymétrique ; ν = vibration de valence ; δ = vibration de déformations.

V.1.3. Caractérisation des mélanges PLA/PHB par analyse IR-FT

Le spectre IR-TF du PLA est représenté sur la figure ci-dessous (Figure V.3) :

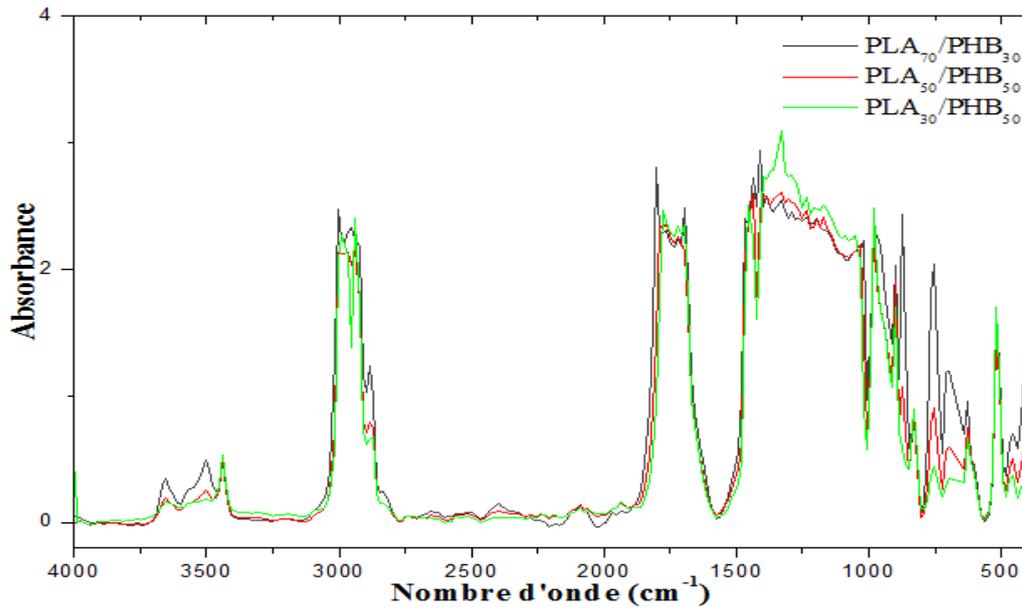


Figure V.3 : Spectre IR-TF du PLA /PHB à différents pourcentages.

A partir de la Figure V.4 on peut voir que les films PHB/PLA à différents pourcentages montrent la présence des bandes plus intenses situées entre 900 et 600 cm^{-1} , ces bandes sont présentées plus claires dans la Figure V.4 :

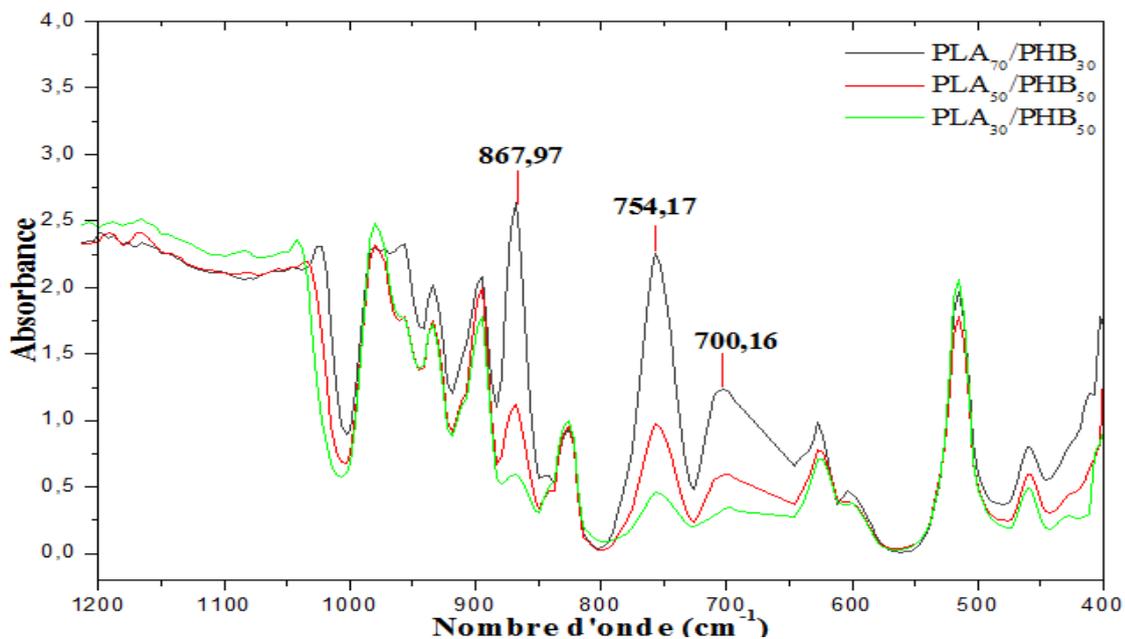


Figure V.4 : Les bandes les plus intenses dans les mélanges PLA/PHB.

Le spectre infrarouge présenté sur la Figure V.4 montre la présence de plusieurs bandes d'absorption étroites et intenses correspondant au mélange $\text{PLA}_{70}/\text{PHB}_{30}$. La bande la plus

caractéristique ce situ à $867,97\text{ cm}^{-1}$, ce pics est attribué au mode de vibration de groupement (C-COO). Deux autres bandes situées à $754,17$ et $700,16\text{ cm}^{-1}$ attribuées au groupement (C-H) et (C=O) respectivement. Une autre bande correspond au groupement (C-O) situé à $626,97\text{ cm}^{-1}$.

V.1.4. Caractérisation de mélanges PLA/PHB/C30B par analyse IR-FT

Les figures ci dessous représente les spectres IR-FT du PLA/PHB et (PLA₅₀/PHB₅₀) ainsi que leur nanocomposites.

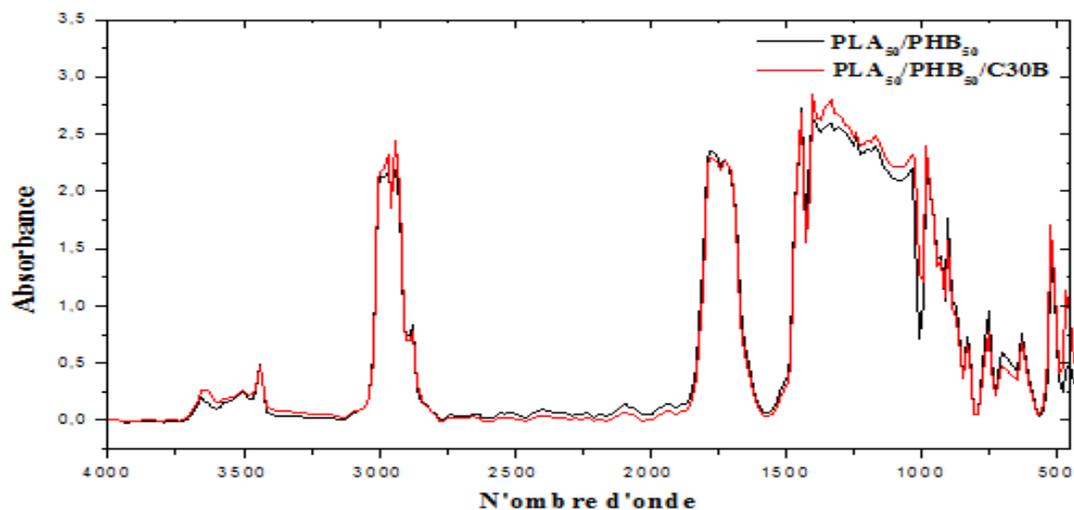


Figure V.5 : Spectre IR-TF du PLA et leur nanocomposite.

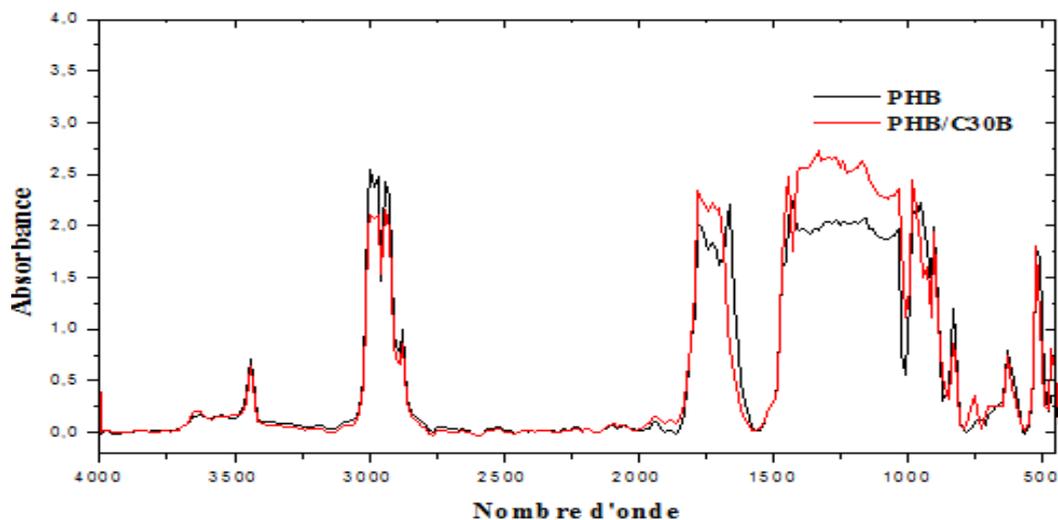


Figure V.6 : Spectre IR-TF du PHB et leur nanocomposite.

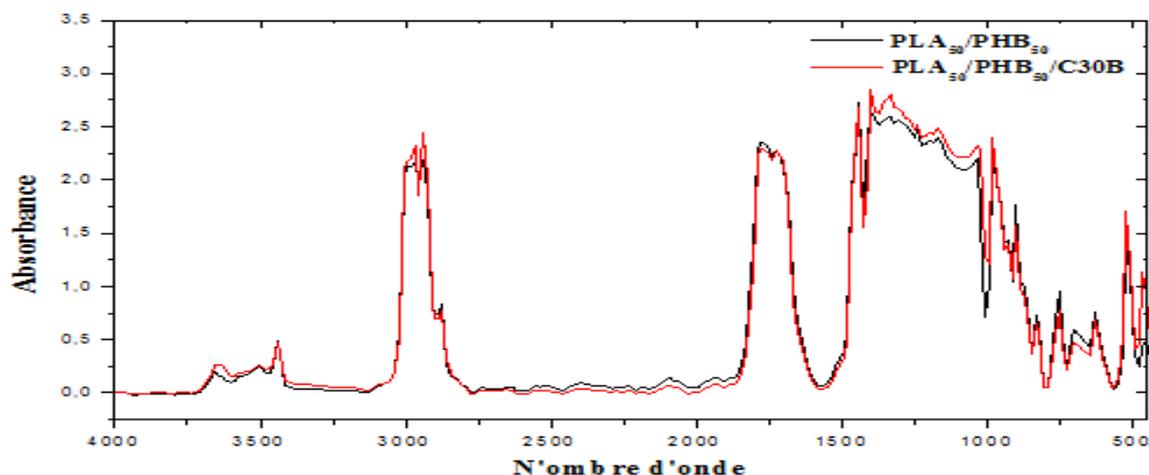


Figure V.7 : Spectre IR-TF du mélange PLA₅₀/PHB₅₀ leur nanocomposites.

D'après la littérature le spectre infrarouge de Na⁺-MMT a présenté quatre pics caractéristiques uniques qui correspondent aux groupements O-H (3623 cm⁻¹), aux groupements Si-O (1010 cm⁻¹), aux groupements Al-O (516 cm⁻¹) et aux Si-O pliage (439 cm⁻¹). L'OMMT présente trois nouveaux pics dans le spectre FTIR par rapport au Na⁺-MMT. Les bandes autour de 2918 et 2852 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques C-H du tensioactif, respectivement. La bande autour de 1468 cm⁻¹ est affectée à la vibration du méthylène CH₂. L'existence de ces trois nouveaux sommets dans OMMT confirme l'intercalation de l'ion alkylammonium dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite [128].

- D'après la Figure V.5, V.6, V.7, on remarque que les spectres des nanocomposites binaire PLA/C30B et PHB/C30B présente un faible élargissement et/ou décalage de bande par rapport au PLA et PHB pur, ces bandes correspondent à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O).
- Une apparition de nouveaux pics et/ou les pics devenue plus intense dans des régions de basses fréquences, des bandes d'absorption situées à 450,99 et 518,89 cm⁻¹ correspondent à la vibration de déformation des liaisons Si-O des silicates et Al-O des aluminates respectivement de PLA. De même pour le PHB, apparaît aussi des bandes d'absorption relative à la vibration de déformation des liaisons Si-O des silicates et d'autres de Al-O des aluminates situées à 460,88 et 516,92 cm⁻¹.

Dans le cas du mélange ternaire nanocomposites PLA₅₀/PHB₅₀/C30B, les mêmes bandes ont été enregistrées justifiant ainsi la présence de la Cloisite 30B.

V.2. Etude de la stabilité thermique par analyse thermogravémitrique ATG et DTG

La stabilité thermique des mélanges et des nanocomposites a été examinée par l'analyse thermogravémitrique ATG à une vitesse de 10 °C/min sous atmosphère inerte. Les caractéristiques mesurées sont :La température de début de decomposition qui est données à 10 % de perte de masse du processus de dégradation ($T_{10\%}$), la température de degradation correspond a 50% de perte de masse ($T_{50\%}$) et la température correspondant au taux maximal de perte de poids (T_{max}).

V.2.1. Poly(acide lactique)

Les courbe ATG et DTG de PLA vierge sont représentées en figures V.8 et V.9 respectivement.

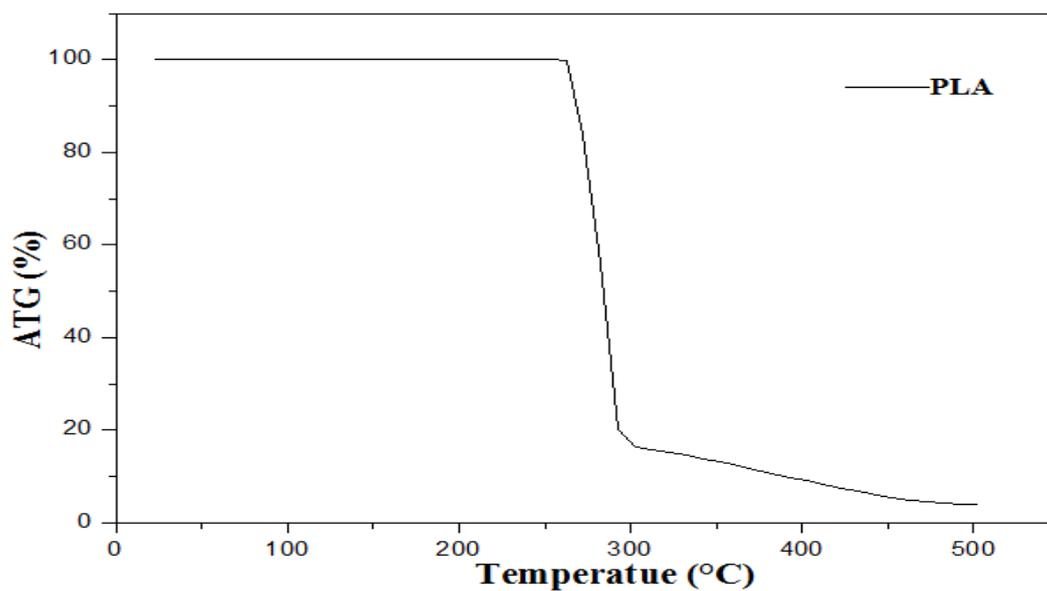


Figure V.8 : Thermogramme de perte de masse ATG du PLA .

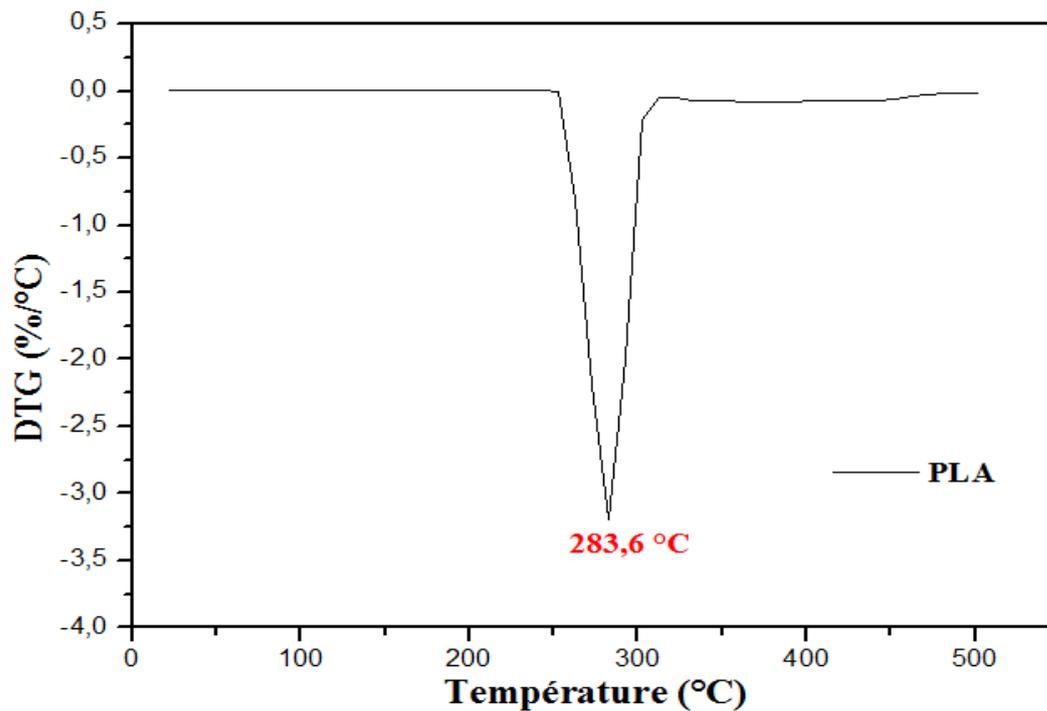


Figure V.9 : Thermogramme DTG du PLA.

Le thermogramme ATG du PLA montre un processus de dégradation en une seule étape de 262,5 °C à 292,5°C, on remarque la présence d'un palier qui s'étale de la température ambiante jusqu'à la température de début de décomposition.

La température correspondant au taux maximal de perte de poids (DTG) du PLA vierge est de 283,6 °C.

V.2.2. Poly(hydroxybutyrate)

Les thermogrammes ATG et DTG du PHB vierge sont illustrés dans les Figures V.10 et V.11 respectivement.

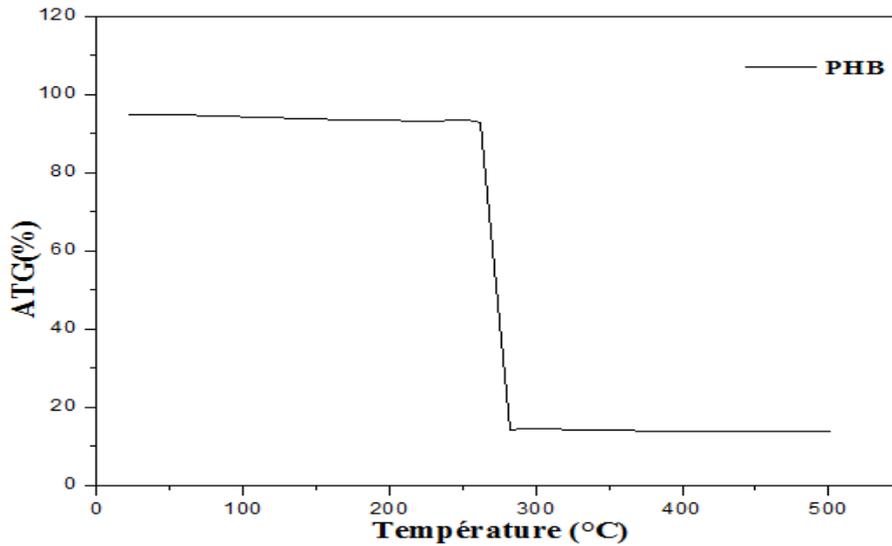


Figure V.10 : Thermogramme de perte de masse ATG du PHB.

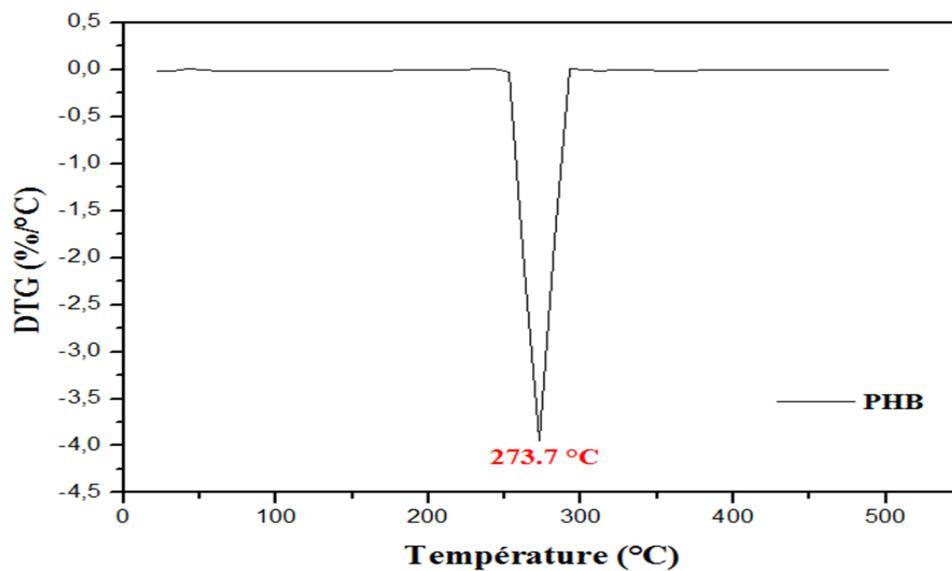


Figure V.11 : Thermogramme DTG du PHB.

La courbe ATG du PHB montre une dégradation en une seule étape de 243,5°C à 283,5°C. La température correspondant au taux maximal de perte de poids (DTG) de PHB vierge est de 273,7°C.

V.2.3. Mélanges PLA/PHB

Les courbes thermogravimétriques ATG et DTG des mélanges sont représentées en Figures V.12, V.13 respectivement.

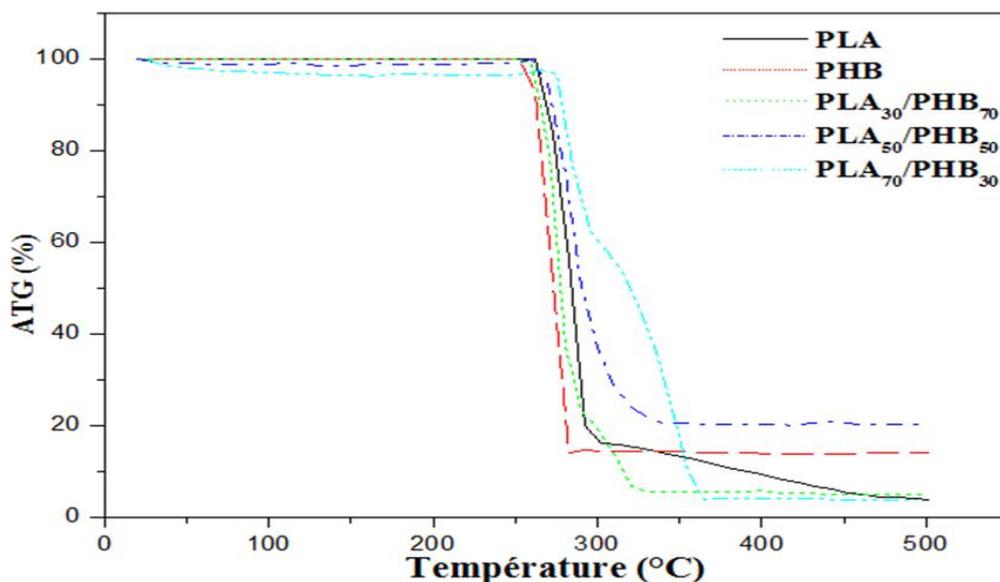


Figure V.12 : Thermogrammes ATG des polymères et des mélanges.

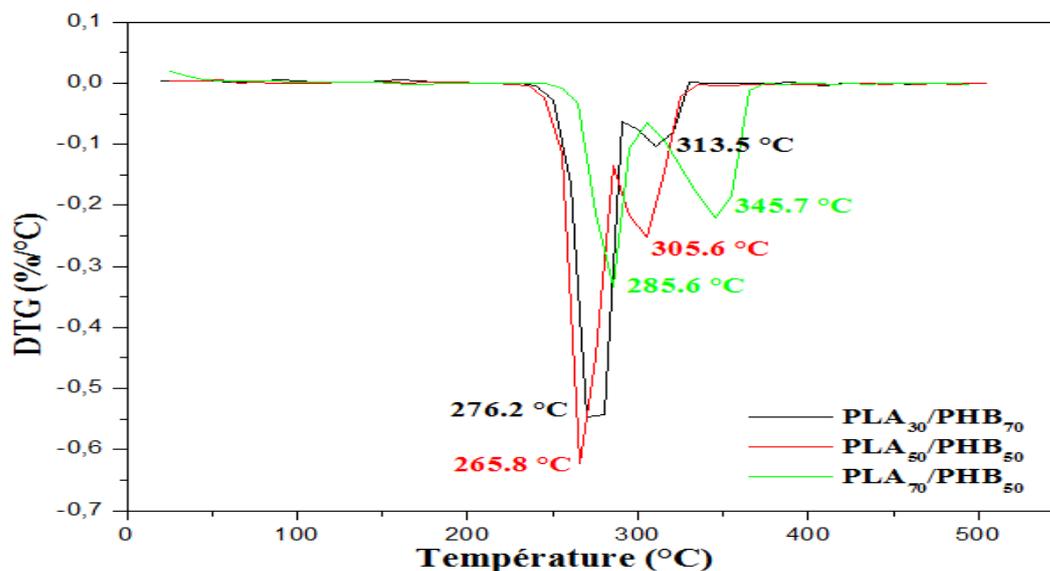


Figure V.13 : Thermogrammes DTG des mélanges.

Les courbes thermogravimétriques des mélanges PLA_{30}/PHB_{70} et PLA_{70}/PHB_{30} (Figure V.12), montrent un processus de dégradation en deux étapes, la première correspond à la température de dégradation du PHB, deuxième elle correspond à celle de la température de dégradation du PLA. La courbe thermogravimétrique du mélange PLA_{50}/PHB_{50} montre une dégradation en une seule étape de 270,5 °C à 333,2 °C. Les thermogrammes DTG montrent que le mélange PLA_{70}/PHB_{30} présente la température de décomposition maximale la plus élevée. Nous avons constaté que l'aire du pic est proportionnelle à la proportion de PLA dans le mélange.

V.2.4. Nanobiocomposites PLA/PHB/C30B

Les courbes thermogravimétriques ATG et DTG des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/PHB/C30B et PHB/C30B sont présentées en figure V.14, V.15.

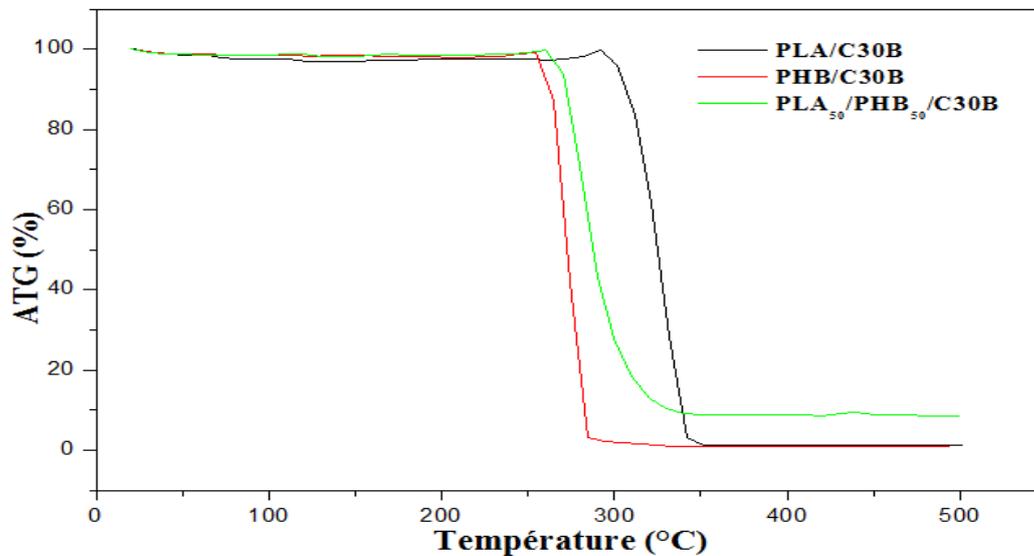


Figure V.14 : Thermogrammes de perte de masse des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/PHB/C30B et PHB/C30B.

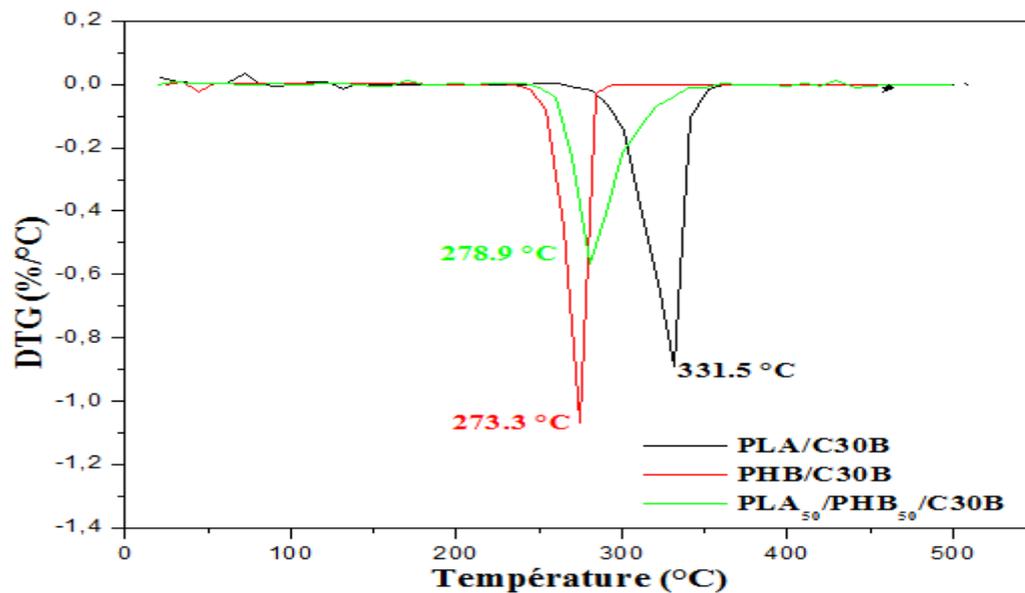


Figure V.15 : Thermogrammes DTG des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/PHB/C30B et PHB/C30B.

Comme il est illustré sur la figure V.14, la dégradation thermique des différents nanobiocomposites se fait en une seule étape. En effet, un palier est observé dans le domaine

de température allant de la température ambiante jusqu'à la température de début de décomposition des nanocomposites.

L'introduction de la Cloisite 30B améliore leurs stabilités thermiques. Cette amélioration est due à la présence des couches de silicates produites sur la surface de nanobiocomposite créant une barrière physique, protectrice sur la surface du mélange [129].

Le Tableau V.3 regroupe les températures de décomposition correspondantes à 10% ($T_{10\%}$), et à 50% ($T_{50\%}$) de perte de poids respectivement, la température correspondante à la vitesse maximale de dégradation (T_{max}) des différentes formulations.

Tableau V.3 : Différentes températures de dégradation du PLA et PHB purs et leurs mélanges et nanocomposites :

Echantillons	T_{dégradation} 10%(°C)	T_{dégradation} 50% (°C)	T_{max} (°C)
PLA	262,5	282,5	283,6
PHB	262,5	272,5	273,5
PLA₃₀/PHB₇₀	263,4	275,9	276,2
PLA₅₀/PHB₅₀	270,5	290,1	265,8 – 305,6
PLA₇₀/PHB₃₀	279,1	317,4	285,6 – 345,7
PLA/C30B	306,3	326,1	331,7
PHB/C30B	263,5	272,3	273,3
PLA/PHB/C30B	273,1	287,4	278,9

Les résultats indiquent que l'ensemble des mélanges PLA/PHB et les nanobiocomposites se dégradent à des températures plus élevées que celle du PLA pur et PHB pur. La stabilité thermique des mélanges augmente systématiquement avec le taux du PLA dans le mélange. A titre d'exemple, la température du PLA et du PHB correspondant à 10%

de dégradation est de 262,5 °C, mais celle-ci augmente à 270,5°C (+8°C) pour le mélange PLA₇₀/PHB₃₀.

Toutefois, la comparaison des valeurs de $T_{\text{dégradation } 10\%}$ et $T_{\text{dégradation } 50\%}$ suggère que le début de décomposition du PLA semble le plus affecté par l'incorporation de la nanocharge que le PHB. Ceci signifie également que le processus de dégradation thermique du PLA est retardé en présence de la nanocharge.

V.3. Test d'absorption d'eau

L'absorption d'eau par différents échantillons immergés dans l'eau distillée a été suivie pendant deux mois. La pesée des échantillons a été effectuée périodiquement, au début de test les films ont été pesés chaque 10 min, nous avons remarqué que les masses des échantillons après chaque prélèvement et séchage à l'aide d'un papier absorbant restent constantes. Pour cette raison nous avons changé le temps des prélèvements de 5 min à 15, 20, 30 et 60 min et nous avons remarqué que les films n'ont pas absorbé d'eau. Puis nous avons fait les prélèvements chaque jour. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V.4: Evaluation de la masse des films dans l'eau en fonction de temps.

	M (mg) T= 0 jour	M (mg) T= 1jour	M (mg) T= 30 jour	M (mg) T= 60 jour
PLA	0,082	0,082	0,082	0,082
PHB	0,058	0,058	0,058	0,058
PLA₃₀/PHB₇₀	0,08	0,08	0,08	0,08
PLA₅₀/ PHB₅₀	0,057	0,057	0,057	0,057
PLA₇₀/PHB₃₀	0,062	0,062	0,062	0,062
PLA/C30B	0,046	0,046	0,046	0,046
PHB/C30B	0,065	0,065	0,065	0,065
PLA₅₀/PHB₅₀/C30B	0,087	0,087	0,087	0,087

Conclusion

Conclusion

Ce travail est consacré à l'élaboration et caractérisation des polymères et nanobiocomposites, poly(acide lactique) (PLA) et le poly(hydroxybutyrate) (PHB), ainsi que leurs mélanges de différentes compositions en absence et en présence de la Cloisite 30B (3% en masse). Ces nanobiocomposites ont été élaborés par extrusion à l'état fondu.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation des films à partir des mélanges par une extrudeuse co-rotative et qui sont par la suite caractérisés par différentes méthodes tels que l'infrarouge et l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG.

Dans la deuxième partie, on a étudié le test d'absorption d'eau et la biodégradation des nanobiocomposites préparés.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse infrarouges à transformée de Fourier (IR-TF) a pour objectif de déterminer les groupements fonctionnelle de nous échantillons, les spectres FTIR de PLA/PHB ainsi que leur mélange ont montré les principales bandes dues au PLA et PHB respectivement, et on a remarqué que le rapport d'intensité de ces bandes a changé avec le rapport de composition. Cependant, aucun changement dans le pic principal lors de l'ajout de la Cloisite 30B au sein des matrices PLA/PHB et leur mélange.
- Les courbes thermogravimétriques ATG et DTG montrent que les températures de dégradations à 10% et 50% de perte sont plus grande que celle des polymères PLA et PHB, la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation des composites est plus élevée à celle des polymères purs, conformément aux résultats dans littérature.
- Le test d'absorption a montré que les nanobiocomposites n'ont pas absorbé d'eau après 60 jours.

Références bibliographiques

- [1] Zaidi, L., Kaci, M., Bruzard, S., Bourmaud, A., & Grohens, Y. (2010). Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1751-1758.
- [2] Rabetafika, H. N., Paquot, M., & Dubois, P. (2006). Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 10(3), 185-196.
- [3] Rutot, D., & Dubois, P. (2004). Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain. *CHIMIE NOUVELLE.*, (86), 66-74.
- [4] Bhat, A. H., Khan, I., Usmani, M. A., & Rather, J. A. (2016). Bioplastics and Bionanocomposites Based on Nanoclays and Other Nanofillers. In *Nanoclay Reinforced Polymer Composites* (pp. 115-139). Springer Singapore.
- [5] Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., & Rayón, E. (2014). Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, 50, 255-270.
- [6] Zuburtikudis, I., Tornikidou, M. K., Tsimpliaraki, A., Panayotidou, E., & Christofidou, G. (2008). Enhanced Thermal Stability of Biodegradable Poly (3 Hydroxybutyrate)/Layered Silicate Nanocomposites. Department of Industrial Design Engineering TEI of Western Macedonia, 50100.
- [7] Neppalli, R., Causin, V., Marega, C., Modesti, M., Adhikari, R., Scholtyssek, S., ... & Marigo, A. (2014). The effect of different clays on the structure, morphology and degradation behavior of poly (lactic acid). *Applied Clay Science*, 87, 278-284.
- [8] Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayón, E., López, J., & Kenny, J. M. (2014). PLA-PHB/cellulose based films: mechanical, barrier and disintegration properties. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 139-149.
- [9] Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., & Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites science and technology*, 66(15), 2776-2784.
- [10] Vaia, R. A., Teukolsky, R. K., & Giannelis, E. P. (1994). Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials*, 6(7), 1017-1022.
- [11] Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., & Ueda, K. (2003). Biodegradable polylactide/ montmorillonite nanocomposites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 3(6), 503-510.
- [12] Kolybaba, M., Tabil, L. G., Panigrahi, S., Crerar, W. J., Powell, T., & Wang, B. (2006). Biodegradable polymers: past, present, and future. In *ASABE/CSBE North Central Intersectional Meeting* (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.

- [13] Belloncle, B. (2008). Synthèse, dégradation et bio-propriétés du polyglyoxylate d'éthyle (Doctoral dissertation, INSA de Rouen).
- [14] Khalil, F. (2015). Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [15] Bouakaz, B. S. (2017). Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud).
- [16] Chaoui, S. (2014). Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale (Doctoral dissertation).
- [17] Iggui, K., Le Moigne, N., Kaci, M., Cambe, S., Degorce-Dumas, J. R., & Bergeret, A.
- [18] Gaudin, S. (2008). Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [19] Askanaian, H. (2011). Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [20] Shen, L., Worrell, E., & Patel, M. (2010). Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(1), 25-40.
- [21] Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571.
- [22] Jamshidian, M., Arab-Tehrany, E., Cleymand, F., Leconte, S., Falher, T., & Desobry, S. (2011). Effets des Antioxydants Phénoliques Synthétiques sur les Propriétés Structurales, Mécaniques et Barrières du Film d'Acide Poly Lactique. Inclusion et Libération de Molécules Antioxydantes dans un Emballage à Base d'Acide Poly Lactique en Contact Alimentaire, 87(2), 34.
- [23] Lasprilla, A. J., Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jardini, A. L., & Maciel Filho, R. (2012). Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. *Biotechnology advances*, 30(1), 321-328.
- [24] Pluta, M., Jeszka, J. K., & Boiteux, G. (2007). Polylactide/montmorillonite nanocomposites: structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. *European Polymer Journal*, 43(7), 2819-2835.
- [25] Maharana, T., Mohanty, B., & Negi, Y. S. (2009). Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in polymer science*, 34(1), 99-124.

- [26] Basnett, P., & Roy, I.æ (2010). Microbial production of biodegradable polymers and their role in cardiac stent development. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, 1405-1415.
- [27] Moon, S. I., Lee, C. W., Miyamoto, M., & Kimura, Y. (2000). Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly (L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(9), 1673-1679.
- [28] Green, R., & Kunnemann, D. (2006). PLA A Renewable Sustainable Packaging Option. In PLACE conference, Cincinnati-Ohio.
- [29] Groot, W. J., & Borén, T. (2010). Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(9), 970-984.
- [30] Vink, E. T., Rabago, K. R., Glassner, D. A., & Gruber, P. R. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and stability*, 80(3), 403-419.
- [31] Lim, L. T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in polymer science*, 33(8), 820-852.
- [32] Coltelli, M. B., Maggiore, I. D., Bertoldo, M., Signori, F., Bronco, S., & Ciardelli, F. (2008). Poly (lactic acid) properties as a consequence of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1250-1262
- [33] Pan, P., & Inoue, Y. (2009). Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 605-640.
- [34] Ren, Z., Dong, L., & Yang, Y. (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly (lactic acid). *Journal of applied polymer science*, 101(3), 1583-1590.
- [35] Van, V., K., & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, 21(4), 433-442.
- [36] McNeill, I. C., & Leiper, H. A. (1985). Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer degradation and stability*, 11(4), 309-326.
- [37] Valapa, R. B., Pugazhenth, G., & Katiyar, V. Poly (Lactic Acid) Nanocomposites Reinforced with Different Additives.
- [38] Gupta. M. C, Deshmukh. V. G. (1982). Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating *Colloid, Polymer Science*, 260, 514-517.

- [39] Tokiwa, Y., & Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). *Applied microbiology and biotechnology*, 72(2), 244-251.
- [40] Torres A, Li SM, Roussos S, Vert M. 1996. Screening of microorganisms for biodegradation of poly(lactic acid) and lactic acid-containing polymers. *Appl Environ Microbiol* 62:2393–7.
- [41] Ray, S. S., Yamada, K., Okamoto, M., Fujimoto, Y., Ogami, A., & Ueda, K. (2003). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. *Polymer*, 44(21), 6633-6646.
- [42] Ceyhan, N., & Ozdemir, G. (2011). Poly--hydroxybutyrate (PHB) production from domestic wastewater using *Enterobacter aerogenes* 12Bi strain. *African Journal of Microbiology Research*, 5(6), 690-702.
- [43] Shima, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Current opinion in Biotechnology*, 12(3), 242-247.
- [44] Kasuya, K. I., Inoue, Y., Tanaka, T., Akehata, T., Iwata, T., Fukui, T., & Doi, Y. (1997). Biochemical and molecular characterization of the polyhydroxybutyrate depolymerase of *Comamonas acidovorans* YM1609, isolated from freshwater. *Applied and environmental microbiology*, 63(12), 4844-4852.
- [45] Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in polymer science*, 32(8), 762-798.
- [46] Merugu, R., Girisham, S., & Reddy, S. M. (2010). Production of PHB (polyhydroxybutyrate) by *rhodospseudomonas palustris* KU003 and *rhodobacter capsulatus* KU002 under phosphate limitation.
- [47] Zhong, Z. W., Song, B., & Huang, C. X. (2009). Environmental impacts of three polyhydroxyalkanoate (PHA) manufacturing processes. *Materials and Manufacturing Processes*, 24(5), 519-523.
- [48] Mousavioun, P., Doherty, W. O., & George, G. (2010). Thermal stability and miscibility of poly (hydroxybutyrate) and soda lignin blends. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 656-661.
- [49] Panda, I. (2015). Production of Polyhydroxybutyrate Using Bacterial Strains of *Escherichia Coli* and *Bacillus Subtilis*: A Comparison (Doctoral dissertation).
- [50] Singh, R. V. (2015). Polyhydroxybutyrate (PHB): Biodegradable, Bioplastics Produced by Microorganisms. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 7(2), 17.
- [51] Poirier, Y. (1999). Production of new polymeric compounds in plants. *Current Opinion in Biotechnology*, 10(2), 181-185

- [52] Mousavioun, P., George, G. A., & Doherty, W. O. (2012). Environmental degradation of lignin/poly (hydroxybutyrate) blends. *Polymer degradation and stability*, 97(7), 1114-1122.
- [53] Poirier, Y. (1999). Production of new polymeric compounds in plants. *Current Opinion in Biotechnology*, 10(2), 181-185.
- [54] Ikada, Y., & Tsuji, H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular rapid communications*, 21(3), 117-132.
- [55] Breche, Q. (2015). Evolution du comportement viscoélastique de copolymères triblocs PLA-PEG-PLA au cours de la dégradation par hydrolyse. S13 Comportement biomécanique multi-échelles et multi-physiques.
- [56] Kaith, B. S., Mittal, H., Jindal, R., Maiti, M., & Kalia, S. (2011). Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications. In *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites* (pp. 425-451). Springer Berlin Heidelberg.
- [57] Ronasi, S. (2012). Étude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [58] Cayla, A. (2010). Élaboration de détecteurs souples de température : mise en oeuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [59] Besson, F. (2013). Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée: amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique (Doctoral dissertation, Paris, ENMP).
- [60] Gérard, T. (2013). Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- [61] Chenikhar, N. (2016). Etude des propriétés mécaniques d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu (Doctoral dissertation).
- [62] Chumeka, W. (2013). Improvement of compatibility of poly (lactic acid) blended with natural rubber by modified natural rubber (Doctoral dissertation, Université du Maine; Prince of Songkla University).
- [63] Khosravi-Darani, K., & Bucci, D. Z. (2015). Application of poly (hydroxyalkanoate) in food packaging: Improvements by nanotechnology. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 29(2), 275-285.

- [64] Tri, P. N., Domenek, S., Guinault, A., & Sollogoub, C. (2013). Crystallization behavior of poly (lactide)/poly (β -hydroxybutyrate)/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(6), 3355-3365.
- [65] Mathel, V. (2016). Étude de la cristallisation du polyhydroxybutyrate.
- [66] Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*, 31(6), 576-602.
- [67] Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., ... & Kenny, J. M. (2015). Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polym. Lett*, 9, 583-596.
- [68] Carastan, D. J., Vermogen, A., Masenelli-Varlot, K., & Demarquette, N. R. (2010). Quantification of clay dispersion in nanocomposites of styrenic polymers. *Polymer Engineering & Science*, 50(2), 257-267.
- [69] Carastan, D. J., & Demarquette, N. R. (2007). Polystyrene/clay nanocomposites. *International Materials Reviews*, 52(6), 345-380.
- [70] Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Calberg, C., Jérôme, R., ... & Dubois, P. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. *Polymer*, 44(7), 2033-2040.
- [71] Tsai, J. L., Hsiao, H., & Cheng, Y. L. (2010). Investigating mechanical behaviors of silica nanoparticle reinforced composites. *Journal of composite materials*, 44(4), 505-524.
- [72] Morgan, A. B., Harris, R. H., Kashiwagi, T., Chyall, L. J., & Gilman, J. W. (2002). Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: carbonaceous char formation. *Fire and Materials*, 26(6), 247-253.
- [73] Hossain, K. M. Z., Ahmed, I., Parsons, A. J., Scotchford, C. A., Walker, G. S., Thielemans, W., & Rudd, C. D. (2012). Physico-chemical and mechanical properties of nanocomposites prepared using cellulose nanowhiskers and poly (lactic acid). *Journal of Materials Science*, 47(6), 2675-2686.
- [74] Halary, J. L., Avérous, L., Borredon, M. É., Bourbigot, S., Boutevin, B., Bunel, C., ... & Leibler, L. (2010). Matériaux polymères et développement durable. *L'Actualité chimique*, (338), 41.
- [75] Giannelis, E. P. (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications.
- [76] Ennajih, H. (2014). Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits.

- [77] Nigam, V., & Lal, G.(2008) Review on Recent Trends in Polymer Layered Clay Nanocomposites.
- [78] Chang, K. C., Huang, H. H., Lai, M. C., Hung, C. B., Chand, B., Yeh, J. M., & Yu, Y. H. (2009). Comparative electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of organo-soluble polyimide/clay nanocomposite coatings. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(5), 3125-3133.
- [79] Reinholdt, M. X. (2001). Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse).
- [80] Giannelis, E. P. (2000). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Emerging Scientific and Commercial Opportunities. In *Nanostructured Films and Coatings* (pp. 367-372). Springer Netherlands.
- [81] Krause, T., Morón, L., Motyl, E., & Żyłka, P. (2009). Space charge decay in low density polyethylene–montmorillonite clay multilayer nanocomposites. *Materials Science-Poland*, 27(4/2).
- [82] Zagho, M. M., & Khader, M. M. (2016). The Impact of Clay Loading on the Relative Intercalation of Poly (Vinyl Alcohol)-Clay Composites. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4(10), 20.
- [83] Hackett, E., Manias, E., & Giannelis, E. P. (1998). Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *The Journal of chemical physics*, 108(17), 7410-7415.
- [84] Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Thèse INSA de Lyon, 525p).
- [85] Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D., & Tardy, Y. (1990). Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg 2+ aux fortes teneurs en eau. *Clay minerals*, 25(2), 217-223.
- [86] Rhaiem, H. B., Tessier, D., & Pons, C. H. (1986). Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation–humectation, Part I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Miner*, 21, 9-29.
- [87] Jozja, N. (2003). Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation " multi-échelle " d'une bentonite magnésienne (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).

- [88] Panwar, A., Choudhary, V., & Sharma, D. K. (2011). Review: A review: polystyrene/clay nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(5), 446-459.
- [89] Sabard, M. (2011). Étude de films PA6 et nanocomposites: effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [90] Alexandre, B., Langevin, D., Médéric, P., Aubry, T., Couderc, H., Nguyen, Q. T., ... & Marais, S. (2009). Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: structure and volume fraction effects. *Journal of Membrane Science*, 328(1), 186-204.
- [91] Giannelis, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced materials*, 8(1), 29-35.
- [92] Zhang, Q., Wang, Y., & Fu, Q. (2003). Shear-induced change of exfoliation and orientation in polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(1), 1-10.
- [93] Bensadoun, F. (2011). Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).
- [94] Zhu, Z. K., Yang, Y., Yin, J., Wang, X. Y., Ke, Y. C., & Qi, Z. N. (1999). Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials. *Journal of applied polymer science*, 73(11), 2063-2068.
- [95] Benbayer, C. (2014). Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés (Doctoral dissertation, Université Nice Sophia Antipolis).
- [96] Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q., & Paul, D. R. (2005). Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(10), 1574-1592.
- [97] García, M. D. S. (2011). Development and characterization of novel nanobiocomposites containing various nanofillers to improve barrier and other physical properties of interest in food packaging and coating applications (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [98] Tan, B., & Thomas, N. L. (2016). A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 514, 595-612.

- [99] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(10), 2493-2498.
- [100] Gilman, J. W., Kashiwagi, T., Brown, J. E., Lomakin, S., Giannelis, E. P., & Manias, E. (1998). Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites. *Materials and Process Affordability: Keys to the Future.*, 43, 1053-1066.
- [101] Manias, E., Strawhecker, K., Touny, A., Wu, L., & Kuppa, V. (2001). Concurrent enhancement of various materials properties in polymer/clay nanocomposites. In *Proc. Am. Soc. Comput., Tech. Conf (Vol. 16, pp. 236-246)*.
- [102] Schartel, B., Bartholmai, M., & Knoll, U. (2006). Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced technologies*, 17(9-10), 772-777.
- [103] Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079.
- [104] Strawhecker, K. E., & Manias, E. (2000). Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of materials*, 12(10), 2943-2949.
- [105] Bozlar, M. (2009). Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels (Doctoral dissertation, Ecole Centrale Paris).
- [106] Kiliaris, P., & Papispyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 902-958.
- [107] Anadão, P. (2012). Polymer/clay nanocomposites: concepts, researches, applications and trends for the future. *Nanocomposites—new trends and developments*. InTech, Croatia, 514.
- [108] Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079.
- [109] Zaidi, L., Bruzaud, S., Bourmaud, A., Médéric, P., Kaci, M., & Grohens, Y. (2010). Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 116(3), 1357-1365.
- [110] Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079.

- [111] Bruzaud, S. (2014). Polyhydroxyalkanoates-based nanocomposites: an efficient and promising way of finely controlling functional material properties. In Handbook of Polymernanocomposites. Processing, Performance and Application (pp. 1-20). Springer Berlin Heidelberg.
- [112] Aboudzadeh, N., Imani, M., Shokrgozar, M. A., Khavandi, A., Javadpour, J., Shafieyan, Y., & Farokhi, M. (2010). Fabrication and characterization of poly (D, L-lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite nanocomposite scaffolds for bone tissue regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 94(1), 137-145.
- [113] Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B. S., Imam, S., Orts, W., & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1822-1828.
- [114] Risite, H. (2015). Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques.
- [115] Eid, C. J. (2010). Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; École doctorale libanaise de sciences et technologie).
- [116] Bouzidi, N. (2012). Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE).
- [117] Guan, Q. (2013). Fabrication and Characterization of PLA, PHBV and Chitin Nanowhisker Blends, Composites and Foams for High Strength Structural Applications (Doctoral dissertation).
- [118] Galez, P. (2011). Techniques spectroscopiques d'analyse, Spectrophotométrie UV/visible, Mesures Physiques Annecy-MPh2 SE3 ME3.
- [119] Jbilou, F. (2011). Élaboration de matériaux à base de farine de maïs: évaluation et compréhension des relations entre structure et cinétique de biodégradation (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [120] Mathel, V. (2016). Étude de la cristallisation du polyhydroxybutyrate.
- [121] Jaafar, M. (2011). Elaboration et caractérisation des nanocomposites alumine-SiC (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [122] Fiche technique du PLA 7001D établie selon le fournisseur de Nature Works.
- [123] Fiche technique de la Cloisite® 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.

- [124] Arrieta, M. P., López, J., Ferrándiz, S., & Peltzer, M. A. (2013). Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polymer Testing*, 32(4), 760-768.
- [125] Latifa, M. B. H. (2016). Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
- [126] Wang, L., Zhang, M., Wang, X. L., Wang, Y. Z., & Weng, Y. X. (2012). Biodegradation behaviour of P (3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environment. *Polym Testing*, 124, 3074-3081.
- [127] Sathesh Prabu, C., & Murugesan, A. G. (2010). Effective Utilization and Management of Coir Industrial waste for the Production of poly- ϵ -hydroxybutyrate (PHB) using the Bacterium *Azotobacter Beijerinckii*. *International Journal of Environmental Research*, 4(3), 519-524.
- [128] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., & Wan Yunus, W. M. Z. (2010). Effect of organo-modified montmorillonite on poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. *Express Polym Lett*, 4(7), 404-414.
- [129] Mohapatra, A. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2014). Dynamic mechanical and thermal properties of polylactide-layered silicate nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(5), 699-716.

