

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

## *MEMOIRE*

En vue de l'obtention du diplôme de

### **MASTER**

En Génie des Procédés

OPTION : Polymères et Composites

Présenté par BOUAKAZ Boubkeur Seddik et ADRAR Salima

### *Thème*

**Etude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques  
des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles : C30B et C15A**

Soutenu le 30/06/2013

#### **JURY :**

Président :	Hocine DJIDJELLI	Professeur	UAMB
Examineurs :	Farouk REZGUI	Professeur	UAMB
	Naima TOUATI	MCB	UAMB
Encadreur :	Abderrahmane HABI	MCA	UAMB
Co-promotrice :	Kahina ISSAADI	Doctorante	UAMB

**Promotion 2013**

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) et a été effectué sous la direction de Monsieur A. HABI, Maître de conférences à l'université de Bejaïa.

Nous tenons à remercier notre promoteur Dr. HABI Abderrahmane, qui nous a confié ce travail. Nous le remercions également pour ces précieux conseils, encouragements et sa disponibilité du début jusqu'à la fin.

Un grand merci à notre co-promotrice Melle K. ISSAADI pour ses conseils et son soutien moral.

Nous remercions Mme N. KEMOUNE pour l'aide qu'elle nous a apporté lors de la préparation de nos échantillons en utilisant la mini-extrudeuse du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO).

Nous remercions également le Laboratoire de L'ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB) de l'université de Bretagne-Sud (Lorient, France) qui nous ont permis d'utiliser leurs appareillages pour effectuer les tests mécaniques, l'analyse microscopique à balayage (MEB) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Nous tenons à remercier le professeur Hocine DJIDJELI qui nous a honorés en acceptant d'être Président de ce jury. Un remerciement particulier aussi au professeur Farouk REZGUI et au docteur Naima TOUATI qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail.

## *Dédicace*

*Je tiens à dédier ce modeste travail plus particulièrement à la mémoire  
de mes deux grands pères,*

*A ma très chère tendre maman et mon adorable père.*

*Ma grande sœur, son marie et leur fils amine.*

*Mes autres sœurs: sabrina, karima, samia, nabila, ainsi que mon unique  
petit frère :sofiane.*

*A tous mes cousins et cousines:*

*Mon binôme BOUAKAZ et à toute sa famille.*

*Tous mes amis particulièrement l'équipe de basket.*

*A ma meilleure amie salima.*

*A Tous mes camarades de classe.*

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

*Toute la promotion génie des procédés.*

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

*Melle S.ADRAR*

## *Dédicaces*

*A la mémoire de mon grand père*

*A mon père pour ses encouragements*

*A ma mère pour son soutien*

*A mon frère et mes sœurs*

*A mes neveux et mes nièces*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis (es)*

*A ma Bînôme « Salîma »*

*Et à toute la promotion de Génie des Procédés (2012-2013)*

*Je dédie ce travail.*

**BOUBKEUR « SADEK »**

## *Sommaire*

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques .....	5

### **Partie théorique**

#### **Chapitre I : Les polymères biodégradables**

I.1. Introduction .....	7
I.2. Généralités sur les polymères .....	7
I.2.1. Définition.....	7
I.2.2. Synthèse des composés macromoléculaires .....	7
I.3. Polymères biodégradables .....	13
I.3.1. Définition d'un polymère biodégradable.....	13
I.3.2. Classification des polymères biodégradables .....	13
I.3.2.1. Polyacide lactique.....	14
I.3.3.2. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone).....	18
I.5. Conclusion.....	20

#### **Chapitre II : Miscibilité et mélanges polymères**

II.1. Définitions.....	21
II.2. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques .....	22
II.2.1. Mélange à l'état fondu .....	22
II.2.2. Mélange en solution .....	22
II.3. Intérêt des mélanges de polymères .....	22
II.4. Notion de miscibilité d'un point de vue thermodynamique .....	23
II.4.1. Théorie de Flory-Huggins .....	24
II.5. Morphologie des mélanges polymères hétérogènes.....	26
II.5.1. Types de morphologies .....	26
II.5.1.1. Mécanisme de coalescence .....	28
II.5.1.2. Phénomène de rupture des nodules .....	28
II.5.2. Paramètre influençant la morphologie .....	29

---

II.5.2.1. Effet de la composition .....	29
II.5.2.2. Effet du rapport des viscosités .....	30
II.5.2.3. Procédé et paramètres de mise en œuvre .....	30
II.6. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes .....	31
II.6.1. Objectifs de la compatibilisation.....	31
II.6.2. Différentes voies de compatibilisation.....	31
II.6.2.1. Procédé physique .....	31
II.6.2.2. Additifs physiques.....	32
II.6.3. Procédés réactifs .....	32
II.7. Méthodes d'étude de la miscibilité .....	33
II.7.1. Etude du phénomène de transition vitreuse .....	33
II.7.2. Observation microscopique des mélanges .....	34
II.8. Conclusion .....	35

### **Chapitre III : Les nanocomposites polymère / argile**

III.1. Nanocharges .....	36
III.1.1. Définition d'une argile .....	36
III.1.2. Classification et nomenclature des argiles.....	37
III.1.3. La Montmorillonite.....	37
III.1.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	39
III.1.5. Modification de la montmorillonite.....	40
III.2. Nanocomposites.....	42
III.2.1. Définition d'un nanocomposite .....	42
III.2.2. Morphologie des nanocomposites .....	42
III.2.3. Propriétés des nanocomposites polymère/argile.....	43
III.2.3. Techniques d'élaboration des nanocomposites .....	44

### **Chapitre IV : Rappels bibliographiques**

IV. Rappels bibliographiques .....	47
Références bibliographiques.....	65

---

## Partie expérimentale

### Chapitre I : Méthodologie expérimentale

I.1. Matériaux utilisés .....	72
I.1.1. Polymères .....	72
I.1.2. Nanocharges .....	73
I.2. Préparation des mélanges .....	75
I.3. Techniques de caractérisation.....	77
I.3.1. Analyse de la morphologie.....	77
I.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	77
I.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	77
I.3.2. Etude des propriétés thermiques.....	77
I.3.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	78
I.3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	78
I.3.3. Caractérisation mécanique (tests de traction).....	79

### Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Etude de la morphologie .....	80
II.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	80
II.1.1.1. Etude des nanocomposites binaires.....	81
II.1.1.2. Etude des nanocomposites ternaires .....	83
II.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
II.1.2.1. Morphologies des mélanges purs .....	86
II.1.2.2. Morphologies des nanocomposites .....	88
II.2. Etude des propriétés thermiques .....	92
II.2.1. Par analyse thermogravimétrique (ATG).....	92
II.2.1.1. Etude de la stabilité thermique des mélanges purs .....	92
II.2.1.2. Etude de la stabilité thermique des nanocomposites.....	95
II.2.2. Etude de la miscibilité et des propriétés thermiques par DSC .....	99
II.2.2.1. Etude du mélange PLA/PCL.....	99
II.2.2.2. Etude des nanocomposites .....	101
II.3. Etude des propriétés mécaniques .....	106
II.3.1. Etude des mélanges PLA/PCL.....	106
II.3.1. Etude des nanocomposites binaires et ternaires.....	109

Références bibliographiques..... 113

**Conclusion générale**..... 116

**Résumé**

**Abstract**



## Liste des figures

### Partie théorique :

<b>Figure I-1:</b> Réaction de polycondensation d'un Polyamide.....	8
<b>Figure I-2 :</b> Classification des polymères biodégradables.....	14
<b>Figure I-3 :</b> Structure moléculaire du Poly (acide lactique) PLA.....	14
<b>Figure I-4 :</b> Synthèse de l'acide lactique par la méthode biologique.....	15
<b>Figure I-5 :</b> Polycondensation directe de PLA.....	15
<b>Figure I-6 :</b> Isomères optiques de l'acide lactique.....	16
<b>Figure I-7:</b> Synthèse de polylactide.....	16
<b>Figure I-8 :</b> Mécanisme de synthèse anionique de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone).....	18
<b>Figure II.1 :</b> Morphologies types des mélanges de polymères.....	27
<b>Figure II-2 :</b> Etapes du processus de coalescence.....	28
<b>Figure II-3 :</b> Effet du rapport des viscosités et de la concentration sur la morphologie du mélange.....	30
<b>Figure III-1 :</b> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	37
<b>Figure III-2 :</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	39
<b>Figure III-3 :</b> Formule chimique du bleu de méthylène.....	40
<b>Figure III-4:</b> Schéma de modification de la MMT-Na par échange cationique.....	41
<b>Figure III-5 :</b> Différentes classes de nanocomposites suivant l'état de dispersion.....	43
<b>Figure III-6:</b> Modèle du chemin de diffusion des gaz à travers un nanocomposite chargé d'argile.....	44
<b>Figure III-7:</b> Schéma représentant la méthode de mélange en solution.....	45
<b>Figure III-8 :</b> Schéma représentant la méthode de mélange à l'état fondu.....	45
<b>Figure III-9 :</b> Schéma représentant la méthode de la polymérisation in situ.....	46

## **Partie expérimentale :**

<b>Figure I-1 :</b> Structure de l'ion modificateur de la cloisite 30B.....	73
<b>Figure I-2 :</b> Structure de l'ion modificateur de la Cloiste 15A.....	74
<b>Figure II-1 :</b> Diffractogrammes DRX des cloisites C15A et C30B, des polymères PLA et PCL et du mélange PLA/PCL de composition 50/50.....	80
<b>Figure II-2 :</b> Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/C15A et PCL/C15A.	81
<b>Figure II-3 :</b> Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/C30B et PCL/C30B..	82
<b>Figure II-4 :</b> Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/PCL/C15A.....	84
<b>Figure II-5 :</b> Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/PCL/C30B.....	84
<b>Figure II-6 :</b> Micrographies des mélanges PLA/PCL purs : (a), (b), (c) : (30/70, 50/50, 70/30).....	88
<b>Figure II-7 :</b> Micrographies des nanocomposites PLA/PCL/C15A : (a), (b), (c) : (30/70, 50/50, 70/30).....	89
<b>Figure II-8 :</b> Micrographies des nanocomposites PLA/PCL /C30B :(a), (b), (c) : (30/70, 50/50, 70/30).....	90
<b>Figure II-9:</b> Thermogrammes ATG du PLA, de la PCL et de leurs mélanges à différentes compositions.....	93
<b>Figure II-10 :</b> Thermogrammes DTG du PLA, de la PCL et de leurs mélanges.....	94
<b>Figure II-11 :</b> Variation de la température de la dégradation maximale de la PCL en fonction de la composition de PLA.....	95
<b>Figure II-12 :</b> Thermogrammes ATG des nanocomposites PLA/C30B, PCL/C30B et leurs mélanges.....	95
<b>Figure II-13 :</b> Thermogrammes DTG des nanocomposites PLA/C30B, PCL/C30B et leurs mélanges.....	96
<b>Figure II-14 :</b> Mécanisme possible de la décomposition de surfactant de la C30B.....	96

<b>Figure II-15:</b> Superposition des courbes DSC (2 <sup>ème</sup> chauffage) du PLA, de la PCL et du mélange pur PLA/PCL (50/50).....	100
<b>Figure II-16:</b> Superposition des courbes DSC (1 <sup>er</sup> refroidissement) du PLA, de la PCL et du mélange pur PLA/PCL (50/50).....	100
<b>Figure II-17:</b> Superposition des courbes DSC (2 <sup>ème</sup> chauffage) du PLA, de la PCL et de leur nanocomposites.....	101
<b>Figure II-18:</b> Superposition des courbes DSC du mélange pur PLA/PCL (50/50) et des nanocomposites ternaires : (a). 2 <sup>ème</sup> chauffage, (b).1 <sup>er</sup> refroidissement.....	103
<b>Figure II-19:</b> Superposition des courbes DSC du mélange pur PLA/PCL (50/50) et des nanocomposites ternaires (2 <sup>ème</sup> chauffage).....	104
<b>Figure II-20:</b> Courbe contrainte-déformation : (a) PLA, (b) PCL.....	106
<b>Figure II-21 :</b> Courbe de traction PLA/PCL.....	109
<b>Figure II-22 :</b> Variation des paramètres mécaniques en fonction de la quantité de PCL.....	108

## Liste des tableaux

### Partie théorique :

<b>Tableau I-1 :</b> Propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA.....	17
<b>Tableau I-2 :</b> Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL.....	19

### Partie expérimentale :

<b>Tableau I-1 :</b> Propriétés physiques de PLA 7001D.....	72
<b>Tableau I-2 :</b> Propriétés physico-mécaniques de la polycaprolactone.....	73
<b>Tableau I-3 :</b> Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B.....	74
<b>Tableau I-4 :</b> Caractéristiques principales de la Cloisite 15A.....	75
<b>Tableau I-5:</b> Compositions des différentes formulations.....	76
<b>Tableau II-1 :</b> Angles de diffraction, distance interfoliaire et structures des différents nanocomposites.....	85
<b>Tableau II-2 :</b> les paramètres thermogravimétriques de PLA, PCL et leurs mélanges sans ou en présence de la charge.....	98
<b>Tableau II-3 :</b> Les différentes caractéristiques thermiques déterminées par DSC.....	105
<b>Tableau II-4 :</b> Les paramètres mécaniques de PLA, PCL et leurs mélanges.....	107

# Introduction générale

## Introduction générale

Les polymères et plus spécifiquement les matériaux plastiques se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'agriculture ou encore l'emballage où ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie. Leurs applications étant cependant majoritairement éphémères (pour les emballages notamment), ces plastiques se sont rapidement avérés être une source de pollution considérable tant au niveau visuel que de la préservation de nos milieux naturels, cela d'autant plus que leur production mondiale annuelle est en constante progression <sup>[1]</sup>.

L'éveil récent des populations et des autorités aux problèmes liés à l'écologie a permis la mise en place de programmes de recherche afin de résoudre cette problématique. Ainsi, de nouveaux plastiques, appelés biodégradables ou biopolymères, sont actuellement en développement avec pour objectif de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles <sup>[2, 3]</sup>. En effet, une attention considérable a été prêtée à cette classe de polymères, plus spécifiquement aux polyesters aliphatiques, tels que le polylactide (PLA), poly (3-hydroxybutyrate), poly (caprolactone) (PCL), et poly (glycolide) à cause de leur biodégradabilité aussi bien dans le corps humain que dans la nature <sup>[4-7]</sup>.

Le polyacide lactique (PLA) présente des propriétés physiques acceptables : bonne possibilité de transformation sur des équipements standards (extrusion, injection ...etc), biodégradabilité élevée et accessibilité à partir des ressources renouvelables, ce qui rend le PLA amical pour l'environnement <sup>[8, 9]</sup>. Cependant, il y a quelques limitations de l'utilisation du PLA dans l'industrie, induite par sa faible stabilité thermique, propriétés barrières moyennes et une très grande fragilité. La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique semi-cristallin avec une faible résistance à la traction, flexible (allongement à la rupture qui dépasse 400%) <sup>[10]</sup> et un point de fusion de 60°C trop faible pour de nombreuses applications. De toute évidence, PLA et PCL ont une solide performance complémentaire obtenue par voie de mélange, qui est souvent un moyen efficace pour améliorer les propriétés originales de ces polymères. <sup>[11]</sup>

Or, si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas toujours évidente du fait que la plupart des paires de polymères sont thermodynamiquement immiscibles en raison d'une enthalpie de mélange positive et d'une faible entropie résultante d'un poids moléculaire élevé [12]. Par conséquent, ces mélanges ont de mauvaises propriétés mécaniques qui résultent d'une mauvaise adhésion interfaciale [11, 13]. Pour surmonter ces faiblesses, la compatibilisation de ce type de mélanges (non miscibles) est d'une grande importance. Celle-ci peut s'effectuer suivant trois principales stratégies [14]:

♣ La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases [15].

♣ Le mélange par cisaillement, appelé aussi procédé physique, est utilisé dans le cas des mélanges de polymères ayant un certain degré de compatibilité [16].

♣ Et par l'ajout d'un additif physique qui contribue par des effets physiques à augmenter la miscibilité, sans qu'il réagisse chimiquement avec les constituants du mélange. Souvent, ce mode est mis en œuvre par l'ajout d'un copolymère [17-19] ou d'une nanocharge [20, 21].

L'action de cette nanocharge sur la morphologie et les propriétés interfaciales des mélanges immiscibles va dépendre de sa localisation, des interactions avec les différents constituants et de son état de dispersion dans le mélange [22]. En effet, trois mécanismes de compatibilisation sont possibles: (1) par l'action du modificateur organique (intercalant) miscible dans les deux composants du mélange ; (2) par l'adsorption (solide/polymères fondu) qui a comme conséquence de faire diminuer l'énergie libre ; et (3) par migration à l'interface et modification de la tension interfaciale entre les deux phases [21].

L'intérêt de la combinaison d'une matrice organique et d'une charge inorganique à l'échelle nanométrique, en plus de l'intérêt cité ci-dessus, consiste à réaliser une bonne synergie entre les propriétés de chacune des phases, soit pour en créer de nouvelles ou tout simplement pour les améliorer. Les résultats pourraient élargir les domaines d'applications des polymères et des charges. Contrairement aux composites classiques de faibles taux de charge suffisent dans le cas des nanocomposites à accroître de façon significative les propriétés de résistance thermique, mécanique et les propriétés barrières des nanocomposites tout en maintenant les caractéristiques de la matrice hôte [23-25].

Les nanocomposites, dont la partie inorganique est un phyllosilicate, sont obtenus par des procédés qui se distinguent par le mode de dispersion de la charge au sein de la matrice polymérique [26]. Cependant, l'élaboration de matériaux nanocomposites se heurte à un problème majeur : la compatibilité entre l'argile d'origine minérale et la matrice polymère d'origine organique. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées doivent être rendues organophiles par un traitement préalable, tel qu'un échange des cations alcalins par des tensioactifs cationiques comme les sels alkyl ammonium quaternaires par exemple [27].

Les additifs argileux dans les mélanges polymères peuvent jouer deux rôles. Le premier est l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières et thermiques. Le second est la modification de la miscibilité/compatibilité et de la morphologie des mélanges de polymères.

Dans cette perspective, notre travail porte essentiellement sur les objectifs suivants :

- ✚ Etude de la miscibilité des mélanges à base de polyacide lactique (PLA) et polycaprolactone (PCL) sans et en présence de deux argiles organiquement modifiées (C30B et C15A) préparés à l'état fondu.
- ✚ Effets des deux nanonocharges sur les différentes propriétés des matrices polymériques (PLA, PCL et PLA/PCL).

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser la morphologie et les propriétés physico-mécaniques des matériaux élaborés : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la thermogravimétrie (ATG), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et les tests mécaniques de traction.

Le manuscrit présente principalement deux grandes parties :

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

- ✚ Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré à la description des polymères et plus particulièrement la famille des biodégradables.
- ✚ Le 2<sup>ème</sup> chapitre comporte les aspects thermodynamiques et les propriétés des mélanges polymères immiscibles.



- ✚ Le 3<sup>ème</sup> chapitre est relatif à la description de la montmorillonite (MMT) et des nanocomposites polymère/MMT.
- ✚ Le 4<sup>ème</sup> chapitre regroupe quelques travaux de recherche réalisés ces dernières années sur les mélanges PLA/PCL et les différentes stratégies entreprises pour leur compatibilisation.

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

- ✚ Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux ainsi que les techniques expérimentales que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude.
- ✚ Le 2<sup>ème</sup> chapitre illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale rappellera les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude.

Références bibliographiques

- [1]. Z. Saadi, Thèse de Doctorat, Université du MAINE, **2008**.
- [2]. V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, M. Todo, Journal of Applied Polymer Science, 114, 1784, **2009**.
- [3]. N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua, Polymer Engineering and Science, 46, 1299, **2006**.
- [4]. Y. Doi, Microbial Polyester; VCH Publisher: New York, **1990**.
- [5]. Y. Inoue, N. Yoshie, Prog. Polym. Sci, 17, 571, **1992**.
- [6]. T. Hayashi, Prog. Polym. Sci, 19, 663, **1994**.
- [7]. R. W. Lenz, AdV. Polym. Sci, 112, 1, **1994**.
- [8]. S. Jacobsen, P. Degee, H. G. Fritz, P. Dubois, R. Jerome, Polymer Engineering and Science, 39, 1311, **1999**.
- [9]. R. Auras, B. Harte, S. Selke, Macromolecular Bioscience, 4, 835, **2004**.
- [10]. S. Sabet, A. Katbab, Journal of Applied Polymer Science, 111, 1954, **2009**.
- [11]. Y. Zhenyang, J. Yin, S. Yan, Y. Xie, J. Ma, X. Chen, Polymer, 48, 6439, **2007**.
- [12]. H. K. Jeon, J. K. Kim, Polymer, 39, 6227, **1998**.
- [13]. H. Guo, S. Packirisamy, C. Aronson, N. Gvozdic, D. Meier, Polymer, 39, 2495, **1998**.
- [14]. A. Benhamida, Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2010**.
- [15]. C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, Prog. Polym. Sci, 23, 707, **1998**.
- [16]. D. Paul, C. Bucknall, Polymer Blends, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 1, **2000**.
- [17]. D. Hlavata, Z. Horak, J. Hromadkova, F. Lednický, A. Pleska, J Polym Sci Part B: Polym Phys, 37, 1647, **1999**.

- [18]. D. Hlavata, Z. Horak, F. Lednický, J. Hromádková, A. Pleska, Y.V. Zanevskii, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 39, 931, **2001**.
- [19]. G. Radonjic, V. Musil, I. Smit, *J Appl Polym Sci*, 69, 2625, **1998**.
- [20]. Y. Zhu, H. Ma, L. Tong, Z. Fang, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 9, 1614, **2008**.
- [21]. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, A. Utracki, *Polymer*, 45, 8403, **2004**.
- [22]. F. Fenouillot, P. Cassagnau, J.C. Majeste, *Polymer*, 50, 1333, **2009**.
- [23]. P. Sheldon, *Composite Polymeric Materials*, Applied Science Publisher, London, **1982**.
- [24]. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng*, 28, 1, **2000**.
- [25]. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci*, 28, 1517, **2003**.
- [26]. W. Zheng, S-C. Wong, H-J. Sue, *Polymer*, 73, 6767, **2002**.
- [27]. P. C. Lbaron, Z. Wang, T.J. Pinnavai, *Applied Clay Science*, 15, 11, **1999**.

# Partie théorique

# Chapitre I

## Les polymères biodégradables

---

## Chapitre I : Les polymères biodégradables

### I.1. Introduction

Tout au long de l'histoire, les hommes ont exploité les polymères élaborés par la nature, comme la soie, la laine ou la cellulose. Dans les années 50, avec les progrès de la chimie, les dérivés du pétrole ont donné naissance à un grand nombre de polymères synthétiques thermoplastiques, employés de nos jours dans quasiment tous les domaines de la vie quotidienne et de l'industrie <sup>[1]</sup>.

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive se sont accompagnées de l'accumulation de déchets plastiques qui pour certains se sont dispersés dans la nature. Ces déchets sont pour la plupart non assimilés par le milieu naturel <sup>[2]</sup>. Bien que des solutions aient été mises en place, telles que le recyclage, ces dernières sont coûteuses, et conduisent malheureusement à des propriétés dégradées et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte plus efficaces. Par ailleurs, un deuxième problème lié à l'utilisation de ces matériaux est qu'ils proviennent essentiellement du pétrole, ce qui implique qu'ils représentent une source potentielle d'apport de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère <sup>[3]</sup>.

La recherche de solutions visant à remplacer les polymères non dégradables par des plastiques biodégradables, en particulier pour l'emballage et les objets jetables, présente un intérêt majeur aussi bien pour les responsables politiques que pour le secteur du plastique <sup>[4]</sup>.

### I.2. Généralités sur les polymères

#### I.2.1. Définition

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) <sup>[4,5]</sup>. Les polymères présentent des structures géométriques et des propriétés physico-chimiques très variées <sup>[6]</sup>.

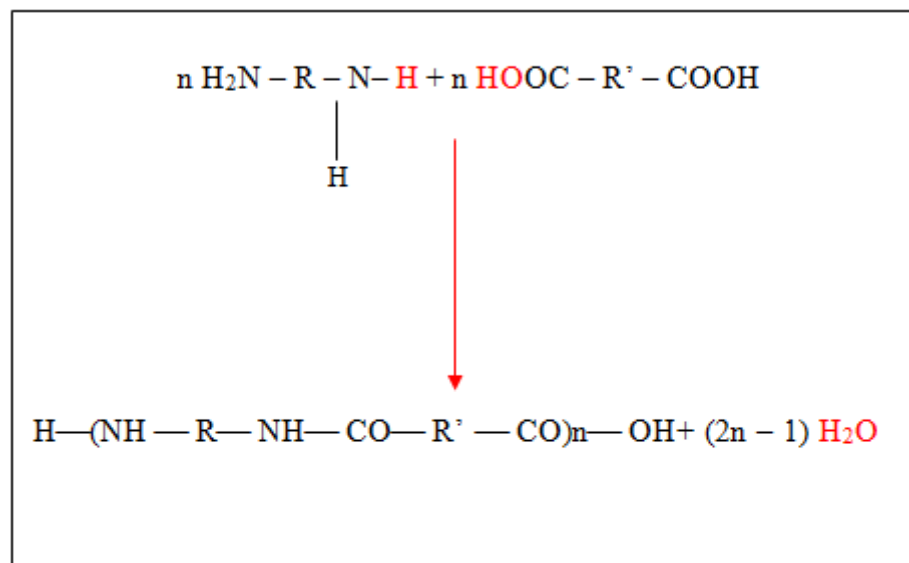
#### I.2.2. Synthèse des composés macromoléculaires

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). La réaction de

polymérisation s'effectue selon deux modes : la polycondensation et la polymérisation en chaîne <sup>[7]</sup>.

### a). Polycondensation

C'est une série de réactions chimiques intermoléculaires par étapes, généralement entre plusieurs types de monomères ayant au moins deux groupements fonctionnels distincts, au cours de laquelle l'addition de chaque nouveau motif est accompagnée généralement d'une élimination d'une petite molécule (HCl, H<sub>2</sub>O ... etc) (Figure I-1) <sup>[7,8]</sup>.



**Figure I-1:** Réaction de polycondensation d'un Polyamide.

### b). Polymérisation en chaîne

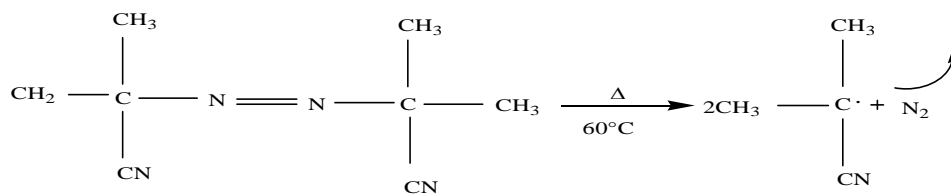
C'est une série de réactions ayant lieu grâce à la formation de centres actifs, des radicaux ou des ions <sup>[6]</sup>. On distingue deux principaux types de réactions de polymérisation en chaîne : la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois phases: amorçage, propagation, terminaison <sup>[8,9]</sup>.

### b.1). Polymérisation radicalaire

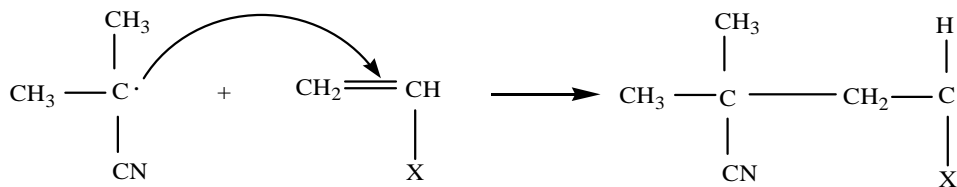
Dans ce cas, le centre actif est un radical libre que l'on obtient par rupture homolytique d'une liaison covalente au sein des molécules d'amorceur.

- **L'amorçage** : nommé également initiation, s'effectue généralement en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBIN) ou de peroxydes. Elle comprend deux réactions successives :

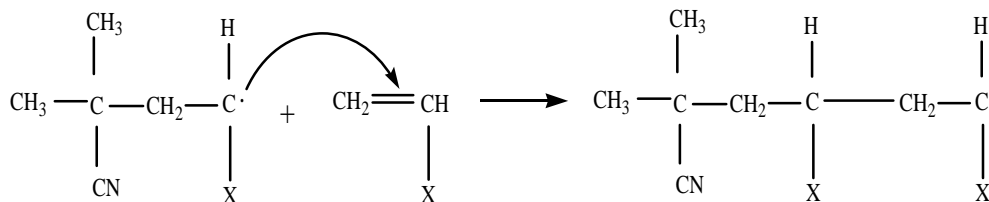
- 1) La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur.



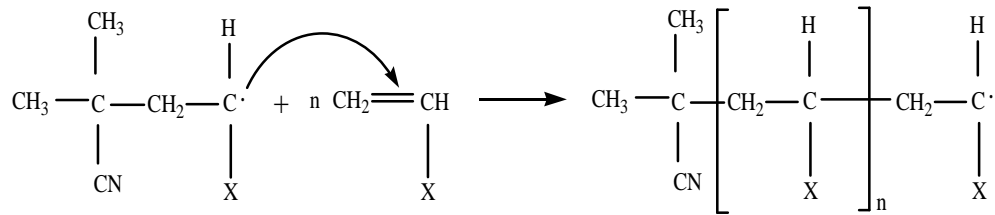
- 2) L'addition du radical primaire sur une première unité monomère pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



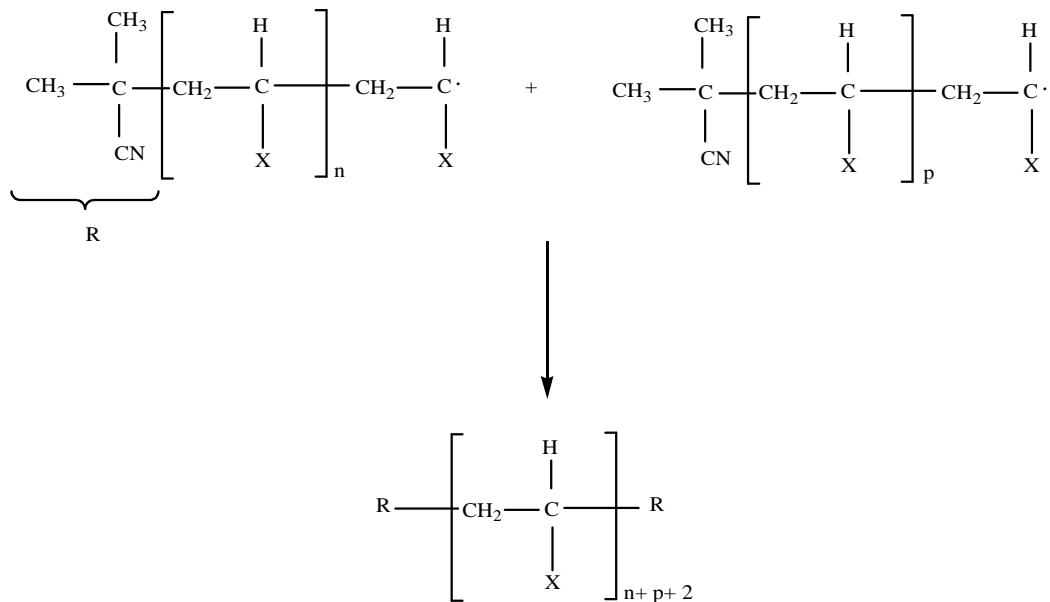
- **La propagation** : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante.



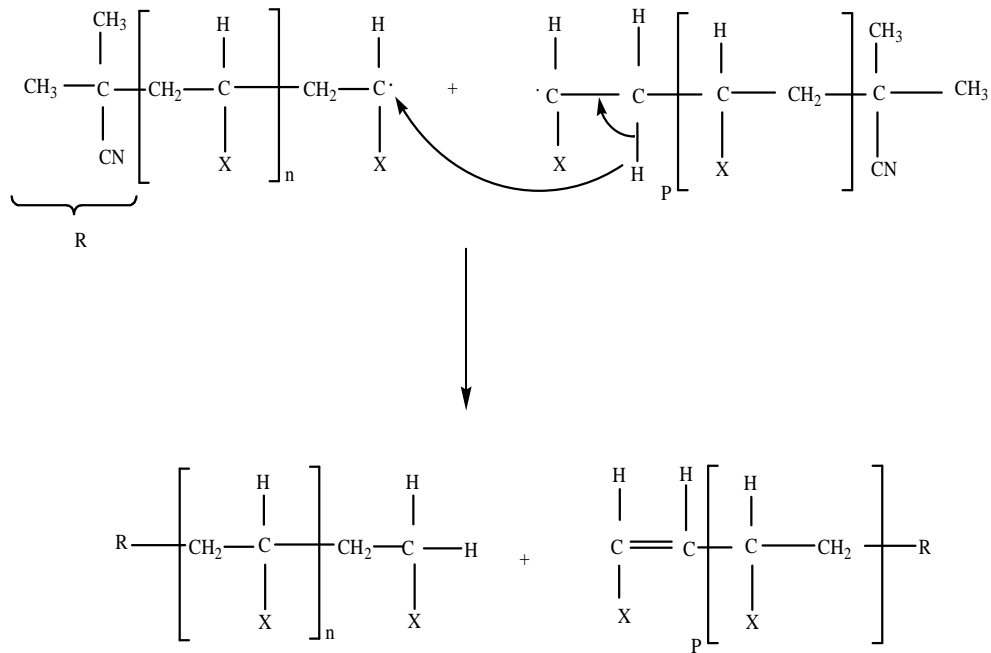




- **La terminaison** : La réaction de terminaison consiste en destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire, peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation.
- **Combinaison** : l'arrêt de croissance de la chaîne se produit par la rencontre de deux sites actifs:
- 



- **Dismutation** : Il y a transfert d'hydrogène d'une chaîne à une autre.



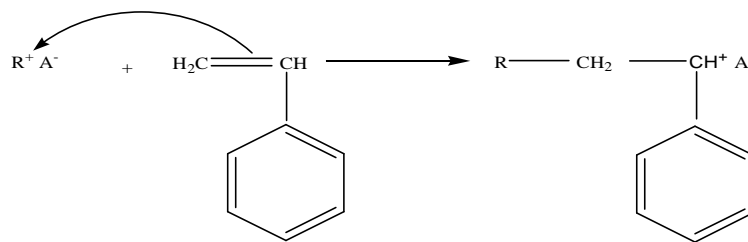
**b.2). Polymérisation ionique**

Se fait également en trois étapes. Le centre actif dans ce cas est un ion. Selon la nature de l’amorceur (cationique, anionique), on distingue deux types de réactions :

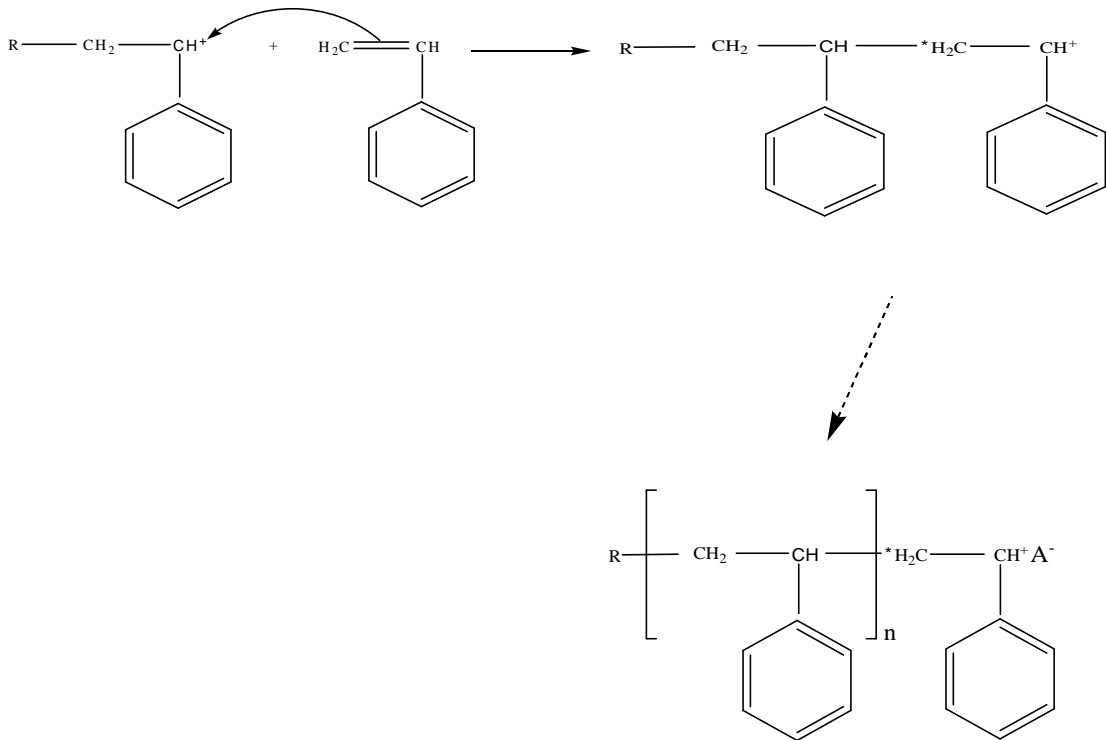
- ✚ **Polymérisation cationique** : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive.

**Exemple** : polymérisation du polystyrène.

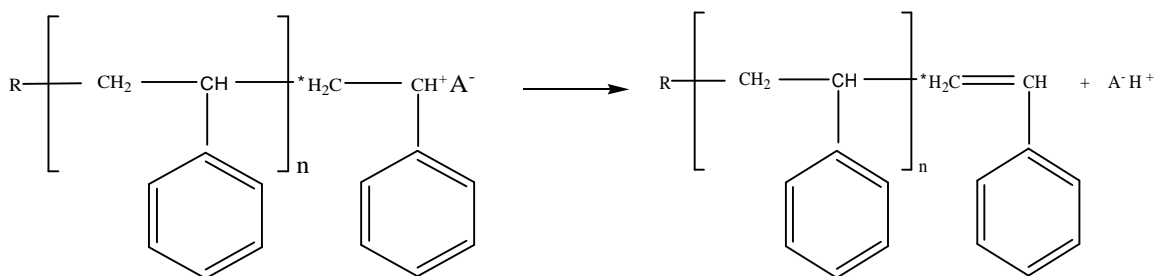
- **Amorçage**



- Propagation



- Terminaison



✚ **Polymérisation anionique** : Dans ce type de polymérisation, le centre actif est chargé négativement <sup>[10]</sup>.

### **I.3. Polymères biodégradables**

#### **I.3.1. Définition d'un polymère biodégradable**

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues <sup>[11]</sup>. Autrement dit, les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement <sup>[12]</sup>.

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus. Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans des conditions expérimentales définies <sup>[13]</sup>, tels que : le changement d'aspect du matériau, la perte de masse, l'évolution des propriétés mécaniques, et la distribution des masses molaires.

#### **I.3.2. Classification des polymères biodégradables**

Les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux grandes familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables <sup>[14]</sup>.

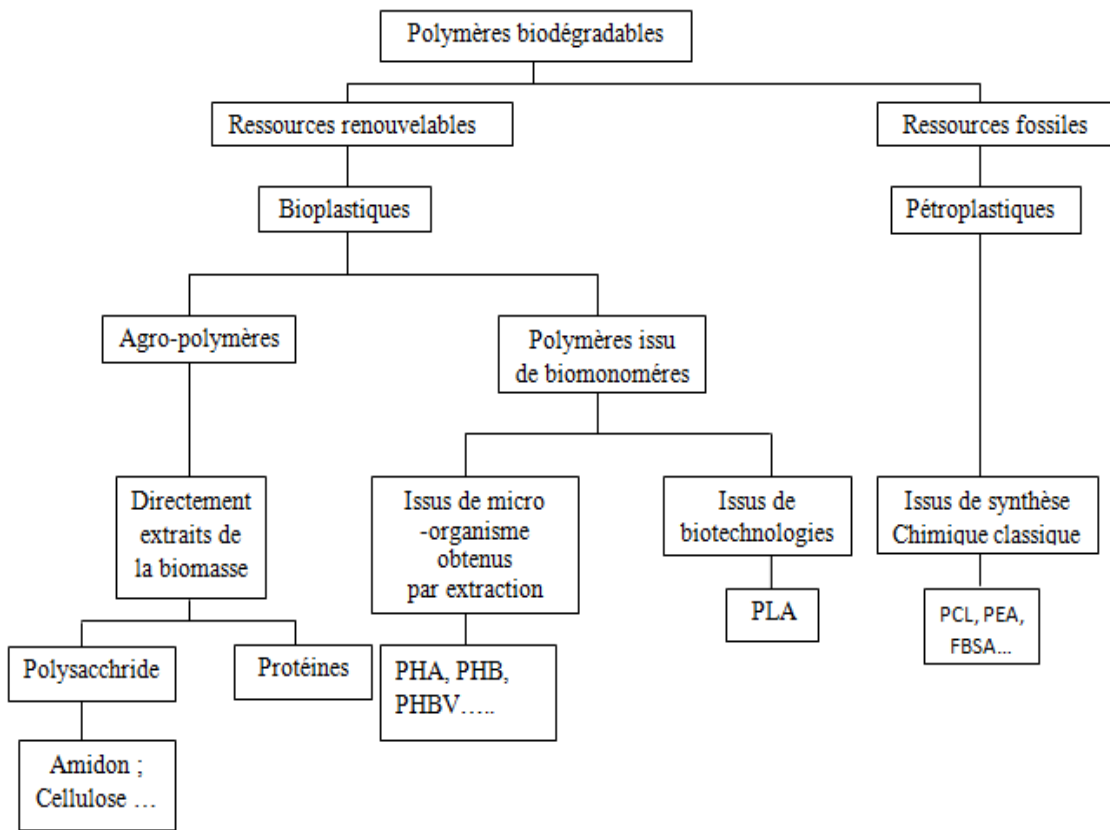


Figure I-2 : Classification des polymères biodégradables [15].

Parmi ces polymères, on citera le polyacide lactique (PLA) et la polycaprolactone (PCL) qui seront utilisés dans notre étude.

### I.3.2.1. Polyacide lactique

#### a). Structure et la synthèse de PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, linéaire, biodégradable, thermoplastique rigide qui peut être semi-cristallin ou totalement amorphe [16].

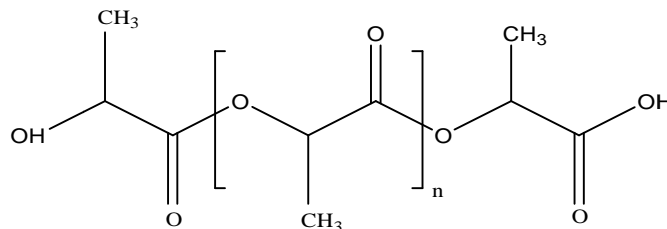
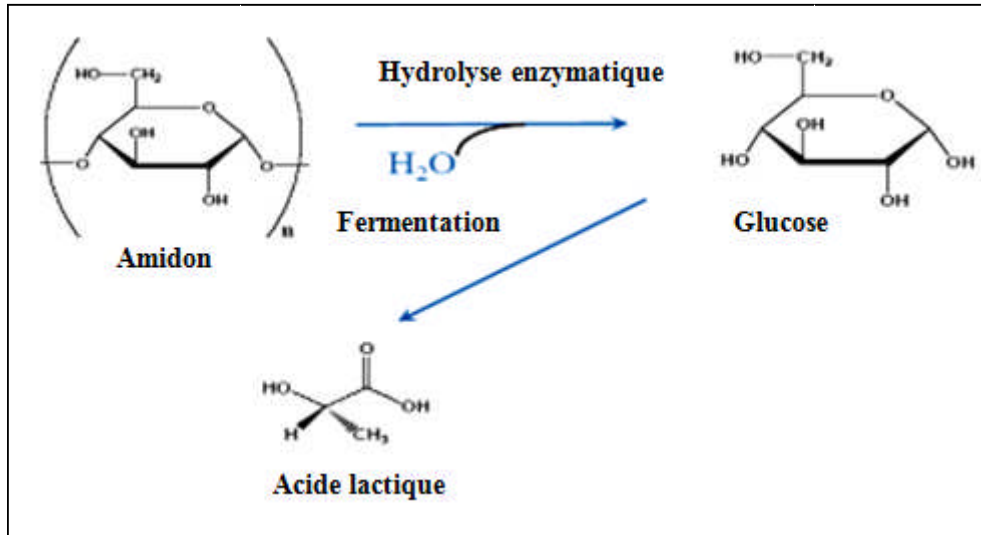


Figure I-3 : Structure moléculaire du Poly (acide lactique) PLA [17].

Le monomère, acide lactique, peut être synthétisé par des méthodes biologiques et chimiques. Cependant, la méthode biologique est généralement préférable. Elle est basée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, qui sont facilement fournis par le maïs, sucre, pommes de terre, et d'autres biomasses [18].

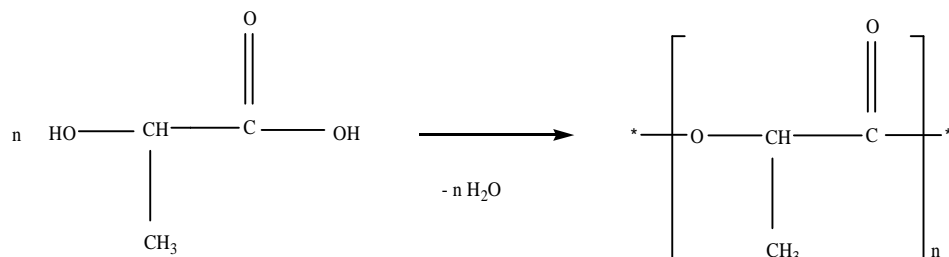


**Figure I-4** : Synthèse de l'acide lactique par la méthode biologique [15].

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

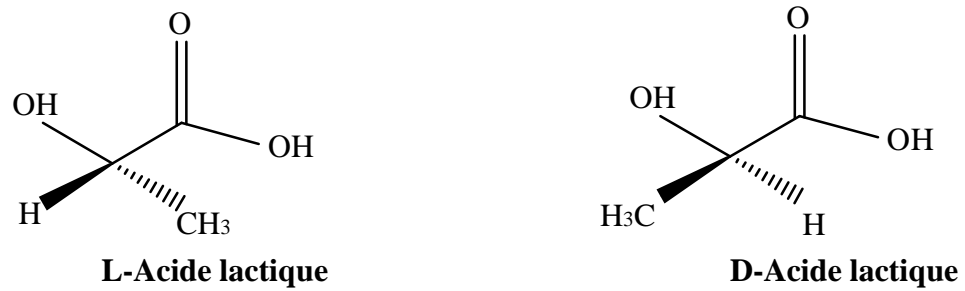
- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères) [19].

Une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation [20].



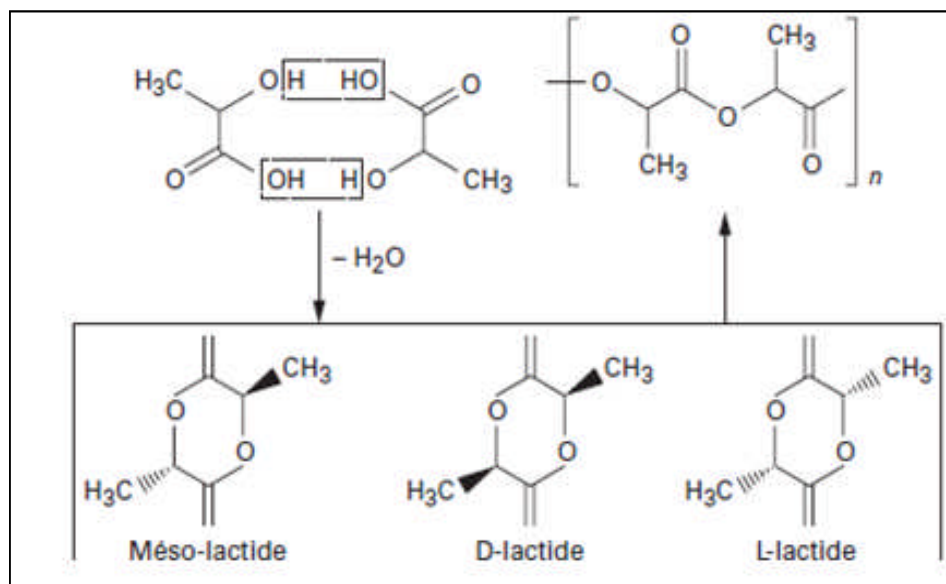
**Figure I-5** : Polycondensation directe de PLA.

- L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées <sup>[19]</sup>. La première étape de ce procédé consiste à produire à partir d'acide lactique (figure 1-6) le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide <sup>[20]</sup> (figure I-7).



**Figure I-6 :** Isomères optiques de l'acide lactique.

Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en poly (acide-lactique) <sup>[21]</sup>.



**Figure I-7:** Synthèse de polylactide <sup>[22]</sup>.

## b). Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes <sup>[23]</sup>:

- Une rigidité importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Des propriétés barrières aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme.
- le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation.

**Tableau I-1** : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA <sup>[24]</sup>.

Propriétés	PLA
Densité	1.25
Température de fusion (°C)	152
Température de transition vitreuse (°C)	58
Cristallinité (%)	0-1
Module d'Young (MPa)	2050
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 Jour en compost (minéralisation en %)	100
Perméabilité à la vapeur de l'eau (g.m <sup>-2</sup> .jour <sup>-2</sup> ) à 25°C	172

## c). Applications du poly (acide-lactique):

Les poly (acide-lactiques) sont aujourd'hui présents dans de nombreux domaines, mais ils ont tout d'abord été utilisés dans le milieu biomédical. En effet le caractère biocompatible, biodégradable et bioassimilable des PLA et PLGA se sont rapidement révélés intéressants pour la fabrication de prothèses, d'agrafes, de fils de suture ou tout simplement pour une utilisation en tant qu'excipients pharmaceutiques <sup>[24]</sup>. Le développement de la production d'acide lactique issu de ressources renouvelables,



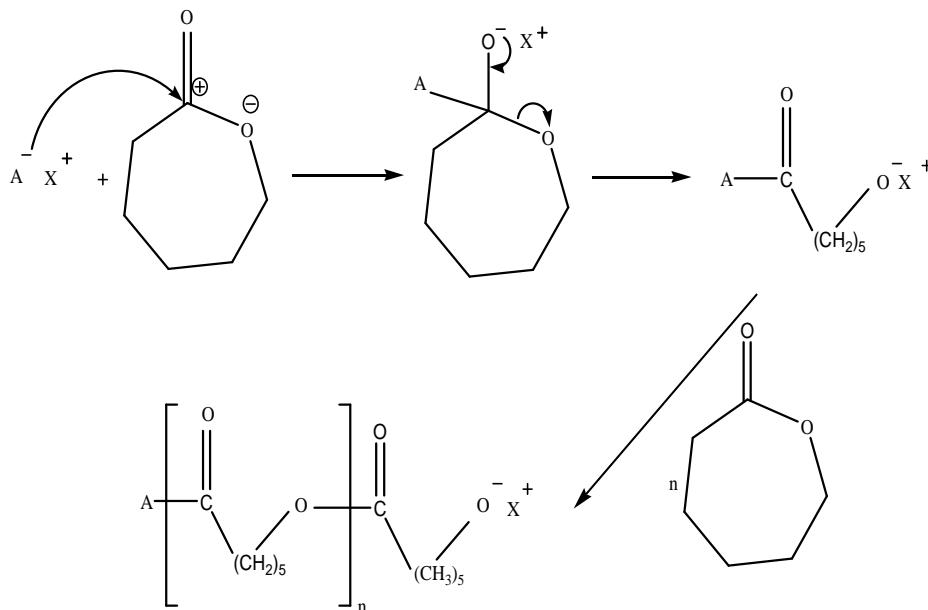
associé aux préoccupations environnementales, a ensuite favorisé l'utilisation de PLA dans d'autres domaines dont voici quelques exemples [25] :

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

### I.3.3.2. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)

#### a). Définition

La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique, obtenu par polymérisation d'ouverture de cycle du monomère  $\epsilon$ -caprolactone [26].



**Figure I-8 :** Mécanisme de synthèse anionique de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone).

**b). Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone)**

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL sont présentées dans le tableau I-2.

**Tableau I-2** : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL <sup>[26]</sup>.

Propriétés	PCL
Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,11
Température de transition vitreuse (°C)	-55, -60
Température de fusion (°C)	55-65
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité (%)	67-68
Module d'Young (MPa)	190
Résistance (MPa)	26-42
Allongement à la rupture (%)	800-1100
Solubilité	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluble dans le chloroforme, dichlorométhane, toluène, benzène.</li> <li>▪ Peu soluble dans l'acétone, 2-butanone, acétate d'éthyle et insoluble dans les alcools, les huiles, et éther diéthylique.</li> </ul>

La température de fusion relativement peu élevée, limite l'utilisation de la PCL. Elle est alors souvent mélangée avec d'autres polymères ou modifiée. L'avantage principal de ce polyester réside dans sa « flexibilité ». La PCL possède également la propriété remarquable d'être miscible à de nombreux polymères (PVC, ABS,...) ce qui en fait un excellent agent de dispersion de charges <sup>[27]</sup>. La décomposition de ce polyester

est plus longue que celle du PLA. La PCL est consommée lentement par des microorganismes au cours de la biodégradation [28].

### **c). Applications industrielles de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone)**

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) est très couramment utilisée pour la plastification du PVC ou le revêtement de surface des polyuréthanes. Son caractère biodégradable lui permet de trouver des applications dans le domaine médical (utilisée sous forme d'implant permettant la libération prolongée d'un centre actif sur une période d'un an, sous forme de fils de sutures PGA/PCL, sous forme de substitut de dure-mère en PLA et PCL), les emballages alimentaires souples (films), et dans la fabrication de sacs dégradables [29].

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) est utilisée en tant que thermoplastique, pour des semelles de chaussures, sa pigmentation aisée, et ses propriétés physicochimiques ( $T_g$  basse, semi-cristallinité, température de fusion modérée) qui la rendent attractive [28].

## **I.5. Conclusion**

Avec l'attention croissante du public aux problèmes environnementaux, la recherche de polymères biodégradables a pris une ampleur considérable ces dernières années. Polyacide lactique (PLA) et de polycaprolactone (PCL) sont les plus populaires qui ont trouvé de nombreuses applications, en particulier dans les applications biomédicales.

Toutefois, les deux polymères PLA et PCL présentent certains inconvénients qui limitent leurs applications pratiques. Par exemple, le PLA a une résistance élevée, mais il se dégrade relativement vite et il est dur et cassant. La PCL a une flexibilité élevée et un taux relativement lent de la dégradation, mais sa résistance est relativement faible, et le point de fusion de 60 ° C est trop faible pour de nombreuses applications. De toute évidence, PLA et PCL ont une solide performance complémentaire. Le mélange des polymères est souvent un moyen efficace pour améliorer les propriétés originales des polymères.

Toutefois, en raison du fait que la plupart des paires de polymères sont thermodynamiquement immiscibles les uns avec les autres, ces mélanges de polymères ont de mauvaises propriétés mécaniques [30].

# Chapitre II

## Miscibilité et mélanges polymères

## Chapitre II : Miscibilité et mélanges polymères

L'objectif de ce chapitre est de réaliser une synthèse générale sur la miscibilité des mélanges polymères. Dans la première partie, on rappellera la notion de miscibilité thermodynamique des alliages de polymères, ainsi que les facteurs influençant les morphologies générées et on terminera par une brève description des différentes voies de compatibilisation.

### II.1. Définitions

Dans le contexte de cette étude, il convient de donner et de clarifier la terminologie utilisée dans le domaine des mélanges de polymères.

Le terme miscibilité est attribué aux mélanges physiques (fondu, solution ...) d'au moins deux polymères et /ou copolymères, généralement de nature chimique différente et correspond à la solubilité dans le cas des petites molécules. Cette miscibilité est le résultat des interactions qui existent au sein d'un mélange, généralement de type liaison hydrogène <sup>[31]</sup>.

L'apparition d'une seule phase à l'échelle microscopique à l'issue d'un mélange, est une indication de la miscibilité de ces constituants. Cependant, l'obtention d'une morphologie polyphasique est une conséquence d'un mélange dit, non miscible. Il convient d'utiliser le terme compatibilité à l'échelle macroscopique pour un mélange, car ce type de mélanges peut être le siège d'une séparation de phase microscopique <sup>[32]</sup>.

Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface <sup>[33]</sup>.

Il est possible de classer les mélanges de polymères en trois catégories <sup>[34]</sup>:

- a) **Mélange miscible** : Système comportant une seule phase à l'échelle moléculaire en toute proportion, et ayant des propriétés intermédiaires à celle des constituants purs. Dans ce cas l'évolution d'une propriété suit la loi des mélanges.

- b) **Mélange non miscible** : Ce type de mélanges est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique.
- c) **Mélange partiellement miscible** : C'est quand la miscibilité des mélanges correspond à certaines compositions seulement.

## II.2. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être conduite généralement selon deux voies <sup>[35, 36]</sup> :

- Le mélange à l'état fondu ;
- Le mélange en solution.

### II.2.1. Mélange à l'état fondu

C'est une technique largement employée dans l'industrie afin d'obtenir des nouveaux matériaux plus performants <sup>[37]</sup>. Dans ce type de mélangeage (malaxage), la température du mélange doit être supérieure à la température de transition vitreuse (polymères amorphes) et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin pour que la dispersion soit efficace <sup>[38]</sup>.

### II.2.2. Mélange en solution

Ce procédé exploite la capacité des différents constituants (polymères) d'être soluble dans un solvant commun <sup>[38]</sup>. La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant appelé précipitant <sup>[36]</sup>.

## II.3. Intérêt des mélanges de polymères

La recherche en matière de polymères est de plus en plus axée sur la préparation et la création de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont obtenus soit par <sup>[39]</sup> :

- Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouveaux procédés de polymérisation ;
- Copolymérisation d'au moins deux monomères, dont les propriétés du matériau obtenu dépendent de sa structure et de la composition des monomères ;
- Mélange de deux ou plusieurs polymères dont l'intérêt réside dans la synergie de leurs propriétés respectives.

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples. A partir de produits existant, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés (résistance

mécanique, résistance aux chocs, thermostabilité ...) avantageux pour l'application recherchée [40]. Ces mélanges conduisent également à des réductions de coût, car cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication ni modification des lignes de production [41].

Les mélanges peuvent constituer une voie intéressante pour le recyclage des matières plastiques, ceci par l'élimination des traitements visant à séparer les différentes résines contenus dans le matériau à recycler.

Malgré les avantages offerts par cette voie, elle reste très délicate à mettre en œuvre et permet d'obtenir des matériaux bi-phasiques à propriétés médiocres. Le phénomène de séparation de phase est mis en évidence grâce à la thermodynamique, par calcul de l'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ).

#### II.4. Notion de miscibilité d'un point de vue thermodynamique [42]

Le mélange de deux composés chimiques, qu'il s'agisse de molécules simples ou de composés macromoléculaires, se traduit par une variation des fonctions thermodynamiques. Ces variations entraînent un changement de l'énergie libre qui s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

Dans cette équation,  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  et  $T$  représentent respectivement, l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie et la température absolue du mélange de polymères.

L'entropie de mélange,  $\Delta S_m$ , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange ont des masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange,  $\Delta H_m$ , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre les composants du mélange sont répulsifs, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et  $\Delta H_m$  est positive. En revanche,  $\Delta H_m$  est négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules,  $\Delta S_m$  est généralement positive et proche de zéro (proportionnel à  $1/DP$ ,  $DP$  étant le degré de polymérisation). Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que  $\Delta H_m$  soit négative ou proche de zéro.

Du point de vue thermodynamique, la miscibilité se traduit par les deux inégalités suivantes :

$$\Delta G_m < 0 \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T, P} > 0 \quad (3)$$

Où  $\varphi_i$ , est la fraction volumique du composant  $i$ .

Ces deux équations qui traduisent la miscibilité, signifient que d'une part, l'énergie libre du mélange doit être inférieure à celle des constituants de départ et que d'autre part, cette énergie libre de mélange est un minimum de la fonction  $\Delta G$ . L'approche thermodynamique la plus classique pour exprimer  $\Delta G_m$  est la théorie de réseau de Flory-Huggins.

#### II.4.1. Théorie de Flory-Huggins<sup>[42,43]</sup>

La théorie de Flory-Huggins permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères. Il est traité comme une solution régulière. Le mélange est représenté sur un maillage régulier où chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire. Différentes hypothèses simplificatrices ont été utilisées dans le développement de ce modèle :

- ✓ les interactions à courtes distances (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes) sont majoritaires ;
- ✓ Répartition homogène des chaînes sur l'ensemble du réseau;
- ✓ il n'y a pas de variation de volume (le réseau est incompressible) ;
- ✓ absence de polydispersité.

L'entropie de mélange est d'origine purement combinatoire et son calcul est obtenu à partir du nombre de façons différentes de distribuer les chaînes dans le réseau en utilisant la relation de Boltzmann :

$$\Delta S_m = k_B \ln \Omega \quad (4)$$

L'entropie configurationnelle des chaînes s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta S_m = -k_B (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (5)$$



Avec  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , sont respectivement la fraction volumique du polymère 1 et 2.

$k_B$  est la constante de Boltzman.

Dans le cas d'un mélange de  $i$  polymères, l'équation (5) peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\Delta S_m = -k_B \sum_i n_i \ln \varphi_i \quad (6)$$

Avec,

$n_i$  : est le nombre de molécules de polymères  $i$ .

$\varphi_i$  : est la fraction volumique du polymère  $i$ .

- L'enthalpie d'un mélange binaire peut s'écrire alors :

$$\Delta H_m = k_B T \varphi_1 \varphi_2 \left[ \varepsilon_{12} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \right] \quad (7)$$

Avec  $\varepsilon_{ij}$ , l'interaction monomère  $i$  – monomère  $j$

Posons  $\chi_{12} = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$ , on obtient l'expression suivante :

$$\Delta H_m = k_B T \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (8)$$

Où  $\chi_{12}$  est le paramètre d'interaction de Flory, un nombre sans dimension qui caractérise l'interaction effective entre une espèce 1 et une espèce 2.

- Les deux expressions de  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  permettent d'écrire l'enthalpie libre total de mélange :

$$\Delta G_m = k_B T \left( \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (9)$$

Avec  $N_1$  et  $N_2$ , sont le degré de polymérisation des polymères 1 et 2.

## II.5. Morphologie des mélanges polymères hétérogènes

L'aspect le plus important d'un mélange de polymères immiscibles est sa morphologie, générée lors de son élaboration. Elle se caractérise par une structure multiphasée, due à l'absence d'interactions favorables entre les chaînes macromoléculaires formant le mélange.

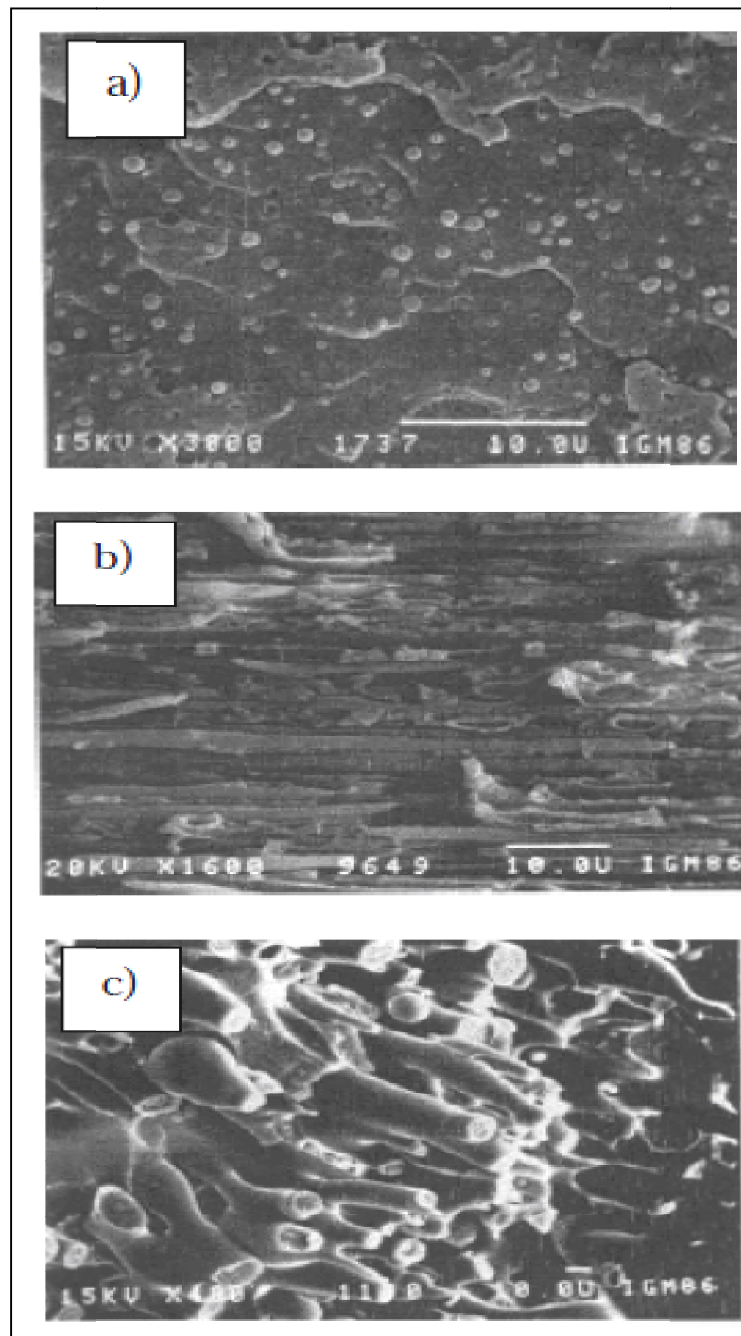
Les principales raisons de la génération d'une morphologie hétérogène sont <sup>[44]</sup>:

- Les polymères de polarité différente formant les phases de séparation au niveau de l'interface, se rejettent mutuellement (enthalpie positive), donnant une interface fragile qui ne peut pas résister aux contraintes.
- Les polymères qui se cristallisent immédiatement formant une phase séparatrice, qui est rarement miscible avec le second polymère.
- Les polymères ayant des poids moléculaires élevés se démêlent avec difficultés, et ne peuvent pas se mélanger intimement (faible entropie).

### II.5.1. Types de morphologies

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, leurs 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 <sup>[45]</sup> (figure II-1).

Ces différentes morphologies peuvent avoir des applications ciblées; la structure nodulaire (la plus couramment rencontrée) confère au matériau une bonne résistance à l'impact <sup>[46]</sup>, alors que la structure co-continue sera plutôt utilisée pour des applications nécessitant de bonnes propriétés de conduction <sup>[47]</sup>. Une structure lamellaire peut quant à elle améliorer les propriétés barrières <sup>[48]</sup>.



**Figure II.1** : Morphologies types des mélanges de polymères <sup>[45]</sup>.

Structure : a) Nodulaire, b) lamellaire, c) co-continue.

Lors de la mise en œuvre, différentes forces entrent en compétition régissent sur la morphologie finale. L'équilibre entre les phénomènes antagonistes de rupture de gouttes

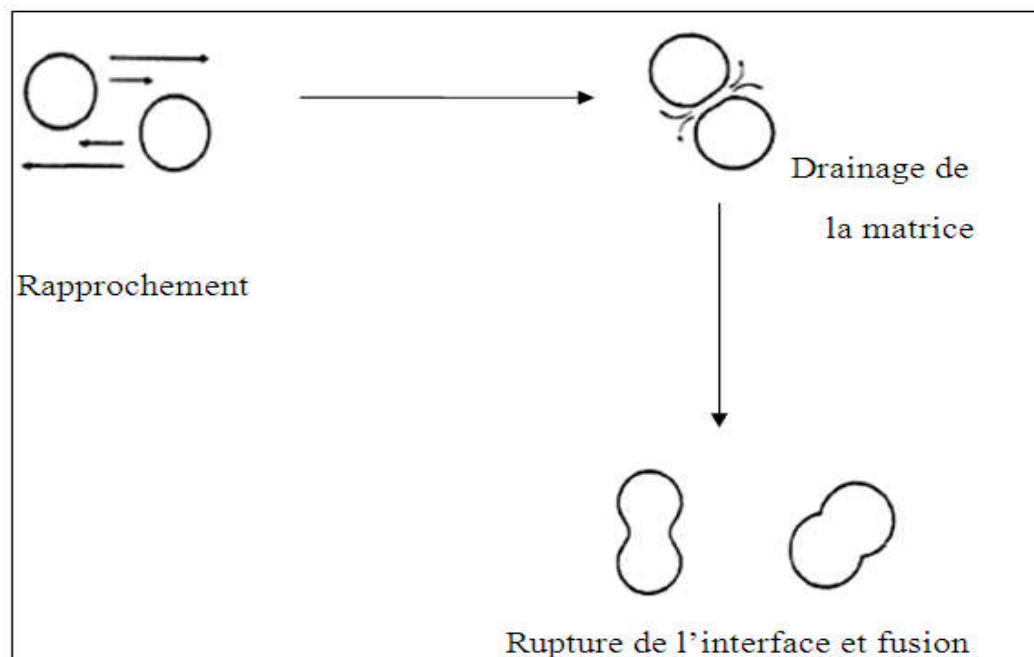
et de coalescence influe sur la stabilité du mélange et conduit à différents types de morphologies que nous avons décrites précédemment.

### II.5.1.1. Mécanisme de coalescence

La coalescence est un phénomène qui se produit dans les mélanges de polymères où la phase minoritaire se présente sous forme de nodules dispersés dans la phase majoritaire (matrice). Elle a lieu lorsque deux nodules rentrent en collision si le temps de contact entre ces derniers est suffisamment grand. Il en résulte une augmentation de la taille des nodules <sup>[45]</sup>.

Le mécanisme de coalescence peut être décomposé en quatre étapes <sup>[49]</sup> (figure II-2) :

- 1) Rapprochement des deux nodules ;
- 2) Déformation des nodules et évacuation de la matrice emprisonnée entre les gouttes ;
- 3) Rupture du film de matrice ;
- 4) Coalescence des nodules.



**Figure II-2** : Etapes du processus de coalescence.

### II.5.1.2. Phénomène de rupture des nodules

Dans le cas de polymères non miscibles, lors du mélange d'un polymère 1 (viscosité  $\eta_d$ , fraction volumique  $\phi_d$ ) dispersé dans la phase continue d'un polymère 2 (viscosité  $\eta_c$ , fraction volumique  $\phi_c$ ), le mécanisme de déformation des gouttes dispersées a été décrit par Taylor (1936) avec le nombre de capillarité  $Ca$  <sup>[50]</sup>.

$$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R_g}{2\Gamma} \quad (10)$$

Où  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement,  $R_g$  est le diamètre de la goutte et  $\Gamma$  est la tension interfaciale.

Ce nombre permet de décrire l'équilibre entre les contraintes d'écoulement qui tendent à déformer les gouttes de la phase dispersée et la tension interfaciale qui tend à réduire la surface de contact et maintenir une forme sphérique.

Pour les nombres capillaires petits, la tension interfaciale l'emporte sur les contraintes d'écoulement et la phase dispersée reste sphérique ou elliptique (nodulaire). Au delà d'une valeur critique, les gouttes s'étirent pour former des fils longs et fins (lamellaire ou co-continue) <sup>[51]</sup>.

## II.5.2. Paramètre influençant la morphologie

La morphologie d'un mélange de polymères est influencée par différents paramètres :

- les propriétés intrinsèque des polymères** : la composition des mélanges, le rapport des viscosités,...etc.
- les conditions de mise en œuvre** : le temps de résidence dans l'extrudeuse, l'intensité de mélange (cisaillement).

### II.5.2.1. Effet de la composition <sup>[45]</sup>

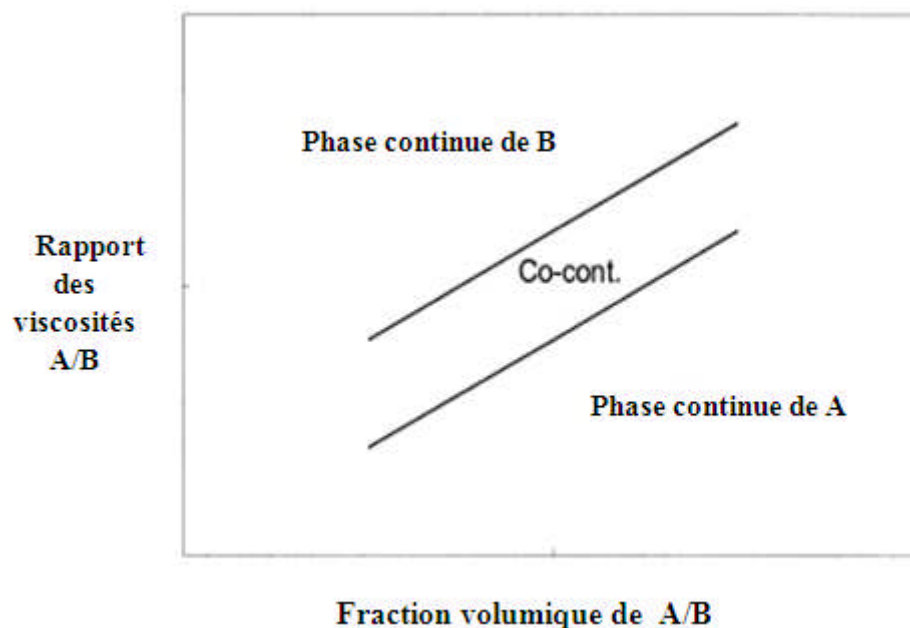
La morphologie finale étant un équilibre entre déformation, rupture et coalescence de nodules, diverses morphologies sont obtenues en faisant varier la composition. On distingue deux classes majeures :

- Pour de faibles pourcentages d'un des polymères, la phase minoritaire est dispersée sous forme de nodules dans la matrice ; pour de très faibles taux (quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte. La morphologie alors obtenue est en général peu sensible à la coalescence.
- Pour des pourcentages élevés, la phase dispersée passe d'un état nodulaire à une structure co-continue. Il est possible par coalescence et déformation que les nodules deviennent des fibrilles. En augmentant le taux de la phase dispersée, le nombre de nodules augmente, la taille des nodules augmente aussi par coalescence.

### II.5.2.2. Effet du rapport des viscosités

Le rapport des viscosités des composants est un paramètre important dans la morphologie finale du mélange. Généralement, si le composant minoritaire a une viscosité plus faible que celle du constituant majoritaire, alors il sera dispersé finement et uniformément. Inversement, le composant minoritaire sera dispersé grossièrement si sa viscosité est supérieure à celle du composant majoritaire <sup>[52]</sup>.

Au point d'inversion de phases, la morphologie passe d'un état de dispersion de la phase A dans la matrice B à une dispersion de la phase B dans la matrice A <sup>[50]</sup>.



**Figure II-3** : Effet du rapport des viscosités et de la concentration sur la morphologie du mélange <sup>[52]</sup>.

### II.5.2.3. Procédé et paramètres de mise en œuvre

La taille de la phase dispersée est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement appliquée. Une augmentation importante de la vitesse de cisaillement entraîne un temps de contact plus limité entre les nodules ainsi qu'une diminution du phénomène de coalescence, donc des inclusions plus fines <sup>[53]</sup>.

La température elle aussi, peut avoir des effets variables sur la morphologie des mélanges. Une augmentation de dimensions des nodules est observée avec la croissance de la température pour un mélange en nylon/EP (éthylène-propylène), ceci s'explique par une diminution de la viscosité de la matrice à températures élevées <sup>[53]</sup>.

Le temps de mélange influence peu l'établissement de la morphologie. Après 1 à 2 minutes de mélange, la morphologie est établie de manière stable par l'équilibre désintégration-coalescence et il y a généralement peu de changement de taille et forme de structure et cela aussi bien pour les mélangeurs internes que l'extrusion bi-vis <sup>[54]</sup>. Dans la même direction, l'unité de mélange (mélangeur interne ou l'extrusion bi-vis) affecte peu la morphologie <sup>[55]</sup>.

## **II.6. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes**

La compatibilisation est tout procédé physique ou chimique visant à améliorer les propriétés interfaciales des mélanges polymères non miscibles. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie.

### **II.6.1. Objectifs de la compatibilisation**

Par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés <sup>[56]</sup> :

- 1) Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ;
- 2) Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau ;
- 3) Augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint.

### **II.6.2. Différentes voies de compatibilisation**

Les trois stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles sont <sup>[57]</sup> :

- Le mélange par cisaillement, appelé aussi procédé physique ;
- Les additifs physiques ;
- Les procédés réactifs.

#### **II.6.2.1. Procédé physique**

Cette voie est appliquée sur des mélanges de polymères ayant un certain degré de compatibilité. Citons comme exemple, un mélange de deux polyoléfines, leur faible

polarité est suffisamment similaire pour que le procédé physique soit suffisant pour permettre une meilleure compatibilité. Cependant, les procédés physiques sont insuffisants pour les mélanges constitués d'un polymère apolaire avec un autre de forte polarité<sup>[58]</sup>.

Le procédé physique le plus fréquemment utilisé dans les mélanges polymères est le cisaillement thermomécanique (extrusion...etc). Cette opération permet une bonne dispersion du polymère mineur dans des domaines de plus en plus petits qui, fréquemment, améliore les propriétés mécaniques.

### II.6.2.2. Additifs physiques

L'opération de compatibilisation est généralement réalisée par addition d'un troisième corps au sein d'un mélange initialement immiscible. Cet ingrédient contribue par des effets physiques à augmenter la miscibilité, sans qu'il réagisse chimiquement avec les constituants du mélange. Souvent ce mode est mis en œuvre par l'ajout d'un copolymère, présentant des interactions avec chacune des phases en présence.

A cette fin, ce copolymère doit se positionner à l'interface des deux polymères pour qu'il soit efficace. La nature chimique, l'architecture, la composition, la concentration et la masse molaire de ce copolymère jouent un rôle sur son efficacité<sup>[59]</sup>.

D'autres additifs peuvent être utilisés, en effet l'ajout d'une nanoparticule inorganique au sein d'un mélange hétérophasé, peut conduire à la miscibilité de ces différents constituants. De plus, elle permet d'améliorer ces propriétés mécaniques, barrière et thermique<sup>[60]</sup>. Dans le cas d'une argile organophile, la compatibilisation est assurée par l'action du modificateur organique miscible avec les deux composants de mélange et la migration de cette nanocharge à l'interphase, contribuant ainsi à la minimisation de la tension interfaciale entre les deux phases<sup>[61]</sup>.

### II.6.3. Procédés réactifs

La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère bloc ou greffé par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases. Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation<sup>[41]</sup>.

Les facteurs importants et nécessaires pour parvenir à une compatibilisation réactive efficace sont<sup>[59]</sup>:



- 1) Une vitesse de cisaillement suffisante pour atteindre la dispersion désirée.
- 2) La concentration des groupements réactifs qui assureront la formation des liaisons.
- 3) La vitesse de la réaction de compatibilisation qui doit être compatible avec le temps d'élaboration.

## II.7. Méthodes d'étude de la miscibilité

Il existe quelques critères simples pour discuter de la compatibilité ou de l'incompatibilité des mélanges. L'observation visuelle simple de l'opacité d'un film peut être révélatrice de la présence d'hétérogénéité.

Toutefois, l'existence d'une seule phase à l'échelle macroscopique ne peut être une preuve de compatibilité que si les indices de réfraction des deux polymères sont très différents <sup>[62]</sup>. Ainsi, pour caractériser un mélange de polymères, il convient d'utiliser d'autres techniques qui permettent de déterminer le degré de compatibilité.

La microscopie électronique et la variation de la température de transition vitreuse des mélanges polymères sont largement utilisées <sup>[63]</sup> afin d'évaluer leurs degré de compatibilité.

### II.7.1. Etude du phénomène de transition vitreuse

Chaque polymère est caractérisé par une température de transition vitreuse propre ( $T_g$ ), qui correspond à une transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. Cette transition ( $T_g$ ) est souvent déterminée grâce à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) <sup>[64]</sup>.

Les transitions vitreuses sont également caractéristiques des interactions qui peuvent exister entre les différentes macromolécules dans un mélange, trois cas de figures peuvent se présenter <sup>[2]</sup>:

- 1) Le mélange présente une  $T_g$  unique peu étalée en température : ceci indique une compatibilité entre les composants.
- 2) Le mélange présente deux  $T_g$  distinctes et égales à celle des polymères constitutifs : dans ce cas, les deux polymères sont incompatibles.
- 3) Les températures de transition vitreuse des deux composants sont visibles mais décalées par rapport à celles des polymères purs, se rapprochant l'une de l'autre.

Dans l'hypothèse où les deux températures de transition vitreuse sont proches l'une de l'autre, l'observation d'une seule température de transition étalée sur une large gamme de température n'est pas une indication de la miscibilité du mélange.

Différentes approches ont été développées pour permettre de prévoir l'évolution de la température de transition vitreuse d'un mélange en fonction de certains paramètres, et notamment en fonction du taux des constituants utilisés pour le mélange. Parmi elles, on peut citer :

- ❖ la théorie des mélanges <sup>[65]</sup>

$$T_g = \varphi_1 T_{g1} + (1 - \varphi_1) T_{g2} \quad (11)$$

- ❖ la théorie de Fox <sup>[65]</sup>

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (12)$$

- ❖ la théorie de Gordon-Taylor <sup>[66]</sup>

$$T_g = \frac{T_{g1} W_1 + k T_{g2} W_2}{W_1 + k W_2} \quad (13)$$

- ❖ l'approche de Kwei <sup>[67]</sup>

$$T_g = \frac{T_{g1} W_1 + k T_{g2} W_2}{W_1 + k W_2} + q W_1 W_2 \quad (14)$$

Où,  $W_i$ ,  $\varphi_i$  sont respectivement les fractions massiques et volumiques du polymère  $i$ .

$T_{gi}$  et  $T_g$  sont les températures de transition vitreuse des constituants purs et leur mélange respectivement.  $k$  et  $q$  sont des paramètres ajustables proportionnels à la force des interactions de type liaison hydrogène.

### II.7.2. Observation microscopique des mélanges

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation directe de la distribution des phases et éventuellement des domaines démixés. Cette technique nécessite un bon contraste entre les différentes phases du système. Elle est très utilisée par de nombreux auteurs pour évaluer le degré de compatibilité des mélanges de polymères <sup>[62]</sup>.

## II.8. Conclusion

L'obtention de nouveaux matériaux peut être assurée par la voie de mélange de deux ou plusieurs polymères permettant ainsi l'amélioration des propriétés. Cependant, l'inconvénient majeur est la non miscibilité quasi-générale des polymères. Ainsi, les propriétés de ces matériaux sont peu intéressantes et des méthodes de compatibilisation doivent être appliquées à ces mélanges pour essayer d'améliorer leur miscibilité.

Il existe plusieurs procédés de compatibilisation des mélanges hétérogènes. Les trois voies les plus utilisées sont :

- ♣ Mélange par cisaillement, efficace seulement pour les mélanges partiellement miscibles ;
- ♣ L'ajout d'additifs physiques (copolymères et charges) ;
- ♣ Formation in-situ d'un copolymère compatibilisant.

L'étude des phénomènes de séparation de phase se fait grâce à plusieurs techniques. Souvent, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont utilisées pour l'évaluation du degré de miscibilité des composants d'un mélange donné.

# Chapitre III

## Les nanocomposites polymère / argile

## Chapitre III : Les nanocomposites polymère / argile

Au début des années 90, une nouvelle famille de matériaux est née connue sous le nom de Nanocomposites. Ces derniers sont caractérisés par la dispersion des feuillets de matériaux aluminosilicates de l'ordre du nanomètre dans les matrices polymériques [68]. Une équipe de recherche du laboratoire Toyota, a montré que l'ajout d'un faible taux d'une montmorillonite dans une matrice polyamide permet l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du polymère [69].

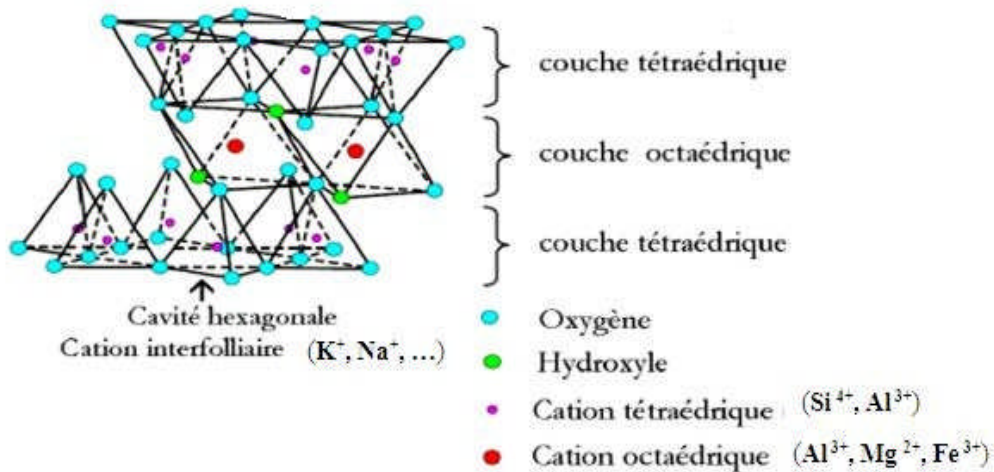
Dans ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps les argiles d'une façon générale et plus particulièrement la structure et les propriétés de la montmorillonite, puis on parlera des nanocomposites polymères/montmorillonite.

### III.1. Nanocharges

#### III.1.1. Définition d'une argile

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilo", "Argos" qui veut dire blanc, ou du latin «argilo»; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [70].

En terme chimie, les minéraux argileux sont des **phyllosilicates hydratés**, une grande famille de minéraux alumino-silicatés, se présentent en très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets infinis, bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires [71, 72]. Ces feuillets ou lamelles sont composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et de couches octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre) [70].



**Figure III-1** : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [72].

### III.1.2. Classification et nomenclature des argiles

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches Tétraédriques (T), Octaédriques (O) [73]:

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

### III.1.3. La Montmorillonite

#### a). Historique

Le terme « montmorillonite » a été donné par Damour et Seletat en 1847 pour rappeler le nom de la montagne Mont morillon près de vienne en France. La

dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de Ford Benton dans le Wyoming (USA), dénommé par le géologue W.Cwight en 1889 [74].

### b). Définition

La montmorillonite présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre  $\text{AlO}_6$  (la couche octaédrique) entre deux couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (les couches tétraédriques).

Les particules de la MMT possèdent une structure épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 0,1  $\mu\text{m}$  à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé.

Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire  $d$ , régie par les forces de Van der Waals. Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante (700  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions  $\text{Al}^{3+}$  peuvent être remplacés par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  [68].

### c). Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Les différents objets caractéristiques de cette structure multi-échelle sont présentés en figure III-2 [75].

- **Feuillet**

C'est la répartition horizontale de demi-maille dans les directions x et y. Le feuillet est assimilable à un disque ou à une plaquette. Possédant des dimensions latérales de l'ordre de  $\mu\text{m}$  et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [76].

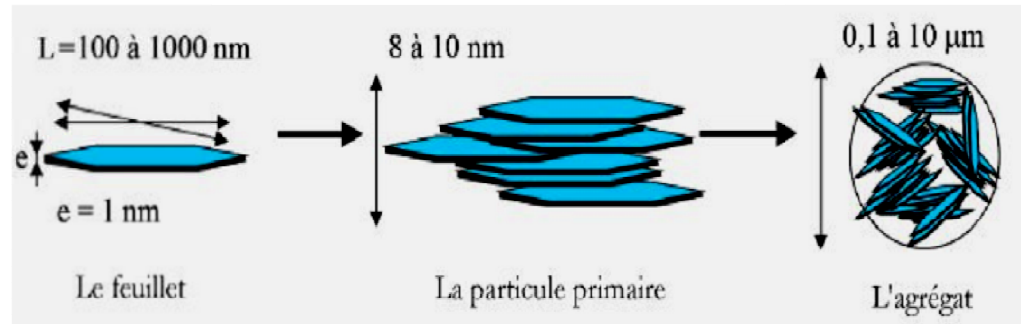
- **Particule primaire**

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 à 10 nm [76].

- **Agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10  $\mu\text{m}$ . Cette structure multi échelle développe

différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux par hydratation des ions compensateurs, mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et inter-agrégats <sup>[76]</sup>.



**Figure III-2 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite <sup>[75]</sup>.

### III.1.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites

#### a). Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC est un paramètre très important et à tenir en compte lors de la modification des propriétés hydrophiles de la montmorillonite. Il nous renseigne sur la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs.

Elle peut être définie comme étant le nombre de cations monovalent qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g) <sup>[77]</sup>.

Il existe plusieurs méthodes de mesure conduisant à la détermination de ce paramètre, globalement, il s'agit d'introduire une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution <sup>[78]</sup>.

Généralement, La capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 70 et 160 meq/100g <sup>[79]</sup>.

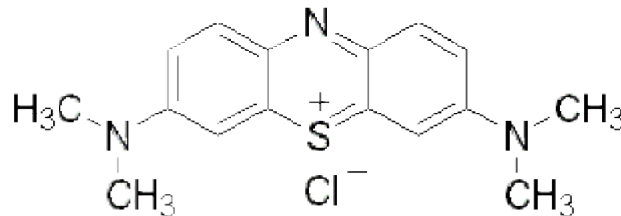
#### b). Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée généralement par l'ajout progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Ce réactif introduit doit



développer des interactions spécifiques avec le silicate étudié et son volume est lié à la surface spécifique et plus particulièrement aux surfaces interfoliaires <sup>[75]</sup>.

Le bleu de méthylène (figure III-3) est un cation souvent utilisé car, il permet de recouvrir toute la surface des feuillets chargés négativement <sup>[75]</sup>.



**Figure III-3 :** Formule chimique du bleu de méthylène <sup>[78]</sup>.

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante (600 à 800 m<sup>2</sup>/g) couplée à une très grande anisotropie, ce qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante <sup>[80]</sup>.

### c). Propriété de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement d'argile sera important car leur forte hydratabilité permet la diminution des forces attractives entre feuillets <sup>[74]</sup>.

Le gonflement d'une montmorillonite se décompose en deux phases :

#### c.1). Gonflement cristallin

Appelé également gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau absorbée entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite séchée à 105°C présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets <sup>[74]</sup>.

#### c.2). Gonflement macroscopique ou libre

La distance interfoliaire peut alors atteindre 100 Å, l'eau s'insère également dans les pores inter-particulaires et inter-agrégats <sup>[74]</sup>.

### III.1.5. Modification de la montmorillonite

A l'état naturel, la montmorillonite est hydrophile. Cet état est lié d'une part, à la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre d'ions à comportement hydrophile et d'autre part, à la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats. Il convient donc de procéder à la modification de cette dernière pour pouvoir la disperser au sein de la matrice polymère et obtenir des gains de propriété apporté par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interaction des feuillets <sup>[75]</sup>.

#### a). L'échange cationique

Cette modification se fait par le remplacement des cations échangeables inorganiques par un surfactant organique, lors d'une réaction d'échange. Cette substitution va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance interfoliaire, ce qui facilite la pénétration des macromolécules <sup>[75]</sup>.

De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère plus compatibles <sup>[68]</sup>. Les cations les plus utilisés sont les ions alkylammonium et les sels de phosphonium <sup>[81]</sup>.

La substitution est réalisée en milieu aqueux (figure III-4), car la montmorillonite possède une propriété (le gonflement), qui va faciliter l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires <sup>[82]</sup>.

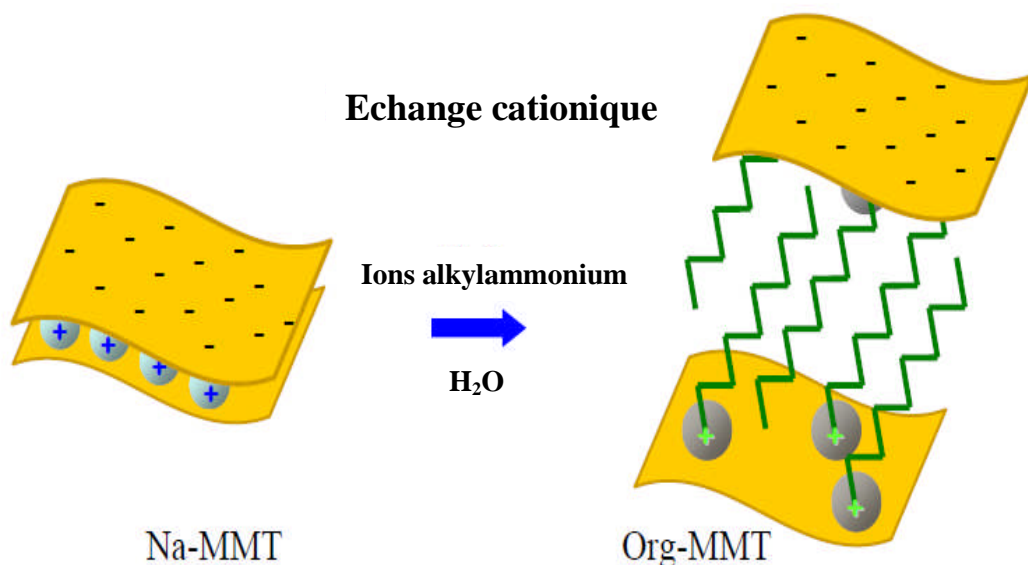


Figure III-4: Schéma de modification de la MMT-Na par échange cationique <sup>[82]</sup>.

## III.2. Nanocomposites

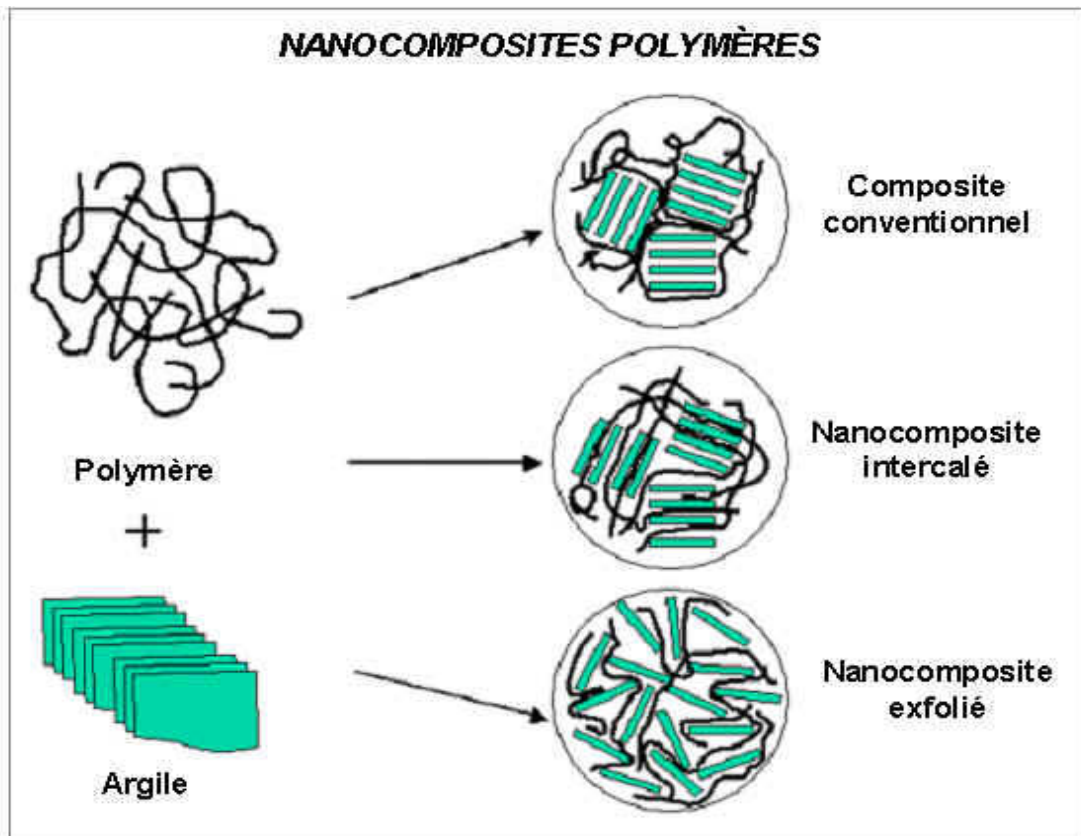
### III.2.1. Définition d'un nanocomposite

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. Dans le cadre de notre travail, seul le dernier type sera considéré. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) <sup>[76]</sup>.

### III.2.2. Morphologie des nanocomposites

Selon la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes<sup>[77]</sup> :

- **Les nanocomposites conventionnels** (microcomposites), dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice.
- **Les nanocomposites intercalés**, dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Å.
- **Les nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice.



**Figure III-5** : Différentes classes de nanocomposites suivant l'état de dispersion <sup>[83]</sup>.

### III.2.3. Propriétés des nanocomposites polymère/argile

Parmi les propriétés dont l'amélioration est le plus souvent recherchée, citons les propriétés mécaniques, les propriétés barrières, les propriétés thermique, ...etc <sup>[82]</sup>.

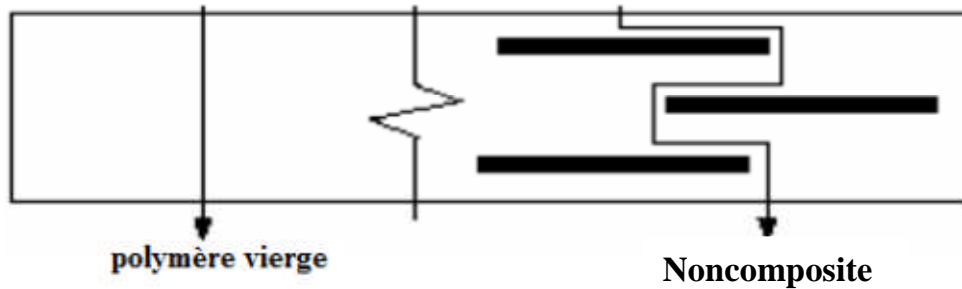
#### a). Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont les propriétés les plus étudiées. On peut observer une augmentation simultanée du module d'Young et de la ténacité pour certains nanocomposites à base de réseau époxy/amine.

L'augmentation de l'énergie de fracture est sans doute liée à la tortuosité du parcours que doit suivre la fissure pour se propager et au facteur de forme de la charge lamellaire, mais aussi à l'adhésion à l'interface polymère/MMT, puisqu'une mauvaise adhésion aura tendance à créer des micro-vides permettant à la fracture de naître et de se propager plus facilement <sup>[80]</sup>.

### b). Propriétés barrières

Les propriétés barrières sont étudiées par des mesures de perméabilité aux gaz tels que : CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Ces propriétés sont liées à la longueur du chemin parcouru par le gaz diffusant en raison du chemin des gaz est fortement augmentée par rapport à la matrice non chargée <sup>[14]</sup>. Voir (figure III-6) ci-après :



**Figure III-6:** Modèle du chemin de diffusion des gaz à travers un nanocomposite chargé d'argile <sup>[84]</sup>.

Ces propriétés barrières sont particulièrement intéressantes en vue d'une utilisation des nanocomposites polymère/MMT dans le domaine de l'emballage alimentaire <sup>[81]</sup>.

### c). Propriétés thermiques

L'ajout de charge minérale dans une matrice polymère permet d'accroître sa stabilité thermique. Les améliorations de la température de dégradation ont été généralement attribuées à l'effet qui ralentit la diffusion de l'oxygène nécessaire à la dégradation, ainsi que celle des molécules qu'elle produit <sup>[84]</sup>.

#### III.2.3. Techniques d'élaboration des nanocomposites

Il y a essentiellement trois méthodes différentes pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile : en solution, intercalation à l'état fondu et polymérisation in-situ <sup>[82]</sup>.

##### a). Mélange en solution

Dans la méthode mélange en solution, la charge et le polymère, sont dissous dans un solvant organique polaire dans lequel le polymère est soluble. L'entropie gagnée par

la désorption des molécules de solvant permet aux chaînes de polymère de s'intercaler entre les couches d'argile. Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation de solvant <sup>[82]</sup>.

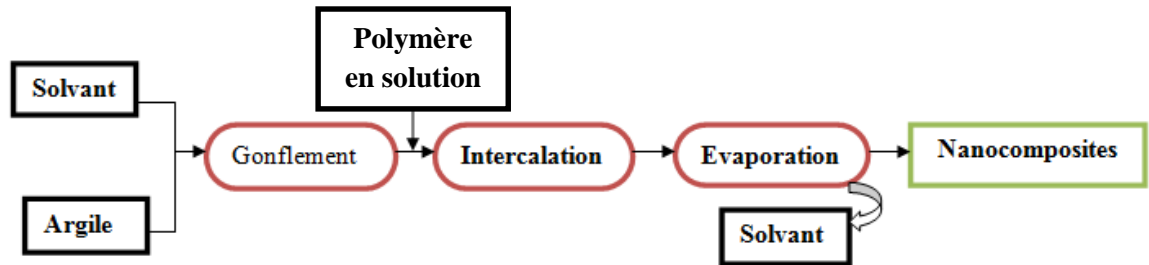


Figure III-7: Schéma représentant la méthode de mélange en solution.

### b). Mélange à l'état fondu

Dans ce processus, le polymère thermoplastique est mécaniquement mélangé à de l'argile organophile à une température élevée. Les chaînes de polymère sont alors intercalées entre les différentes couches de silicate de l'argile. Cette méthode devient de plus en plus la plus utilisée puisque les nanocomposites thermoplastiques résultant peuvent être traités par des méthodes conventionnelles telles que le moulage d'extrusion et par injection <sup>[82]</sup>.

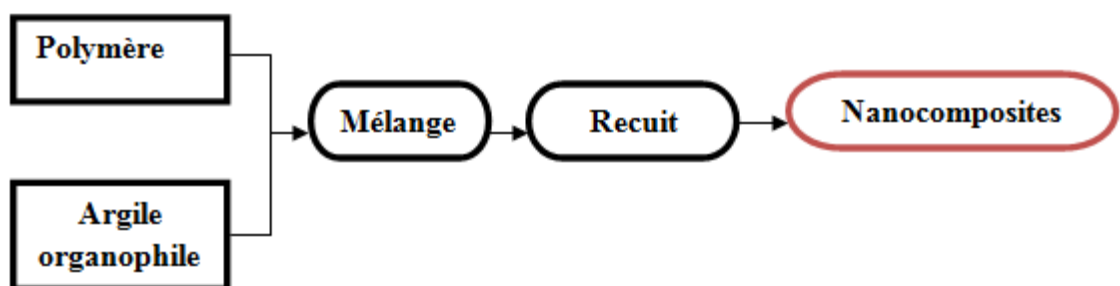
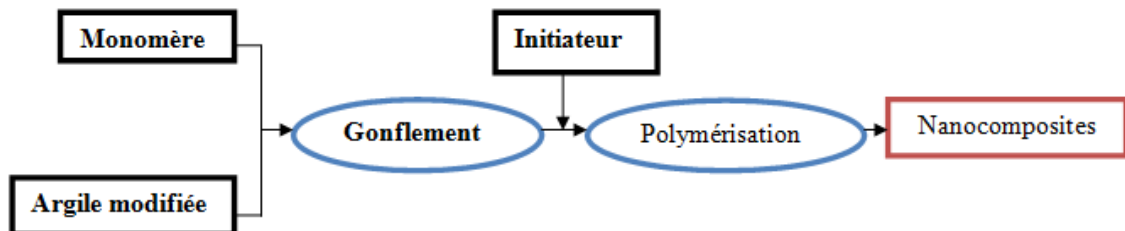


Figure III-8 : Schéma représentant la méthode de mélange à l'état fondu.

### c). Polymérisation in situ

Cette technique consiste à incorporer une argile organophile dans un monomère liquide ou en solution, le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage,

rayonnement ou en utilisant un initiateur. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets en les écartant. Il en résulte une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation <sup>[14]</sup>.



**Figure III-9** : Schéma représentant la méthode de la polymérisation in situ.

# Chapitre IV

## Rappels bibliographiques



---

## Chapitre IV : Rappels bibliographiques

Ces dernières années, une attention considérable a été prêté aux polymères biodégradables, principalement dû à l'intérêt croissant pour la conservation de l'environnement. Le poly (acide lactique) (PLA) est un polyester aliphatique avec une biodégradabilité élevée et de bonnes propriétés mécaniques, comme la résistance à la traction. Mais, sa fragilité limite ces applications industrielles.

Récemment une apparition d'une nouvelle classe de matériaux appelés nanocomposites, issue du renforcement des polymères par des nanocharges argileuse a exhibé d'excellentes propriétés thermiques, mécaniques et barrières, permettant ainsi l'élargissement du domaine d'application.

Pour cela, beaucoup de chercheurs ont mené plusieurs études sur les nanocomposites binaires avec l'argile, et d'autres ont essayé de travailler sur des mélanges de polymères tel que le mélange PLA/PCL pour exploiter les avantages des deux polymères. Cependant, ils ont constaté que l'immiscibilité du PLA et du PCL cause une séparation de phases dans le mélange, et ceci tend à réduire leurs différentes propriétés. Afin de résoudre ce problème, ils ont orientés leurs travaux vers la compatibilisation de ces mélanges par l'ajout d'une charge et/ou d'un compatibilisant (copolymère préformé ou la formation in-situ d'un agent de couplage).

Dans ce chapitre, nous résumerons quelques travaux réalisés sur les mélanges binaires et ternaires de polymère à base de PLA et de la PCL.

**Hideto et al (1996)**, ont travaillé sur des mélanges PDLA/PCL, pour des compositions allant de 0,1 à 0,9, préparés en solution dans le chlorure de méthylène. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC), essais de traction, et des essais mécaniques dynamiques ont été réalisés sur les échantillons d'épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , alors que l'étude de morphologie par microscopie optique a été réalisée sur ceux de 25  $\mu\text{m}$ .

L'analyse par microscopie optique a montré que l'augmentations de la fraction de PDLA dans le mélange provoque la diminution de la taille des sphérolites de PCL. Les résultats de l'analyse DSC indiquent que la présence de PCL avec une basse température de transition vitreuse, permet l'augmentation de la mobilité des segments

de PDLA et, par conséquent, favoriser sa recristallisation dans le mélange. Dans ce cas, la recristallisation de PLLA sera plus forte en augmentant la fraction de la PCL.

Les deux analyses précédentes ont confirmé que l'incorporation de l'agent de couplage (Poly (CL-co-LA)) a provoqué une diminution de la taille des sphérolites, et cela en empêchant la cristallisation de PCL dans le mélange et en retardant celle du PLLA avec la réduction de la température de cristallisation de celui-ci. Ce qui signifie que le Poly (CL-co-LA) peut être un bon compatibilisant pour le mélange PCL/PLLA [85].

**Kim et al (2000)** ont étudié l'effet du copolymère Poly (LLA-co-εCL) sur la compatibilité et la cristallisation des mélanges PLLA/PCL, préparés dans le dichlorométhane à différentes compositions : 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100.

Les résultats de la DSC des mélanges PLLA/PCL sans agent de couplage ont indiqué que la présence de PCL dans le mélange favorise la recristallisation de PLLA, et que ces deux polymères sont non miscibles. Elle a aussi montré que la présence de compatibilisant à des quantités croissantes (0, 5, 10 et 20 pcr) dans le mélange PLLA/PCL a provoqué la diminution de la cristallisation de PCL et a retardé celle de PLA. Ce phénomène est confirmé par les micrographies de microscope optique [86].

L'effet de Poly (LLA-co-CL) et de Poly (LLA-b-CL) sur la morphologie et l'hydrolyse du mélange immiscible constitué de polycaprolactone (PCL) et de poly (L-Lactide) (PLLA) a été étudié par **Choi et al (2001)**. Pour cela des films ayant une épaisseur de 240 μm ont été préparés en solution dans le chloroforme pour une composition de 70/30 en PLA/PCL, sans ou avec 5 à 15 % des deux compatibilisants.

Les températures de fusion du PLLA et de la PCL restent inchangées dans le mélange PLLA/PCL, malgré la présence des deux copolymères. En revanche la cristallinité de ces deux polymères (aire de pic endothermique) diminue légèrement en présence de ces agents. Les micrographies MEB indiquent que ces derniers améliorent la compatibilité des polymères mélangés en diminuant la taille de la phase dispersée (de 10 μm à 3 μm dans le cas de Poly (LLA-Co-CL)). Cette amélioration suit la concentration de Poly (LLA-b-CL) jusqu'à 10 %, puis un effet antagoniste se produit au-delà de celle-ci.

L'hydrolyse des films avec ou sans compatibilisant a été suivie par la détermination des masses moyennes viscosimétriques. Celles-ci diminuent en présence des deux

agents, avec une décroissance très marquée dans le cas de Poly (LLA-Co-CL) par rapport au Poly (LLA-b-CL) [87].

Deux autres copolymères (PCL-b-PEG et PCL-b-MPEG) ont été utilisés comme agents compatibilisants pour améliorer la miscibilité des deux stéréo-isomères PLLA et PDLA avec la PCL. L'étude de la miscibilité des mélanges PLLA/PCL-b-PEG/PCL, PDLA/PCL-b-PEG/PCL, PDLA/PCL-b-PEG/PCL et PDLA/PCL-b-PEG/PCL a été menée par **Na et al (2002)** (par DSC) de ces agents avec chacun des deux isomères. Les résultats obtenus indiquent la présence d'une seule température de transition vitreuse dans les mélanges PLLA ou PDLA avec le PCL-b-PEG ou PCL-b-MPEG et celle-ci diminue en fonction de la composition de ces derniers. Ceci traduit que les segments de PEG contenus dans les deux copolymères sont miscible en phase amorphe avec le PLLA et PDLA.

Dans le cas du mélange 80/20 en PLLA/PCL avec PCL-b-PEG, l'allongement à la rupture et le module sont améliorés, contrairement à la résistance à la traction. Pour 10% en PCL-b-PEG, le module et l'allongement ont été augmentés respectivement de 400MPa et 20%. Un effet antagoniste a été enregistré au delà de 10% de ce copolymère. Des résultats similaires ont été enregistrés dans le cas du PDLA/PCL à 80/20. Pour les autres compositions (50/50 en PLLA/PCL et 30/70 en PDLA/PCL), cet agent n'a aucun effet positif sur les propriétés mécaniques. Ceci peut être une conséquence de la composition élevée de ces mélanges en PCL.

La présence de PCL-b-MPEG dans les mélanges PLA/PCL n'améliore aucune propriété mécanique. Ceci est attribué à la faible longueur des segments de l'EG de ce copolymère. Les clichés obtenus par le MFA indiquent la dépendance de la morphologie de la composition des mélanges et que ces derniers sont immiscibles [88].

En 2004, **Maglio et al** ont rapporté l'effet de l'ajout de deux agents de couplage (copolymère di bloc et tri bloc) sur les propriétés thermiques et morphologiques d'un mélange PLA/PCL (70/30). Ce dernier a été préparé dans une mini extrudeuse Co-rotative sous une température de 200°C et une vitesse de rotation de 40 tr/min avec un temps de séjour de 5 min.

Les propriétés thermiques des mélanges sont pratiquement inchangées en présence des deux copolymères (PLLA-PEO ou PLLA-PCL-PLLA). En effet, les deux pics de fusion relatifs aux deux polymères purs sont observés, ce qui traduit l'immiscibilité des

de ces derniers. La microscopie optique a indiqué que la taille de la phase dispersée (PCL) est réduite par l'ajout des deux copolymères. La microscopie électronique à balayage a montré une forte réduction de la dimension des nodules des mélanges compatibilisés, avec une action plus efficace dans le cas de PLLA-PEO. Les paramètres de solubilité de PLLA, PCL et de PEO sont respectivement égaux à 20.1, 18.2 et 19.4 MPa<sup>0.5</sup>. La différence relativement élevée des paramètres de solubilité de PLLA et de la PCL, explique la non miscibilité des deux homopolymères. La différence des paramètres de solubilités entre le PLLA et le PEO ( $\delta_{\text{PLLA}} - \delta_{\text{PEO}}$ ) se situe entre celles des mélanges PLLA/PCL et PCL/PEO PEO ( $\delta_{\text{PLLA/PCL}} - \delta_{\text{PCL/PEO}}$ ), ce qui mène le copolymère PLLA-PEO à se situer à l'interface du mélange PLA/PCL afin de réduire la tension interfaciale du système [89].

**Ray et al (2004)** ont examiné l'effet d'une argile modifiée (C20A) sur un mélange non miscible constitué de deux polymères, le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) ou le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). Deux compositions en PP/PS et PS/PP-g-AM (sans ou avec 2 et 5% en C20A) ont été choisies, 20/80 et 50/50. Les mélanges ont été obtenus après malaxage sous une température de 180°C à une vitesse de 60 tr/min pendant 10min. La mise en forme a été réalisée par moulage par compression sous 180°C.

Le suivi de la morphologie a été fait grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB). La dispersion et la localisation de la C20A ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (MET). Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des essais de traction.

Les micrographies MEB montrent l'immiscibilité de deux polymères (PS et PP), caractérisés par une séparation de phase. La taille des nodules (PS) est plus importante dans le cas du mélange PS/PP-g-AM que dans PS/PP, ceci est dû à la viscosité élevée de la matrice PP par rapport à celle de PP-g-AM. L'ajout de la cloisite 20A a eu comme conséquence la diminution de la tension interfaciale et a réduit les dimensions des nodules pour les mélanges PS/PP et PS/PP-g-AM. Le processus de compatibilisation était plus efficace quand PP est greffé avec de l'anhydride maléique qui assure des interactions avec des groupements hydroxyles de l'argile. La DRX et MET ont révélé que les nanoblends obtenus ont une structure intercalée (pour PS/PP) et exfoliée (pour PS/PP-g-AM), et que la C20A se situe à l'interface entre les deux polymères.

La mesure des grandeurs mécaniques de traction a montré que le PS a un module deux fois supérieur à celui de la matrice PP et que celui de PP-g-AM se situe entre les deux (PP et PS). Les modules des mélanges sans C20A ont des valeurs qui correspondent à la moyenne arithmétique de ceux des composants purs. La présence de la C20A améliore le module des mélanges vierges, mais reste inférieur à celui de PS. La résistance à la traction de tous les mélanges PS/PP ou PP-g-MA diminue avec le contenu de PS sans ou avec C20A. L'addition de cette dernière (à 2 et 5%) améliore la ductilité du mélange PS/PP (20/80) <sup>[61]</sup>.

**Rosa et al(2005)** ont évalué les propriétés thermiques, mécaniques et la morphologie des mélanges ternaires biodégradables constitués de polycaprolactone (PCL), acétate de cellulose (CA) et de polyéthylène glycol (PEG) à différents poids moléculaires (400 et 1500 g/mol). Cette étude a été effectuée sur six (6) mélanges PCL/CA (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100), sans et avec 10% de PEG (400 et 1500g/mol). Les formulations ont été préparées par la voie solvant dans l'acétone, et les films sont obtenus après évaporation de ce dernier.

Les propriétés thermiques ont été étudiées par DSC ; les résultats affichent une réduction de la température de fusion ( $T_f$ ) de PCL en présence de CA. Cette réduction peut être une conséquence de la structure encombrante de CA comparée à celle de PCL, mais aussi à la faible concentration des hydroxyles libres dans le CA qui peuvent avoir des interactions avec le PCL pour surmonter le désordre structurel provoqué pendant la préparation des mélanges PCL/CA. L'addition de PEG fait augmenter la  $T_f$  de PCL dans les formulations contenant le CA, avec une augmentation plus élevée dans le cas de PEG (1500g/mol). Le PEG a un effet similaire sur le CA, ce qui traduit l'existence de faibles interactions entre les trois polymères.

L'incorporation de PEG a réduit la résistance à la traction à la rupture des mélanges contenant jusqu'à 40% en CA, un effet inverse est obtenu pour une fraction  $\geq 60$  % en CA. Des matériaux plus ductiles et moins rigides sont obtenus en présence du plastifiant (PEG). L'analyse MEB a confirmé que les trois polymères étaient non-miscibles, caractérisés par une faible adhésion interfaciale <sup>[90]</sup>.

Dans la même année, **Fiejoo et al** ont préparé des nanocomposites à base de polyacide lactique et deux argile modifiées (PLA/ 4OMMB et PLA/4OMMT) à l'état fondu dans un mélangeur interne. La composition de la montmorillonite organophile (OMMB et OMMT) dans chaque nanocomposite est de 4%.

La structure, la morphologie et la stabilité thermique des différents matériaux ont été évaluées respectivement par DRX, MET et ATG. Les résultats de la DRX indiquent l'augmentation de la distance interfoliaire des argiles modifiées après mélangeage avec le PLA. Elle passe de 26 Å dans la 4OMMT à 31 Å dans le PLA/4OMMT et de 19 Å dans la 4OMMB à 31 Å dans le PLA/4OMMB. Ceci implique des interactions plus élevées du PLA avec la 4OMMB, conséquence d'un faible empêchement stérique de modificateur organique contrairement à la 4OMMT.

Les clichés de la MET montrent la formation d'une structure intercalée et partiellement exfoliée avec une meilleure dispersion dans le cas de la 4OMMB. La tenue thermique du PLA est améliorée en présence des deux argiles avec un léger avantage pour la 4OMMB [91].

En 2006, **Li Chen et al** ont étudié la compatibilité de poly (L-lactide) avec l'amidon en présence de copolymère poly (L-lactide)-g-amidon comme agent de couplage. Ce mélange a été réalisé par l'ajout simultané de PLLA, Amidon et de compatibilisant dans un mélangeur à 150°C pendant 15min, puis moulé dans des feuilles d'épaisseurs de 2 ou 3 mm à 130°C.

Les résultats obtenus par ATG et DSC ont montré que la température de fusion ( $T_m$ ) et le taux de cristallinité ( $X_c$ ) suit le taux de greffage de PLA dans l'amidon pour les mêmes quantités incorporées, et idem pour un même taux de greffage pour différentes quantités jusqu'à un certain seuil.

Les propriétés mécaniques des mélanges PLLA/Amidon sont améliorées grâce à l'introduction de compatibilisant, et l'augmentation des quantités de celui-ci (2 à 10%) engendre une augmentation de module de Young, de la contrainte à la rupture, et de la résistance à la traction. L'analyse par MEB a indiqué que la présence de copolymère dans le mélange permet non seulement une meilleure dispersion de l'amidon dans la matrice PLLA, et renforce également l'adhérence entre les deux [92].

**Lopez-Rodriguez et al (2006)** ont basé leur travail sur l'étude des mélanges à base de poly (L-lactide) ou poly (D-lactide) avec la PCL (PLLA/PCL et PDLA/PCL), préparés respectivement en fondu et en solution, et à différentes compositions : 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 et 0/100.

Les résultats enregistrés par DSC et DMA affirment la présence de deux températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) près des  $T_g$  des composants purs, qui indique une séparation de phase, confirmée par microscopie électronique à balayage.

Cependant, l'analyse DMA a révélé une partielle solubilité de PCL dans PLA, et ceci se manifeste par une variation dans la position de pic  $\tan \delta$  de la PCL, qui passe de 64 à 57 °C. Compatible avec la non variation de leur point de fusion en fonction de la composition du mélange, les clichés de MOP montrent la séparation des phases cristallisées des deux polymères. L'incorporation de la PCL dans le PLA fait augmenter le taux de cristallinité de dernier. En effet, la densité des sphérolites de PLA augmente pour des faibles teneurs de la PCL.

Les courbes contraintes/déformations des mélanges PLLA/PCL indiquent un comportement mécanique intermédiaire par rapport à celui des composants pris séparément. Contrairement au module de Young, la contrainte à la rupture des mélanges n'est pas améliorée par rapport aux composants purs. Ce résultat traduit l'absence d'adhésion entre les phases de PCL et PLA. L'allongement à la rupture de PLA est amélioré en présence de PCL, grâce au caractère flexible de la PCL (>400%) par rapport au PLA (<1%)<sup>[93]</sup>.

Une autre étude a été réalisée par **Huneault et al(2006)**, en examinant les propriétés et la morphologie d'un mélange à base de polyacide lactique (PLA) et l'amidon plastifié (TPS) par du glycérol.

La compatibilisation de ce mélange a été faite grâce au greffage de l'anhydride maléique (AM) sur le polyacide lactique préparé selon deux manières différentes. Le processus de compatibilisation est assurée soit par l'ajout de AM et la formation in-situ de PLA-g-AM en présence d'un initiateur (peroxyde) au cours de la préparation des mélanges (une seule étape), ou par une synthèse de l'agent de couplage puis son ajout aux mélanges PLA/TPS (deux étapes).

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), permet l'observation des domaines de TPS ayant des dimensions qui varient entre 5 à 30  $\mu\text{m}$  en absence de PLA-g-AM et de 1 à 3  $\mu\text{m}$  pour les mélanges compatibilisés. La morphologie dépend aussi de la voie choisie (une ou deux étapes), de la quantité du glycérol utilisée pour la plastification et de la quantité d'initiateur.

Pour les propriétés mécaniques, la ductilité passe de 10-20 % pour les mélanges non modifiés à des valeurs au dessus de 100% pour les mélanges compatibilisés. Le module d'Young et la limite d'élasticité sont presque inchangés et diminuent avec l'augmentation de la fraction de l'amidon plastifié<sup>[94]</sup>.

**Takayama et Mitsugu (2006)** ont introduit dans un mélange PLA/PCL le tri-isocyanate de lysine (LTI), dans le but d'améliorer sa miscibilité. Ce mélange a été préparé à l'état fondu avec une composition de 85% de PLA, 15% de PCL, et 1% de LTI à 180°C, sous une pression de 30MPa, avec une vitesse de 50 tour/min pendant 20min.

Les résultats donnés par l'essai de traction du mélange PLA/PCL/LTI, a clairement montré une amélioration spectaculaire du comportement mécanique comparé à ceux des mélanges PLA/PCL. Cet effet de LTI sur le micro-mécanisme de rupture a été également observé par la microscopie électronique à balayage (MEB), où la réduction de la taille des nodules suggère une amélioration de la miscibilité des deux polymères PLA/PCL par addition de la LTI.

L'analyse DSC a montré que le taux de cristallinité dans le mélange PLA/PCL a augmenté de 4.8% jusqu'à 43.6 % grâce à l'introduction de LTI<sup>[95]</sup>. Une étude a été réalisée par **Hasook et al (2006)** sur des nanocomposites ternaire préparés à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis. Ces nanoblends sont obtenus par mélange du polyacide lactique (PLA) de masse moléculaire 140000g/mol avec une argile organophile et une polycaprolactone (PCL) à trois poids moléculaires (10000, 40000 et 70000-100000 g/mol) utilisée comme additif.

L'évaluation des propriétés mécaniques par des essais de traction montre une nette amélioration du module d'Young, une faible ductilité et une résistance à la traction moins importante de la matrice PLA par l'ajout de la nanocharge (argile modifiée). L'addition de la polycaprolactone aux nanocomposites PLA/argile provoque la diminution du module et amélioration des deux autres propriétés. Les résultats de la DRX indiquent l'augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile par intercalation des deux polymères (PLA et PCL) entre les feuillets d'argile. Cette augmentation est affectée négativement par l'incorporation de la PCL dans le nanocomposite PLA /argile et dépend de sa masse moléculaire.

Les clichés de la microscopie électronique à transmission (MET) indiquent une taille plus grande des agrégats en présence de PCL, conséquence d'immiscibilité des deux polymères (PLA/PCL). La stabilité thermique des nanocomposites PLA/argile est améliorée par l'incorporation de la PCL. Dans l'ensemble, la PCL de faible masse moléculaire s'est révélée comme étant le meilleur additif pour des nanocomposites PLA/argile<sup>[96]</sup>.



**Abdellatif Mohamed et al (2007)** ont étudié la compatibilité d'un mélange de deux polymères dont l'un est biodégradable, (le polycaprolatone) et l'autre non biodégradable (le polystyrène). Les méthodes d'analyses utilisées pour cette évaluation sont : analyse thermogravimétrique (ATG), analyse calorimétrique différentielle (DSC), analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le mélange PCL/PS a été préparé par la méthode mécanique (à l'état fondu) dans une extrudeuse, à différentes compositions : 100/0 ; 75/25 ; 50/50 ; 25/75 ; 0/100.

Les résultats ATG ont montré que l'incorporation du PS dans la PCL a provoqué une déstabilisation thermique des le mélanges PCL/PS. L'apparition de deux températures de transition vitreuse par l'analyse DSC, traduit l'immiscibilité de la PCL avec le PS, et cela malgré que l'existence d'interactions entre la PCL et le PS est démontrée par FTIR <sup>[97]</sup>.

Le travail fait par **Leandro et al (2007)** est basé sur l'étude de la morphologie et des propriétés mécaniques des films de nanocomposite PCL/C30B, mis en œuvre par deux méthodes (à l'état fondu et en solution). Pour la voie mécanique, des films de 0.4 mm d'épaisseur ont été préparés pour des teneurs : 0 ; 2.75; 5.0;7.5 wt % en cloisite 30B, et en solution, l'épaisseur des films est de 0.11mm pour des teneurs : 0; 3.75; 5.0;7.5 wt % en C30B , avec l'utilisation de deux solvants (le dichlorométhane et le mélange 50 :50 % de dichlorométhane-diméthylformamide).

Les résultats de MEB et DRX ont révélé une structure mixte (intercalation/exfoliation) dans les deux méthodes, pour une teneur de 5% C30B.

Concernant les propriétés mécaniques seul le module de Young a été amélioré pour 5% en poids de C30B, et cela pour les deux méthodes. La DSC a montré que le taux de cristallinité reste inchangé pour les deux procédés <sup>[98]</sup>.

**Zhenyang et al (2007)** se sont intéressés à l'étude des nanocomposites poly(L-lactide)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) à une composition de 90% de PLLA , et 10% de PCL ,avec l'insertion de la cloisite 30B pour des quantités variantes (0 ,1 ,3, 5%). Ces mélanges ont été préparé à l'état fondu à 180°C pour une vitesse de 32tour/min pendant 5min, ensuite la vitesse passe à 64tour/min pour une même période.

Les résultats de l'essai de traction et de l'analyse mécanique dynamique, pour une fréquence de 6.28 rad/s a montrés que l'addition de la OMMT au mélange de PLLA/PCL a permis d'améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites, et cela pour des petites quantités d'argile (3%).

L'ATG et la DSC ont montré que la meilleure stabilité thermique est observée pour des teneurs en 5% d'OMMT, et que la température de la cristallisation diminue avec l'augmentation de la teneur de la C30B, par contre la température de fusion reste fixe.

Une structure intercalée en présence de la C30B dans les mélanges PLLA/PCL a été détectée par deux méthodes : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET). L'analyse MEB a montré une diminution des tailles des modules, et cela pour une teneur de 10 % en OMMT. Ce phénomène est dû principalement aux interactions entre ces deux polymères avec la nanocharge C30B, ce qui a augmenté la viscosité et a retardé la coalescence de ces nodules. La détermination des paramètres d'interaction des nanocomposites PLA/OMMT et PCL/OMMT, a indiqué que la nanocharge C30B est plus compatible avec le PLA qu'avec la PCL [30].

L'étude de la compatibilisation réactive d'un mélange 80/20 en PLA/PCL a été réalisée par **Harada et al (2008)**. De multiples molécules susceptibles d'améliorer la compatibilité du PLA avec la PCL ont été testées. Le mélangeage a été fait en fondu, dans extrudeuse ou dans un mélangeur interne.

Les propriétés physiques du mélange PLA/PCL en présence de l'un des compatibilisants indiquent que seul le LTI (Lysine de tri isocyanate) a induit une élévation de la viscosité dans le mélange, qui est due à la présence de trois groupements iso-cyanates dans la molécule de lysine, et qu'une faible concentration de cet agent (0.15 et 0.3 pcr) était suffisante pour augmenter l'ensemble des propriétés. En effet, le poids moléculaire du PLA/PCL avec LTI était plus haut que celui des mélanges sans LTI. De plus, la résistance à l'impact et l'allongement à la rupture sont améliorées, en présence, respectivement, de 0.15 et 0.3% de LTI. Par contre, la résistance à la traction diminue avec l'ajout de 0.5 pcr de LTI.

Les résultats de DSC du mélange PLA/PCL indiquent deux points de fusion à 170°C pour le PLA et à 56°C pour la PCL, synonyme d'immiscibilité des polymères mélangés. La température de cristallisation de PLA pur est de 100°C et a diminué d'environ de 20°C en présence de 20% de PCL. Ce phénomène de cristallisation est dû au fait que la PCL agit en tant qu'agent de nucléation, ce qui accélère la cristallisation du PLA. LTI a permis d'accroître cette température et agit comme inhibiteur de cristallisation. La LTI fait baisser le nombre des particules sphériques, qui passe de 35 à 22 ainsi que leur diamètre qui chute de 0.63µm jusqu'à 0.42µm [99].

Une étude sur l'effet d'ajout de compatibilisants (polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM)) ainsi que la manière de réaliser le mélange de celui-ci avec le PLA et PLA/PCL (direct ou master batch) a été réalisée par **Sabet et al (2008)**. Deux types de PP-g-AM ont été utilisés ; le premier (Licocene) a un faible poids moléculaire et un taux de greffage élevé, contrairement au second (Polybond 3200). Une argile organophile (DK2) est introduite à 3% dans les matrices étudiées avec un rapport argile/compatibilisant égale à 3. La préparation des mélanges (PLA et PLA/PCL à 80/20) sans ou avec DK2 (avec ou sans PP-g-AM) est réalisée dans un mélangeur interne sous 175°C et 80 tr/min pendant 8min.

Les résultats de la DRX montrent la coexistence des structures exfoliée et intercalée pour tous les nanocomposites. Cependant, une meilleure dispersion a été obtenue pour les mélanges en présence des deux compatibilisants, et meilleure lorsque ces derniers sont introduits en master batch (PP-g-AM et DK2). L'analyse par MET indique une distribution plus fine de la DK2 dans la matrice PLA/PCL par rapport au PLA. Ce résultat traduit la polarité élevée du mélange PLA/PCL, ce qui lui confère une affinité plus haute vis-à-vis le DK2 que le PLA. L'analyse par microscopie électronique à balayage confirme que les deux polymères (PLA et PCL) sont non miscibles. Une réduction de la taille des nodules de PCL est engendrée par l'argile organophile en diminuant le phénomène de coalescence.

La perméabilité en O<sub>2</sub> de PLA augment en présence de PCL, conséquence de la perméabilité élevée de ce dernier. L'incorporation de la nanocharge améliore l'imperméabilité des matrices étudiées et l'utilisation du Polybond 3200 a permis de l'accroître <sup>[100]</sup>.

Le but de ce travail réalisé par **Simoès et al (2008)** était d'étudier les mélanges binaires à matrices biodégradables PLA/PCL pour surmonter quelques limitations des deux polymères purs. Les mélanges binaires de polycaprolactone (PCL) et de polyacide lactique (PLA) ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis suivie du moulage par injection. Les cinq formulations étudiées sont les suivantes : 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100. La caractérisation de la morphologie a été faite avec la microscopie électronique à balayage et analyse enthalpique différentielle. Les propriétés mécaniques des matériaux sont évaluées par des essais de traction et de résistance à l'impact.

L'immiscibilité des deux polymères est confirmée par la DSC effectuée sur des mélanges PLA/PCL, qui montre deux températures de fusion correspondante à PCL (65

°C) et à PLA (à 145 °C). Le taux de cristallinité de PLA se trouve augmenter par l'addition de PCL qui joue le rôle d'un agent de nucléation. Cependant, la présence de PLA n'affecte pas la cristallinité de la PCL. Les propriétés mécaniques du PLA sont caractérisées par un module d'Young élevé, une forte résistance à la traction et un faible allongement à la rupture par rapport au PCL. L'addition de celui-ci au PLA permet la diminution du module et la résistance à la traction mais améliore la ductilité, la flexibilité et la résistance aux chocs de ce dernier.

L'analyse MEB a confirmé l'existence de la séparation de phase pour tous les mélanges PCL/PLA. L'inversion de phase a lieu quand le contenu de PCL dans PCL/PLA est plus au moins supérieur à 50 %. Les nodules de PLA présentent un diamètre plus petit que ceux de la PCL, en raison des viscosités différentes des deux polymères <sup>[101]</sup>.

**Zhu et al (2008)** ont suivi l'effet d'une argile organophile sur la morphologie d'un mélange binaire non miscible composé de 80% en polypropylène (PP) et de 20% en polystyrène (PS). Les différentes formulations ont été préparées à l'état fondu dans un mélangeur interne. Les matériaux ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET).

Les résultats obtenus par l'analyse (MEB) montrent une morphologie biphasée du mélange vierge PP/PS, constituée d'une phase continue (PP) et d'une autre dispersée (PS). Pour des concentrations en argile supérieures à 1%, la taille de la phase dispersée (PS) diminue avec l'augmentation de la fraction minérale (argile). La dispersion de la nanocharge dans l'une ou l'autre de ces deux phases (PP et PS) a une influence significative sur le développement de la morphologie des mélanges et sur le mécanisme de compatibilisation.

La micrographie MET indique que l'argile se situe de manière homogène et préférentielle dans la phase dispersée (PS) à cause de la polarité et de la viscosité élevées de ce dernier. Un nouveau mécanisme a été proposé pour expliquer les résultats obtenus par les deux techniques précédentes. Ils ont expliqué la réduction de la taille des nodules par la migration simultanée des particules d'argile au sein de la phase dispersée <sup>[102]</sup>.

**Vilay et al (2009)** ont étudié les mélanges à base de poly(acide-lactique)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) et de poly(acide-lactique)/poly(butylène succinate-co-L-lactate). Des formulations de 100/0, 90/10, 80/20, et 70/30 en PLLA/PCL ou PBSL ont été préparées à l'état fondu.

Les résultats de l'analyse FTIR montrent que tous les systèmes (PLA/PBSL et PLA/PCL) ont des spectres semblables, en raison de la présence des groupes fonctionnels identiques et leur intensité dépend de la concentration de ces groupements dans chaque polymère. Les valeurs de l'indice de fluidité (MFI) dans les mélanges PLA/PCL et PLA/PBSL suivent l'augmentation de la quantité de PCL et PBSL, en raison de leurs basses températures de fusion qui sont, respectivement, égales à 60 et 112°C. Une séparation de phase a été enregistrée par microscopie électronique à balayage dans tous les matériaux et la taille des nodules devient de plus en plus importante avec l'augmentation des fractions en PCL et en PBSL.

Les résultats obtenus par traction révèlent que l'ajout de la PCL ou du PBSL provoque une diminution du module d'Young, de la résistance à la traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. Cet allongement était inférieur dans le cas de PLLA/PCL par rapport au PLLA/PBSL, ceci est une conséquence d'une immiscibilité plus marquée du premier. La résistance et le module de flexion du PLLA diminuent en présence de PCL et PBSL, à cause des faibles interactions qui existent entre ces polymères et le PLLA. La DSC, la DMA et l'ATG, montrent respectivement, une réduction du taux de cristallinité, du module de conservation et une meilleure stabilité thermique du PLLA mélangé avec l'un des deux autres polymères [103].

Une autre étude utilisant la montmorillonite sodique (MMT-Na<sup>+</sup>) comme nanocharge a été menée par **Wu et al (2009)**. Des nanocomposites à matrice biodégradable (polycaprolactone) contenant des fractions de 1 ; 2 et 4% en MMT-Na<sup>+</sup> ont été préparés grâce à un processus de deux étapes dans un solvant organique qui est le N,N-diméthylformamide (DMF).

La dispersion des particules argileuses dans le solvant (DMF) a été évaluée par diffraction laser et par MET, et par la DRX dans les nanocomposites PCL/MMT-Na<sup>+</sup>.

L'analyse avec MET confirme l'existence d'un empilement des nanoparticules ayant des dimensions latérale moyenne de 300 nm et une épaisseur inférieure à 20 nm.

Ces particules incorporées ont un effet de nucléation sur la PCL, ceci a été mis en évidence grâce à la DSC où des valeurs croissantes en T<sub>f</sub> et T<sub>c</sub> ont été obtenus en fonction de l'augmentation de la fraction minérale. La stabilité thermique de la PCL a été nettement améliorée grâce à la propriété barrière des argiles qui réduisent la diffusion d'oxygène et l'apparition de produits volatils [104].

**Yeh et al (2009)** ont axé leur étude sur la miscibilité, la cristallisation, la morphologie et les propriétés des mélanges réalisés à l'état fondu à base de polyacide lactique (PLA) et de la polycaprolactone (PCL). Dix (10) formulations PLA/PCL ont été choisies pour cette étude : 100/0, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 et 0/100.

Les thermogrammes DSC montrent que la température de fusion de PLA et PCL se rapproche l'une de l'autre et le mélange 70/30 donne l'écart minimum entre ces deux températures. Ceci confirme l'existence de fortes interactions entre les phases cristallines des deux polymères mélangés à la composition (70/30). L'analyse mécanique dynamique (DMA), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la DRX indiquent que les mélanges PLA/PCL sont partiellement miscibles dans lesquels une quantité de PCL amorphe (PLA amorphe) est dissoute dans la phase riche en PLA (PCL), menant à une diminution des deux  $T_g$ . Pour les propriétés mécaniques, l'augmentation du taux de PCL confère aux matériaux PLA/PCL un meilleur allongement à la rupture et diminue sa résistance à la traction.

De plus, la PCL peut favoriser la cristallisation de PLA dans les mélanges PLA/PCL, puisque la taille et le taux de croissance des sphérolites de PLA augmentent avec l'addition de PCL (pour des % en PCL  $\leq 30$ ) [105].

En 2010, **Sami et al** ont réalisé une étude sur des nanocomposites binaire à matrice PCL, préparés à l'état fondu en utilisant trois types de montmorillonite : Nanofil2, Nanofil5, et cloisite 30B à des teneurs 1, 3 et 5 % en poids.

Une structure mixte (intercalation /exfoliation) déduite par les deux techniques d'analyses DRX et MET, pour les trois types d'argile avec une dispersion plus fine pour la charge Nanofil2. Les résultats de la DSC confirment un léger abaissement de taux de cristallinité par l'introduction de l'argile.

Une certaine stabilité thermique a été observée dans les nanocomposites par rapport à celle de PCL vierge, pour la cloisite30B cette stabilité est faible comparé à celle de la Nanofil2, et cela est due à la présence des groupements hydroxyle dans la C30B. Le module d'Young a augmenté avec l'incorporation de l'argile, avec un degré important obtenu dans le cas de la Nanofil2, et cela à cause de la bonne dispersion dans la matrice [106].

L'étude des propriétés des nanocomposites PLA/PCL/argiles modifiées a été effectuée par **Wisam et al (2010)**. Deux nanocharges ont été choisies, FA-MMT et ODA-MMT. La préparation des mélanges est assurée par deux méthodes, voie fondu et solvant (dans

le chloroforme). Pour une composition de 80/20 en PLA/PCL, différentes teneurs de FA-MMT et ODA-MMT sont ajoutées ; 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7%. La diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique à transmission (MET) ont été utilisées pour caractériser les matériaux élaborés. Les propriétés mécaniques sont également évaluées par traction.

Les résultats d'ATG affichent une meilleure stabilité de la PCL par rapport au PLA. L'ajout de la PCL au PLA permet l'amélioration de sa stabilité thermique. De plus les nanocomposites PLA/PCL/ODA-MMT sont plus stables que ceux avec la FA-MMT, conséquence des fortes interactions qui existent entre l'ODA-MMT avec les deux polymères contrairement à FA-MMT. La résistance à la traction de la matrice PLA/PCL est améliorée par l'ajout des deux argiles. Cette amélioration est plus prononcée par l'élaboration à l'état fondu qu'en solution. Les diffractogrammes de DRX indiquent l'augmentation de l'espace interfoliaire et la formation d'une structure intercalée. Ces constatations ont été confirmées par MET. Les clichés MEB montrent que la présence des deux argiles a diminué la taille des nodules (PCL) et améliore la compatibilité des deux polymères <sup>[107]</sup>.

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

Dans l'étude des propriétés mécaniques, une amélioration a été obtenue avec le compatibilisant SAN-g-MAH à des quantités de 5%. L'analyse par MEB a montré que la taille des particules PLA (phase dispersée) diminue avec l'augmentation en quantités du compatibilisant SAN-g-MAH <sup>[110]</sup>.

Un autre travail sur des mélanges à base de polyacide lactique (PLA) et de la polycaprolactone (PCL) préparés dans un mélangeur interne a été mené par **Rao et al (2011)**. Cette étude est réalisée en faisant varier la composition de PCL (10, 20 et 30%).

Mis à part la résistance à la flexion et à la traction qui diminuent avec la quantité du PCL, les deux autres caractéristiques (allongement à la rupture, résistance au choc) sont

améliorées par la présence de la polycaprolactone et elles atteignent une valeur maximale pour la composition 80/20% en PLA/PCL.

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

Les propriétés rhéologiques de chaque mélange ont été mesurées grâce à un rhéomètre à 200°C sous une atmosphère d'azote pour éviter la dégradation. La dépendance de la viscosité du taux de cisaillement à 200°C pour le PLA et les différents mélanges a été mise en évidence. La viscosité des mélanges diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, et l'addition de PCL a comme conséquence l'augmentation progressive de leurs viscosités. Il s'est également avéré que le PLA a eu une plus longue région newtonienne que PCL, et la présence de PCL a réduit cette région pour ces mélanges. Cette technique démontre une élasticité plus importante de PCL par rapport au PLA à l'état fondu <sup>[111]</sup>.

**Noroozi et al (2012)** ont étudié les propriétés thermo-rhéologiques des mélanges PLA/PCL préparés en solution, en utilisant trois grades commerciaux de PLA : 2002D, 3051D et 3251D, caractérisés respectivement, par les masses moléculaires suivantes : 1069, 925 et 554 g/mol.

Les résultats obtenus par DSC et MEB indiquent que tous les mélanges examinés étaient non miscibles à toutes les compositions. En effet, les micrographies MEB montrent clairement la présence de deux phases, et que la taille des nodules (PCL) suit, par coalescence, la composition de la PCL dans le mélange. De plus, il s'est avéré que la morphologie ne dépend pas du poids moléculaire de PLA. Le taux de cristallinité de la PCL reste invariant dans les mélanges contrairement à celui de PLA. L'addition de la PCL à des faibles quantités, en particulier à 20%, a permis d'accroître la cristallinité du PLA jusqu'à 87 %. Ceci est attribué à l'influence de l'interface de ce système non-miscible, agissant en tant que zone de nucléation.

L'analyse des propriétés rhéologiques des différents mélanges montre que ; pour un PLA ayant un poids moléculaire élevé (2002D), les modules de conservation et de perte



chutent avec l'augmentation de la fraction PCL contrairement à ceux caractérisés par un faible poids (3251D) <sup>[111]</sup>.

L'effet de la nanowhisker de cellulose (CNW) et de celle greffée par du PLA (CNW-g-PLA), PCL (CNW-g-PCL) et PLA-b-PCL (CNW-g-P(LA-b-CL)) sur le mélange biphasé (PLA/PCL) a été étudié par **Goffin et al (2012)**. La préparation des mélanges 50/50 en PLA/PCL sans et avec 2% des compatibilisants cités précédemment a été faite dans une mini-extrudeuse, à 165 °C pour une vitesse de 100 tr/mn et pendant 5min.

La morphologie du mélange PLA/PCL reste inchangée en présence des deux agents CNW-g-PCL et CNW-g-PLA, ceci peut être expliqué par la tendance de chaque CNW-g-polyester à se placer dans la phase correspondante au polyester qui la constitue. Pour deux autres, leur incorporation a apporté une certaine miscibilité, qui se manifeste par l'apparition d'une microstructure homogène. Les clichés MET montrent une taille minimale de la phase dispersée (PCL) dans le PLA en présence de la CNW non modifiée. Cette dernière se situe préférentiellement dans la PCL et à l'interface PLA/PCL, à cause d'une faible polarité/viscosité du PCL par rapport au PLA, et assure ainsi leur compatibilisation. Un effet similaire a été observé dans le cas du CNW-g-P(CL-b-LA), contrairement à l'autre aditif (CNW-g-PLA/CNW-g-PCL). Deux pics de fusion ont été obtenus par DSC pour les mélanges PLA/PCL, qui correspondent à ceux de leurs homopolymères. L'incorporation de la CNW affecte le comportement thermique des deux polymères mélangés. Le module de conservation du mélange non miscible augmente en présence des trois nanocharges <sup>[111]</sup>.

Récemment, **Liang et al (2013)** se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques du mélange ternaire PLA/PCL/3% nano-CaCO<sub>3</sub>, en variant la composition de la PCL (0, 20, 40, 60, 80, 100). Ces mélanges ont été préparés à l'état fondu dans une extrudeuse à une vitesse de 180 tr/mn et une température comprise entre 170 -180°C. Les propriétés mécaniques de ces mélanges ont été mesurées par une machine de traction à la température ambiante, et à trois vitesses différentes : 10, 50 et 100 mm/min.

Les résultats obtenus par ces tests ont montré que la présence de la PCL dans le nanocomposite PLA/nano-CaCO<sub>3</sub> améliore sa ductilité, et l'augmentation de sa teneur dans le mélange provoque l'augmentation de la déformation à la rupture et la diminution de la contrainte maximale, le module d'élasticité, ainsi la résistance à la traction. Ils ont relié ce comportement aux faibles paramètres mécaniques du PCL par rapport au PLA. A une concentration constante en PCL, les paramètres mécaniques

études présente une légère augmentation lorsque la vitesse d'étirage est augmentée [112].

## Références bibliographiques

- [1]. E. Schwach, Thèse de Doctorat, Université de Reims, **2004**.
- [2]. L. Belard, Thèse de Doctorat, Université de Reims, **2007**.
- [3]. V. Berthe, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique, **2010**.
- [4]. M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition DUNOD, Paris, **2002**.
- [5]. A. Barboiu, A. Mourgues, B. Sala, A. Juble, J. Sanchez, S. de perthuis, D. Hittner, « Ultra-microporous Silica membranes for Helium Purification-C ». Soumis à Euromembrane, Septembre **2006**.
- [6]. G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt, Chimie Macromoléculaire, tome I, Edition HERMAN, Paris, **1970**.
- [7]. J.P. Mercier, E. Maréchal, « Traité des matériaux, chimie des polymères. Synthèses, réactions et dégradation », Tome13, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, **1996**.
- [8]. D. William, J. Callister, « Science et Génie des Matériaux », **2001**.
- [9]. G. Odian, « La polymérisation : Principes et applications », Traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris, **1994**.
- [10]. J. Audic, « Les polymères », Département de chimie, Université de Rennes, **2000**.
- [11]. F. Jbilou, P. Degraeve, I. Sebti, « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1.
- [12]. « Matériaux polymères biodégradables et applications », Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA. **[En ligne]**  
<http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>.

- [13]. A.M. Clarinval, F. Montfort Windels, « Les polymères biodégradables ». CRIF Centre de recherche collective des secteurs, **2003**.
- [14]. D. Rutot, P. Dubois, Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut.
- [15]. A. Bergeret, « Quel avenir pour les bioplastiques », Ecole des Mines d'Algès Centre des Matériaux de Grande Diffusion Responsable du Pôle «Matériaux Polymères Avancés», **2011**.
- [16]. A.P. Gupta, V. Kumar, European Polymer Journal, 43, 4053, **2007**.
- [17]. Alexandre Bernard, Master, School of the Ohio State University, **2010**.
- [18]. M. Wautelet et coll., « Les nanotechnologies », Edition DUNOD, Paris, **2003**.
- [19]. D. Garlotta, Journal of Polymers and the Environment, 9, **2002**.
- [20]. A. Copinet, « La biodégradabilité : l'exemple des polymères », Université de Reims, **2008**.
- [21]. S. Jacobsen, PH. Degee, G. Fritz, PH. Dubois, R. Jerome, Polymer Engineering and Science, 39, **1999**.
- [22]. P. Chomon, Techniques de l'Ingénieur, « Emballages plastiques souples et semi-rigides », AG 6 132.
- [23]. J. WERTZ, « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », **2011**.
- [24]. A. P. Gupta, V. Kumar, European Polymer Journal, 43, 4053, **2007**.
- [25]. L. Azouz, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2011**.
- [26]. A. Longieras, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, **2005**.
- [27]. P. Lussis, Mémoire de Licence, Université de Liège, **2006**.
- [28]. B. Nottelet, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, **2005**.
- [29]. C. Bonduelle, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, **2008**.

- [30]. Y. Zhenyang, J. Yin, S. Yan, Y. Xie, J. Ma, X. Chen, *Polymer*, 48, 6439, **2007**.
- [31]. L. Mascia, *Thermoplastics materials engineering*, 2<sup>ème</sup> Edition, **1989**.
- [32]. D.W. Fox, *Science and Engineering*, 3, **1985**.
- [33]. M. Barthes, *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1*, **2010**.
- [34]. N. Mnif, *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*, **2008**.
- [35]. M. Nobelen, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine*, **2006**.
- [36]. M. Fontanille, J-P. Vairon, *Techniques de l'Ingénieur*, A 3040-4, **1996**.
- [37]. D. Ramiro, G. Gabriel, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, *Polymer*, 42, 7831, **2001**.
- [38]. M. Fontanille, Y. Gnanou, *Techniques de l'Ingénieur*, A 3042, **2002**.
- [39]. R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *ACS Symposium Series*, 395, 38, **1989**.
- [40]. B. F. Favis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 619, **1991**.
- [41]. C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci*, 23, 707, **1998**.
- [42]. G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt, *Chimie Macromoléculaire*, tome II, Edition HERMAN, Paris, **1972**.
- [43]. A. Colbeaux, *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*, **2001**.
- [44]. R. D. Deanin, M. A. Manion, C-H. Chuang, K.N. Tejeswi, in *Hand Book of Polyfins*, Edition Marcel Dekker, New York Basel, 633, **2000**.
- [45]. B. Favis, in *polymer Blends: Formulation*, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 501, **2000**.
- [46]. S. Wu, *Polymer*, 26, 1855, **1985**.
- [47]. A.G.C. Machiels, K.F.J. Denys, J.V. Dam, A.P. De Boer, *Polymer Engineering and Science*, 37, 59, **1997**.
- [48]. H. Verhooght, C.R.J. Willems, J.V. Dam, A.P. De Boer, *Polymer Engineering and Science*, 34, 453, **1997**.

- [49]. A. Chesters, A Review of Current Understanding Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 69, 259, **1991**.
- [50]. G.I. Taylor, Proceeding-Royal Society (London), A416, 501, **1934**.
- [51]. E. Landreau, Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne-Ardenne, **2008**.
- [52]. J.P.F. Inberg, R.J. Gaymans, Polymer, 43, 2425, **2002**.
- [53]. C. Harrats, S. Thomas, G. Groeninckx, Phase Morphology and Interfaces, Taylor and Francis, **2006**.
- [54]. M.A. Huneault, Z.H. Shi, L.A. Utracki, Polymer Engineering and Science, 35, 115, **1995**.
- [55]. U. Sundararaj, C. W. Macosko, R.J. Rolando, Polymer, 32, 1814, **1992**.
- [56]. H. Guo, S. Packirisamy, R.S. Mani, C.S. Aronson, N.V Gvozdic, D.J. Meier, Polymer, 39, 2495, **1998**.
- [57]. A. Benhamida, Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2010**.
- [58]. D. Paul, C. Bucknall, Polymer Blends, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 1, **2000**.
- [59]. R. Rached, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, **2005**.
- [60]. M. Entezam, H. Khonakdar, A. Yousefi, S. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Material and Design, 45, 110, **2013**.
- [61]. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, A. Utracki, Polymer, 45, 8403, **2004**.
- [62]. N. Suyatma, Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne-Ardenne, **2006**.
- [63]. J. A. Pomposo, I. Eguiazabal, E. Calahorra, M. Cortazar, Polymer, 34, 95, **1995**.
- [64]. S. N. Ronkart, C. S. Blecker, C. Deroanne, M. Paquot, Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 13, 177, **2009**.
- [65]. Jean Louis Halary, Françoise Lauprêtre, « De la macromolécule au matériau polymère : Synthèse et propriétés des chaînes », Edition Belin, **2006**.
- [66]. H. A. Schneider, Polymer, 30, 771, **1998**.
- [67]. T.D. Kwei, Journal of Applied Polymer Science, 22, 307, **1984**.
- [68]. F. Assassi, Mémoire de Magister, Université de Mohammed Boudiaf, **2010**.
- [69]. A. Okada, A. Usuki, Materials Science and Engineering, 3,109, **1995**.

- [70]. G. R. Alther, *Engineering Geology*, 19, 401, **1982**.
- [71]. Stéphane JEOL, « Généralités sur les nanocharges lamellaires pour nanocomposites », l'INSA de Lyon, CPE-Lyon Rhodia Engineering Plastics.
- [72]. S. Abend, G. Lagaly, *Applied Clay Science*, 16, 201, **2000**.
- [73]. G. Alliprandi, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques éléments ceramurgie et de technologie », Edition Septima, **1979**.
- [74]. R. A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694, **1993**.
- [75]. L. Le Pluart, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, **2002**.
- [76]. J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, « Nanocomposites polymères/silicates en feuillets », *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. AM5205.
- [77]. N. Célini, Thèse de Doctorat, Université du Maine, **2004**.
- [78]. F. Thomas, L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montarges, B. Prelot, M. Cruchaudet, J.F. Delon, *Colloid Surface A*, 159, 351, **1999**.
- [79]. A. Wilkie, J. Zhu, F. Uhl, *Polymer*, 42, 392, **2001**.
- [80]. G. Spuito, D. Grasso, *Surfactant Science Series*, 85, 207, **1999**.
- [81]. Eric Gaffet, Nanomaterials Research Group/ UMR CNRS 5060 Les nanosciences représentent une véritable révolution technologique. « Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés ».
- [82]. G. LOGALY, *Solid State Ionics*, 22, 43, **1986**.
- [83]. S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, W. Li, *Journal of Materials Science*, 39, 1919, **2004**.
- [84]. F. MONFORT, « Windels CRIF-WTCM ».
- [85]. Hideto Tsuji, Yoshito Ikada, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2367, **1996**.
- [86]. C. Kim, K. Cho, E. Choi, J. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 226, **2000**.
- [87]. N. Choi, C. Kim, K. Cho, J. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1892, **2001**.

- [88]. Y-H. Na, Y. He, X. Shuai, Y. Kikkawa, Y. Doi, Y. Inoue, *Biomacromolecules*, 3, 1179, **2002**.
- [89]. G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozzi, G. Groeninckx, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 946, **2004**.
- [90]. D. Rosa, C. Guedes, F. Casarin, F. Braganc, *Polymer Testing*, 24, 542, **2005**.
- [91]. J. L. Feijoo, L. Cabedo, E. Gimenez, J. Lagaron, J. Saura, *Journal of Materials Science*, 40, 1785, **2005**.
- [92]. Li Chen, X. Qiu, Z. Xie, Z. Hong, J. Sun, X. Chen, X. Jing, *Carbohydrate Polymers*, 65, 75, **2006**.
- [93]. N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1299, **2006**.
- [94]. A. Huneault, H. Li, *Polymer*, 48, 270, **2006**.
- [95]. T. Takayama, M. Todo, *Journal of Materials Science*, 41, 4989, **2006**.
- [96]. A. Hasook, S. Tanoue, Y. Iemoto, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1001, **2006**.
- [97]. M. Abdellatif, H. Gordon, G. Biresaw, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1177, **2007**.
- [98]. N. Leandro, A. Alvarez, A. Vazquez, *Materials Science and Engineering A*, 460–461, 121, **2007**.
- [99]. M. Harada, K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi, K. Hirano, *Polymer Engineering and Science*, 1359, **2008**.
- [100]. S. Sabet, A. Katbab, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1954, **2008**.
- [101]. C. L. Simoes, J. C. Viana, A. M. Cunha, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 345, **2008**.
- [102]. Y. Zhu, H. Ma, L. Tong, Z. Fang, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 9, 1614, **2008**.



- [103]. V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, M. Todo, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1784, **2009**.
- [104]. T. Wu, T. Xie, G. Yang, *Applied Clay Science*, 45, 105, **2009**.
- [105]. J. Yeh, C. Wu, C. Tsou, W. Chai, J. Chow, C. Huang, K. Chen, C. Wu, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 571, **2009**.
- [106]. L. Sami, N. Azema, D. Perrin, J-M. Lopez-Cuesta, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 382, **2010**.
- [107]. H. Wissam, A. Jaffar, W. Al-Janabi, *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 608, **2010**.
- [108]. B. Jae, Y. Lee, G. Choi, S. Na, T. Park, W. Kim, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 553, **2011**.
- [109]. R. Rao, K. Suman, V. Rao, K. Bhanukiran, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3, 6259, **2011**.
- [110]. N. Noroozi, L. Schafer, G. Hatzikiriakos, *Polymer Engineering and Science*, 2348, **2012**.
- [111]. A-L. Goffin, Y. Habibi, J-M. Raquez, P. Dubois, *Journal of Applied Materials and Interfaces*, 4, 3364, **2012**.
- [112]. J-Z. Liang, D-R. Duan, C-Y. Tang, C-P. Tsui, D-Z. Chen, *Polymer Testing* 32, 617, **2013**.

# Partie expérimentale

# Chapitre I

## Méthodologie expérimentale

## Chapitre I : Méthodologie expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et les différentes formulations élaborées, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser et évaluer les propriétés thermiques, mécaniques et la morphologie des mélanges binaires poly (acide-lactique)/polycaprolactone purs, des nanocomposites binaires (PLA/nanocharge, PCL/nanocharge) et des mélanges ternaires (PLA/PCL/nanocharge).

### I.1. Matériaux utilisés

#### I.1.1. Polymères

##### a). Poly (acide-lactique) (PLA)

Afin de réaliser cette étude, un PLA de grade 7001D a été utilisé. Ce polymère est commercialisé par NatureWorks LLC sous le nom d'Ingeo biopolymer 7001D.

Les propriétés du polyacide lactique de grade 7001D sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau I-1** : Propriétés physiques de PLA 7001D <sup>[1]</sup>.

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

##### b). Poly (caprolactone) (PCL)

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) utilisée dans cette étude est obtenue par polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone. Elle est commercialisée par la société Solvay Interlox sous le nom commercial de « capa<sup>R</sup> 680 ». Ces principales caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I-2.

**Tableau I-2** : Propriétés physico-mécaniques de la polycaprolactone <sup>[2]</sup>.

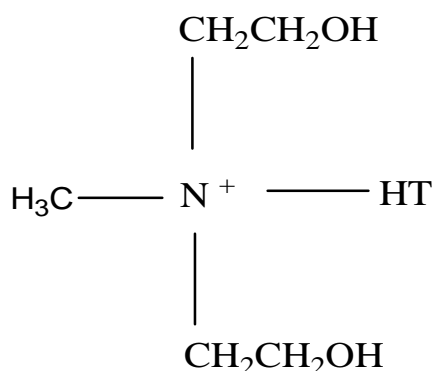
Forme physique	Grains d'environ 3 mm de diamètre
Masse moléculaire moyenne (g/mol)	80000
Point de fusion (°C)	58 - 60
Teneur en eau (%)	< 1
Indice de fluidité (g/10min) (2,16 Kg et T=190°C)	7,3
Densité	1,11-1,46

### I.1.2. Nanocharges

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types d'argile organophile commercialisées par la société Southern Clay Product (Texas, USA) sous le nom de la Cloisite 30B et de la Cloisite 15A.

#### a). Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une montmorillonite modifiée par des ions (MethyleTallow, Bis-2-Hydroxyethyl), dont la structure est schématisée sur la figure ci- dessous :



**Figure I-1** : Structure de l'ion modificateur de la cloisite 30B, où la chaîne T est une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, 30% C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, 5% C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>).M=360,80g/mol.

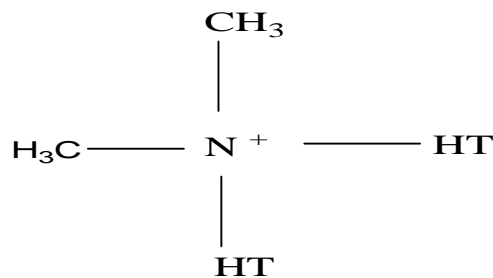
Les principaux caractéristiques de cette argile organophile sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau I-3** : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B <sup>[3]</sup>.

Nom commercial	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
$d_{001}$ (Å)	18,5
C.E.C (meq/100g)	90
Facteur de forme	600-1000
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,66-1,98
Taux d'humidité (% en poids)	< 2%
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	750
Nom d'agent modifiant	Methyl Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl Ammonium

### b). La Cloisite 15A

Cette argile est obtenue à partir d'une argile naturelle de type montmorillonite modifiée par échange cationique avec un alkyle ammonium quaternaire de type dimethyldihydrogénétallow dont la structure est schématisée sur la figure ci-dessous.



**Figure I-2** : Structure de l'ion modificateur de la Cloisite 15A.

**Tableau I-4** : Caractéristiques principales de la Cloisite 15A <sup>[4]</sup>.

Nom commercial	Cloisite 15A
Fournisseur	Southern Clay Products
$d_{001}(A^\circ)$	31,5
CEC ( meq/100g d'argile)	12,5
Nom d'ion modifiant	Diméthyle Dihydrogenated Tallow Ammonium
Taux d'humidité (% en poids)	< 2%

## I.2. Préparation des mélanges

L'élaboration des différents matériaux, mélanges vierges et nanocomposites, a été effectuée à l'état fondu. Le mode opératoire est résumé ci-dessous:

- Les deux polymères (PLA et PCL) ont été séchés respectivement à 60°C et 40°C dans une étuve et ceci pendant 6 h <sup>[2]</sup>. Les deux charges (C30B et C15A) ont subi la même opération pendant 6 h sous une température de 60°C. Cette opération (étuvage) a pour but d'éliminer l'eau résiduelle adsorbée par ces matières.
- Par la suite, les polymères ainsi que les nanocharges sont introduits dans une extrudeuse bis-vis (5&15 Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005) tournant à une vitesse de 32 tr/min pendant 5 min, puis à 64 tr/min pendant 3 min <sup>[2]</sup>. La température de malaxage a été fixée à 180°C <sup>[3]</sup> pour le PLA ainsi que les mélanges PLA/PCL (avec ou sans charge) et à 120°C <sup>[4]</sup> pour le PCL (avec ou sans charge).
- Enfin, les haltères sont obtenus après injection de la matière fondue à la même température de mélangeage (180 ou 120 °C). La pression d'injection et la température du moule sont respectivement égales à 0.5 MPa et 40°C.

Le tableau I-5 ci-dessous donne les compositions des matériaux utilisés :

**Tableau I-5:** Compositions des différentes formulations.

<b>Formulations</b>	<b>PLA/PCL/ (C15A ou C30B) (%)</b>	<b>PLA (g)</b>	<b>PCL (g)</b>	<b>C30B (g)</b>	<b>C15A (g)</b>
PLA	100 / 0 / 0	12	-	-	-
PCL	0 / 100 / 0	-	12	-	-
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub>	30 / 70 / 0	3.6	8.4	-	-
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub>	50 / 50 / 0	6	6	-	-
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub>	70 / 30 / 0	8.4	3.6	-	-
PLA/C30B	100 / 0 / 3% C30B	12	-	0.36	-
PCL/C30B	0 / 100 / 3% C30B	-	12	0.36	-
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub> / C30B	30 / 70 / 3% C30B	3.6	8.4	0.36	-
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> / C30B	50 / 50 / 3% C30B	6	6	0.36	-
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> / C30B	70 / 30 / 3% C30B	8.4	3.6	0.36	-
PLA/C15A	100 / 0 / 3% C15A	12	-	-	0.36
PCL/C15A	0 / 100 / 3% C15A	-	12	-	0.36
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub> C15A	30 / 70 / 3% C15A	3.6	8.4	-	0.36
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> / C15A	50 / 50 / 3% C15A	6	6	-	0.36
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> / C15A	70 / 30 / 3% C15A	8.4	3.6	-	0.36



### I.3. Techniques de caractérisation

La caractérisation des différents matériaux élaborés a été réalisée en utilisant plusieurs techniques d'analyse.

#### I.3.1. Analyse de la morphologie

##### I.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques utilisées pour caractériser la dispersion de l'argile dans les matrices polymères. Cette technique permet de mesurer la distance entre les feuillets et elle nous renseigne sur la nature du nanocomposite obtenu (conventionnel, intercalé ou exfolié).

Un appareil de type X Pert Pro Panalyticalen a été utilisé pour la caractérisation des matériaux (échantillon) préparés. L'analyse est faite sous les conditions opératoires suivantes :

- La raie Cu-K est utilisée à une longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$  avec une source de rayons X de cuivre Cu alimentée par un courant de 40 kV et une intensité de 30 mA.
- Les diffractogrammes ont été enregistrés de 1 à 40° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0.017.

La distance entre les feuillets d'argile est calculée à partir de la loi de *Bragg* :

$$d = \frac{\lambda}{2 * \sin (\theta)}$$

où d représente la distance interréticulaire et  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

##### I.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la morphologie des échantillons des différentes formulations préparées a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque JEOL JMS 6460 LV. Chaque échantillon est préalablement plongé dans de l'azote liquide puis cassé pour obtenir une surface sans contraintes. Avant analyse, ces surfaces cryofracturées ont été métallisées avec une poudre Au/Pd.

### **I.3.2. Etude des propriétés thermiques**

#### **I.3.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température. La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température.

L'appareil que nous avons utilisé pour l'étude de la stabilité thermique ainsi que la vitesse de dégradation des formulations réalisées est de marque TA instruments Q 500. Ces échantillons ont été soumis à une rampe de température de 25 °C à 600°C réalisée à 10 °C/min sous un flux d'azote. La masse des échantillons introduite est de l'ordre de 15 mg.

#### **I.3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Cette technique est connue principalement sous sa dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimetry) et consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement.

Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état (exothermique ou endothermique) ou de transition (transition vitreuse) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de températures.

Nous avons utilisé dans le cadre de cette étude une DSC de marque METTLER TOLEDO DSC 822°. La masse de l'échantillon dans la capsule est d'environ 15 milligrammes. Les capsules sont soumises à un flux d'azote afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués à la vitesse de 20 °C/min, selon le cycle suivant:

- Isotherme à 25°C pendant 2 min.
- Premier chauffage de 25 à 200°C.
- Isotherme à 200°C pendant 1min.
- Premier refroidissement de 200 à -100°C.
- Isotherme à -100°C pendant 1min.
- Second chauffage de -100 à 200°C.
- Isotherme à 200°C pendant 1min.

- Deuxième refroidissement de 200 à 25°C.

### **I.3.3. Caractérisation mécanique (tests de traction)**

L'essai le plus fréquemment utilisé afin de déterminer le comportement mécanique d'un matériau est l'essai de traction. Cet essai est caractérisé par sa facilité de mise en œuvre et par la richesse des informations fournies. L'application d'une force provoque initialement une déformation élastique de l'éprouvette. Cela se traduit sur le diagramme par une droite car la déformation est proportionnelle à la contrainte (loi de HOOKE). Cette déformation élastique est suivie d'une déformation irréversible (permanente) appelée déformation plastique, qui se traduit sur le diagramme par une courbe qui se termine au moment de la rupture de l'éprouvette.

Les propriétés mécaniques des différents mélanges mis en œuvre ont été caractérisées grâce à une machine de traction universelle de type MTS avec extensiomètre de longueur nominale de l'ordre de 25mm, selon la norme ISO 527. La vitesse de traverse égale à 25 mm/min. Les tests sont effectués à la température ambiante ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ). Pour chaque lot, cinq éprouvettes ont été testées afin de vérifier la reproductibilité des expériences.

Ainsi grâce à ces tests, le module d'Young, la contrainte maximale ainsi que l'élongation à la rupture ont été déterminés.

# Chapitre II

## Résultats et discussions

## Chapitre II : Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré aux différents résultats obtenus et leur discussion.

### II.1. Etude de la morphologie

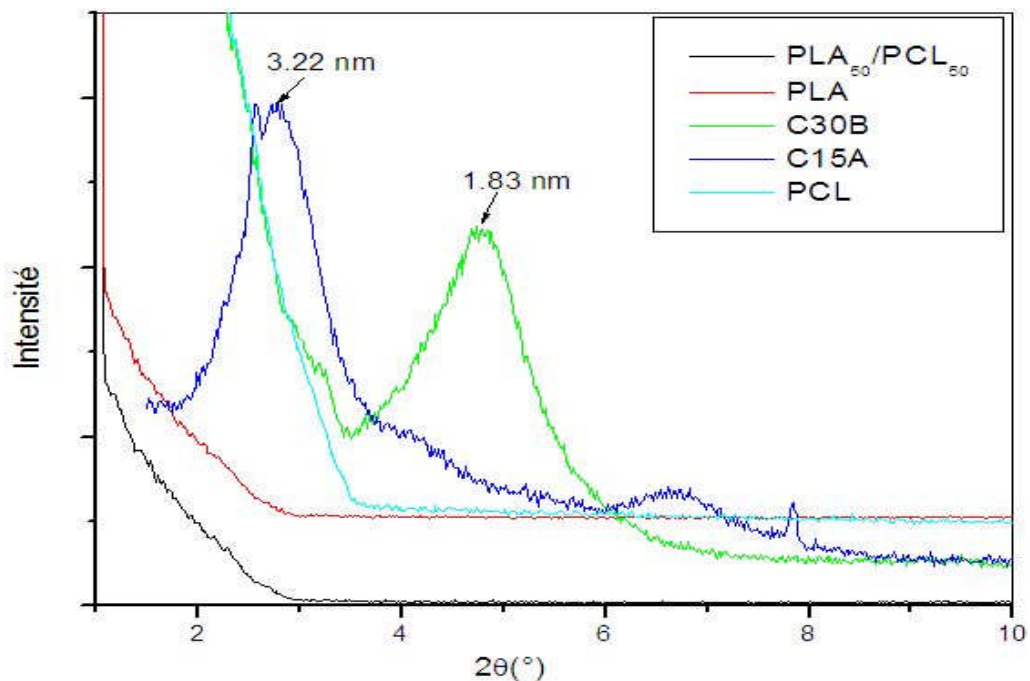
#### II.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode est utilisée afin de déterminer la nature des nanocomposites et d'évaluer l'état de dispersion de l'argile modifiée C30B et C15A dans les polymères (PLA et PCL) et leurs mélanges (PLA/PCL). La figure II-1 représente les spectres de DRX des nanocharges C30B, C15A et des polymères PLA et PCL vierges ainsi que leur mélange de composition 50/50.

La cloisite C30B présente un pic de diffraction intense à  $2\theta = 4,82^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de 1,83 nm. La cloisite C15A donne un pic de diffraction à  $2\theta = 2,76^\circ$  correspondant à une distance interlamellaire de 3,22 nm.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [5, 8-10].

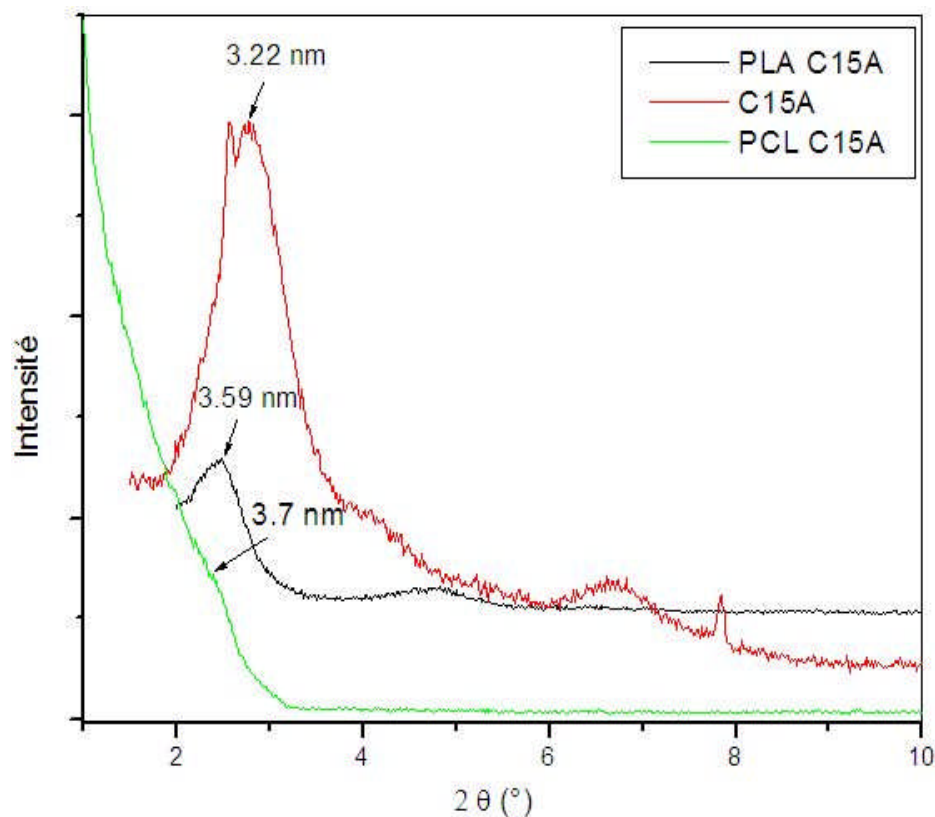
Quand aux polymères vierges et leur mélange 50/50, la diffraction des rayons X ne révèle aucun pic dans le domaine [1-10°].



**Figure II-1** : Diffractogrammes DRX des cloisites C15A et C30B, des polymères PLA et PCL et du mélange PLA/PCL de composition 50/50.

### II.1.1.1. Etude des nanocomposites binaires

Les diffractogrammes représentés sur la figure II-2 relatifs aux nanocomposites PLA/C15A et PCL/C15A, montrent une augmentation de la distance interfoliaire de la C15A. Cette augmentation de l'espace inter-feuillet résulte de l'insertion des chaînes polymères entre les feuillets des couches silicates. Le déplacement du pic caractéristique de la C15A vers les angles les plus faibles est une indication de la formation de nanocomposites intercalés. Une meilleure dispersion est obtenue dans le cas de PCL/C15A qui peut être reliée à la structure chimique de celui-ci et à celle de l'ion modificateur de la cloisite 15A (figure I-3).

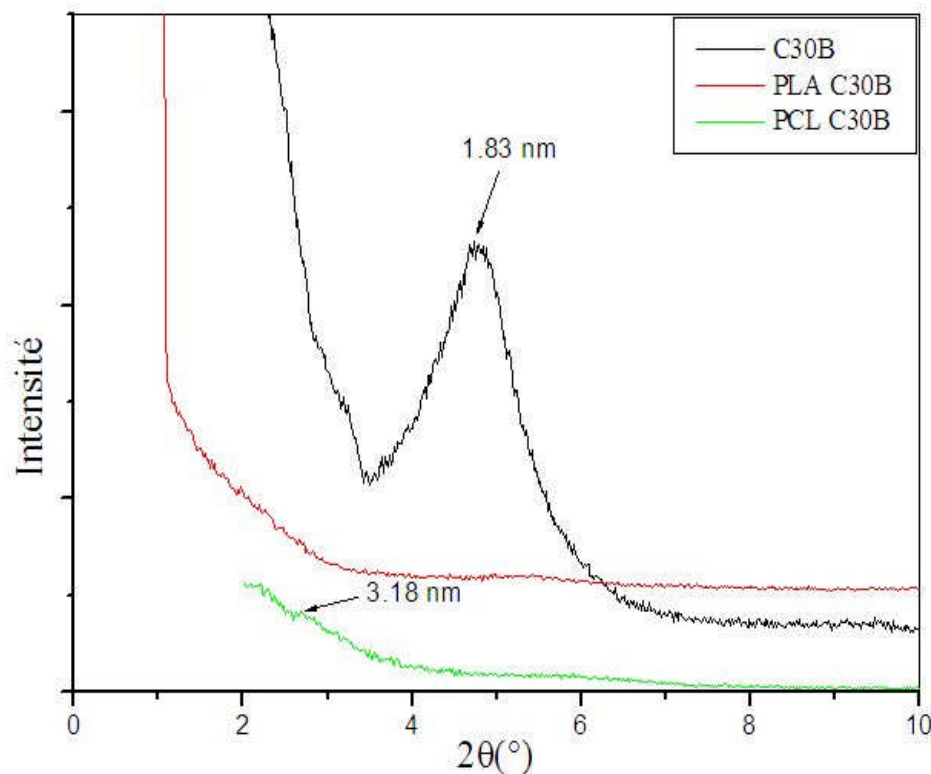


**Figure II-2** : Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/C15A et PCL/C15A.

Des résultats similaires ont été trouvés par **Janigova et al** <sup>[9]</sup>, en travaillant sur des nanocomposites à matrice PCL préparés en fondu avec 1 et 3% de C15A, C10A et une montmorillonite non modifiée (MMT-Na). Ils ont obtenu des nanocomposites PCL/C15A de structure intercalée caractérisés par une augmentation de la distance inter-lamellaire de 6 °Å par rapport à celle de la C15A. Une même morphologie

(intercalée) a été enregistrée par **Parakalan et al** <sup>[8]</sup>, qui ont étudié les nanocomposites PLA/C15A préparés à l'état fondu.

Par contre **Wu et al** <sup>[11]</sup> ont obtenu des nanocomposites ayant une structure exfoliée lors de l'intercalation de la PCL dans une montmorillonite sodique (MMT-Na<sup>+</sup>), en utilisant le DMF comme solvant. **Neppalli et al** <sup>[12]</sup>, qui ont étudié les nanocomposites à matrice PCL de différentes masses moléculaires avec la cloisite 15A, préparés en solution dans le tétrahydrofurane, ont remarqué une augmentation de l'espace interfeuillets de 8°A pour tous les nanocomposites et ont conclu à la formation d'une structure intercalée.



**Figure II-3** : Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/C30B et PCL/C30B.

Les diffractogrammes présentés dans la figure II-3, affichent clairement une bonne dispersion de la C30B au sein de PLA et la PCL. L'absence de pic de diffraction dans le PLA/C30B serait due à l'individualisation et à l'exfoliation des nano-feuillets de l'argile organophile. Le mélange PCL/C30B présente un pic de diffraction d'une faible intensité à  $2\theta = 2,77^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de 3,18nm, indiquant

une morphologie mixte (intercalée/exfoliée) de ce nanocomposite. Nous notons cependant une meilleure dispersion de la C30B dans le PLA que dans la PCL. Ceci peut être attribué à la meilleure compatibilité de la paire PLA/C30B, comme montré par **Zhenyang et al** <sup>[5]</sup>, qui ont calculé le paramètre d'interaction ( $\chi_{12}$ ) des mélanges PLA/C30B et PCL/C30B. Le  $\chi_{12}$  de PLA/C30B est inférieur à celui de PCL/C30B traduisant de plus fortes interactions.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par **Sami et al** <sup>[13]</sup>, qui ont obtenu une structure mixte (intercalée/exfoliée) pour le nanocomposite PCL/C30B préparé à l'état fondu. D'autres résultats sont enregistrés par **Pantoustier et al** <sup>[14]</sup> qui ont étudié les nanocomposites à matrice PCL préparés avec différents types des nanocharges. Ils ont montré par DRX que le PCL/C30B a une structure exfoliée. **Leandro et al** <sup>[15]</sup>, ont fait une étude dans laquelle deux méthodes d'élaboration ont été appliquées sur la polycaprolactone et la cloisite 30B : mélange à l'état fondu et en solution dans le dichlorométhane et dans un mélange de dichlorométhane/diméthylformamide. Ils ont observé la formation d'une structure exfoliée avec le dichlorométhane alors que le mélange dichlorométhane/diméthylformamide a donné une structure intercalée.

Dans une étude menée par **Pluta et al** <sup>[16]</sup> sur les mélanges PLA/C30B, ils ont obtenus une exfoliation au sein de la matrice PLA, qu'ils ont attribué à l'intercalation des chaînes de poly (acide lactique) dans les galeries d'argile. Une autre structure est obtenue par **Dana et al** <sup>[17]</sup>, en travaillant sur le même nanocomposite, où une morphologie intercalée est enregistrée par l'analyse DRX. Un résultat comparable à celui-ci a été rapporté par **Fiejoo et al** <sup>[15]</sup> qui ont préparé des nanocomposites à base de polyacide lactique et deux argiles modifiées (PLA/ 4OMMB et PLA/4OMMT) à l'état fondu. Ils ont obtenu une augmentation de la distance interfoliaire des argiles modifiées après mélangeage avec le PLA et la formation des structures intercalées. **Mohanty et al** <sup>[19]</sup>, qui ont préparés à l'état fondu des nanocomposites PBAT/C30B, ils ont montré que cette nanocharge présente une bonne dispersion dans cette matrice et une structure exfoliée a été obtenue.

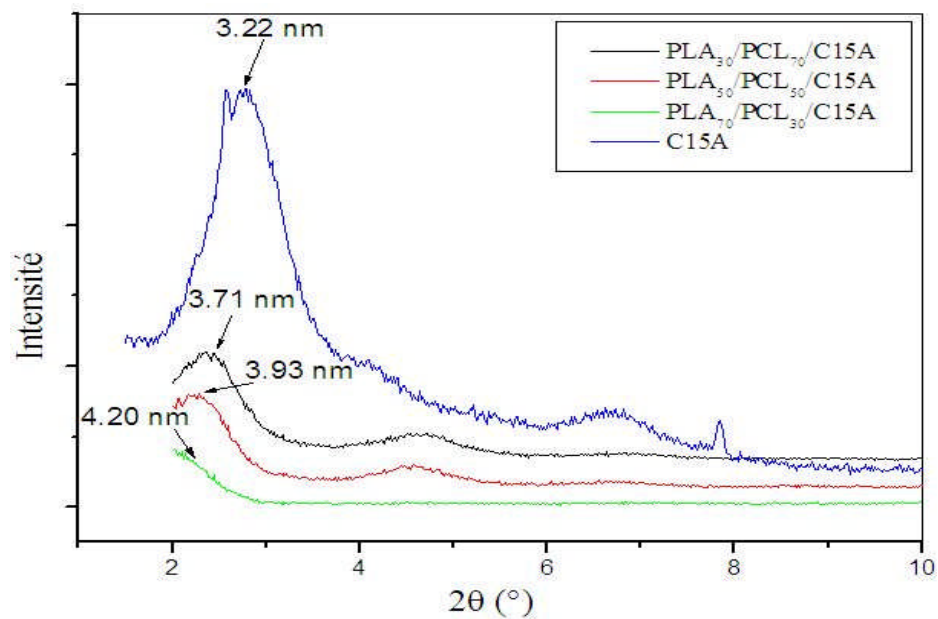
### II.1.1.2. Etude des nanocomposites ternaires

Dans le cas des mélanges ternaires PLA/PCL/C15A, des structures intercalées sont observées sur la figure II-4, où le pic caractéristique de la C15A est décalé vers les bas angles de diffractions traduisant une augmentation de la distance interfoliaire qui

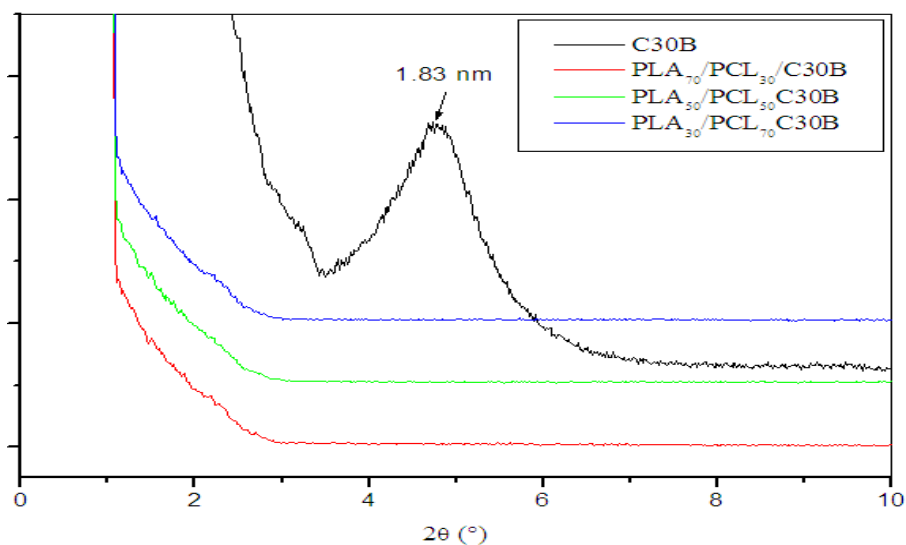


dépend de la composition du PLA. Sur le diffractogramme des nanoblends PLA/PCL/C30B, aucun pic n'est enregistré (figure II-5). Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation des structures exfoliées suite à la diffusion des chaînes des deux polymères.

La bonne dispersion de la C30B dans le mélange PLA/PCL comparé à la C15A peut être reliée aux interactions intermoléculaires qui peuvent exister entre les groupements hydroxyles de l'ion modificateur de la C30B et les fonctions carbonyles des deux polymères.



**Figure II-4 :** Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/PCL/3%C15A.



**Figure II-5 :** Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/PCL/3%C30B.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par **Zhenyang et al** <sup>[5]</sup>, qui ont effectué une étude sur les mélanges PLA/PCL (90/10) en présence de la C30B, préparés à l'état fondu. Ils ont montré par DRX l'apparition des morphologies intercalées au sein des nanocomposites PLA/PCL/C30B. Dans une autre étude faite par **Hasook et al** <sup>[20]</sup>, sur des nanocomposites ternaire (PLA/PCL/argile) préparés à l'état fondu, ils ont indiqué une augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile par intercalation des deux polymères (PLA et PCL) entre les feuillets d'argile et ils ont conclu que la présence de la PCL affecte négativement l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère. **Sabet et al** <sup>[21]</sup>, qui ont étudié l'effet d'une argile organophile DK2 sur le mélange PLA/PCL à 80/20, ont constaté la coexistence d'une structure exfoliée et intercalée.

Le tableau II-1 regroupe les valeurs des angles de diffraction et des distances interfoliaires des différents nanocomposites, ainsi que leurs morphologies.

**Tableau II-1** : Angles de diffraction, distance interfoliaire et structures des différents nanocomposites.

Matériaux	$2\theta$ (°)	d (nm)	Type de nanocomposite
C15A	2,76	3,22	-
PLA/C15A	2,46	3,59	Intercalé
PCL/C15A	2,38	3,7	Intercalé/Exfolié
PLA <sub>30</sub> / PCL <sub>70</sub> / C15A	2,38	3,7	Intercalé
PLA <sub>50</sub> / PCL <sub>50</sub> / C15A	2,24	3,93	Intercalé
PLA <sub>70</sub> / PCL <sub>30</sub> / C15A	2,10	4,20	Intercalé/Exfolié
C30B	4,82	1,83	-
PLA/C30B	-	-	Exfolié
PCL/C30B	2,77	3,18	Intercalé/Exfolié
PLA <sub>30</sub> / PCL <sub>70</sub> / C30B	-	-	Exfolié
PLA <sub>50</sub> / PCL <sub>50</sub> / C30B	-	-	Exfolié
PLA <sub>70</sub> / PCL <sub>30</sub> / C30B	-	-	Exfolié

A partir du tableau II-1, nous pouvons remarquer que les nanocharges sont bien dispersées dans les différentes matrices. Ce résultat peut-être expliqué par l'effet du procédé de mise en œuvre qui a contribué à l'apparition de ces morphologies. Ce facteur a été mis en évidence par **Leandro et al** <sup>[15]</sup> dans une étude comparative entre l'élaboration des nanocomposites PCL/C30B en solution et en fondu. Ils ont constaté que le degré de dispersion était plus élevé dans le cas des nanocomposites préparés à l'état fondu. Un résultat comparable à celui-ci a été rapporté par **Wisam et al** <sup>[22]</sup>. Ils ont montré par DRX que les nanocomposites PLA/PCL/argiles modifiées préparés en fondu sont caractérisés par une forte élévation de la distance inter-lamellaire que ceux élaborés en solution dans le chloroforme.

### II.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode d'analyse permet l'évaluation qualitative de l'adhésion entre deux phases par l'étude de la morphologie du mélange : si l'adhésion est très mauvaise, les particules sont très distinctes de la matrice, et dans certains cas elles peuvent être délogées lors de la cryofracture laissant ainsi des cavités. Dans le cas contraire, on arrive difficilement à distinguer les deux phases. Les différents résultats des surfaces fracturées des mélanges PLA/PCL ainsi que leur nanoblends sont présentés sur les figures II-6, II-7 et II-8.

#### II.1.2.1. Morphologies des mélanges purs

Les micrographies des mélanges PLA/PCL purs (Figure II-6 : (a), (b), (c)) présentent une morphologie composée de deux phases (biphasique), qui traduit l'immiscibilité des deux polymères en toutes proportions. Cette morphologie se caractérise par la distribution des nodules de tailles différentes et des cavités sur une surface continue (matrice), indiquant une faible adhésion interfaciale entre PLA et PCL comme il a été déjà rapporté dans la littérature <sup>[23, 24]</sup>.

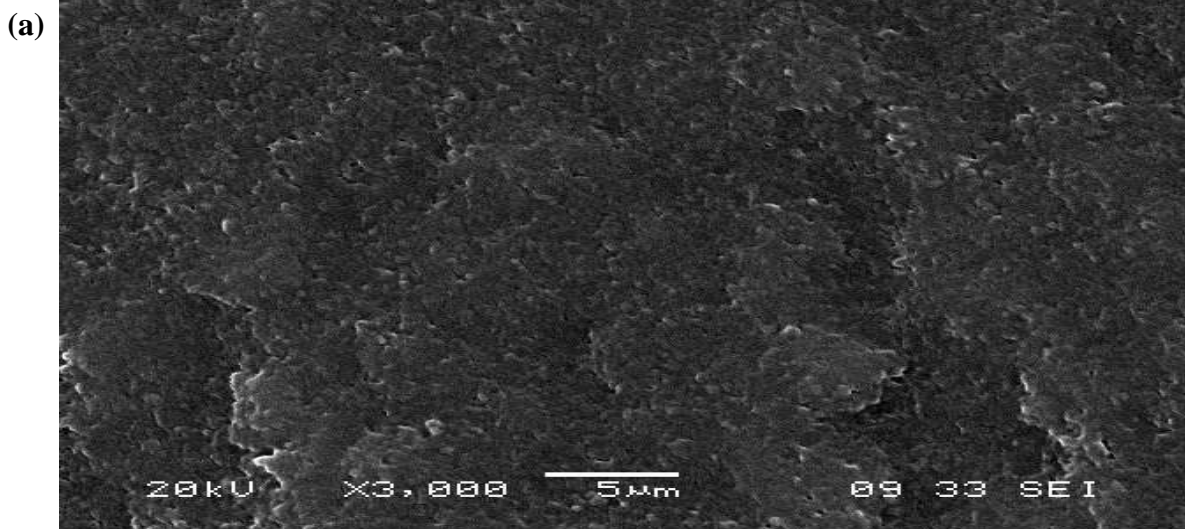
De plus, la taille des particules sphériques de la PCL (phase dispersée) s'accroît avec sa teneur dans le mélange PLA/PCL. Le diamètre moyen de celles-ci pour des compositions de 30 et 50% en PCL passe, respectivement, de 0.982  $\mu\text{m}$  à 1.731  $\mu\text{m}$ . Il a été constaté par **Rao et al** <sup>[25]</sup>, qui ont mené une étude sur les mélanges PLA/PCL (en variant la composition de PCL de 10 à 30 %), que la dimension des particules de PCL, observée par microscopie électronique à balayage, augmente avec sa quantité sous l'effet de coalescence.

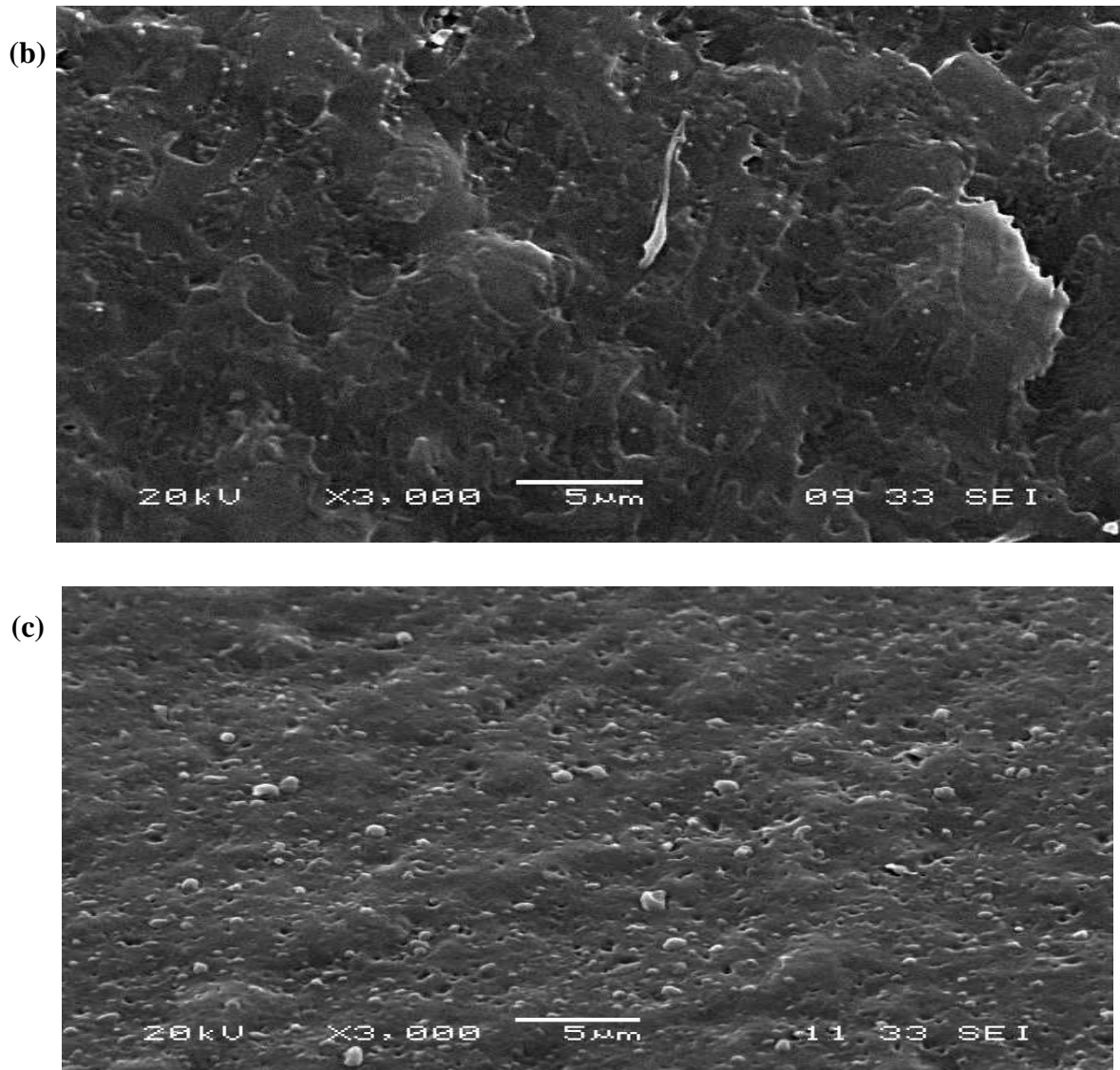
Le diamètre moyen de la phase minoritaire, pour chaque formulation, a été déterminé en choisissant une dizaine de nodules et cavités de taille allant de la plus petite à la plus grande. Le calcul est réalisé au moyen de la formule suivante :

$$D_{\text{moyen}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} d_i}{10}$$

La micrographie représentée dans la figure II-6 relative à la composition 30/70 en PLA/PCL offre une meilleure dispersion et un diamètre minimal des nodules, par rapport à celle du mélange 70/30, ceci résulte de la viscosité élevée de la PCL comparée à celle du PLA. Cette distinction dans cette propriété intrinsèque permet de minimiser la coalescence des particules sphériques de PLA. Généralement, si le composant minoritaire a une viscosité plus faible que celle du constituant majoritaire, alors il sera dispersé finement et uniformément. Inversement, le composant minoritaire sera dispersé grossièrement si sa viscosité est supérieure à celle du composant majoritaire [22].

Ces constatations ont été déjà prouvées par **Simoès et al** [27], en travaillant sur des mélanges PLA/PCL élaborés à l'état fondu. Ils ont obtenus, par analyse MEB, des systèmes biphasés pour tous les mélanges PCL/PLA, et que les nodules de PLA présentent un diamètre plus petit que ceux de la PCL, en raison des viscosités différentes des deux polymères.

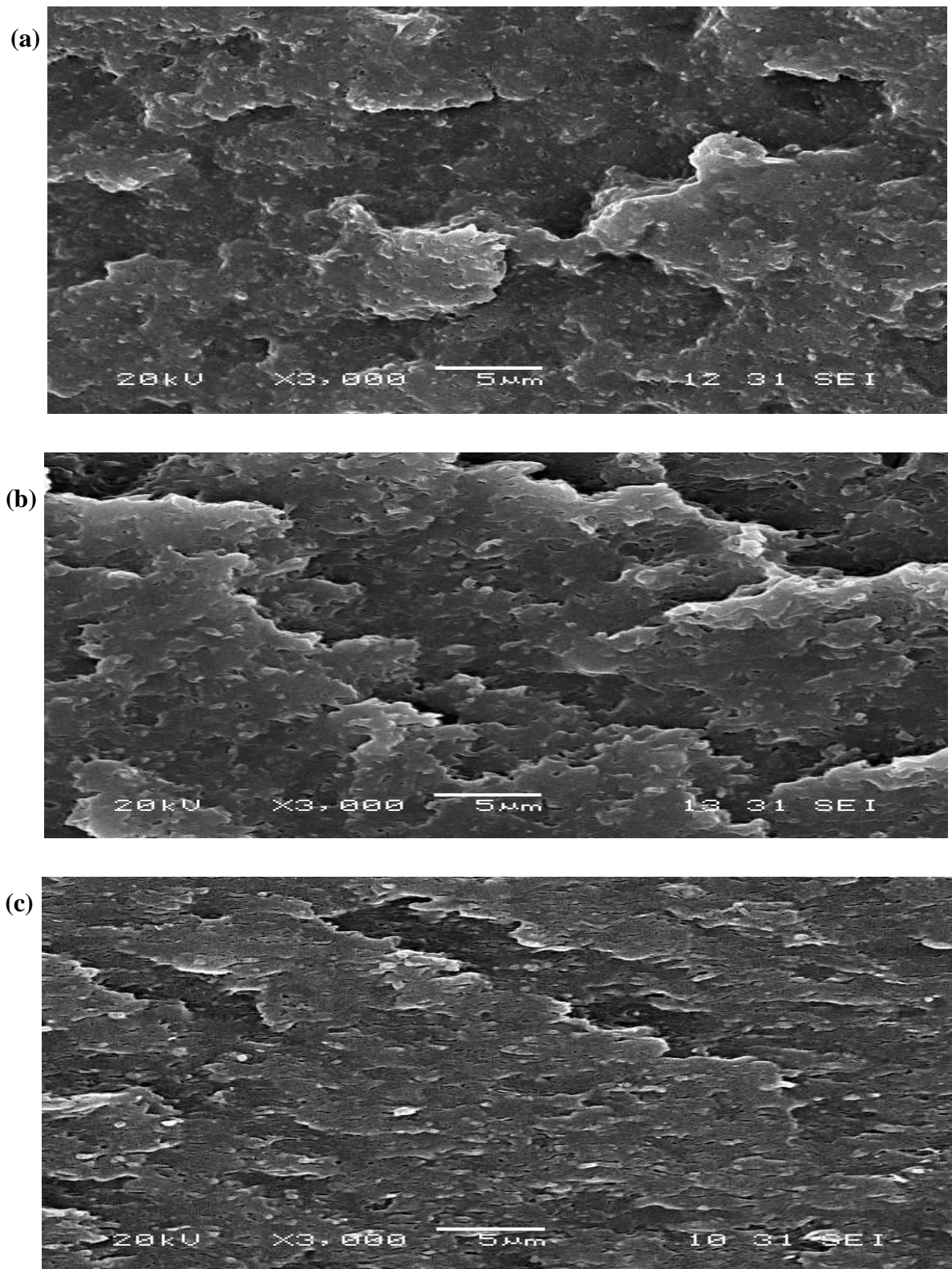




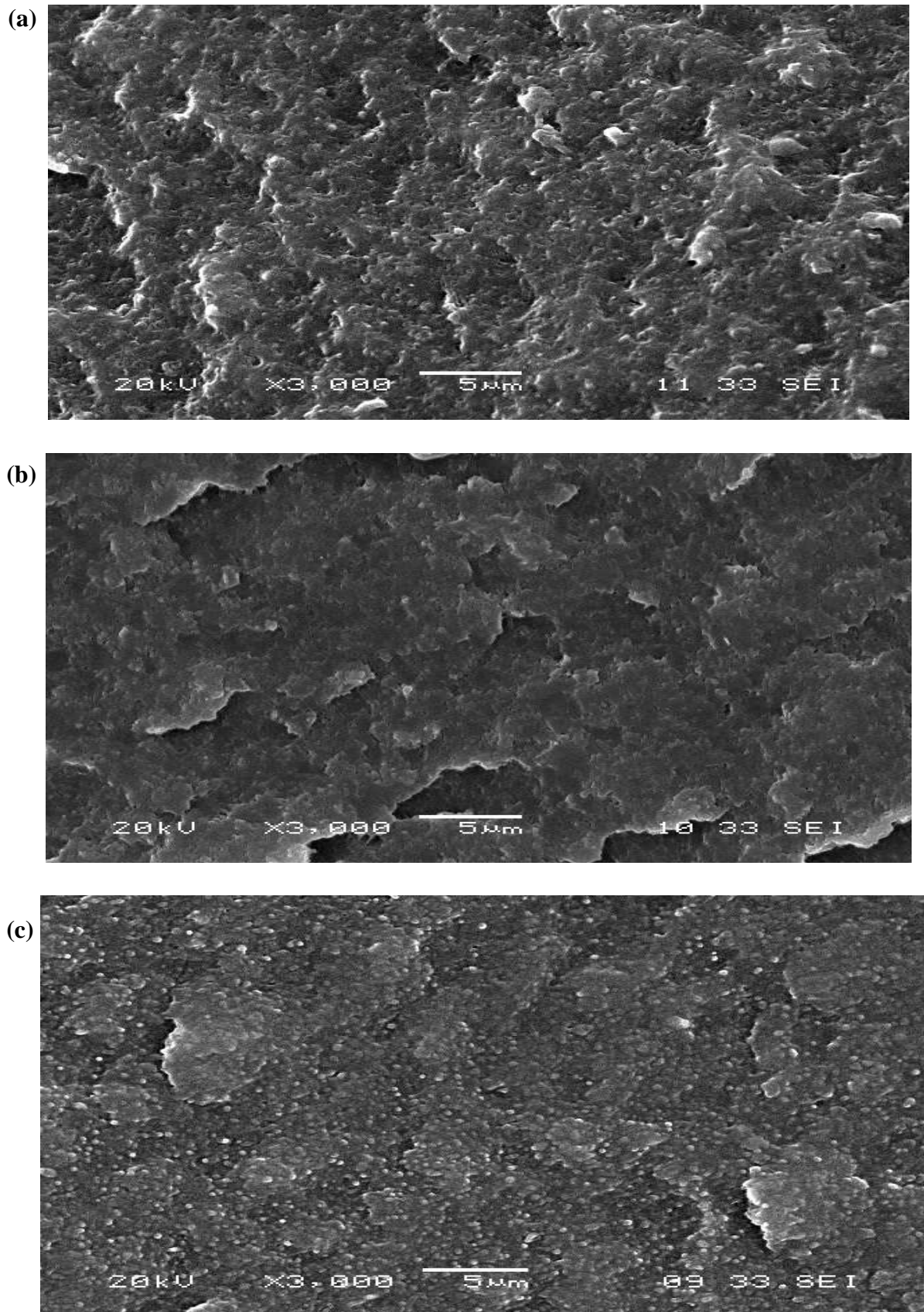
**Figure II-6 :** Micrographies des mélanges PLA/PCL purs : (a), (b), (c) : (30/70, 50/50, 70/30).

### II.1.2.2. Morphologies des nanocomposites

L'effet des deux argiles organophiles est illustré dans les figures II-7 et II-8 relatives à l'incorporation de 3% en poids de la cloisite C15A et C30B, respectivement. Les mélanges PLA/PCL en présence de ces argiles, donnent naissance à une morphologie moins hétérogène et à une réduction remarquable des dimensions de la phase dispersée. Celles-ci passent, pour une composition 50/50, de 1,731  $\mu\text{m}$  à 0,918  $\mu\text{m}$  et 0,745  $\mu\text{m}$  en présence de la cloisite C15A et C30B, respectivement. Ce changement de morphologie résulte de la présence d'interactions interfaciales entre ces polymères. Ceci démontre l'efficacité de ce type d'additif dans l'amélioration de la compatibilité des mélanges PLA/PCL <sup>[19]</sup>, comme ça a été le cas pour d'autres mélanges non miscibles <sup>[28, 29]</sup>.



**Figure II-7 :** Micrographies des nanocomposites PLA/PCL/3%C15A : (a), (b), (c) :  
(30/70, 50/50, 70/30)



**Figure II-8** : Micrographies des nanocomposites PLA/PCL /3%C30B :(a), (b), (c) :  
(30/70, 50/50, 70/30).

La dispersion et la localisation des feuillets d'argile ont une immense influence sur le développement de la morphologie ainsi que le mécanisme de compatibilisation [29]. A partir des résultats obtenus par DRX et MEB, on peut dire que ; la présence de la OMMT a provoqué l'augmentation de la viscosité de la matrice, ce qui a inhibé la coalescence de la phase minoritaire d'une part, et l'intercalation des deux polymères au sein de la même galerie qui améliore leur compatibilité [5], d'autre part. En comparant les figures II-7 et II-8 relatives, respectivement, à l'ajout de la C15A et C30B, on remarque une action plus efficace de la deuxième qui se manifeste par une distribution plus fine des nodules et une surface plus homogène. Ceci est dû aux interactions qui peuvent exister entre les polymères et la C30B, conséquence du caractère hydrophile de celle-ci (présence des groupements hydroxyles), corroborant ainsi les résultats obtenus par DRX.

L'utilisation des argiles comme compatibilisants dans les mélanges non miscibles et plus particulièrement celui de PLA/PCL a été largement étudiée et discutée dans plusieurs travaux de recherches qui sont en accord avec les résultats enregistrés dans le cadre de cette étude. En effet, **Sabet et al** [21] ont enregistré par analyse MEB une diminution de la taille des nodules de PCL en ajoutant une argile organophile (DK2) à un mélange 80/20 en PLA/PCL préparé en fondu. Les nanofeuilles de la DK2 chargées négativement, à cause de leur répulsion, empêchent la coalescence des particules de PCL. **Zhenyang et al** [5] ont obtenus un matériau PLA/PCL caractérisé par une interface. L'analyse MEB a montré une diminution de diamètre des nodules, après ajout de 10% en poids la C30B. Ce phénomène est dû principalement aux interactions des deux polymères avec cette nanocharge, ce qui a augmenté la viscosité de la matrice (PLA) et retarde le phénomène de coalescence de la phase minoritaire. **Ray et al** [28] ont examiné l'effet d'une argile modifiée (C20A) sur un mélange non miscible constitué de deux polymères, le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) ou le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). L'ajout de la cloisite 20A a eu comme conséquence la diminution de la tension interfaciale et a réduit les dimensions des nodules pour les mélanges PS/PP et PS/PP-g-AM observés par MEB. Le processus de compatibilisation était plus efficace quand PP est greffé avec de l'anhydride maléique qui assure des interactions avec des groupements hydroxyles de la C20A. **Zhu et al** [29] ont suivi la morphologie d'un mélange binaire non miscible composé de 80% en polypropylène (PP) et de 20% en polystyrène (PS) en présence d'une argile organiquement modifiée. Ils ont rapporté que pour des concentrations en argile



supérieures à 1 pcr, la taille de la phase dispersée (PS) diminue avec l'augmentation de la fraction minérale (argile). Dans un autre travail réalisé par **Julien et al** <sup>[30]</sup> sur des nanocomposites PE/PA/C30B préparés à l'état fondu, ils ont rapporté que la taille des nodules diminue suite à l'ajout de la C30B, où le diamètre passe respectivement de 3.1 à 1.2  $\mu\text{m}$  pour la phase dispersé (PA), et de 3.7 à 1.2  $\mu\text{m}$  pour les nodules de PE. Ils ont expliqué ceci par la diminution de la coalescence dû aux répulsions des nodules de PA recouverts du nanocomposite PA/C30B.

## II.2. Etude des propriétés thermiques

### II.2.1. Par analyse thermogravimétrique (ATG)

#### II.2.1.1. Etude de la stabilité thermique des mélanges purs

La stabilité thermique du PLA, de la PCL, ainsi que leurs mélanges sans et avec la présence de la nanocharge (C15A, C30B) est évaluée par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les thermogrammes ATG du PLA et de la PCL présentés dans la figure II-9, nous ont permis de déduire leurs températures de début de dégradation qui sont respectivement de 293 et 362°C. Ce début de décomposition est défini pour 5% de perte de masse du matériau considéré. De là, nous constatons que la PCL est plus stable thermiquement que le PLA. Cette différence peut être attribuée à la cristallinité élevée de la PCL par rapport à celle du PLA.

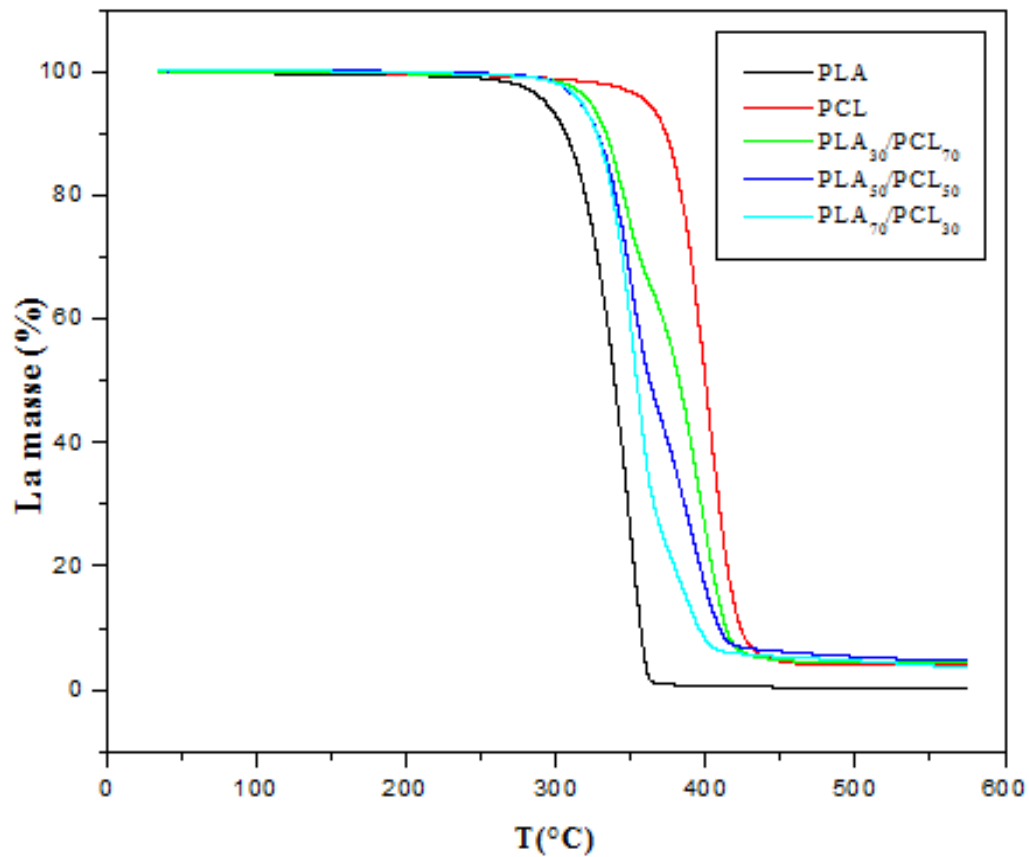
L'apparition d'un seul pic sur le thermogramme DTG (figure II-10) au alentour de 348 pour le PLA et 401 °C pour la PCL, montre que la dégradation de ces deux polymères s'effectue en une seule étape. En effet, **Sivalingam et al** <sup>[31]</sup> ont trouvé le même comportement thermique pour les deux polymères (une seule étape), avec une température à la vitesse maximale de dégradation de 402°C pour la PCL et de 295°C pour le PLA. Ils ont indiqué qu'au sein de cette étape deux principaux mécanismes ont lieu :

Le premier se déroule à basse température avec la scission des chaînes de polymère, et au fur-à-mesure que la température augmente, un second mécanisme aura lieu avec formation de monomères et des composés volatils tels que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,...

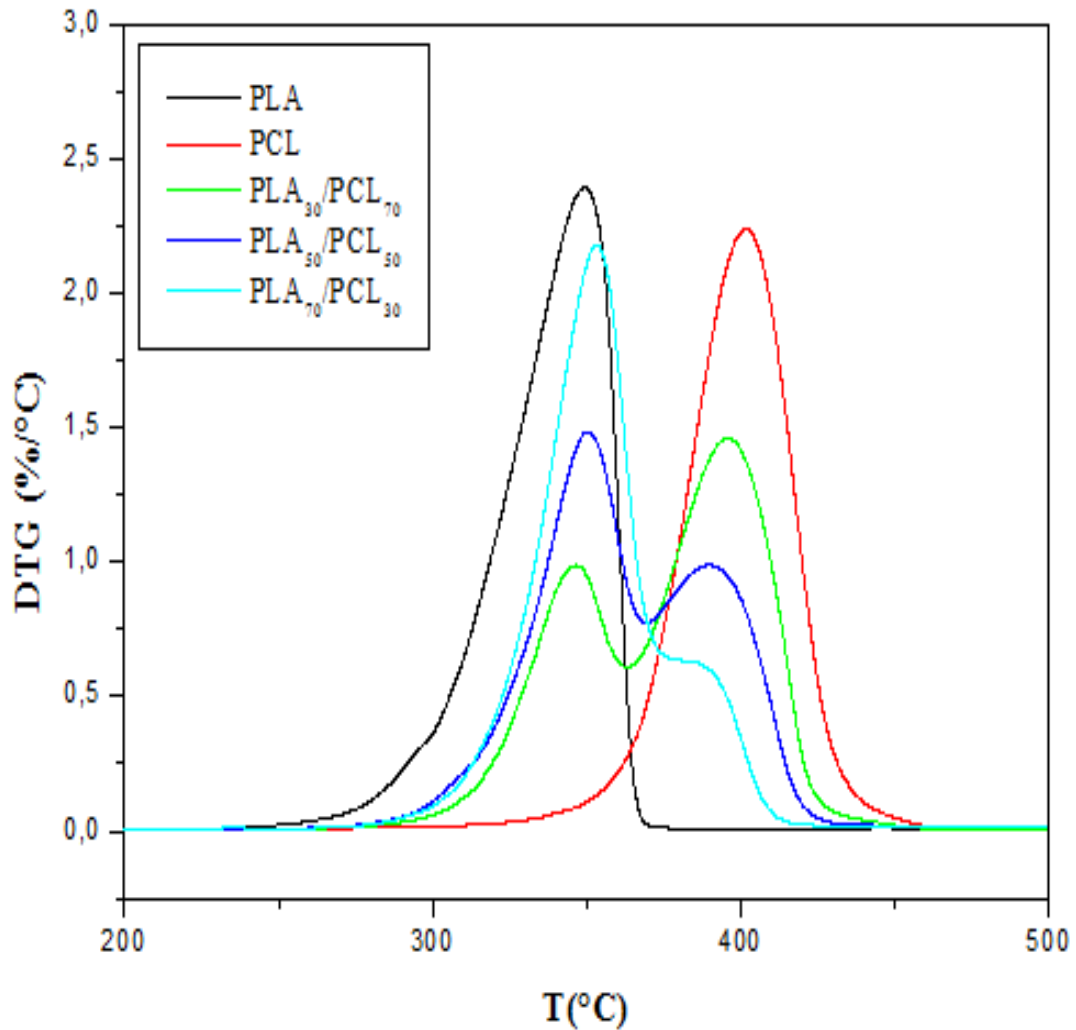
Dans le cas des mélanges PLA/PCL, la température de début de la dégradation passe de 314 pour 30% de PCL à 323 pour 70% de celui-ci. Ce résultat montre que l'augmentation en fraction de PCL dans le PLA permet d'améliorer d'une manière

significative sa stabilité thermique. **Abdellatif Mohamed et al** <sup>[32]</sup> ont trouvé un phénomène inverse, lors de leur étude faite sur les mélanges PCL/PS, et ont relevé une diminution de la stabilité thermique des mélanges PCL/PS par rapport à celles des deux constituants.

Contrairement aux deux polymères pris séparément, les thermogrammes DTG des mélanges PLA/PCL affichent clairement deux pics dans le domaine [250-450°C], où chaque pic correspond à la dégradation de l'un des deux polymères. Ce résultat traduit l'immiscibilité des deux polymères. Des résultats similaires ont été obtenus par **Vilay et al** <sup>[7]</sup>, en travaillant sur le même mélange PLA/PCL et ont expliqué ceci par l'existence de deux phases (mélange non-miscible).

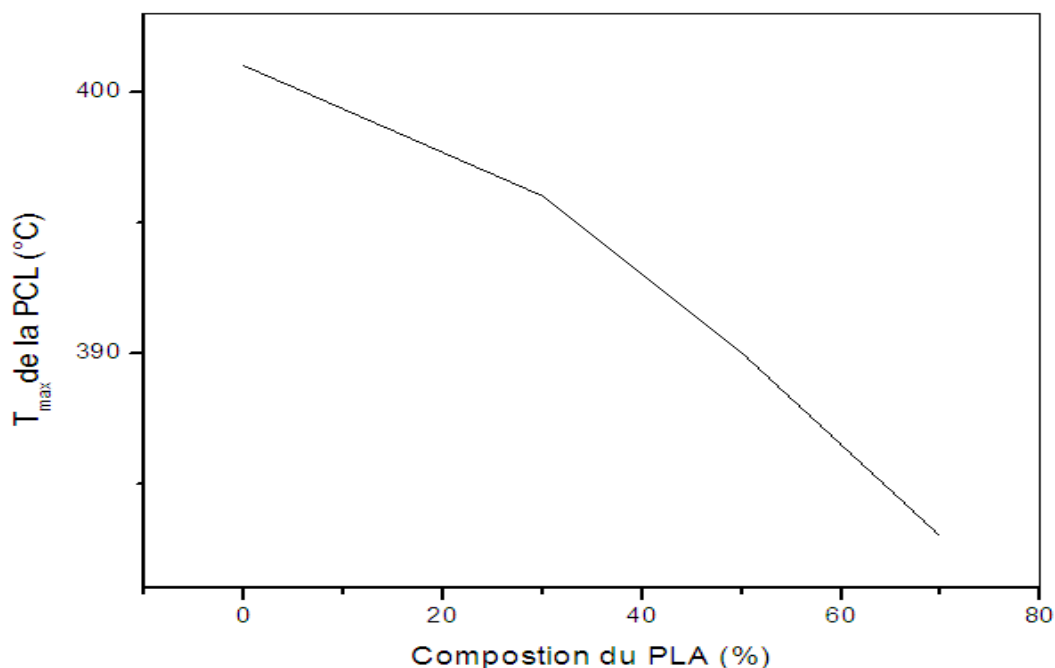


**Figure II-9:** Thermogrammes ATG du PLA, de la PCL et de leurs mélanges à différentes compositions.



**Figure II-10 :** Thermogrammes DTG du PLA, de la PCL et de leurs mélanges.

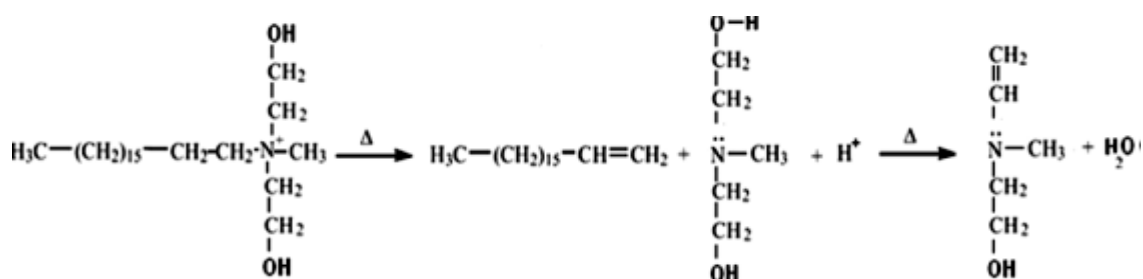
La figure II-11 montre que dans le mélange PLA/PCL, l'augmentation de la quantité de PLA provoque la diminution de la température de la dégradation maximale de la PCL, elle passe de 396 °C pour 30% de PLA à 383 °C pour 70% de celui-ci. **Sivalingam et al** <sup>[31]</sup>, ont constaté le même effet, en travaillant sur les mélanges PLA/PCL, PLA/PGA. Ils ont expliqué ceci par la libération de l'acide lactique qui catalyse sous l'effet de la chaleur la décomposition de la PCL.



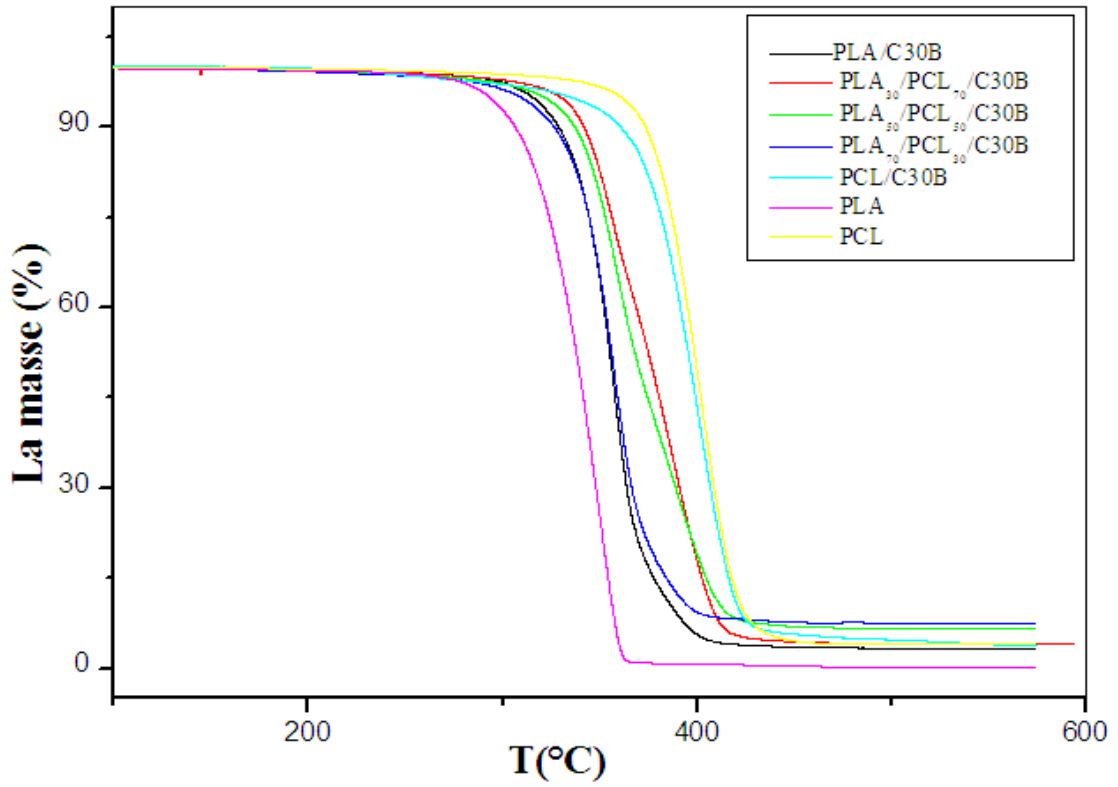
**Figure II-11** : Variation de la température de la dégradation maximale de la PCL en fonction de la composition de PLA.

### II.2.1.2. Etude de la stabilité thermique des nanocomposites

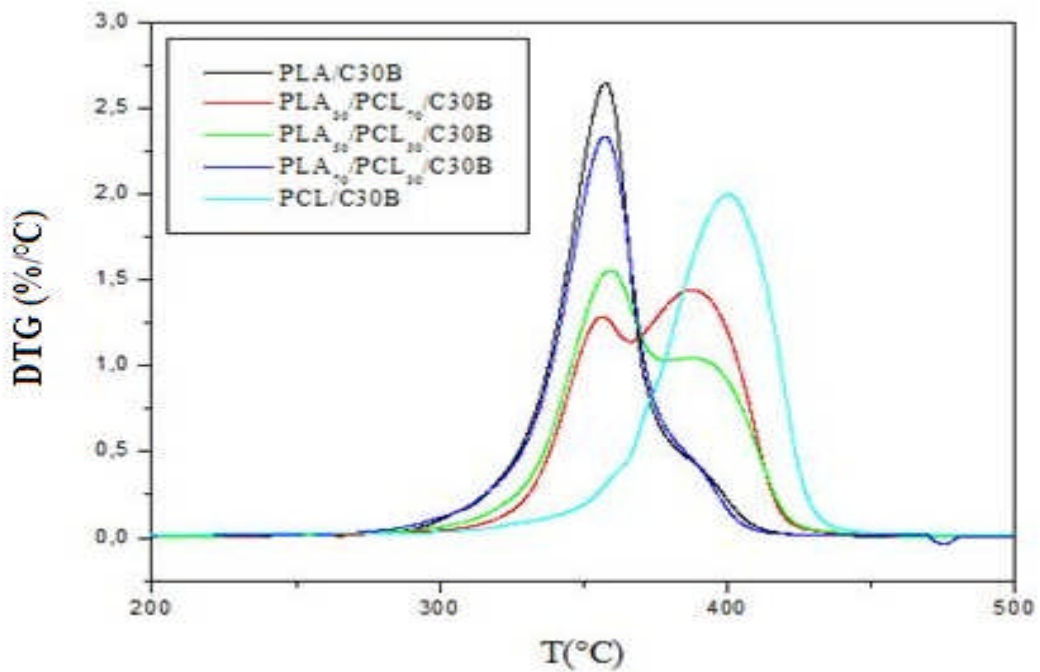
La figure II-13 montre que l'ajout de la C30B dans la PCL provoque une diminution de sa stabilité thermique (elle passe de 373,54°C pour PCL pur à 355°C pour PCL/C30B), ceci est peut être relié à la décomposition du surfactant de la cloisite 30B. Ce même résultat a été expliqué par **Sami et al** <sup>[13]</sup> par la décomposition des groupements hydroxyles de C30B qui produit des molécules d'eau (figure II-12), capable de favoriser la réaction d'hydrolyse de la polycaprolactone pour produire l'acide hexanoïque, qui accélère ainsi la décomposition de la PCL.



**Figure II-12** : Mécanisme possible de la décomposition de surfactant de la C30B.



**Figure II-13 :** Thermogrammes ATG des nanocomposites PLA/C30B, PCL/C30B et leurs mélanges.



**Figure II-14 :** Thermogrammes DTG des nanocomposites PLA/C30B, PCL/C30B et leurs mélanges.

Par contre, **Wu et al** <sup>[11]</sup>, ont constaté une amélioration de la stabilité thermique de la matrice PCL en présence d'une MMT-Na<sup>+</sup>. L'incorporation de 4% de la charge dans la PCL a permis d'augmenter sa température de décomposition de 25°C. Ils ont expliqué ceci par la distribution homogène de la nanocharge dans la PCL qui a réduit la diffusion de l'oxygène et des produits volatiles dans le nanocomposite.

Pour le nanocomposite PLA/C30B présentant une structure exfoliée (Figure II-3), une amélioration dans la stabilité thermique a été obtenue. La température de début de dégradation (à 5% de perte de masse) du PLA vierge passe de 293 à 315°C en présence de la C30B, ceci serait dû à la bonne dispersion de la charge C30B dans la matrice PLA. Ce même comportement a été trouvé par **Parakalan et al** <sup>[8]</sup>, qui ont étudié les nanocomposites PLA/C30B. Ils ont prouvé par l'analyse ATG que la température de la dégradation de PLA suit la quantité de la C30B, et ils ont obtenu un gain de 44°C sur la température maximale, pour 3% en poids de C30B. Ils ont attribué ce résultat à la structure exfoliée de cette argile, agissant comme étant une barrière à la diffusion des produits volatils dans la matrice PLA.

A partir du tableau II-2 regroupant les paramètres thermogravimétriques des différents matériaux, nous pouvons constater que la présence de la C30B dans le mélange PLA/PCL permet d'augmenter la température de début de la dégradation, et cela pour toutes les compositions. Les thermogrammes DTG montrent une diminution de la distance entre les deux pics PLA/PCL. Ces résultats peuvent s'expliquer par une tendance vers la miscibilité de ces mélanges. **Zhenyang et al** <sup>[5]</sup>, ont mené une étude sur le PLA/PCL (90/10) en présence de la nanocharge C30B à des fractions : 3, 5, 7.5, 10% en poids. Ils ont enregistré par ATG, une amélioration de la stabilité thermique, qui suit la teneur en C30B, où la température de début de la dégradation passe de 361.4°C pour PLA/PCL à 372.9°C pour PLA/PCL/5%C30B. Dans une autre étude réalisée par **Wisam et al** <sup>[22]</sup>, sur les nanocomposites PLLA/PCL-ODA-MMT préparés à l'état fondu, ils ont constaté à partir des résultats de l'ATG, que la température de dégradation de ces nanocomposites augmente avec l'addition d'ODA-MMT. Les thermogrammes de la DTG ont présenté une seule  $T_{max}$  qui est égale à 340°C contrairement aux polymères purs où il ya deux températures maximales (337°C, 491°C) qui correspondent respectivement au PLA et à la PCL. Ils ont attribué cette amélioration aux interactions entre la matrice de PLLA/PCL et l'argile.

Le tableau ci-dessous résume les différents paramètres thermiques des matériaux élaborés qui nous ont permis de discuter leur stabilité :

**Tableau II-2** : les paramètres thermogravimétriques de PLA, PCL et leurs mélanges sans ou en présence de la charge.

Les formulations	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)		ΔT <sub>max</sub> (°C)	Résidu à 500°C
			PLA	PCL		
PLA	293	306,6	348	-	-	0,2
PCL	362	373,5	-	401	-	4
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub>	323	333	346,8	396	49,5	4,5
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub>	316,4	328	350,7	390	39,4	5,4
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub>	314	326,6	353,5	383	29,7	4,7
PLA/C30B	315	329	357,5	-	-	3,3
PCL/C30B	335	355	-	396	-	5,1
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub> /C30B	329,8	342	356,4	388	31,9	4,1
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> /C30B	321,2	337	359	390	30,6	6,6
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> /C30B	317,03	327,3	357,6	388	30,5	4,7

Les valeurs de taux de résidu déterminé à 500°C, après décomposition complète de ces nanoblendes affichent une amélioration considérable. Cette augmentation est due à la matière inorganique alors que la matrice s'est totalement dégradée. L'augmentation du taux résiduel génère un chemin de diffusion plus long pour les produits de décomposition.

## II.2.2. Etude de la miscibilité et des propriétés thermiques par DSC

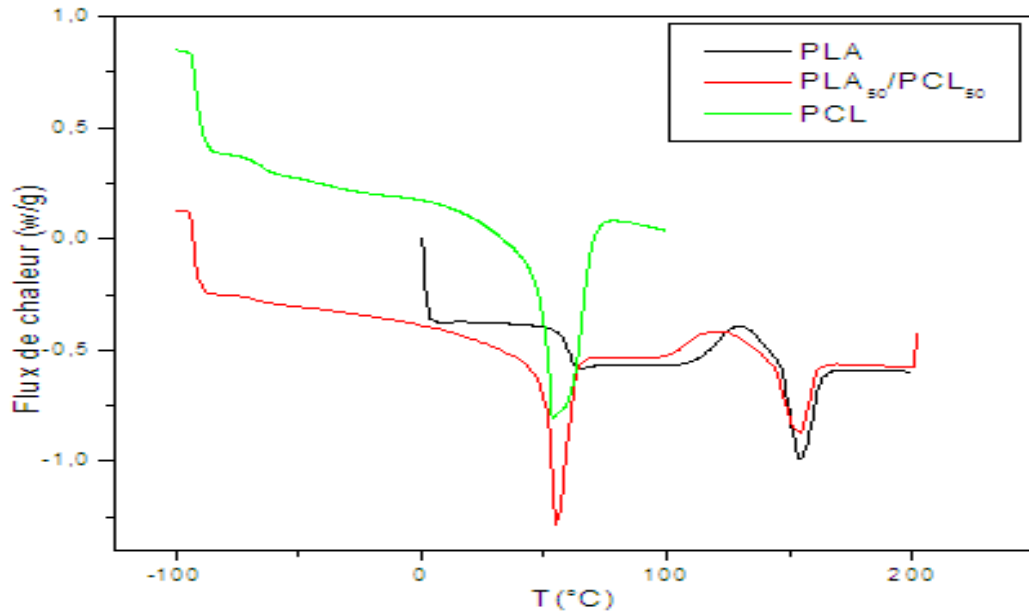
### II.2.2.1. Etude du mélange PLA/PCL

Les thermogrammes de DSC du PLA, de la PCL et de leur mélange de composition 50/50, déterminés lors du deuxième chauffage, sont regroupés dans la figure II-15.

La température de transition vitreuse du PLA se situe à 60°C et celle de la PCL est localisée à -66°C. Les températures de fusion du PLA et de la PCL sont de 155 et 54°C respectivement. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [8, 24, 31]. Le mélange PLA/PCL (50/50) montre une transition vers -65°C, caractéristique de la PCL, et une température de fusion dans le domaine 37-75°C et dont le pic est localisée à 55°C contenant également la transition vitreuse du PLA qui n'est pas apparente dans ce cas. L'apparition de la température de transition vitreuse de la PCL et sa valeur inchangée est une indication de l'immiscibilité de ce mélange, confirmant ainsi le résultat trouvé par MEB.

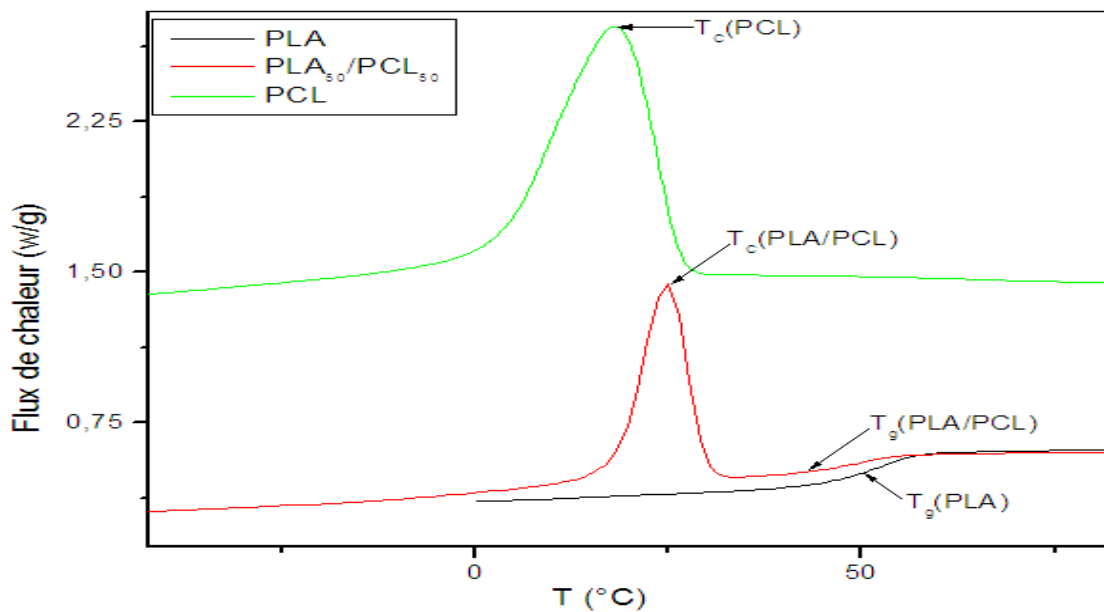
Dans le domaine de température 150-200°C, lors du chauffage, le PLA présente une température de fusion de 155°C, précédée par une cristallisation à environ 130°C. Dans le mélange PLA/PCL, la température de fusion n'est pas affectée alors que la température de cristallisation est diminuée d'environ 10°C, attribuée à la présence de la PCL qui agit comme promoteur de cristallisation. Des résultats similaires ont été rapportés par **Kim et al** [33] et **Lopez-Rodriguez** [24] dans leurs études sur les mélanges PLLA/PCL, PDLA/PCL respectivement.





**Figure II-15:** Superposition des courbes DSC (2<sup>ème</sup> chauffage) du PLA, de la PCL et du mélange pur PLA/PCL (50/50).

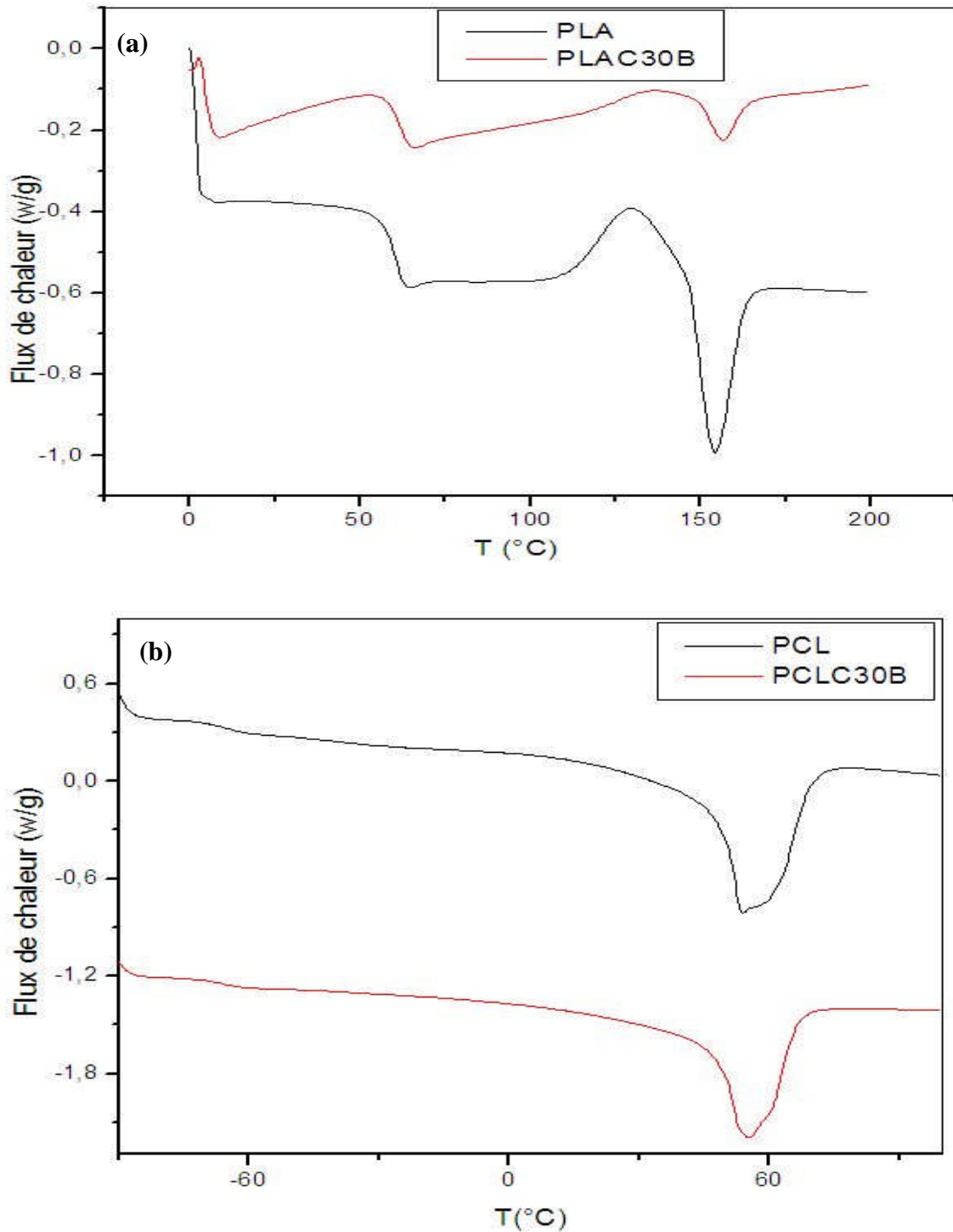
La figure II-16, représentant les thermogrammes de DSC du PLA, de la PCL et du mélange PLA/PCL (50/50) lors du refroidissement, montre une transition vitreuse pour le PLA et le mélange PLA/PCL. La température de transition vitreuse du PLA pur détectée lors du refroidissement se situe à 50.73°C et reste constante dans le mélange traduisant l'immiscibilité de ce système.



**Figure II-16:** Superposition des courbes DSC (1<sup>er</sup> refroidissement) du PLA, de la PCL et du mélange pur PLA/PCL (50/50).

### II.2.2.2. Etude des nanocomposites

Les thermogrammes de DSC du PLA et du nanocomposite binaire PLA/C30B, de la PCL et du nanocomposite PCL/C30B sont présentés dans la figure II-17a et II-17b respectivement.



**Figure II-17:** Superposition des courbes DSC (2<sup>ème</sup> chauffage) du PLA, de la PCL et de leur nanocomposites.

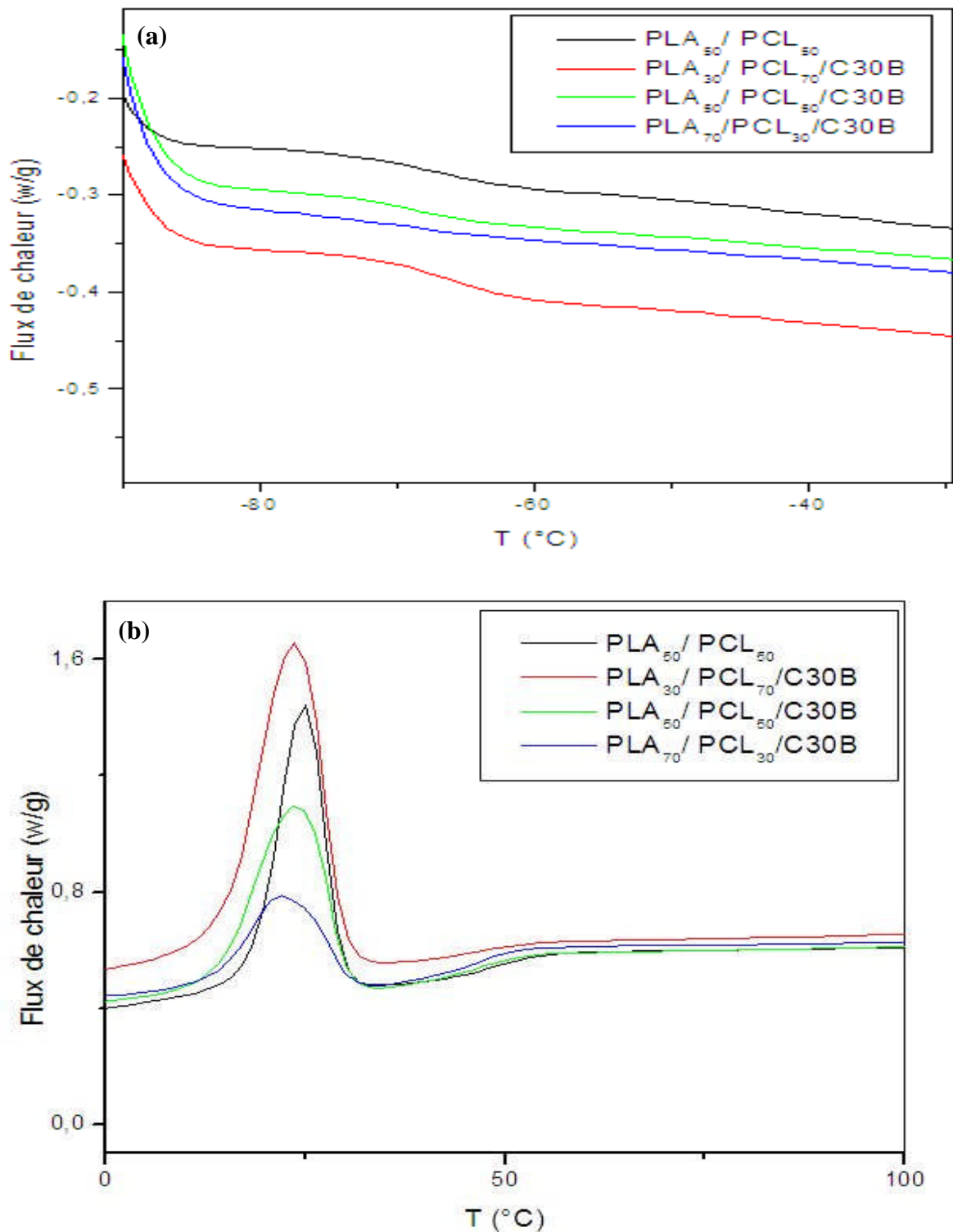
La présence de la cloisite 30B dans ces matrices (PLA et PCL) affecte peu leurs différentes caractéristiques thermiques. La température de fusion des deux polymères PLA et PCL se trouve augmentée de 3 et 2°C respectivement en présence de la cloisite 30B. Des résultats similaires ont été rapportés par **Mahanty et al** <sup>[19]</sup> lors de l'intercalation de 3% de la cloisite 30B à l'état fondu dans le PBAT. Ils ont enregistré une augmentation de 6°C de la température de fusion dans le nanocomposite PBAT/C30B3% par rapport au PBAT seul. Cette tendance est comparable à celle observée par **Wu et al** <sup>[11]</sup> qui ont élaboré des nanocomposites PCL/MMT-Na<sup>+</sup> en solution dans le DMF. Le pic de fusion se trouve décalée vers les hautes températures et suit l'augmentation de la fraction minérale dans le nanocomposite. Par contre, **Dana et al** <sup>[17]</sup> qui ont préparé des nanocomposites à matrice PLA dans une extrudeuse, contenant 1 et 2,5% en masse en C30B, ils ont obtenu des matériaux ayant le même point de fusion que le PLA vierge qui se situe à environ 180°C.

Les températures de transition vitreuse du PLA et de la PCL restent inchangées en présence de 3% d'argile organophile (figure II-17). Ceci indique que la mobilité des chaînes de ces deux polymères n'est pas affectée par les nanofeuillets de l'argile. Ce résultat est comparable avec celui obtenu par **Bénédicte et al** <sup>[35]</sup> qui ont préparé des nanocomposites PCL/C30B en fondu et ont rapporté que la présence de la nanocharge n'affecte pas la mobilité des macromolécules dans les matériaux PCL/C30B. Dans une autre étude, **Dana et al** <sup>[17]</sup> ont indiqué une augmentation de T<sub>g</sub> du PLA pour tout les nanocomposites PLA/C30B et plus particulièrement ceux à faibles concentrations en C30B (0,5 et 1%). **Parakalan et al** <sup>[8]</sup> ont obtenu par DSC une augmentation de température de transition vitreuse du PLA en présence de la C30B. Ils ont expliqué ceci par la réduction du volume libre dans le nanocomposite PLA/C30B qui résulte des interactions entre les groupements hydroxyles de l'ion modifiant et les fonctions carbonyles du PLA.

D'autres auteurs trouvent un phénomène inverse comme **Pluta et al** <sup>[16]</sup> qui ont préparé en fondu les mélanges de PLA avec 3 et 10% de la cloisite 30B. Ils ont rapporté une légère diminution de la T<sub>g</sub> dans ces matériaux par rapport à celle du PLA et ont attribué ceci au surfactant qui agit comme un plastifiant.

Les figures II-18(a) et 18(b) représentant les températures de transition vitreuse des mélanges PLA/PCL/C30B à différentes compositions montrant une légère augmentation de la température de transition vitreuse de la phase PCL et une faible diminution de la

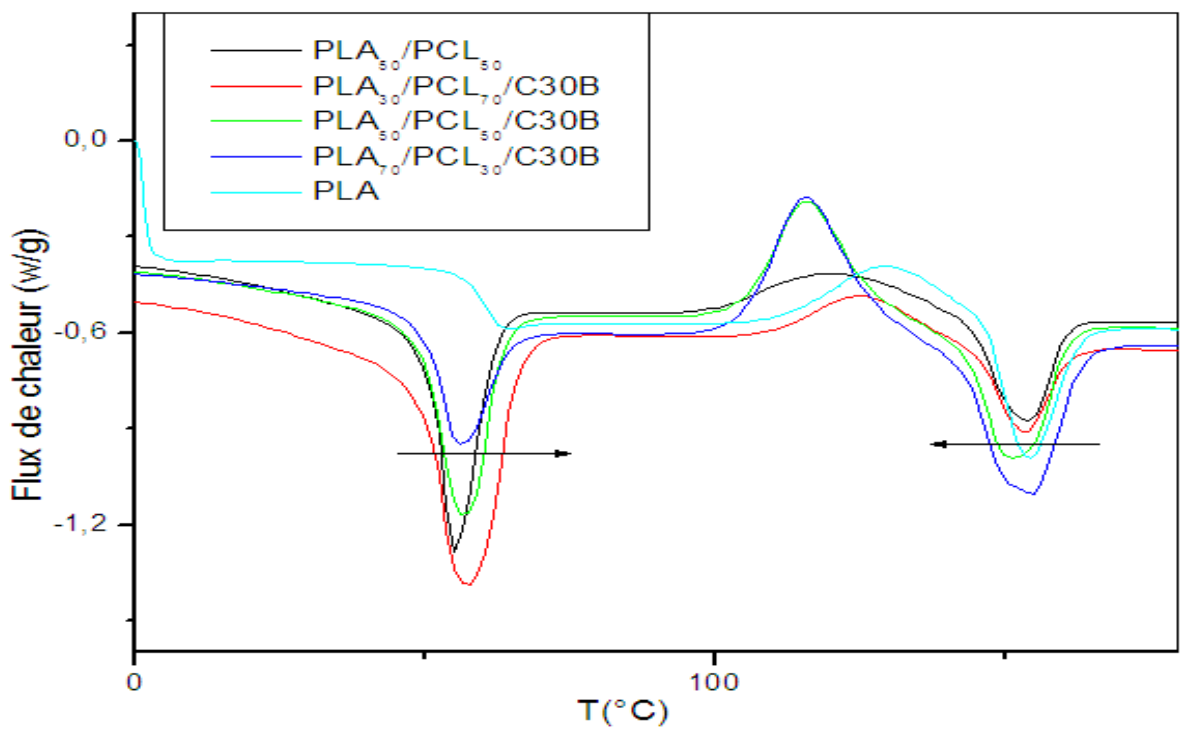
température de transition vitreuse du PLA. Ce résultat est une indication d'une tendance vers la miscibilité, corroborant celui obtenu par MEB.



**Figure II-18:** Superposition des courbes DSC du mélange pur PLA/PCL (50/50) et des nanocomposites ternaires : (a). 2<sup>ème</sup> chauffage, (b). 1<sup>er</sup> refroidissement.

Dans le domaine 0-180°C (figure II-19), on note une diminution de température de cristallisation de la phase PLA dans les mélanges PLA/PCL/C30B, quelle que soit la composition. Cette diminution est plus prononcée au fur et à mesure que la composition en PCL diminue. Cet état de fait est dû au rôle de promoteur de cristallisation de la PCL [21,30].

Concernant les températures de fusion, on remarque que la température de fusion de la phase PCL augmente pendant que celle du PLA diminue en présence de la C30B. Ces changements seraient liés à la meilleure adhésion interfaciale entre les phases PLA et PCL en présence de la C30B.



**Figure II-19:** Superposition des courbes DSC du PLA, du mélange pur PLA/PCL (50/50) et des nanocomposites ternaires (2<sup>ème</sup> chauffage).

Les paramètres thermiques des différents matériaux sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau II-4** : Les différentes caractéristiques thermiques déterminées par DSC.

Formulations	$T_g$ (PCL)	$T_g$ (PLA)	$T_f$ (PCL)	$T_f$ (PLA)	$T_c$ (PCL)	$T_c$ (PLA)
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PLA	-	60 <sup>(*)</sup> 50,73 <sup>(**)</sup>	-	155	-	130
PCL	-66	-	53,74	-	18	-
PLA/C30B	-	59,6 <sup>(*)</sup>	-	157	-	137
PCL/C30B	-65,6	-	55,10	-	19	-
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub>	-65	48 <sup>(**)</sup>	55,75	154	25	121
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub> /C30B	-62	47,5 <sup>(**)</sup>	58	153	24	125
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> /C30B	-62	44 <sup>(**)</sup>	57	151	24	115,5
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> /C30B	-63	44 <sup>(**)</sup>	56,5	154,4	22	116,2

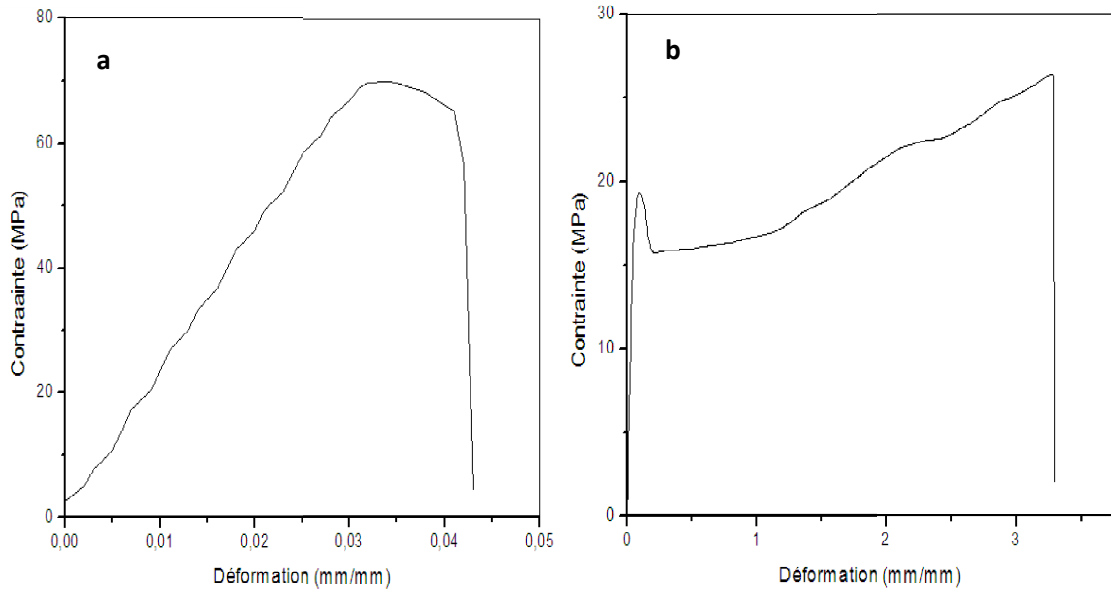
(\*) : Températures déterminées lors du deuxième chauffage.

(\*\*) : Températures déterminées lors du premier refroidissement.

### II.3. Etude des propriétés mécaniques

#### II.3.1. Etude des mélanges PLA/PCL

Les propriétés mécaniques à savoir le module d'Young, la contrainte maximale et la déformation à la rupture ont été mesurées par les essais de traction.



**Figure II-20:** Courbe contrainte-déformation : (a) PLA, (b) PCL.

A partir de la figure II-20, on constate que les deux polymères présentent un comportement mécanique différent. En effet, le polyacide lactique (figure II-20-(a)) illustre un caractère rigide avec un module d'Young de 2409 MPa et un faible allongement à la rupture de 3.4%. Ceci peut être attribué à sa température de transition vitreuse supérieure à la température à laquelle les tests ont été réalisés. Par contre, la polycaprolactone montre une très forte flexibilité qui est caractérisé par un faible module d'Young (387.2 MPa) et un allongement à la rupture très important (361.4%), résultante d'une basse température de transition vitreuse ( $-66^{\circ}\text{C}$ ), et d'une longue chaîne aliphatique.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature <sup>[12, 17, 24, 25]</sup>

**Tableau II-5** : les paramètres mécaniques de PLA, PCL et leurs mélanges.

<b>formulations</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Module d'Young (MPa)</b>
PLA	71,8	3,4	2409,0
PCL	27,5	361,4	387,2
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub>	32,5	207,5	1036,2
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub>	43,5	-	1534,4
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub>	61,1	-	2046,5

Les paramètres mécaniques regroupés dans le tableau ci-dessus, indiquent que les propriétés mécaniques des mélanges (le module d'Young, la contrainte maximale et la déformation à la rupture) dépendent de la composition. Leurs valeurs se trouvent entre celles des deux polymères pris séparément (loi des mélanges).

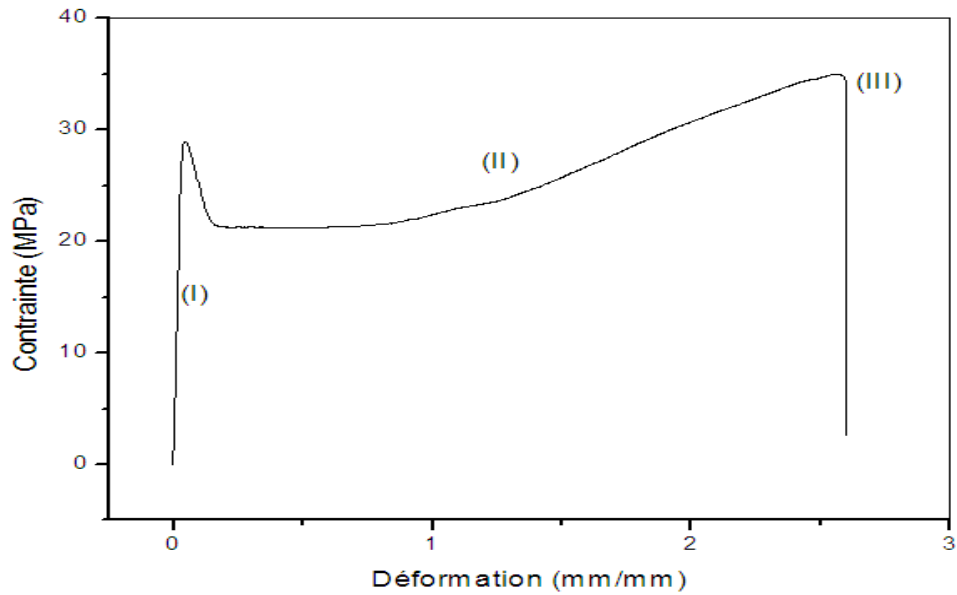
Pour tous les mélanges PLA/PCL, l'allure de la courbe contrainte-déformation est la même que celle représentée dans la figure II-21. Sur celle-ci on observe trois principaux domaines :

**Zone (I)**: domaine des déformations élastiques ou réversibles (zone linéaire) si l'on cesse la charge, l'éprouvette retrouve ses dimensions initiales

**Zone (II)**: dans ce cas la déformation est définie comme étant irréversible (ou permanente). Elle est appelée aussi déformation plastique.

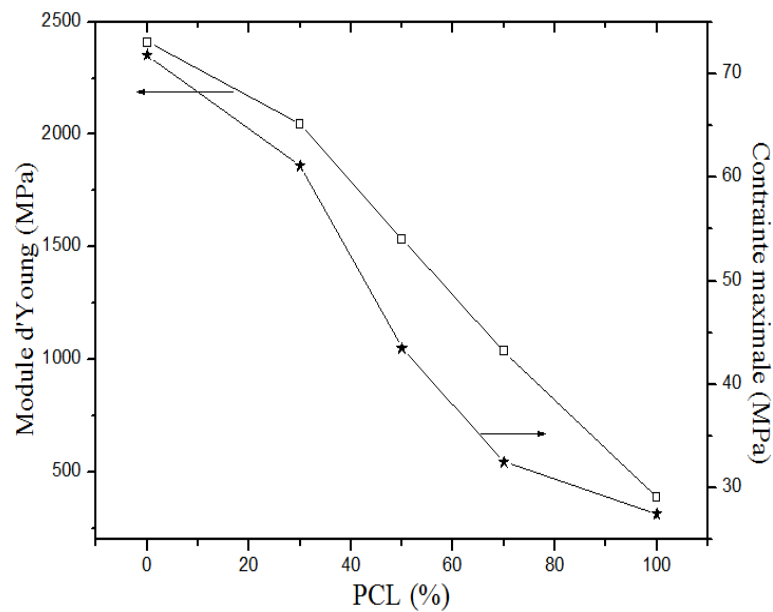
**Zone (III)**: représente la limite de la déformation plastique, qui se termine par une rupture.





**Figure II-21 :** Courbe de traction PLA/PCL.

La présence de la PCL dans le mélange fait diminuer la rigidité du PLA au fur et à mesure que sa concentration augmente dans le mélange. Ceci se traduit par l'augmentation de l'allongement à la rupture qui passe de 3,4% pour le PLA jusqu'à 207,5% en présence de 70% de PCL, et une diminution de la contrainte ainsi que du module d'Young, comme illustré dans la figure II-22.



**Figure II-22 :** Variation des paramètres mécaniques en fonction de la quantité de PCL.

Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs chercheurs. **Vilay et al** <sup>[7]</sup> ont étudié les mélanges PLLA/PCL ou du polybutylènesuscinate-co-lactate (PBSL) préparées à l'état fondu. Ils ont montré par les tests de traction que l'ajout de la PCL ou du PBSL dans la matrice PLLA provoque une diminution du module d'Young, de la résistance à la traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. Cet allongement était inférieur dans le cas du PLLA/PCL par rapport au PLLA/PBSL, ceci est une conséquence d'une immiscibilité plus marquée du premier mélange. La résistance et le module de flexion du PLLA diminuent en présence de PCL et PBSL, à cause des faibles interactions qui existent entre ces polymères et le PLLA. Dans une autre étude menée par **Yeh et al** <sup>[23]</sup> sur des mélanges PLA/PCL, les auteurs ont montré que le PLA possède une contrainte élevée (55,9MPa) et un faible allongement à la rupture (4,9%). La présence de PCL dans le mélange confère aux matériaux un meilleur allongement à la rupture et diminue sa résistance à la traction. **Hideto et al** <sup>[36]</sup> ont travaillé sur des films en PDLA/PCL, préparés en solution dans le chlorure de méthylène. Ils ont conclu que l'ajout de PLA dans la matrice PCL permet d'améliorer toutes ses propriétés mécaniques excepté l'allongement à la rupture. D'autres études <sup>[23, 24, 26]</sup> menées sur les mélanges PLA/PCL ont abouti aux mêmes résultats, à savoir une diminution du module, une augmentation de l'allongement à la rupture du PLA en présence de la PCL.

### II.3.1. Etude des nanocomposites binaires et ternaires

Les résultats des tests de traction des nanocomposites binaires (PLA/C30B, PLA/C15A, PCL/C30B et PCL/C15A) et ternaires (PLA/PCL/C30B et PLA/PCL/C15A) sont regroupés dans le tableau II-6.

**Tableau II-6** : Les paramètres mécaniques des nanocomposites PLA/C30B, PCL/C30, et leurs mélanges.

Formulations	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)	Pourcentage d'amélioration du module (%)
PLA/C30B	61,2	8,8	2438,9	1,24
PCL/C30B	20,7	292,8	385,7	0,39
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub> /C30B	32,8	295,3	1541,0	48,72
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> /C30B	41,7	-	2037,7	32,8
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> /C30B	56,8	-	2521,9	23,23
PLA /C15A	-	-	-	-
PCL/C15A	27,9	365,9	459,4	18,65
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>30</sub> /C15A	32,9	350,3	1208,4	16,62
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> /C15A	33,4	211,4	1664,7	08,49
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> / C15A	44,3	106,2	2050,6	0,2

En présence de la cloisite C30B, le module d'Young du PLA augmente de 2409 à 2438 MPa alors que celui de la PCL reste pratiquement constant. Cet état de fait peut-être dû à la meilleure dispersion de la C30B dans la matrice PLA.

Des résultats similaires ont été préalablement signalés par **Dana et al** <sup>[17]</sup> qui ont enregistré une augmentation du module de PLA de 2640 à 2690 MPa en présence de la cloisite 30B.

Dans une étude réalisée par **Sami et al** <sup>[13]</sup> sur des nanocomposites binaires à matrice PCL, préparés à l'état fondu, ils ont constaté que pour 1% en poids de C30B le module d'Young reste invariant. Par contre, **Pantoustier et al** <sup>[14]</sup>, lors de l'intercalation

à l'état fondu de quatre différentes nanocharges, ils ont rapporté pour le nanocomposite PCL/C30B (3%) une augmentation du module d'Young de 210 à 270 MPa et un bon allongement à la rupture (>500%).

Quand aux mélanges PLA/PCL, la présence de la C30B fait augmenter l'allongement à la rupture et améliore sensiblement le module, quelque soit la composition. En effet, une augmentation d'environ 500MPa a été observée pour tous les mélanges PLA/PCL contenant 3% de C30B. Cette amélioration importante du module serait due à la dispersion de la C30B dans la matrice PLA/PCL donnant lieu à une structure exfoliée d'une part, et à la meilleure compatibilité des mélanges PLA/PCL/C30B d'autre part.

Cette tendance a été déjà trouvée par **Zhenyang et al** <sup>[5]</sup>, qui ont enregistré une augmentation du module d'élasticité d'un mélange PLA/PCL (90/10) en présence de la C30B. Cette amélioration dépend de la concentration de la C30B jusqu'à 3%. Ils ont expliqué ce résultat non pas par le caractère rigide de cette nanocharge mais par l'existence d'une bonne adhésion polymère/charge.

Contrairement à la C30B, la cloisite 15A améliore le module de la PCL. En effet, ce dernier passe de 387 à 459MPa. Ce résultat serait dû à la bonne dispersion de la C15A dans la matrice PCL.

Ce résultat est en accord avec celui rapporté par **Janigova et al** <sup>[9]</sup> qui ont travaillé sur des nanocomposites binaires à matrice PCL, préparé à l'état fondu. Ils ont obtenu une amélioration du module d'Young de la PCL en présence de toutes les argiles testés (MMT-Na, C15A et C10A) mais avec un léger avantage pour les argiles organophiles, attribuée à la bonne dispersion de ces dernières dans la PCL. Dans une autre étude, **Sami et al** <sup>[13]</sup> ont mesuré les propriétés mécaniques des nanocomposites binaires à matrice PCL, préparés à l'état fondu et ils ont constaté que le module d'Young a augmenté avec l'incorporation de l'argile, avec un degré important obtenu dans le cas des nanocharges apolaires (Nanofil2), et cela à cause de la bonne dispersion de la première.

Par ailleurs, le module et l'allongement à la rupture des mélanges PLA/PCL sont améliorés en présence de C15A, quelque soit la composition. Cette augmentation est attribuée à la dispersion de la charge et à une légère amélioration de la compatibilité des mélanges PLA/PCL en présence de la C15A.

Des résultats semblables ont été déjà rapportés par **Ray et al** <sup>[28]</sup> lors d'une étude effectuée sur l'effet d'une nanocharge (C20A) sur un mélange immiscible de PP/PS. Ils ont montré que la présence de la C20A améliore le module des mélanges vierges. De plus, ils ont obtenus une amélioration de la ductilité du mélange PS/PP (20/80) en présence de cette argile. Ces résultats ont été interprétés par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PS et le PP.

Lorsque la concentration de la PCL dans les formulations PLA/PCL/argile augmente, on peut remarquer la diminution du module et de la contrainte maximale mais on enregistre une très grande flexibilité. Ce comportement est semblable avec celui rapporté par **Liang et al** <sup>[37]</sup> qui ont travaillé sur des nanocomposites ternaires à base de PLA/PCL/nano-CaCO<sub>3</sub>. Ils ont montré que l'augmentation de la fraction du PCL confère aux matériaux une très grande déformation à la rupture et fait baisser les deux autres caractéristiques (module d'élasticité et contrainte). Ils ont expliqué ces résultats par le fait que la PCL a un faible module d'Young par rapport au PLA.

**Références bibliographiques**

- [1]. Fiche technique: Ingeo™ Biopolymer 7001D de NatureWorks LLC, NW7001D\_051112V1
- [2]. S. Boufelgha, Memoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, **2012**.
- [3]. Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
- [4]. Cloisite® 15A Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc
- [5]. Y. Zhenyang, J. Yin, S. Yan, Y. Xie, J. Ma, X. Chen, *Polymer*, 48, 6439, **2007**.
- [6]. T. Takayama, M. Todo, *Journal of Materials Science*, 41, 4989, **2006**.
- [7]. V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, M. Todo, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1784, **2009**.
- [8]. K. Parakalan, J. Zhang, J. Yan, A. Shahbazi, L. Uitenham, J. Lou, *Environmental Science and Technology*, 219, **2009**.
- [9]. I. Janigova, F. Lednicky, D. J. Moskova, I. Chodak, *Macromol. Symp*, 301, 1, **2011**.
- [10]. D. Homminga, B. Goderis, I. Dolbnya, G. Groeninckx, *Polymer*, 47, 1620, **2006**.
- [11]. T. Wu, T. Xie, G. Yang, *Applied Clay Science*, 45, 105, **2009**.
- [12]. R. Neppalli, V. Causin, C. Marega, R. Saini, M. Mba, A. Marigo, *Polymer Engineering and Science*, 1, **2011**.
- [13]. L. Sami, N. Azema, D. Perrin, J-M. Lopez-Cuesta, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 382, **2010**.
- [14]. N. Pantoustier, B. Lepoittevin, M. Alexandre, A. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polymer Engineering and Science*, 42, 1928, **2002**.
- [15]. N. Leandro, A. Alvarez, A. Vazquez, *Materials Science and Engineering A*, 460–461, 121, **2007**.
- [16]. M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux, *European Polymer Journal*, 43, 2819, **2007**.
- [17]. K. Dana, J. Scudla, R. Puffr, A. Sikora, J. Baldrian, J. Kovarova, M. Slouf, F. Rypacek, *European Polymer Journal*, 42, 888, **2006**.

- [18]. J. L. Feijoo, L. Cabedo, E. Gimenez, J. Lagaron, J. Saura, *Journal of Materials Science*, 40, 1785, **2005**.
- [19]. S. Mohanty, S. K. Nayak, *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 195, **2012**.
- [20]. A. Hasook, S. Tanoue, Y. Iemoto, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1001, **2006**.
- [21]. S. Sabet, A. Katbab, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1954, **2008**.
- [22]. H. Wissam, A. Jaffar, W. Al-Janabi, *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 608, **2010**.
- [23]. J. Yeh, C. Wu, C. Tsou, W. Chai, J. Chow, C. Huang, K. Chen, C. Wu, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 571, **2009**.
- [24]. N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1299, **2006**.
- [25]. R. Rao, K. Suman, V. Rao, K. Bhanukiran, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3, 6259, **2011**.
- [26]. J.P.F. Inberg, R.J. Gaymans, *Polymer*, 43, 2425, **2002**.
- [27]. C. L. Simoes, J. C. Viana, A. M. Cunha, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 345, **2008**.
- [28]. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, A. Utracki, *Polymer*, 45, 8403, **2004**.
- [29]. Y. Zhu, H. Ma, L. Tong, Z. Fang, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 9, 1614, **2008**.
- [30]. V. Julien, P. Médéric, J. Huitric, T. Aubry, *Polymer*, 53, 1733, **2012**.
- [31]. G. Sivalingam, G. Madras, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 39, **2004**.
- [32]. M. Abdellatif, H. Gordon, G. Biresaw, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1177, **2007**.

[33]. C. Kim, K. Cho, E. Choi, J. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 226, **2000**.

[34]. N. Noroozi, L. Schafer, G. Hatzikiriakos, *Polymer Engineering and Science*, 2348, **2012**.

[35]. L. Bénédicte, M. Dvalckenaere, N. Pantousitier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberge, R. Jérôme, P. Dubois, *Polymer*, 43, 4017, **2002**.

[36]. Hideto Tsuji, Yoshito Ikada, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2367, **1996**.

[37]. J-Z. Liang, D-R. Duan, C-Y. Tang, C-P. Tsui, D-Z. Chen, *Polymer Testing* 32, 617, **2013**.



# Conclusion générale

## **Conclusion générale**

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés d'une part à l'étude de l'impact d'une argile sur la compatibilité d'un mélange immiscible (PLA/PCL) et d'autre part à l'effet de ces nanocharges sur les propriétés thermiques et mécaniques de ces mêmes mélanges. Les différents mélanges ont été élaborés par voie fondu dans une extrudeuse bi-vis en utilisant 3% massique de deux types d'argile (pour les nanocomposites): une nanocharge apolaire qui est la cloisite 15A et une autre polaire qui est la cloisite 30B.

La détermination des structures des nanocomposites a été effectuée grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus montrent une bonne dispersion des argiles C15A et C30B dans les différentes matrices. Par ailleurs, la meilleure dispersion a été enregistrée dans le cas des nanocomposites polymères/C30B.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les mélanges PLA/PCL sont immiscibles en toutes proportions. La présence des deux argiles a réduit considérablement le phénomène de séparation de phase en diminuant la taille des nodules. Les propriétés thermiques évaluées par ATG ont montré que la présence de 3% en poids de la C30B confère aux matrices polymères une meilleure stabilité thermique exceptée pour la matrice PCL, où l'OMMT agit comme catalyseur de dégradation. Les paramètres thermiques mesurés par DSC confirment l'existence de deux phases au sein des matériaux.

Les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PCL, à savoir le module d'Young, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture, sont intermédiaires à celles des deux polymères pris séparément. Mis à part la contrainte maximale, les deux autres caractéristiques se trouvent améliorées en présence de la cloisite 30B et la cloisite 15A ; ce qui prouve que celles-ci agissent à la fois comme renfort et agents compatibilisants.

Comme perspectives, nous suggérons de compléter cette étude par la microscopie électronique à transmission (MET) afin de voir la localisation des argiles pour bien comprendre leur effet sur le phénomène étudié, et par l'étude des propriétés barrières. Du fait que les deux polymères sont biodégradables, l'étude de leur biodégradabilité lorsqu'ils sont mélangés avec les deux argiles est souhaitée.

## Résumé

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles organophiles. A cet effet, les différents mélanges étudiés (PLA/PCL, PLA/nanocharges, PCL/nanocharges, PLA/PCL/nanocharges) ont été préparés à l'état fondu par extrusion. Deux charges différentes, l'une polaire (cloisite 30B) et l'autre apolaire (cloisite 15A) ont été utilisées dans la préparation des nanocomposites.

La morphologie et les propriétés thermiques des matériaux résultants ont été examinées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte maximale et l'allongement à la rupture) des mélanges vierges (PLA/PCL) et chargés (PLA/PCL/argile) ont été déterminées par des essais de traction.

La diffraction des rayons X a montré que des structures intercalées ont été obtenues avec la cloisite 15A pour les nanocomposites binaires (PLA/C15A et PCL/C15A) et ternaires (PLA/PCL/C15A), alors que des structures exfoliées ont été obtenues avec la cloisite 30B pour tous les nanocomposites, excepté le nanocomposite binaire PCL/C30B où une structure intercalée est enregistrée. La microscopie électronique à balayage a indiqué que tous les mélanges PLA/PCL étaient non-miscibles. La présence des nanocharges (cloisite 15A et cloisite 30B) a permis d'améliorer la compatibilité des mélanges PLA/PCL provoquant une amélioration des propriétés mécaniques. La stabilité thermique des mélanges PLA/PCL est améliorée en présence de la cloisite 30B.

**Mots clés** : Polymères biodégradables, mélanges polymères, cloisites, nanocomposites, miscibilité, propriétés.

## **Abstract**

Within the framework of this memory we were interested in the study of morphology and the thermal and mechanical properties of PLA/PCL blends in the presence of two organomodified clays. For this purpose, the various studied mixtures (PLA/PCL, PLA/clays, PCL/clays and PLA/PCL/clays) were prepared through melt-extrusion. Two kinds of clays, one polar (cloisite 30B) and the other non-polar one (cloisite 15A) were used for nanocomposites preparation.

The morphology and thermal properties of specimens were examined by X-ray diffraction (WAXD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analyze (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical properties (tensile modulus, tensile strength, and elongation at break) of virgin (PLA/PCL) and clay-modified blends (PLA/PCL/clay) were studied in traction mode.

X-ray diffraction showed that intercalated structures were obtained with the cloisite 15A for the binary nanocomposites (PLA/C15A and PCL/C15A) and ternary (PLA/PCL/C15A), whereas exfoliated structures were obtained with the cloisite 30B for all the nanocomposites, except binary nanocomposite PCL/C30B where an intercalated structure is recorded. Scanning electron microscopy revealed that all the PLA/PCL blends were immiscible. The presence of the nanocharges (cloisite 15A and cloisite 30B) made it possible to enhance the compatibility of PLA/PCL mixtures achieve an improvement of the mechanical properties. The thermal stability of PLA/PCL mixtures is improved in the presence of the cloisite 30B.

**Key words:** Biodegradable polymers, polymers blends, cloisites, nanocomposites, miscibility, properties.

## **Résumé**

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles organophiles. A cet effet, les différents mélanges étudiés (PLA/PCL, PLA/nanocharges, PCL/nanocharges, PLA/PCL/nanocharges) ont été préparés à l'état fondu par extrusion. Deux charges différentes, l'une polaire (cloisite 30B) et l'autre apolaire (cloisite 15A) ont été utilisées dans la préparation des nanocomposites.

La morphologie et les propriétés thermiques des matériaux résultants ont été examinées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte maximale et l'allongement à la rupture) des mélanges vierges (PLA/PCL) et chargés (PLA/PCL/argile) ont été déterminées par des essais de traction.

La diffraction des rayons X a montré que des structures intercalées ont été obtenues avec la cloisite 15A pour les nanocomposites binaires (PLA/C15A et PCL/C15A) et ternaires (PLA/PCL/C15A), alors que des structures exfoliées ont été obtenues avec la cloisite 30B pour tous les nanocomposites, excepté le nanocomposite binaire PCL/C30B où une structure intercalée est enregistrée. La microscopie électronique à balayage a indiqué que tous les mélanges PLA/PCL étaient non-miscibles. La présence des nanocharges (cloisite 15A et cloisite 30B) a permis d'améliorer la compatibilité des mélanges PLA/PCL provoquant une amélioration des propriétés mécaniques. La stabilité thermique des mélanges PLA/PCL est améliorée en présence de la cloisite 30B.

**Mots clés :** Polymères biodégradables, mélanges polymères, cloisites, nanocomposites, miscibilité, propriétés.

## **Abstract**

Within the framework of this memory we were interested in the study of morphology and the thermal and mechanical properties of PLA/PCL blends in the presence of two organomodified clays. For this purpose, the various studied mixtures (PLA/PCL, PLA/clays, PCL/clays and PLA/PCL/clays) were prepared through melt-extrusion. Two kinds of clays, one polar (cloisite 30B) and the other non-polar one (cloisite 15A) were used for nanocomposites preparation.

The morphology and thermal properties of specimens were examined by X-ray diffraction (WAXD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analyze (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical properties (tensile modulus, tensile strength, and elongation at break) of virgin (PLA/PCL) and clay-modified blends (PLA/PCL/clay) were studied in traction mode.

X-ray diffraction showed that intercalated structures were obtained with the cloisite 15A for the binary nanocomposites (PLA/C15A and PCL/C15A) and ternary (PLA/PCL/C15A), whereas exfoliated structures were obtained with the cloisite 30B for all the nanocomposites, except binary nanocomposite PCL/C30B where an intercalated structure is recorded. Scanning electron microscopy revealed that all the PLA/PCL blends were immiscible. The presence of the nanocharges (cloisite 15A and cloisite 30B) made it possible to enhance the compatibility of PLA/PCL mixtures achieve an improvement of the mechanical properties. The thermal stability of PLA/PCL mixtures is improved in the presence of the cloisite 30B.

**Key words:** Biodegradable polymers, polymers blends, cloisites, nanocomposites, miscibility, properties.

