

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**Université A.MIRA- BEJAIA**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**

## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

*En vue d'obtention du diplôme de MASTER*

*En Génie des Procédés*  
*Option : Polymères et Composites*

### **Thème**

***Etude de la biodégradation des mélanges  
PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires  
PBAT/PLA/Argiles***

**Préparé par : IDIR Fahem**

**Soutenu le 29/06/2015**

**Jury :**

**Présidente : Nabila ROUBA**

**MAA UAMB**

**Examinatrice : DJAMILA AMMIMER**

**MAA UAMB**

**Encadreur : Abderrahmane HABI**

**MCA UAMB**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de la Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Béjaïa sous la direction scientifique de Mr HABI, Maître de Conférence de Classe A à l'université de Béjaïa.

Je tiens tout d'abord à remercier le bon dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la santé et la volonté pour mener ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements au Dr *Abderrahmane HABI* de m'avoir proposé ce thème, de m'avoir encadré, de m'avoir témoigné son soutien et sa confiance, de m'avoir guidé et encouragé dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apportés, pour sa disponibilité et sa bonne humeur, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ce mémoire. Grâce à vous j'ai beaucoup appris.

J'exprime ma parfaite gratitude à M<sup>r</sup> *Boubkeur Seddik BOUAKAZ* pour sa gentillesse, son accessibilité, son écoute et toutes ses réponses à l'ensemble de mes questions. C'est un honneur pour moi de l'avoir connu.

J'exprime mes chaleureux remerciements à M<sup>elle</sup> *Salima ADRAR* de m'avoir aidé et orienté au cour de mon travail.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail M<sup>me</sup> *Djamila AMMIMER* et M<sup>me</sup> *Nabila ROUBA* qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinatrices de ce travail.

Je tiens à exprimer toute mon amitié à tous les membres du laboratoire (ingénieurs et techniciens) pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur collaboration, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes parents qui m'ont toujours aidé et soutenu.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.

## *Didicas*

**Tout d'abord, louange à " Allah " qui m'a guidé sur le chemin droit tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.**

**A mes très chers parents mohamed et salika que je prie le bon dieu de les accordés une longue vie et une bonne santé.**

**À mes très chers frères et sœurs pour leur soutient moral ou physique durant toutes ces années et que Dieu les bénissent et les protèges de tout mal.**

**A la mémoire de ma grand mère zeouina que dieu l'accueille dans son vaste paradis.**

**Mes amies et mes camarades, Mes enseignants et mes collègues d'étude. Et à**

**A la gentillesse des personnes qui m'ont aidés.**

**A tous ceux qui m'ont illuminé la voie de la science.**

*fahem*

## *Liste des abréviations*

**C30B** : Cloisite 30B.

**C15A** : Cloisite 15A.

**DRX**: Diffraction des rayons X.

**MEB**: Microscopie électronique à balayage.

**ATG**: Analyse thermogravimétrique.

**FTIR : Infra Rouge a transformée de fourrier**

**DTG**: Dérivé thermogravimétrique.

**ASTM**: American Society for Testing and Materials.

**PHA**: Poly (hydroxyalcanoates).

**PLA**: Poly (acide lactique).

**PVC**: Polychlorure de vinyle.

**PS** : Polystyrène.

**CO2** : Dioxyde de carbone.

**PHB**: Poly (3-hydroxybutyrate).

**PHBV**: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).

**PHBHx**: Poly (hydroxybutyrateco- hydroxyhexanoate).

**PHBO**: Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyoctonoate).

**PHBOd**: Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyoctadecanoate).

**PCL**: Poly (3-caprolactone).

**PBSA**: Poly (butylene succinate-co-butylene adipate).

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

**O:** Octaédriques.

**T:** Tétraédriques.

**MMT:** Montmorillonite.

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion.

**T<sub>c</sub>** : Température de cristallisation.

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1</b> : Développement des capacités de production des polymères biodégradables ...	4
<b>Figure I.2</b> : Voies de dégradation des polymères dans l'environnement .....	6
<b>Figure I.3</b> : Classification des polymères biodégradables .....	8
<b>Figure. I.4</b> : Structure moléculaire du polyacide lactique .....	9
<b>Figure I.5</b> : Formule chimique du PBAT .....	11
<b>Figure II.1</b> : Organisation multi-échelles de la montmorillonite.....	14
<b>Figure II.2</b> : Structure de la montmorillonite .....	15
<b>Figure II.3</b> : Modification de l'argile par échange d'ion.....	16
<b>Figure II.4</b> : Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ.....	17
<b>Figure II.5</b> : Elaboration de nanocomposites par voie solvant.....	18
<b>Figure II.6</b> : Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu.....	19
<b>Figure II.7</b> : Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites .....	19
<b>Figure II.8</b> : Différentes structures obtenues dans les matériaux nanocomposites .....	20
<b>Figure II.9</b> : Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules des gaz.....	21
<b>Figure II.10</b> : Dégradation accélérée d'un PLA en présence de 4% d'argile.....	23
<b>Figure IV.1</b> : Structure de l'ion quaternaire utilisé pour préparer la Cloisite 30B.....	32
<b>Figure IV.2</b> : Structure de l'ion modificateur de la Cloisite 15A.....	33
<b>Figure IV.3</b> : Vue de face de l'éprouvette dans un moule ouvert.....	35
<b>Figure IV.4</b> : Appareil de compression manuelle.....	36
<b>Figure IV.5</b> : Photographie de la machine de DRX.....	39
<b>Figure IV.6</b> : Photographie du microscope électronique à balayage.....	40
<b>Figure IV.7</b> : Photographie d'une TGA Q500.....	40

<b>Figure V.1:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B et des mélanges PBAT/PLA/C30B.....	42
<b>Figure V.2:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite 15A et des mélanges PBAT/PLA/C15A.....	43
<b>Figure V.3 :</b> Micrographies du MEB des mélanges PBAT/PLA purs :.....	46
(a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20. ....	46
<b>Figure V.4 :</b> Micrographies du MEB, en présence de 3% en masse de C30B, des mélanges PBAT/PLA : (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20. ....	48
<b>Figure V.5 :</b> Micrographies du MEB, en présence de 3% en masse de C15A, des mélanges PBAT/PLA : (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20. ....	49
<b>Figure V.6:</b> Thermogrammes ATG des mélanges PBAT/PLA purs à différentes compositions.....	50
<b>Figure V.7:</b> Thermogrammes DTG des mélanges PBAT/PLA purs à différentes compositions.....	51
<b>Figure V.8:</b> Thermogrammes ATG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C30B.....	52
<b>Figure V.9:</b> Thermogrammes DTG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C30B.....	53
<b>Figure V.10:</b> Thermogrammes ATG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C15A.....	53
<b>Figure V.11:</b> Thermogrammes DTG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C15A.....	53
<b>Figure V.12 (a) :</b> Spectres infrarouge des mélanges PBAT /PLA purs en fonction du temps.....	55
<b>Figure V.12 (b) :</b> Agrandissement de la zone représentée par le cercle (zone des carbonyles).....	55
<b>Figure V.13 (a) :</b> Spectres infrarouge des nanocomposites PBAT /PLA/C30B en fonction du temps.....	56
<b>Figure V.13 (b) :</b> Agrandissement de la zone représentée par le cercle (zone des carbonyles).....	57

<b>Figure V.14 (a) :</b> Spectres infrarouge des nanocomposites PBAT /PLA/C15A en fonction du temps.....	58
<b>Figure V.14 (b) :</b> Agrandissement de la zone représentée par le cercle (zone des carbonyles).....	58
<b>Figure V.15 (a) :</b> Evolution de la perte de masse du PLA en fonction du temps.....	60
<b>Figure V.15 (b) :</b> Evolution de la perte de masse du PBAT fonction du temps.....	60
<b>Figure V.15 (c) :</b> Aspect des films PLA et PBAT avant et après enfouissement.....	61
<b>Figure V.15 (d) :</b> Evolution de la perte de masse du mélange PLA <sub>80</sub> / PBAT <sub>20</sub> fonction du temps.....	62
<b>Figure V.15 (e) :</b> Aspect du film PLA <sub>80</sub> /PBAT <sub>20</sub> avant et après enfouissement.....	62
<b>Figure V.15 (f) :</b> Evolution de la perte de masse du mélange PLA <sub>80</sub> / PBAT <sub>20</sub> /C30B fonction du temps .....	63
<b>Figure V.15 (g) :</b> Evolution de la perte de masse du mélange PLA <sub>80</sub> / PBAT <sub>20</sub> /C15A fonction du temps .....	63
<b>Figure V.15 (h) :</b> Aspect du film PLA/PBAT/C30B avant et après enfouissement.....	64
<b>Figure V.15 (i) :</b> Aspect du film PLA/PBAT/C15A avant et après enfouissement.....	64
<b>Figure V.16 :</b> Milieux de culture témoin.....	65
<b>Figure V.17 :</b> Différents échantillons avant leur incubation.....	66
<b>Figure V.18 :</b> Différents échantillons après leur incubation.....	67

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA.....	10
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés physiques et mécaniques de PBAT.....	122
<b>Tableau IV.1</b> : Propriétés physiques d’Ingeo 7001D .....	31
<b>Tableau IV.2</b> : Propriétés physiques et mécaniques de PBAT.....	31
<b>Tableau IV.3</b> : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B.....	32
<b>Tableau IV.4</b> : Propriétés de la Cloisite15A .....	33
<b>Tableau IV.5</b> : Composition massique de chaque formulation. ....	34
<b>Tableau IV.6</b> : Conditions opératoires de mise en œuvre. ....	34
<b>Tableau V.1</b> : Résultats de DRX des mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A. ..	43
<b>Tableau V.2</b> : Paramètres thermogravimétriques des mélanges sans et en présence des argiles. ....	54
<b>Tableau V.3</b> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps .....	59
<b>Tableau V.4</b> : Evolution des cultures d’ <i>Aspergillus Niger</i> sur les différents films suivant la norme ASTM-D-1924-63. ....	67

# | Sommaire |

# *Sommaire*

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I**

### **Généralités sur les polymères biodégradables**

I.1. Introduction .....	4
I.2. Définitions .....	5
I.3. Dégradation et biodégradation des polymères .....	5
I.3.1. Biodégradation des polymères .....	6
I.4. Classification des polymères biodégradables .....	8
I.4.1. Biopolymères issus d'agro-ressource .....	9
I.4.2. Biopolymères issus des micro-organismes .....	9
I.4.3. Biopolymères issus de la biotechnologie .....	9
I.4.4. Biopolymères issus de la synthèse classique .....	11
I.5. Avantages et inconvénients des biopolymères .....	12
I.5.1. Principaux avantages des biopolymères .....	12
I.5.2. Inconvénients des biopolymères .....	12

## **Chapitre II**

### **Nanocomposites polymères/argiles**

II.1. Introduction .....	13
II.2. Nanocharges argileuses .....	13
II.2.1. Argiles lamellaires .....	13
II.2.2. Différents types de minéraux argileux .....	14
II.2.3. Montmorillonites .....	15
II.3. Modification des argiles par échange cationique .....	16
II.4. Nanocomposites polymères/argiles .....	16
II.4.1. Préparation des nanocomposites à base d'argile .....	17

II.4.1.1. Polymérisation in situ .....	17
II.4.1.2. Dispersion en solution .....	17
II.4.1.3. Dispersion en milieu fondu.....	18
II.5. Morphologies et structures des nanocomposites.....	19
II.6. Propriétés et applications des nanocomposites .....	20
II.6.1. Comportements mécaniques .....	20
II.6.2. Propriétés barrières.....	21
II.6.3. Stabilité thermique .....	22
II.6.4. Retardement au feu .....	22
II.6.5. Biodégradation .....	22

### **Chapitre III**

#### **Miscibilité des mélanges polymères**

III.1. Introduction .....	24
III.2. Définition.....	24
III.3. Les différents mélanges de polymères.....	25
III.4. Intérêt des mélanges de polymères .....	25
III.5. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	26
III.5.1. Théorie du Flory Huggins.....	27
III.6. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes.....	28
III.6.1. Objectifs de la compatibilisation .....	28
III.6.2. Différentes voies de compatibilisation .....	28
III.6.2.1. Procédé physique.....	28
III.6.2.2. Additifs physiques.....	29
III.6.3. Procédés réactifs.....	29

### **Chapitre IV**

#### **Méthodologie expérimentale**

III.7. Méthodes d'étude de la miscibilité.....	30
IV.1. Matériaux utilisés .....	31

IV.1.1. PLA.....	31
IV.1.2. PBAT .....	31
IV.1.3. Cloisite 30B .....	32
IV.1.4. Cloisie15A .....	32
IV.2. Formulation et mise œuvre.....	33
IV.3. Etude de la dégradation des mélanges PLA/PBAT et de leurs nanocomposites .....	35
IV.3.1. Enfouissement dans le sol.....	36
IV.3.2. Biodégradation des films par <i>Aspergillus Niger</i> .....	36
IV.4. Techniques de caractérisation .....	37
IV.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	37
IV.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	38
IV.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	39
IV.4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	40
IV.4.5. Perte de masse .....	41
<b>Chapitre V</b>	
<b>Résultats et discussions</b>	
V.1. Caractérisation des films polymères avec et sans charge .....	42
V.1.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX) .....	42
V.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
V.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) .....	50
V.2. Etude de la biodégradation des films élaborés .....	54
V.2.1. Enfouissement dans le sol .....	54
V.2.1.1. Evaluation de la biodégradation par IRTF .....	54
V.2.1.2. Evaluation de la perte de masse des échantillons enfouis dans le sol .....	59
V.2.2. Etude de la biodégradation en présence de l' <i>Aspergillus Niger</i> .....	65
<b>Conclusion générale</b> .....	69



# *Introduction*

## **Introduction générale**

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, tels que le polystyrène, le polypropylène et le polyéthylène, employés de nos jours dans quasiment tous les domaines de la vie quotidienne et de l'industrie [1].

Or, on se rend compte, de plus en plus souvent, que l'usage des polymères d'une durée de vie longue pour les applications de courte durée dans des secteurs tels que l'emballage (26% des emballages sont en plastique) n'est nullement justifié, en raison notamment du souci croissant de préserver les écosystèmes. La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de la pétrochimie. Etant donné leur longue durée de vie dans la nature, les matières plastiques traditionnelles, abandonnées çà et là, constituent une source importante de pollution pour l'environnement et représentent une menace pour les écosystèmes avec des effets à long terme et à retardement. 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 [1].

Cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux de l'environnement, composés de matières premières renouvelables et à courte durée de vie qu'on surnomme les polymères biodégradables [2].

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues [3]. 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 [4].

L'identification des micro-organismes capables de dégrader les plastiques sur les sites pollués et les effets positifs possibles résultant de cette élimination de plastiques biodégradables *insitu* sont devenus deux problématiques de recherche importantes. En

effet, comme il semble possible de laisser les plastiques se dégrader dans l'environnement, les études portant sur la dégradation des polymères par les micro-organismes sont devenues essentielles dans la mise au point et la synthèse de nouveaux matériaux biodégradables [2].

La production mondiale des polymères biodégradables est en croissance depuis 1990, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ainsi, la capacité de production a été multipliée par 500 entre 1990 et 2005 : 500 tonnes en 1990 et 250 000 tonnes en 2005. Ces tonnages restent cependant très faibles au regard des quantités de plastiques traditionnels produites annuellement (57 000 kT en 2010 et 80 000 kT en 2020), mais de récentes études ont annoncé que la capacité globale de production des polymères biodégradables a atteint approximativement 2 millions de tonnes en 2010 et devrait atteindre 3 à 5 millions tonnes en 2020 [2].

Parmi ces polymères biodégradables, on retrouve PLA et PBAT qui ont pris ces dernières années de l'ampleur à échelle industrielle mondiale, et cela on peut le constater par leurs utilisations dans différents domaines d'application. Afin d'améliorer leurs propriétés, plusieurs auteurs ont élaboré ces deux polymères avec différentes nanocharges pour obtenir des matériaux appelés nanocomposites. La nanocharge la plus utilisée est la montmorillonite. L'incorporation des celle-ci dans les matrices polymères améliore les propriétés thermiques, mécaniques et barrières [5-6].

Ce travail visent essentiellement l'étude de la biodégradabilité du polyacide lactique (PLA) et le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT), déjà largement commercialisés dans les secteurs agricoles (films de paillage en PBAT) et médicales (fixation orthopédique et films de suture en PLA), et leurs mélanges préparés à l'état fondu, sans et en présence de deux argiles organiquement modifiées: Cloisite 30B (C30B) et 15A (C15A). Pour cela, les matériaux élaborés ont été enfouis dans un sol de décharge et dans un milieu de culture solide en présence d'un champignon (*Aspergillus Niger*). Les phénomènes de biodégradation et/ou dégradation ont été mis en avant par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), massiration et par une évaluation visuelle de la surface des films.

Ce travail s'articule autour de Cinq chapitres :

**Le Premier chapitre** aborde les connaissances sur la biodégradation et les rappels bibliographiques sur les polymères biodégradables et leur origine dans la nature.

**Le deuxième et le troisième chapitre** sont consacrés pour les nanocomposites et un aperçu sur la miscibilité des mélanges polymères respectivement.

**Le quatrième chapitre** présente d'une part les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des différents matériaux, ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser (MEB, DRX, ATG), et d'autre part, les techniques ayant permis de déterminer leur capacité à se dégrader.

**Le cinquième chapitre** est relatif aux principaux résultats obtenus et leurs interprétations, suivi par une conclusion générale et des perspectives de recherche.

***Chapitre I***  
***Généralités sur les***  
***Polymères biodégradables***

## Chapitre I

### Généralités sur les polymères biodégradables

#### I.1. Introduction

Ces dernières années, les polymères biodégradables ont attiré beaucoup d'attention. Les sources renouvelables des matériaux polymériques offrent une alternative au maintien d'un développement durable d'une technologie attractive écologiquement et économiquement. Les innovations dans le développement des matériaux à partir des polymères biodégradables, la préservation de matières premières à base de pétrole complètent la dégradabilité biologique, la réduction dans le volume de garbage et la compostabilité dans le cycle naturel, protection du climat par la réduction du dioxyde de carbone libéré, aussi bien que les possibilités d'application des ressources d'agriculture pour la production des matériaux verts sont quelques-unes des raisons pour lesquelles ces matériaux ont suscité l'intérêt académique et industriel [1], comme s'est illustré sur la

Figure I.1:

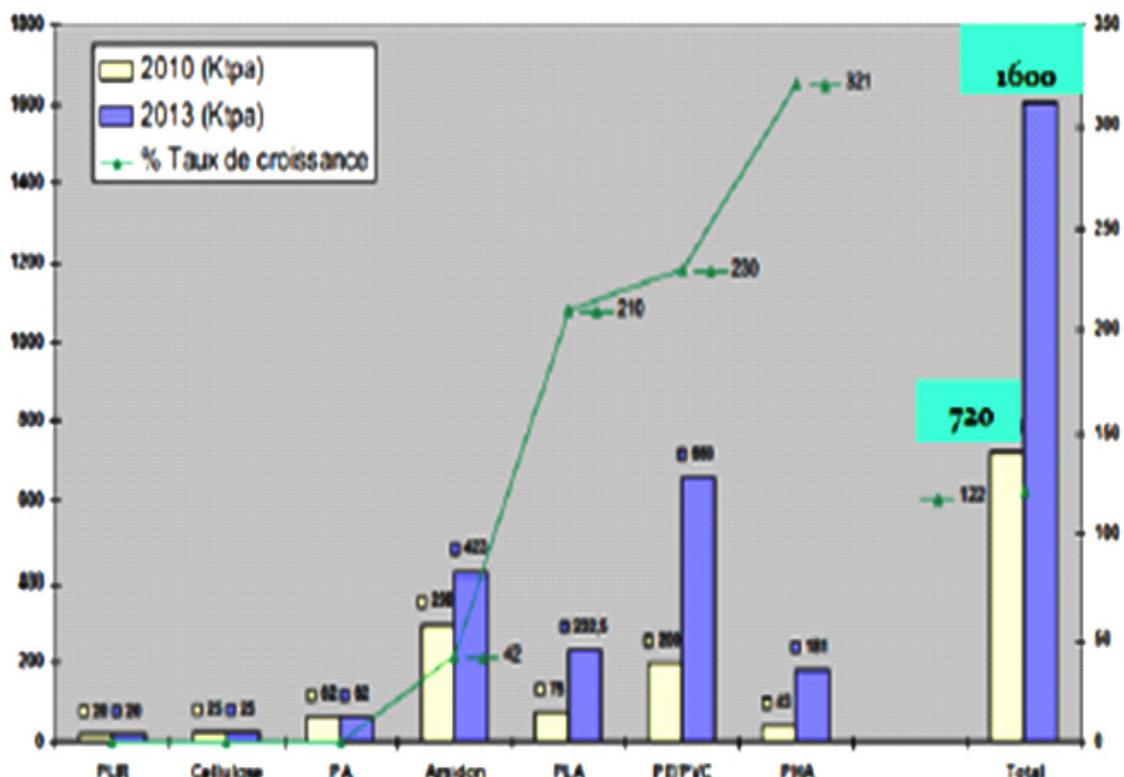


Figure I.1 : Développement des capacités de production des polymères biodégradables [2].

## I.2. Définitions

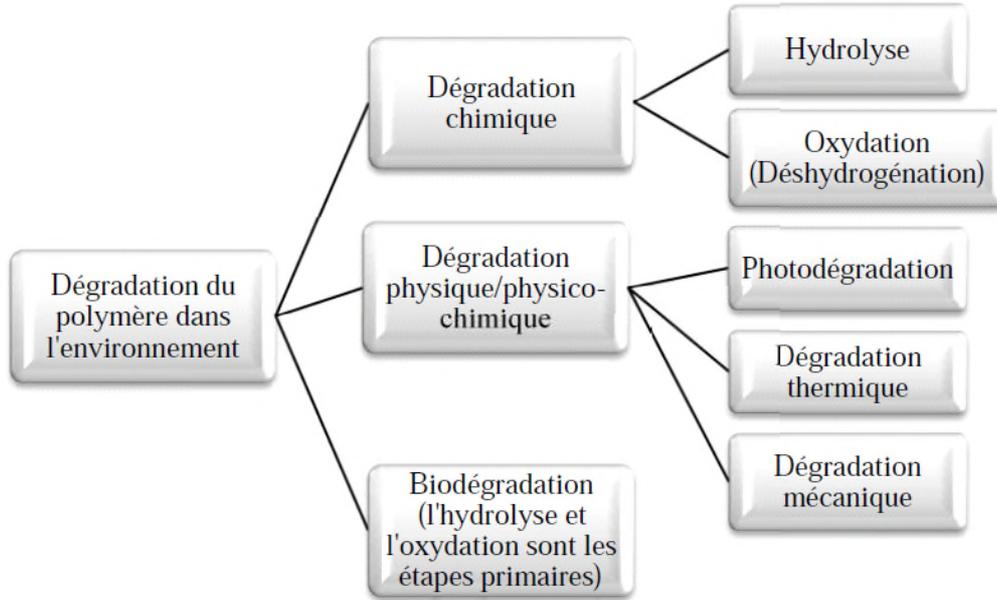
Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules de grande dimension, issus de l'assemblage covalent d'un très grand nombre d'unités qui dérivent d'un ou plusieurs monomères (appelés motifs). Autrement dit, ils sont formés de suites de monomères liés entre eux par des liaisons chimiques [3].

Les polymères 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. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et/ou  $\text{CH}_4$  et une nouvelle biomasse [4].

## I.3. Dégradation et biodégradation des polymères

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme. La dégradation est un changement destructif de la structure chimique, des propriétés physiques, ou de l'apparence du polymère [7]. Les polymères environnementalement biodégradables se sont les polymères qui se dégradent par l'effet combiné et cumulatif de la chaleur, de la lumière, du soleil, de l'oxygène, de l'eau, de la pollution, de microorganismes (bactéries, champignons, et algues) de macroorganismes (insectes, grillons, cloportes, les escargots), d'action mécanique, du vent et de la pluie [7].

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la dégradation et/ou bioconversion généralement observées dans les polymères. En effet, la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation et l'attaque biologique sont les principaux mécanismes responsables de la disparition de ces matériaux de l'environnement. La dégradation environnementale des polymères peut ainsi être divisée en processus biocatalytiques introduisant les enzymes (biodégradation) et les processus chimiques et radicalaire (la dégradation de la dégradation physico-chimique), tels que l'oxydation, l'hydrolyse, l'irradiation [7].



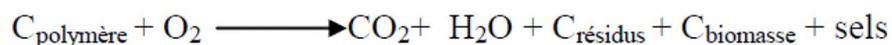
**Figure I.2** : Voies de dégradation des polymères dans l'environnement [6].

### I.3.1. Biodégradation des polymères

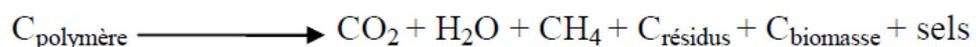
Il s'agit d'une fragmentation, initiée par de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique. A l'issue de celle-ci, la structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en  $H_2O$ ,  $CO_2$  et ou  $CH_4$ , une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique [6].

Le processus biochimique, ayant lieu en présence ou en absence d'oxygène, est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

Conditions aérobiques :



Conditions anaérobiques :



Il existe trois éléments clés indispensables pour la biodégradation [6,8] :

- **Les microorganismes** : la base de tout processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par le processus.
- **L'environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation, comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité.
- **Le substrat** : la structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré d'hydrophobicité, la stéréochimie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

### I.3.2. Etapes de la biodégradation

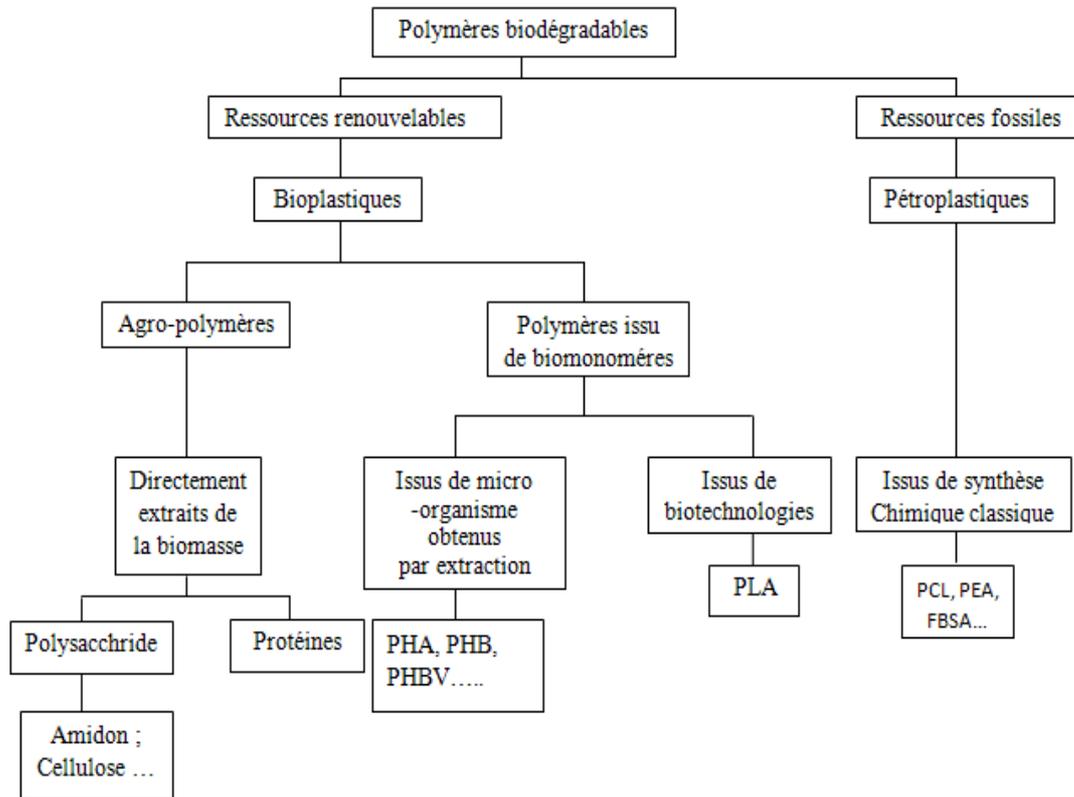
La biodégradation a lieu en deux étapes : la dégradation primaire (ou partielle) et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes et fragmentation du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et le microorganisme augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes des polymères) ou des exo-enzymes (clivages des unités monomères terminales de la chaîne principale) [9].

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomère formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules ou ils sont bioassimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse [9].

### I.4. Classification des polymères biodégradables

Les biopolymères diffèrent suivant leur nature chimique, leur mode de production ou leur mécanisme de dégradation. En conséquence, plusieurs classifications ont été établies.

Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leur mode de production (**Figure I.3**).



**Figure I.3:** Classification des polymères biodégradables [10].

#### I.4.1. Biopolymères issus d'agro-ressource

Ils se forment à l'intérieur des cellules des végétaux par des mécanismes métaboliques complexes. Il s'agit principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine...). Ces polymères sont très abondants dans la nature et leur coût reste modéré [9].

#### I.4.2. Biopolymères issus des micro-organismes

Ils sont synthétisés par fermentation de matières premières d'origines naturelles, puis excrétés ou stockés par des microorganismes. Par la suite, se pose donc le problème de l'extraction du polymère qui rend son prix élevé et peu compétitif pour l'instant. Il s'agit principalement de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA) [11].

### I.4.3. Biopolymères issus de la biotechnologie

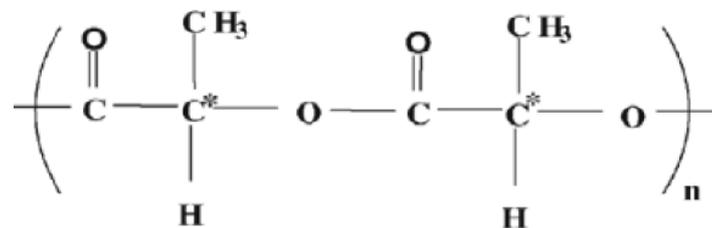
Ce sont des polymères dont le monomère est produit par des bactéries. Une fois le monomère extrait, le polymère est synthétisé par voie chimique classique. On citera à titre d'exemple un polymère issu de la biotechnologie, le polyacide lactique est obtenu par polymérisation de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation du glucose [11].

Le polyacide lactique (PLA) est polymérisé soit par polycondensation ou bien par polymérisation par ouverture de cycle. La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation :

- **La première voie** : consiste en une polymérisation par polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse moléculaire, cassant et vitreux, inutilisable sans utilisation d'un agent couplant externe pouvant augmenter sa masse moléculaire.

- **La seconde voie** : est la polymérisation par ouverture de cycle (en anglais, ring opening polymérisation ROP), incluant une polycondensation de l'acide lactique, suivie d'une dépolymérisation en un dimère cyclique déshydrate, le lactide, lui-même polymérisé par ouverture de cycle en PLA [11].

Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement appelés polyacide lactique et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés polylactide, les deux sont nommés PLA. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant par rapport à la polycondensation qui la moins chère. Sa structure est représentée dans la **Figure. I.4** [11,12].



**Figure. I.4** : Structure moléculaire du polyacide lactique[9].

Les grades du PLA commercialement disponibles sont des copolymères du poly (L-lactide) avec meso-lactide ou D-lactide. La quantité de l'énantiomères D affecte les propriétés du PLA tels que la température de fusion, le degré de cristallinité ....etc. Le

PLA est facile à fabriquer et possède de bonnes propriétés mécaniques, plasticité thermique et biocompatibilité, et il est donc un polymère prometteur pour diverses applications finales (**Tableau I.1**) [13,14].

**Tableau I.1** : Propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA [15].

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 ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-2}$ ) à 25°C	172

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

- Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets.

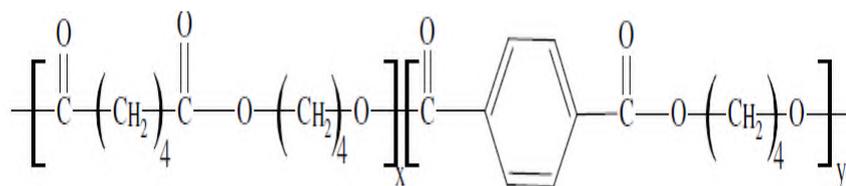
- Applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages.

- Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage

- Utilisation du PLA dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires [16,17].

#### I.4.4. Biopolymères issus de la synthèse classique

Ils sont obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Parmi eux, on citera à titre d'exemple le poly (butylène adipate -co-téréphtalate) (PBAT) qui est un copolymère statistique semi-cristallin. Les motifs constitutifs sont le butylène adipate (BA) et le butylène téréphtalate (BT), il est obtenu par la réaction de condensation entre le butanediol-1,4 et un mélange d'acides adipique et téréphtalique [18,19].



**Figure I.5:** Formule chimique du PBAT [1].

**Witt et al 2013** ont montré que ce copolyester présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour une concentration supérieure à 35 % molaire en acide téréphtalique, mais que son taux de biodégradation diminue fortement pour une concentration supérieure à 55 %. Il est important de choisir le bon rapport zones aliphatiques/zones aromatiques lors de la synthèse. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35 et 55% molaire, le copolyester présente un bon compromis entre 'biodégradabilité' et propriétés d'utilisation [2]. Le tableau ci-dessous donne quelques propriétés physiques du PBAT :

**Tableau I.2 :** Propriétés physiques et mécaniques de PBAT [10].

Propriétés	PBAT
Densité	1.21
Température de fusion (°C)	110-115
Température de transition vitreuse (°C)	-30
Cristallinité (%)	20-35
Module d'Young (MPa) (NFT 51-035)	52
Elongation à la rupture (%) (NFT 51-035)	>500
Contrainte à la rupture ou maximale (MPa) (NFT 51-035)	9
Biodégradabilité (à 60 jours selon ASTM 5336) (%)	100
Perméabilité vapeur d'eau (g. m <sup>-2</sup> .jour <sup>-1</sup> ) à 25°C	550

**I.5. Avantages et inconvénients des biopolymères****I.5.1. Principaux avantages des biopolymères**

- Neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub>.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

**I.5.2. Inconvénients des biopolymères**

- Prix de vente élevé (coût et faible production).
- Propriétés physiques parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7.5 €/kg [20].

*Chapitre II*  
*Les nanocomposites*

## **Chapitre II**

### **Nanocomposites polymères/argiles**

#### **II.1. Introduction**

L'utilisation quotidienne des matériaux polymères dans des secteurs d'activité divers comme l'automobile ou l'emballage nécessite des progrès et innovations permettant d'améliorer les propriétés de ces matériaux et d'augmenter la diversification de leurs champs d'applications. L'incorporation d'agents renforçant dans les polymères conduit à des matériaux dits composites et permet de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Le noir de carbone, les fibres de verres ainsi que de nombreuses charges minérales sont devenues aujourd'hui classiques [21].

Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques en tant que charges. On est ainsi passé d'une taille micrométrique avec les charges dites traditionnelles à nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de « Nanocomposites » [22].

#### **II.2. Nanocharges argileuses**

Il existe deux grandes familles de nanocharges, les nanocharges organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Concernant celles dites inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles ou les silices, cependant les plus utilisées actuellement sont les argiles comme le talk ou la montmorillonite. Ce succès vient du bon compromis qu'elles offrent entre un coût très faible, une facilité d'utilisation et la propriété d'être biodégradable. Malheureusement, leurs propriétés hydrophiles rendent leur association avec les matrices polymères plus difficile, d'où la nécessité d'une modification pour les adapter aux résines organiques fortement hydrophobes [23].

##### **II.2.1. Argiles lamellaires**

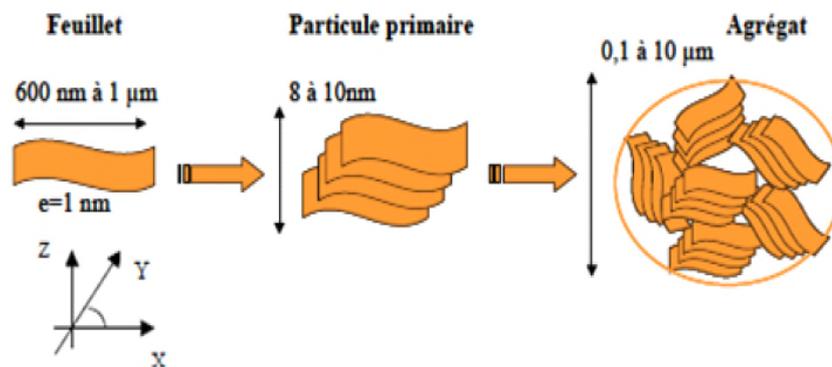
Depuis de nombreuses années, l'incorporation d'une phase dure est le principal moyen d'augmenter la rigidité des polymères de commodités. A ce titre, de nombreux types de matériaux sont employés en tant que charges ou de renforts conventionnels, au premier

rang des quels on retrouve le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone ou bien encore les fibres de verre. L'augmentation des interactions polymères-particules est la principale idée ayant conduit à l'incorporation de particules nanométriques. Celles-ci peuvent effectivement présenter une très grande surface spécifique accessible au polymère. C'est la raison pour la quelle, les principales charges utilisées pour l'élaboration des nanocomposites sont des argiles issues de la famille des phyllosilicates [21].

## II.2.2. Différents types de minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon :

- **Minéraux de type 1:1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite[24].
- **Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'inter-feuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas [24].
- **Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter-feuillet constitué par une couche d'octaèdres [24]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite. Enfin, les nanofeuillets ont également la particularité de pouvoir s'organiser à différentes échelles. On parle alors de structuration dans la **Figure II.7**.

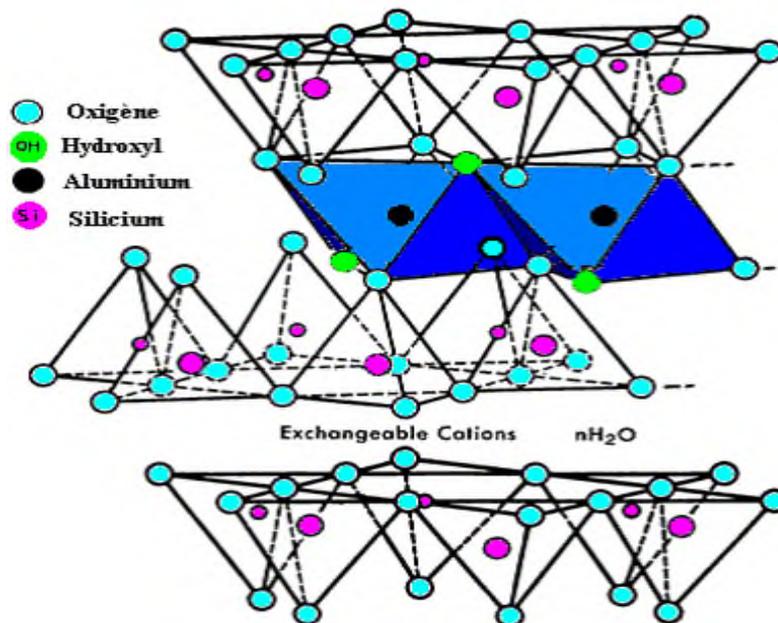


**Figure II.1** : Organisation multi-échelles de la montmorillonite [24].

L'échelle la plus fine est le feuillet, décrit ci-dessus, assimilable à un disque ou une plaquette. La particule primaire, d'une épaisseur comprise entre 8 et 10 nm, est constituée d'un empilement d'une dizaine de feuillets dont les forces les reliant sont de type Van der Waals. L'organisation au sein de cette particule est turbostratique, dans le sens où les feuillets présentent un désordre orientationnel dans le plan (x:y) mais forment un empilement relativement ordonné selon un axe vertical z, perpendiculaire aux feuillets. Enfin l'agrégat, de forme plus sphérique, est formé d'un assemblage de particules primaires dans toutes les directions. Sa taille est alors généralement comprise entre 0,1 et 10 micromètres, définissant la granulométrie de la poudre initiale. Cette organisation multi-échelles joue un rôle important, notamment en ce qui concerne la rhéologie [25].

### II.2.3. Montmorillonites

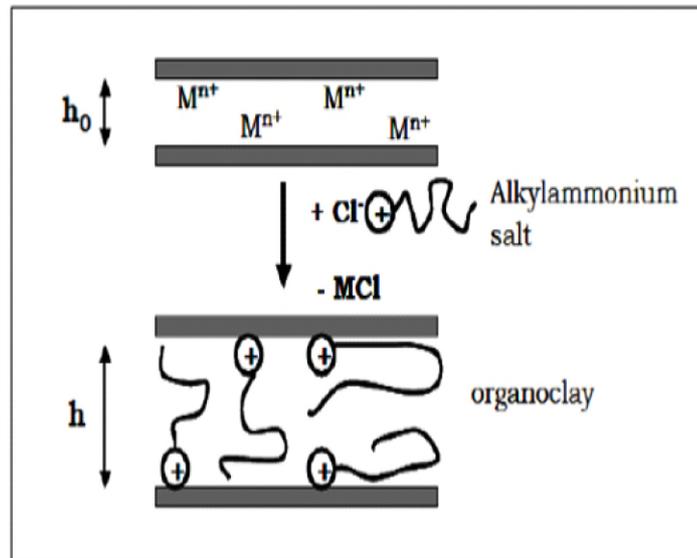
Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Sa structure est donnée dans la **Figure II. 2** [26].



**Figure II.2** : Structure de la montmorillonite [26].

### II.3. Modification des argiles par échange cationique

Les phyllosilicates ne sont compatibles qu'avec des polymères hydrophiles, tels le polyoxyde d'éthylène (POE) ou le polyvinylalcool (PVA). Pour les rendre compatibles avec d'autres matrices polymères, il faut modifier leur surface hydrophile en une surface organophile, ce qui rend alors l'intercalation des chaînes polymères possible. En général, cela peut être fait par des réactions d'échange d'ions en milieu aqueux avec tensioactifs cationiques notamment des alkylammonium ou alkylphosphonium. Cette réaction d'échange d'ions est illustrée sur la **Figure II.3**. Une telle modification organique de l'argile sert à élargir les galeries de l'argile et, en même temps, à accorder les polarités de surface de l'argile avec la polarité du polymère. De cette manière, il est possible de favoriser l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries de l'argile [27].



**Figure II.3** : Modification de l'argile par échange d'ion [27].

### II.4. Nanocomposites polymères/argiles

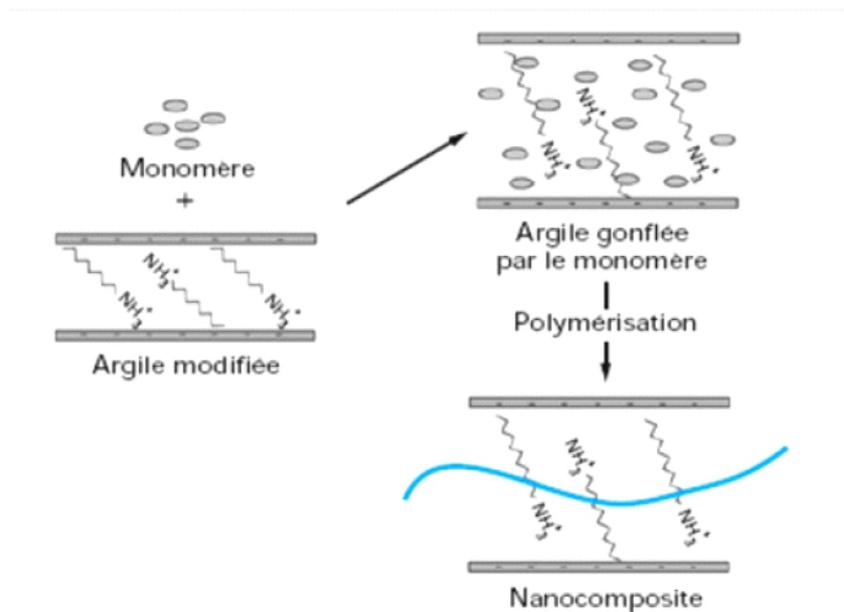
Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La nuance réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m), soit 100 à 100000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels. De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des nanocomposites 'polymère/argile' se base sur les interactions interraciales entre les nanoparticules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique. Ainsi, et dans des conditions particulières, l'obtention de la structure exfoliée (la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère d'une façon individuelle), confère à

ces matériaux une amélioration globale des propriétés comme la tenue au choc, la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle, les propriétés de surface en termes de définition et d'aptitude à la coloration et des propriétés mécaniques [27].

#### II.4.1. Préparation des nanocomposites à base d'argile

##### II.4.1.1. Polymérisation in situ

Le monomère polymérisable est d'abord intercalé dans le phyllosilicate puis une technique adéquate de polymérisation est utilisée pour induire la polymérisation du monomère (**Figure II.4**). Cette méthode est très appropriée avec les polymères thermodurcissables [30].



**Figure II.4** : Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ [28].

##### II.4.1.2. Dispersion en solution

Dans ce type de mise en œuvre, le polymère et l'argile sont, respectivement, solubilisé et gonflée dans un solvant commun (**Figure II.5**). Les solvants couramment utilisés sont l'eau, l'acétone, le chloroforme, ou le toluène. Le polymère est alors adsorbé sur les feuillets délamérés de l'argile puis évaporé pour obtenir le nanocomposite. Cette synthèse a pour étape critique, l'évaporation du solvant [28].

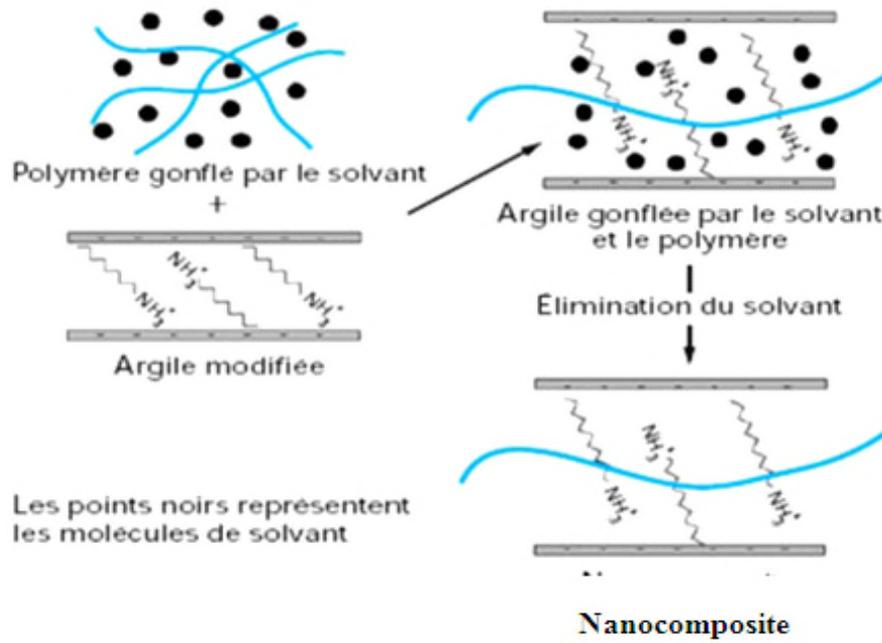


Figure II.5 : Elaboration de nanocomposites par voie solvant [28].

### II.4.1.3. Dispersion en milieu fondu

Le mélange est fait soit par voie mécanique, soit par extrusion ou malaxage sur équipements de transformation des matières plastiques. L'ensemble polymère fondu-argile est ensuite refroidi à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour obtenir le nanocomposite. Ce type de procédé présente un grand intérêt pour l'industrie car est compatible avec les techniques industrielles d'élaboration des plastiques telles que l'extrusion ou le calandrage [29].

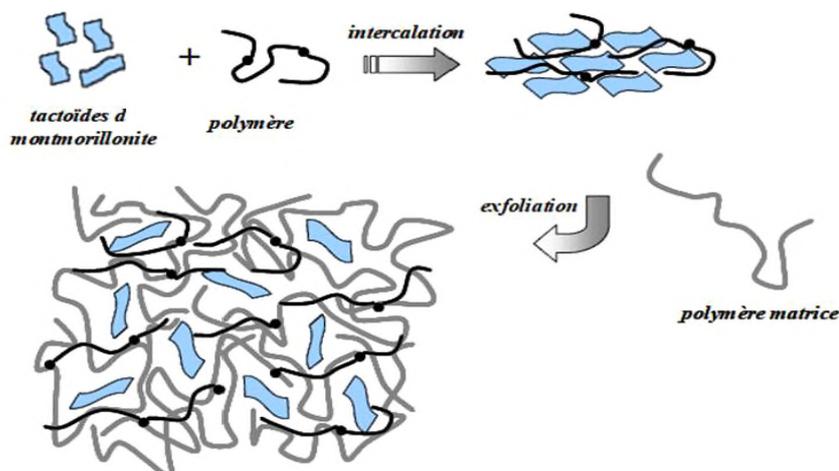
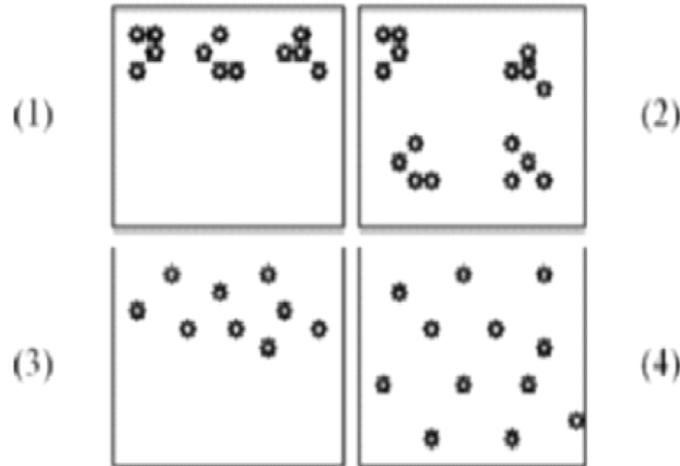


Figure II.6 : Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu [30].

## II.5. Morphologies et structures des nanocomposites

La **Figure II.7** montre la dispersion d'une nanocharge au sein de la matrice traduisant le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts [31].



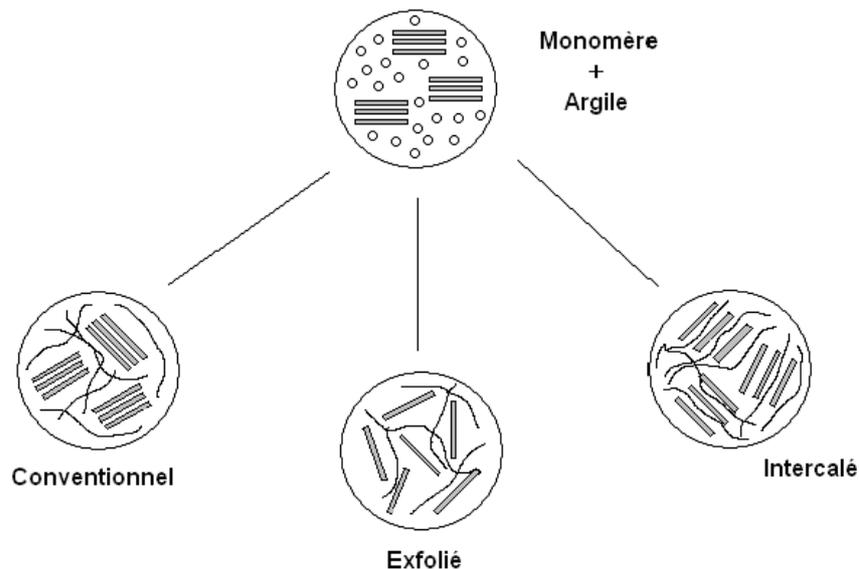
**Figure II.7** : Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [32].

1. Mauvaises dispersion et distribution.
2. Mauvaise dispersion et bonne distribution.
3. Bonne dispersion et mauvaise distribution.
4. Bonnes dispersion et distribution.

Différents états d'intercalation des macromolécules dans l'argile peuvent être envisagés selon la nature des composants utilisés (argile, cations organiques et matrice polymère) et la méthode de préparation. En effet, trois principaux types de composites polymère/argile sont obtenus et rapportés dans la littérature quand l'argile est associée avec un polymère.

- Lorsque le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate, les propriétés du composite obtenu restent équivalentes à celles des microcomposites traditionnels.

- Un nanocomposite intercalé est un matériau dans lequel des molécules sont intercalées entre les feuillets de silicate, résultant en une morphologie multicouche bien ordonnée construite avec une alternance de couches de polymère et de couches d'argile.
- Quand les couches de silicate sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère, une structure exfoliée est obtenue (**Figure II.8**) [31].



**Figure II.8** : Différentes structures obtenues dans les matériaux nanocomposites [29].

## II.6. Propriétés et applications des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage [23].

### II.6.1. Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe, principalement en présence de charges lamellaires, une augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme [33]. Dans cette optique, General Motors Corporation a utilisé pour fabriquer des marches pieds en 2002 et des

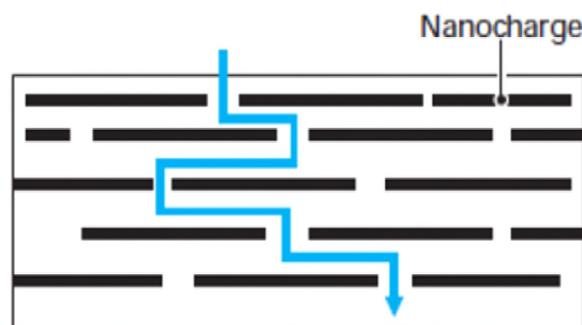
baguettes de protections TPO sur la Chevrolet Impala (**modèle 2004**). Ces dernières sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules [34].

### II.6.2. Propriétés barrières

Cette propriété est liée à la longueur du chemin parcouru par des gaz diffusants. En raison du facteur de forme ( $L/W$ ) élevé des feuillets de la montmorillonite, la tortuosité du chemin des gaz est fortement augmentée par rapport à la matrice non chargée (**Figure II.9**). Ainsi, la perméabilité aux différents gaz de la matrice diminue et chute de façon considérable. De plus, ceci permet d'améliorer l'imperméabilité et la résistance des matériaux polymères aux différents solvants [33].

**Yano et al.**, ont montré que la présence de 2% en poids d'une montmorillonite dans un polyimide permettait d'observer une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, au dioxygène et à l'hélium [35]. Pareil, **Messersmith et al.** ont observé un phénomène comparable avec un poly( $\epsilon$ -caprolactone) et aussi **Strawhecker et al.** avec un polyalcool vinylique [36]. Dès le début, la diminution de perméabilité a été associée à une augmentation de la tortuosité amenée par les charges [37].

Les simulations de **Bharadwaj** indiquent que le phénomène de tortuosité est favorisé par une orientation des particules, une bonne individualisation et un facteur de forme élevé. Certains travaux prennent aussi en compte l'interface polymère/particule pour rendre compte du phénomène, mais aussi les phénomènes de sorption des charges. Il ne faut pas négliger non plus l'effet que peuvent avoir les charges sur la cristallinité des polymères pouvant être utilisés [38].



**Figure II.9** : Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules des gaz [29].

### II.6.3. Stabilité thermique

L'ajout des charges minérales à la matrice polymère permet d'accroître sa stabilité thermique. Ainsi la température de dégradation thermique augmente, à titre d'exemple, de 85°C pour un polyamide 6 chargé avec 5% en poids d'argile. Ce nanocomposite a été utilisé par la firme Toyota comme « sous capot » de voiture. Le polydiméthylsiloxane présente aussi ce comportement : il se décompose, mais du fait de sa très faible perméabilité, empêche la sortie des volatiles issus de la décomposition. Est aussi dû à la diminution de mobilité des chaînes induites par la présence des feuilles au sein de la matrice.

Les nanocomposites polymères/argiles présentent, en général, des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité par rapport à leurs matrices. **Blumstein** fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée [39].

### II.6.4. Retardement au feu

L'introduction des charges silicates permet également d'améliorer le comportement au feu. Les phénomènes de décomposition et la perte de masse sont différents. Des couches de carbone, formées par combustion des charges, renforcent la surface du nanocomposite et l'objet conserve sa forme. Ces feuillets carbonisés constituent en effet une excellente barrière aux gaz et ralentissant le départ des produits volatiles. En outre, certains systèmes tel que la polycaprolactone chargé peuvent, en empêchant les produits de diffuser vers la flamme, cesser de brûler seuls si l'on enlève la source, contrairement aux plastiques classiques [32].

### II.6.5. Biodégradation

L'incorporation des particules argileuses au sein d'un polymère biodégradable (PLA) a permis d'accélérer les phénomènes de biodégradation et de décomposition de celui-ci (**Figure II.10**). Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique sur la biodégradation, ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture [40,41].



**Figure II.10** : Dégradation accélérée d'un PLA en présence de 4% d'argile [42].

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

- Automobile (pare-chocs, les marchepieds, baguettes de protection latérales).
- Aéronautique (panneaux ignifuges et composants haute performances).
- Electricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).
- Sport et loisirs (balles de tennis Wilson à double noyau).
- Construction (section d'édifices et panneaux structuraux).
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules) [20].

*Chapitre III*  
*Polymères*  
*Miscibilité des mélanges*

## Chapitre III

### Miscibilité des mélanges polymères

#### III.1. Introduction

L'étude et l'amélioration des propriétés physiques des matériaux à base de polymères constituent ces dernières décennies un domaine qui d'un intérêt croissant sur le plan industriel que sous l'aspect fondamental. L'approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques physiques différentes en vue d'obtenir un matériau aux propriétés requises.

La plupart des polymères de nature chimique différente sont incompatibles et leurs mélanges se présentent sous forme biphasique. De point de vue thermodynamique explicité par la loi de Flory-Huggins qui donne l'expression la plus simple de l'énergie libre d'excès, seul les couples de polymères à enthalpie de mélange négative se mélangent [33]. L'intérêt suscité par cette classe de matériaux tient non seulement à la facilité de leurs élaborations, mais aussi au fait qu'il est possible de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément. Toutefois, comme la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, l'ajout d'un comptabilisant est une nécessité [43].

#### III.2. Définition

Le terme miscibilité est attribué aux mélanges physiques préparés en solution ou à l'état fondu 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 [44]. 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 poly-phasique 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 [45].

### III.3. Les différents mélanges de polymères

Il est possible de classer les mélanges de polymères en trois principales catégories :

- **Mélange miscible** : Système comportant une seule phase à l'échelle moléculaire en toute proportion, et ayant des propriétés intermédiaires à celle des constituants purs [46]. Dans ce cas, l'évolution d'une propriété suit la loi des mélanges. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles et capables de former une seule phase dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition, comme les mélanges polystyrène/polyoxyde de phénylène (PS/PPO) et polychlorure de vinyle/polycaprolactone (PVC/PCL).

- **Mélange non miscible** : Ce type de mélanges est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique [46]. Cette incompatibilité est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange polychlorure de vinyle/polyéthylène (PVC/PE), soit à la masse molaire relative très élevée. Par conséquent, ces mélanges sont caractérisés par une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [1].

- **Mélange partiellement miscible** : C'est quand la miscibilité des mélanges correspond à certaines compositions seulement [34]. On peut citer à titre d'exemple les mélanges à base de polystyrène et de polycarbonate (PS/PC) [20].

### III.4. 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 :

- 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.

Mélanger des polymères de nature chimique différente avec pour perspective l'élaboration de matériaux polymères originaux semble une démarche intéressante. En effet, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère. Plusieurs mélanges de polymères biodégradables sont déjà commercialisés par différentes compagnies. L'Ecovio est un mélange contenant un ratio massique 45/55 en polyacide lactique (PLA) et du polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) est commercialisé par BASF depuis début 2006. L'intérêt étant d'augmenter la part du biopolymère du matériau final tout en conservant les bonnes propriétés d'allongement du PBAT. Il est important de souligner qu'aucune publication n'est référencée à ce jour sur sa biodégradation, mais le fournisseur certifie l'Ecovio comme étant un matériau compostable en quelques semaines et qui peut être utilisé pour la production des films destinés à la fabrication des sacs ou emballages biodégradables [47].

Cependant, l'expérience montre que la règle qui domine dans le domaine des mélanges est l'immiscibilité quasi générale des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés faibles et parfois intermédiaires de la plupart des mélanges de polymères par rapport à celles des constituants qui les composent [48]. Le phénomène de séparation de phase est mis en évidence grâce à la thermodynamique, par calcul de l'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ).

### III.5. Thermodynamique des mélanges de polymères

La performance des mélanges de polymères repose sur les propriétés des composants polymères, ainsi que la façon dont ils sont agencés dans l'espace. L'organisation spatiale est contrôlée par la thermodynamique et la morphologie. Le mot «thermodynamique» amène inmanquablement à l'esprit « miscibilité » [49]. Toutefois, la thermodynamique a une utilisation plus large pour les praticiens de la science des polymères et des technologies que pour la prévision de la miscibilité. La détermination des propriétés thermodynamiques tels que le diagramme de phase de Flory-Huggins ou le paramètre d'interaction binaire,  $\chi_{12}$  est difficile. Les difficultés proviennent de la viscosité élevée d'espèces macromoléculaires, de diffusion ainsi lente vers l'équilibre, de la production de chaleur lors du mélange et des risques de dégradation.

L'enthalpie libre de mélange d'un mélange de deux polymères dissemblables (1) et (2) est donnée par la relation suivante:

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

Où  $\Delta G_m$  est l'énergie libre de mélange,  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange) et  $\Delta S_m$  est l'entropie de mélange.

La miscibilité se produit pour des valeurs de  $\Delta G_m$  négatives qui est une condition nécessaire, mais pas suffisante, pour cela, l'expression suivante doit être également satisfaite.

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

Avec  $\varphi_i$  et  $k_B$  sont respectivement la fraction volumique est la constante de Boltzman.

Les valeurs négatives de l'équation (2), (même si  $\Delta G_m < 0$ ) peuvent donner une zone du diagramme de phase où le mélange se sépare en une phase riche en composant 1 et une phase riche en composant 2. Pour les matériaux à faible poids moléculaire, l'augmentation de la température conduit généralement à accroître la miscibilité. Le terme  $T\Delta S_m$  augmente, donnant ainsi une impulsion  $\Delta G_m$  à des valeurs plus négatives. Pour les macromolécules de poids moléculaires plus élevées, le terme  $T\Delta S_m$  est petit et d'autres facteurs peuvent dominer et conduire au comportement inverse, à savoir, la miscibilité diminue avec l'augmentation de la température [49].

### III.5.1. Théorie du Flory Huggins

La théorie la plus pertinente pour la modélisation de l'énergie libre des mélanges binaires de polymères est la théorie de Flory-Huggins Cette théorie est obtenue indépendamment par Flory et Huggins et se présente sous la forme suivante [49] :

$$\Delta G_m = k_B T \left( \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (3)$$

Où  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , sont respectivement la fraction volumique du polymère 1 et 2.  $\chi_{12}$  est le paramètre d'interaction de Flory, un nombre sans dimension qui caractérise l'interaction

effective entre une espèce 1 et une espèce 2.  $T$  est la température à laquelle se trouve le mélange.

### **III.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 [50,51].

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

Par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés :

- 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 [52].

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 [52].

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

Les trois stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles sont [53] :

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

##### **III.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 [54].

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 [54].

### III.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 [55]. Dans l'étude menée par **Jae et al (2011)** sur les mélanges immiscibles de polyacide lactique/polycarbonate (PLA/PC), l'incorporation de 5% en masse du compatibilisant poly (styrène-co-acrylonitrile)-g-anhydride maléique (SAN-g-MAH) fait diminuer la taille de la phase dispersée (PLA) observée par le microscope électronique à balayage (MEB) [56].

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 [57]. 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 [58]. **Goffin et al (2012)** ont montré par différentes techniques de caractérisation que la préparation des mélanges PLA/PCL à l'état fondu en présence de 2% en poids de la nanowhisker de cellulose (CNW) et de celle greffée par le copolymère PLA-b-PCL (CNW-g-P(LA-b-CL)) a apporté une certaine miscibilité, qui se manifeste par l'apparition d'une microstructure homogène. En effet, les images du microscope électronique à transmission (MET) montrent une taille minimale de la phase dispersée (PCL) dans le PLA en présence de la CNW et du CNW-g-P(LA-b-CL). Par conséquent, le module de conservation du mélange immiscible a été considérablement amélioré en présence des nanocharges [59].

### III.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 [60].

Les facteurs importants et nécessaires pour parvenir à une compatibilisation réactive efficace sont [55].

- 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.

Les mélanges polyacide lactique/polybutylène adipate-co-téréphtalate (PLA/PBAT) appartiennent à la catégorie des mélanges immiscibles, d'où l'intérêt d'améliorer leur compatibilité. **Lin et al (2012)** ont réussi, par l'ajout du tétrabutyle de titane (TBT), à améliorer l'ensemble des propriétés (morphologiques et mécaniques) des mélanges PLA/PBAT en utilisant le procédé d'extrusion réactive [61].

### III.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 [62].

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 [62]. 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 afin d'évaluer leurs degré de compatibilité [63].

*Chapitre IV*  
*Protocol expérimental*

## Chapitre IV

### Méthodologie expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux et les techniques de caractérisation utilisés dans le cadre de cette étude, qui traite la biodégradation des mélanges (PBAT/PLA) sans et en présence de la Cloisite 30B et 15A.

#### IV.1. Matériaux utilisés

##### IV.1.1. PLA

Le polyacide lactique (PLA) que nous avons utilisé est commercialisé par la société Nature Works LLC sous le nom d'Ingeo™ Biopolymer 7001D sous forme de granulés. Les principales propriétés physiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.1:** Propriétés physiques d'Ingeo 7001D [31].

Propriétés physiques	Ingeo7001D
Densité	1,24
Indice de fluidité	6
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Température de fusion (°C)	145-160
Clarté	transparent

##### IV.1.2. PBAT

Le PBAT qu'on a utilisé provient de la société Eastman commercialisé sous le nom d'Eastar Bio14766 sous forme de granulés. Le tableau ci-dessous résume quelques des ses propriétés physiques:

**Tableau IV.2 :** Propriétés physiques et mécaniques de PBAT [63].

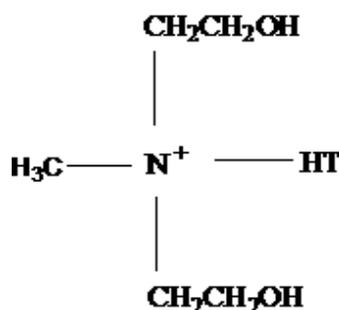
Propriétés Physiques	Eastar Bio14766
Densité	1,21
Température de fusion (°C)	110-115
Température de transition vitreuse (°C)	-30
Cristallinité (%)	20-35
Module d'Young (MPa) (NFT 51-035)	52

## IV.1.3. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une montmorillonite naturelle et organophile qui appartient à un groupe de plusieurs types de Cloisites (6A, 15A, 20A, 10A, 25A) commercialisées par la société Southern ClayProduct (Texas, USA). La différence entre ces types d'argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles, les ions ammonium dans les Cloisites 6A, 15A, et 20A sont peu polaires, tandis que les Cloisites 10A (qui comprend un groupement benzyle), 30B (qui présente deux courts groupements de type hydroxyéthyle) sont plus polaires [33]. Les principales caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le tableau ci dessous:

**Tableau IV.3 :** Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B [31].

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Product
Echange cationique	Ammonium quaternaries, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66 - 1,98
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	750

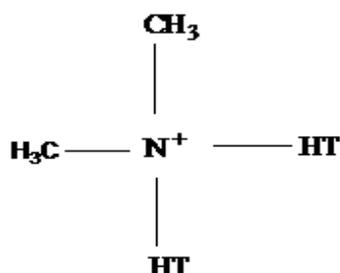


**Figure IV.1 :** Structure de l'ion quaternaire utilisé pour préparer la Cloisite 30B [31].

T: représente une chaîne hydrocarbonée. Sa composition en pourcentage en masse de chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.49.

## IV.1.4. Cloisie15A

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 IV.2**.



**Figure IV.2** : Structure de l'ion modificateur de la Cloisite 15A [39].

T (tallow) : représente une chaîne hydrocarbonée de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le **Tableau IV.4**.

**Tableau IV.4** : Propriétés de la Cloisite15A [63].

Nom commercial	Cloisite 15A
Fournisseur	Southern Clay Product
Echange cationique	Ditallowdiméthylammonium
C.E.C (mec/100g)	125
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66

## IV.2. Formulation et mise œuvre

L'élaboration à l'état fondu des nanocomposites polymères/argiles est la technique la plus utilisée car elle assure une bonne dispersion des particules argileuses dans les différentes matrices polymères. Cependant, la présence de l'humidité de l'eau dans les matières premières peut accentuer la dégradation hydrolytique pendant les étapes de transformation. Pour éliminer cette réaction indésirable, les matériaux (polymères et argiles) ont été étuvés avant leur mélangeage à 70°C pendant 24 h.

Des quantités appropriées (12g) en PBAT, PLA ainsi que leurs mélanges (PLA/PBAT), en absence et en présence de trois pourcents massique des deux argiles, ont été introduites dans l'extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore version 1.0 modèle 2005 (voir le **Tableau IV.5**). L'équipement de mise en œuvre a été préalablement programmé à une température de 120°C pour le PBAT et à 180°C pour les mélanges contenant le PLA. Afin de réaliser des tests mécaniques en mode traction, nous avons préparé, par moulage par injection, des éprouvettes sous forme d'haltères (**Figure**

IV.3). Les conditions opératoires auxquelles les matériaux ont été obtenus sont données dans le **Tableau IV.6**.

**Tableau IV.5:** Composition massique de chaque formulation.

Formulation	PBAT(g)	PLA(g)	C30B(g)	C15A(g)
<b>PBAT</b>	12	0	0	0
<b>PBAT/3%C30B</b>	11,64	0	0,36	0
<b>PBAT/3%C15A</b>	11,64	0	0	0,36
<b>20PLA/80PBAT</b>	9,60	2,40	0	0
<b>50PLA/50PBAT</b>	6	6	0	0
<b>80PLA/20PBAT</b>	2,40	9,60	0	0
<b>20PLA/80PBAT/3%C30B</b>	9,312	2,328	0,36	0
<b>50PLA/50PBAT/3%C30B</b>	5,82	5,82	0,36	0
<b>80PLA/20PBAT/3%C30B</b>	2,328	9,312	0,36	0
<b>20PLA/80PBAT/3%C15A</b>	9,312	2,328	0	0,36
<b>50PLA/50PBAT 3%C15A</b>	5,82	5,82	0	0,36
<b>80PLA/20PBAT 3%C15A</b>	2,328	9,312	0	0,36

**Tableau IV.6:** Conditions opératoires de mise en œuvre.

Conditions	PLA et	
	PBAT	PLA/PBAT
<b>Température de fusion (°C)</b>	120	180
<b>Vitesse de rotation des vis (Tr/min)</b>	80	80
<b>Temps de séjour de la formulation (s)</b>	300	300
<b>Pression d'injection dans le moule (bar)</b>	5	5
<b>Temps d'injection dans le moule (s)</b>	3	3
<b>Température du moule (°C)</b>	25	25



**Figure IV.3** : Vue de face de l'éprouvette dans un moule ouvert.

### **IV.3. Etude de la dégradation des mélanges PLA/PBAT et de leurs nanocomposites**

La dégradation des films polymères ainsi que leurs nanocomposites a été suivie dans deux différents milieux à savoir, le sol (enfouissement) et en présence de l'*Aspergillus Niger* (inoculum). Avant la mise en place des différents systèmes d'études, les différents matériaux obtenus (épais) précédemment ont été compressés pour avoir des films de faible épaisseur (au alentour de 100  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'une presse manuelle (**Figure IV.4**).



**Figure IV.4** : Appareil de compression manuelle (Université de Sétif).

### IV.3.1. Enfouissement dans le sol

#### a). Provenance et préparation du sol

Le sol que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude est récupéré de la décharge sauvage de Boulimat (située à 18 km de la ville de Béjaïa et à 100 m de la mer). La raison pour laquelle on a choisi ce site repose sur le fait que la majorité des rejets plastiques (post-consommation) sont regroupés dans celui-ci. Le sol a été prélevé à des profondeurs d'environ 20 cm est débarrassé de toutes les impuretés (verres, plastiques, métaux et pierres) puis étalé à l'aire libre pendant une semaine. Par la suite, une opération de tamisage est effectuée sur le sol au moyen d'un tamis ayant des mailles de 2 mm de diamètre.

#### b). Enfouissement des films polymères

Un échantillon de chaque formulation est enfouis dans une boîtes en plastique transparente sans couvercles de dimensions 25 x 16 x 12 cm<sup>3</sup> remplies par le sol jusqu'à une hauteur de 10 cm. Un spécimen de chaque échantillon a été pris chaque mois pour la caractérisation.

### IV.3.2. Biodégradation des films par *Aspergillus Niger*

Ce test consiste à la mise en contact des films polymères très mince, qui constitueront la seule source de carbone, avec un champignon d'*Aspergillus Niger* et un milieu de culture solide placés dans des boîtes pétries. Pour réussir cet essai, il est indispensable de passer par plusieurs étapes.

#### a). Préparation du milieu de culture

Le milieu de culture choisi est constitué de sels minéraux nutritifs (CZAPEK-DOX) dont la composition pour 1000 ml d'eau distillée est donnée dans le **Tableau IV.7**.

Après la dissolution totale des cinq sels dans 500 ml d'eau distillée, on a ajusté le pH de cette solution à 6,85. Pour avoir un milieu solide, on a préparé une solution contenant 15 g d'agar qu'a été mélangé avec la première. La suspension résultante est autoclavée à 120°C pendant 20 min pour éliminer toute activité microbienne susceptible de contaminer nos échantillons.

**Tableau IV.7:** Composition du milieu de culture.

Type de sel	Masse (g)
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	2
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	0,5
<b>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	1
<b>KCl</b>	0,5
<b>Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(7H<sub>2</sub>O)</b>	0,01

### b). Inoculation des boîtes pétries

Avant de commencer la manipulation, on a procédé au nettoyage du lieu d'expérience et à la stérilisation des films polymères par de l'eau javel et de l'éthanol, respectivement, et en présence de deux becs benzène (allumés pendant toute la durée d'expérience). Après cette étape, un volume suffisant du milieu solide (préalablement chauffé pour avoir l'état liquide) est versé dans des boîtes pétries auxquelles nous avons ajouté un seul film relatif à une formulation. Cette manipulation s'est achevée par la déposition d'une quantité d'*Aspergillus Niger* sur la surface des films polymère et la fermeture des boîtes pétries. Les différents échantillons d'études ont été gardés à une température constante de 30°C à l'aide d'une étuve.

## IV.4. Techniques de caractérisation

Pour mettre en évidence les performances et la dégradation des matériaux étudiés, différents tests ont été utilisés à savoir :

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ;
- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) ;
- Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- Perte de masse et test visuel.

### IV.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser la dispersion de l'argile dans les différentes 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 (**Figure IV.5**) a été utilisé pour la caractérisation des matériaux préparés et opérant 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* :

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (1)$$

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



**Figure IV.5** : Photographie de la machine de DRX.

#### IV.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. L'analyse de la morphologie des échantillons des différentes formulations

préparées à été effectuée à l'aide d'un appareil de marque JEOL JMS 6460 LV (**Figure IV.6**). Chaque mélanges 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.



**Figure IV.6** : Photographie du microscope électronique à balayage.

#### IV.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. A cette fin, 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 afin de suivre la variation de la masse de l'échantillon 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 (**Figure IV.7**). 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 introduite est de l'ordre de 15 mg.



**Figure IV.7:** Photographie d'une TGA Q500.

#### **IV.4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La technique spectroscopique IRTF, l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques, est basée sur l'absorption des rayonnements infrarouge par le matériau à caractériser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau (aspect qualitatif) mais aussi une mesure quantitative à l'aide de l'absorption infrarouge régie par la loi Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

Avec :

A : absorbance infrarouge.

C ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) : concentration de l'espèce absorbante.

l (m) : longueur du trajet optique.

$\varepsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ ) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

Le suivi de l'évolution de la structure chimiques des films, après enfouissement, est assuré grâce à un spectrophotomètre de type SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ , dans la région  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.4.5. Perte de masse

La perte de poids (P) des différents échantillons a été calculée par une simple mesure de la variation de la masse des films après une durée bien spécifique par rapport à l'état initial (équation 3) à l'aide d'une balance analytique.

$$P (\%) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} * 100 \quad (3)$$

Avec ;

$m_0$  : est la masse des films initialement mesurée.

$m(t)$  : est la masse des films après une certaine durée de dégradation. Cette masse est mesurée après une opération de nettoyage et d'étuvages des différents échantillons.

*Chapitre V*  
*Résultats et discussion*

## Chapitre V

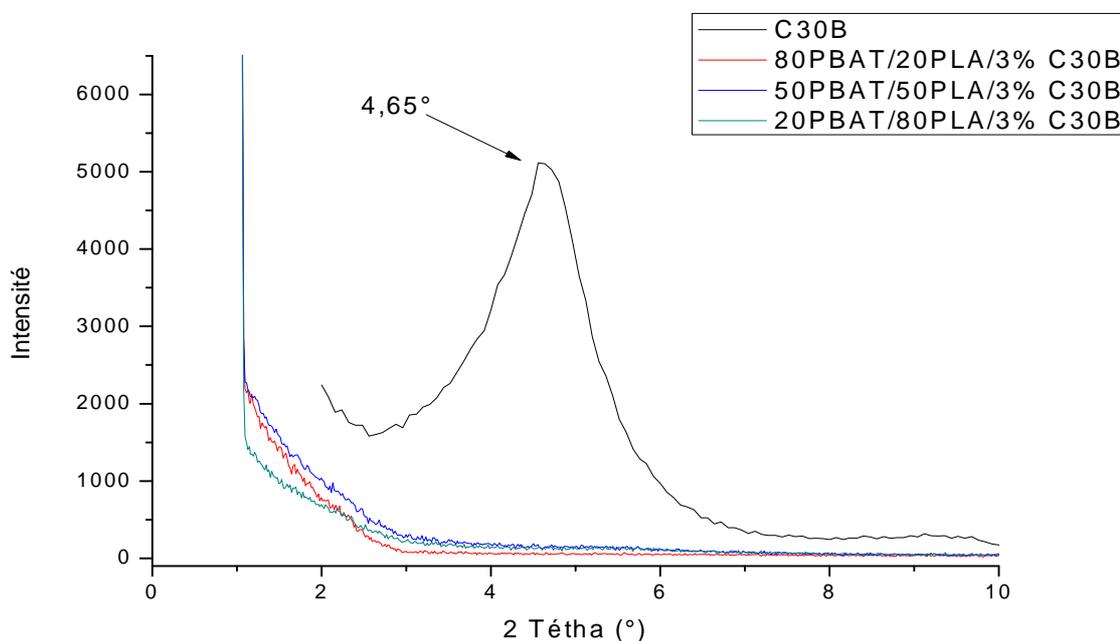
### Résultats et discussions

Ce dernier chapitre est consacré dans un premier temps à la caractérisation des nanocomposites PBAT/PLA/nanocharges élaborés par voie fondue et à l'étude de la biodégradation des matériaux par enfouissement dans un sol et dans l'inoculum en présence d'*Aspergillus Niger*.

#### V.1. Caractérisation des films polymères avec et sans charge

##### V.1.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX)

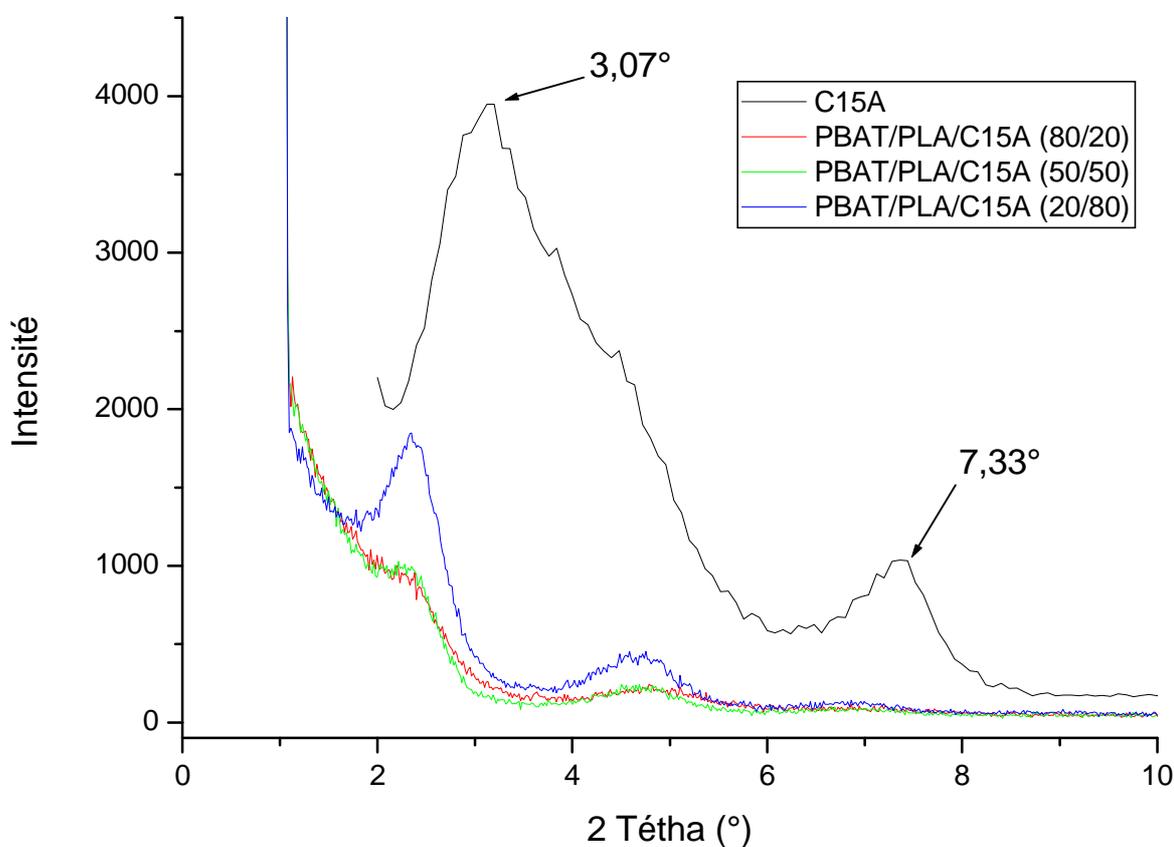
Cette méthode est utilisée afin de déterminer la nature des nanocomposites et d'évaluer l'état de dispersion des argiles modifiées C30B et C15A dans les mélanges polymères (PBAT/ PLA). La **Figure V.1** représente les spectres de DRX de C30B et ceux des différents mélanges nanabiocomposites PBAT/PLA/C30B à 3 % massique en Cloisite 30B.



**Figure V.1:** Diffractogramme des rayons X de la Cloisite 30B et des mélanges PBAT/PLA/C30B.

On constate clairement, d'après les diffractogrammes DRX, que les mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C30B, à un taux de nanocharge de 3% en masse, ne présentent aucun pic de diffraction dans la région de  $2\theta=1-10^\circ$ . Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation de structures exfoliées suite à la diffusion des chaînes des deux polymères [45].

Par contre, pour les mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A, des structures intercalées sont observées. En effet, le pic caractéristique de Cloisite 15A, situé à  $2\theta=3,07^\circ$ , est décalé vers les angles de plus bas, et cela quelle que soit la composition du mélange PBAT/PLA (**Figure V.2**). Le **Tableau V.1** regroupe les résultats obtenus par DRX [46,47].



**Figure V.2:** Diffractogramme des rayons X de la Cloisite 15A et des mélanges PBAT/PLA/C15A.

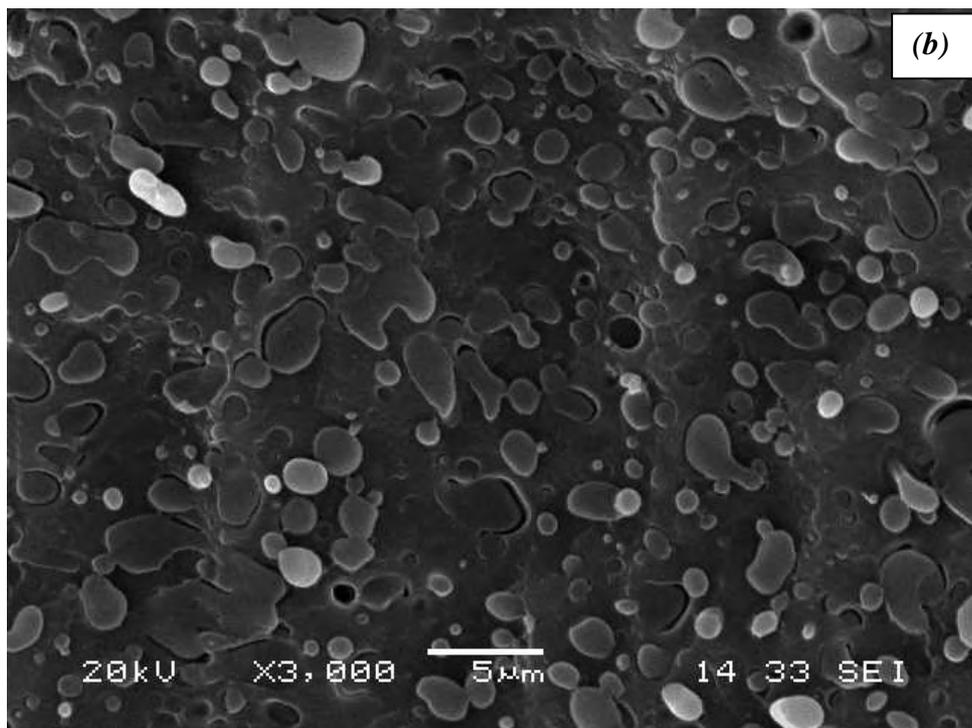
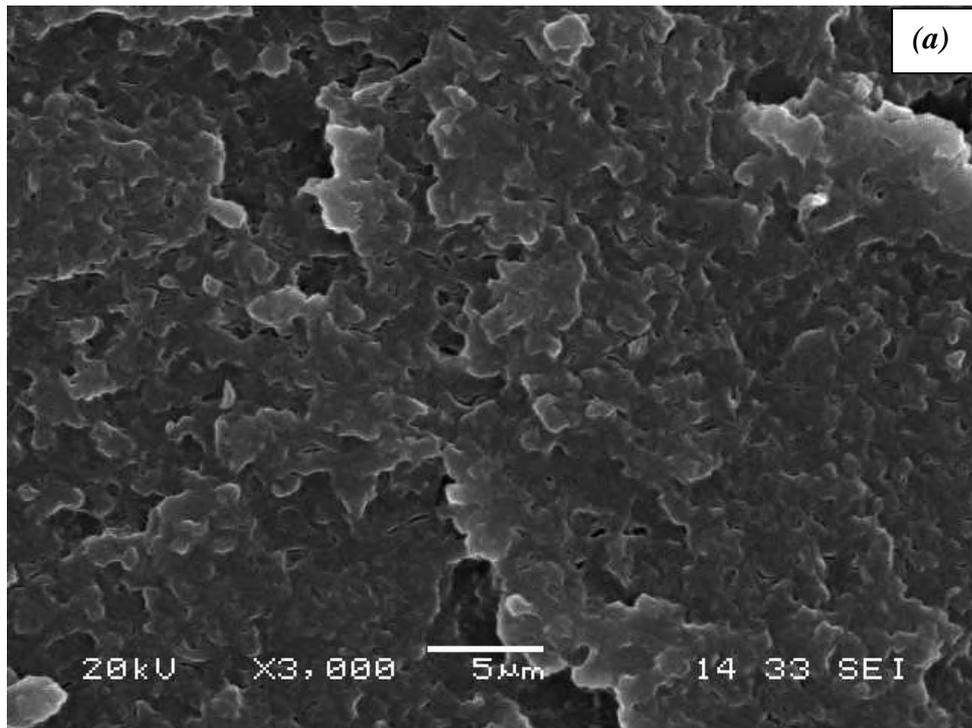
**Tableau V.1** : Résultats de DRX des mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A.

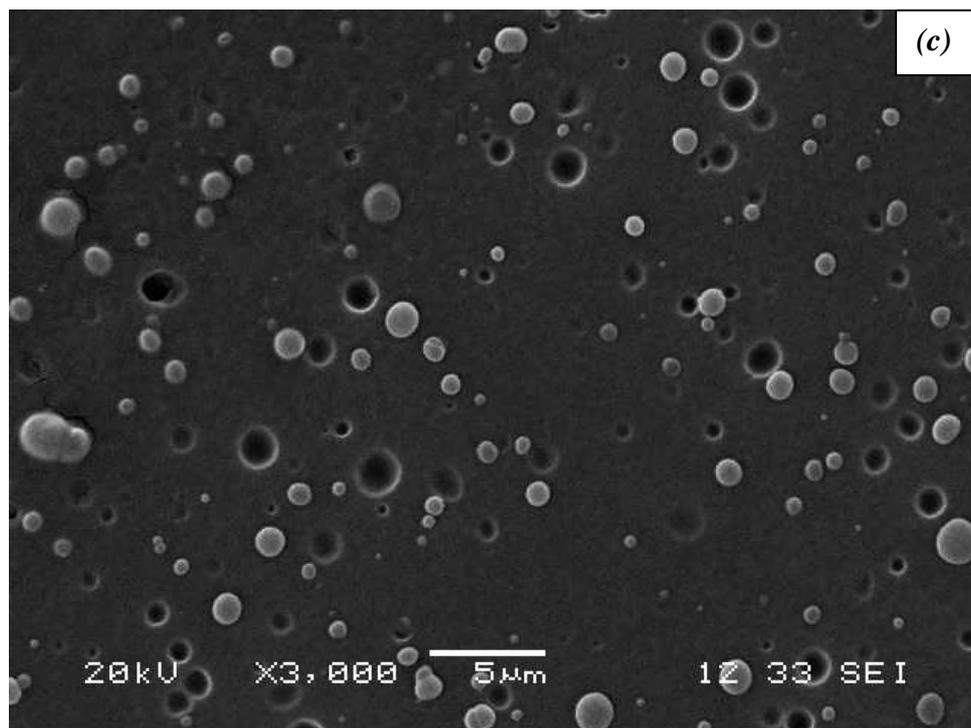
PBAT / PLA/C15A	2 $\Theta$ (°)	d <sub>001</sub> (Å)	$\Delta d$ (Å)
80% / 20% / 3%	2,39	36,85	8,12
50% / 50% / 3%	2,36	38,59	9,86
20% / 80% / 3%	2,28	37,43	8,7
0 % / 0% / 100%	3,07	28,73	-

### V.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 cryofracturées des mélanges PBAT/PLA ainsi que leur nanoblends sont présentés sur les **Figures V.3, V.4 et V.5**.

La **Figure V.3** illustre les micrographies MEB des mélanges PBAT/PLA purs. Pour les mélanges (PBAT<sub>50</sub>/PLA<sub>50</sub>) et (PBAT<sub>20</sub>/PLA<sub>80</sub>), on observe une morphologie composée de deux phases distinctes qui traduit l'immiscibilité des deux polymères caractérisée par la distribution des nodules de tailles différentes et des cavités sur une surface continue (matrice), indiquant ainsi une faible adhésion interfaciale entre le PLA et le PBAT [48,49]. Par contre, le mélange (PBAT<sub>80</sub>/PLA<sub>20</sub>) présente une morphologie Co-continue. Ce résultat est dû à une tendance à la miscibilité à cette composition (20/80) en PBAT/PLA [50].

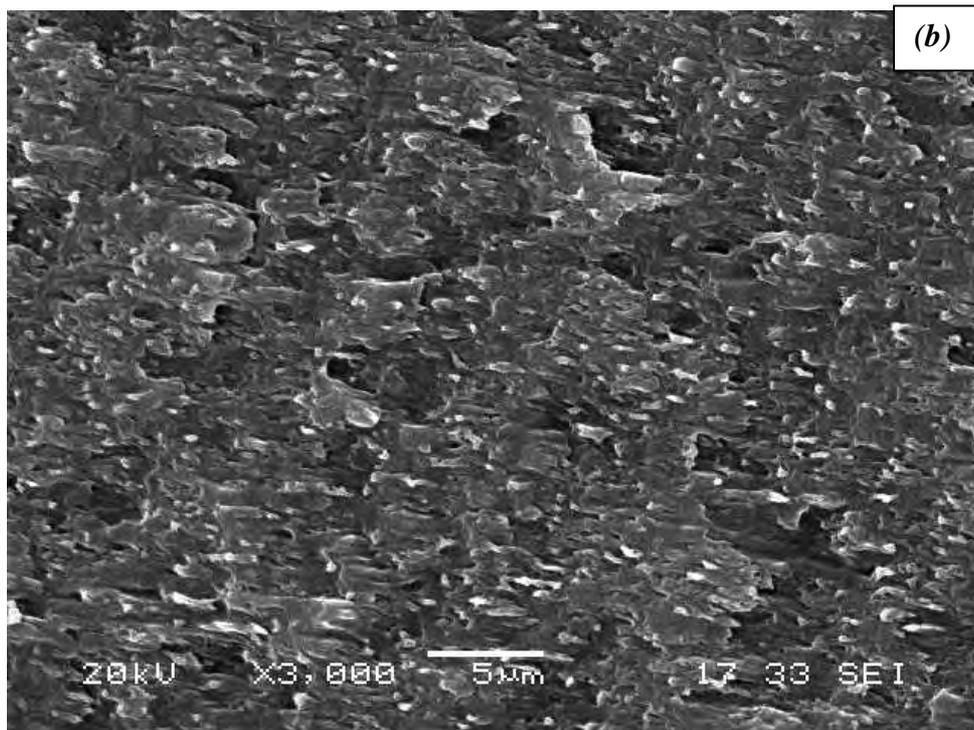
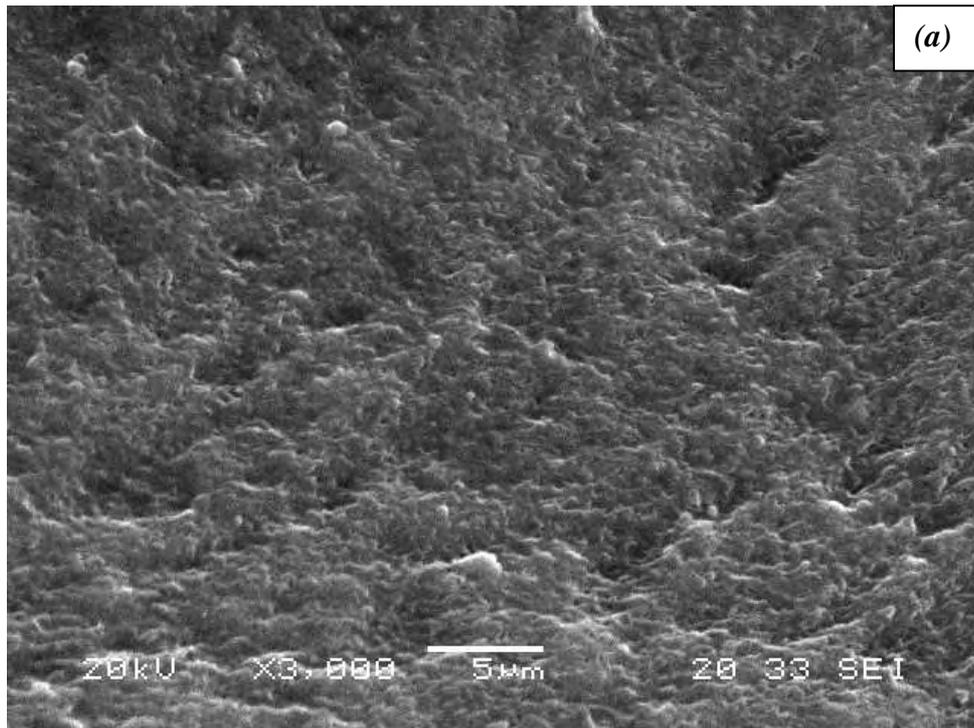


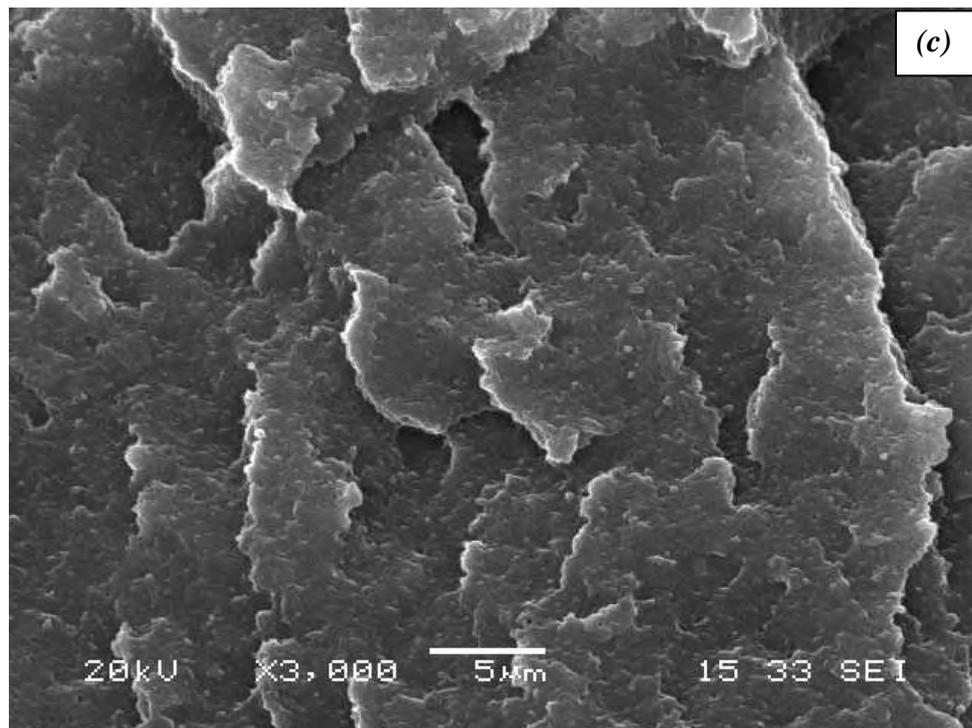


**Figure V.3 :** Micrographies du MEB des mélanges PBAT/PLA purs :  
(a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20.

L'incorporation de 3% en poids de la Cloisite C30B dans les mélanges PBAT/PLA (matrice) à différentes compositions (**Figure V.4**), donne naissance à une morphologie moins hétérogène et à une réduction remarquable des dimensions de la phase dispersée. La morphologie nodulaire disparaît dans les mélanges de composition (80/20) et (50/50) et évolue vers une morphologie co-continue traduisant une meilleure adhésion interfaciale entre les deux phases [47]. Concernant le mélange PBAT/PLA de composition 20/80, la morphologie co-continue observée en absence de charge devient nettement perceptible en présence de 3% en masse de C30B.

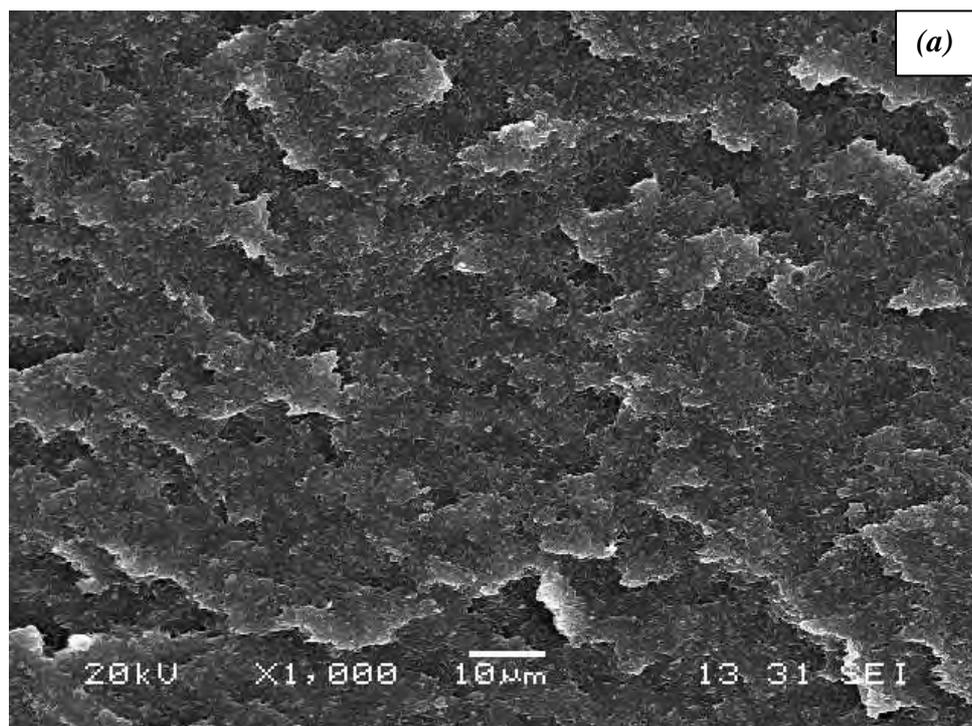
Ce changement de morphologie résulte de la présence d'interactions à l'interface conduisant à l'amélioration de la compatibilité des mélanges PBAT/PLA [51].

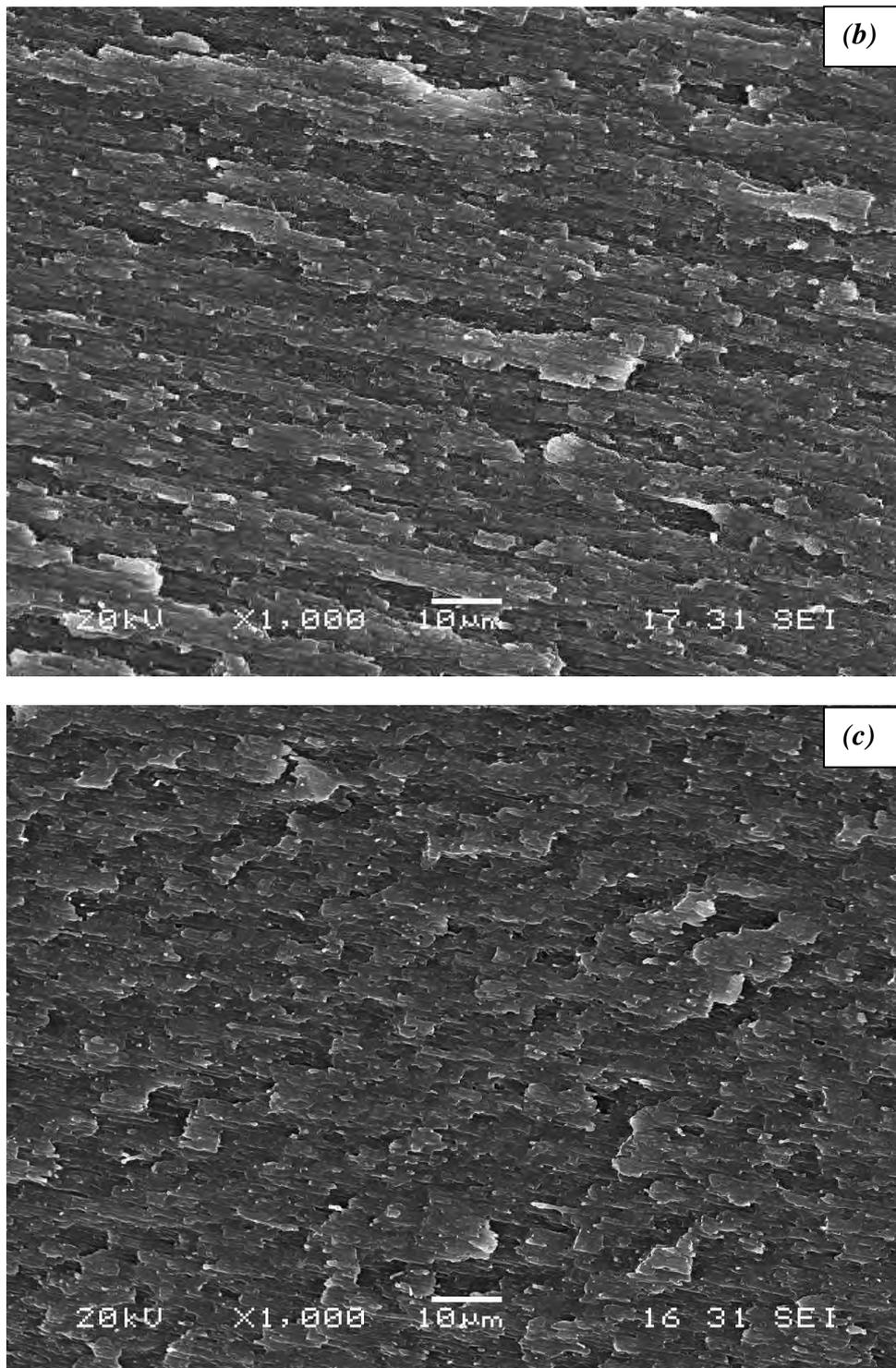




**Figure V.4 :** Micrographies du MEB, en présence de 3% en masse de C30B, des mélanges PBAT/PLA : (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20.

L'introduction de la C15A dans les mélanges PBAT/PLA montre le même comportement que les mélanges contenant la C30B (**Figure V.5**). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [47,52].





**Figure V.5 :** Micrographies du MEB, en présence de 3% en masse de C15A, des mélanges PBAT/PLA : (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20.

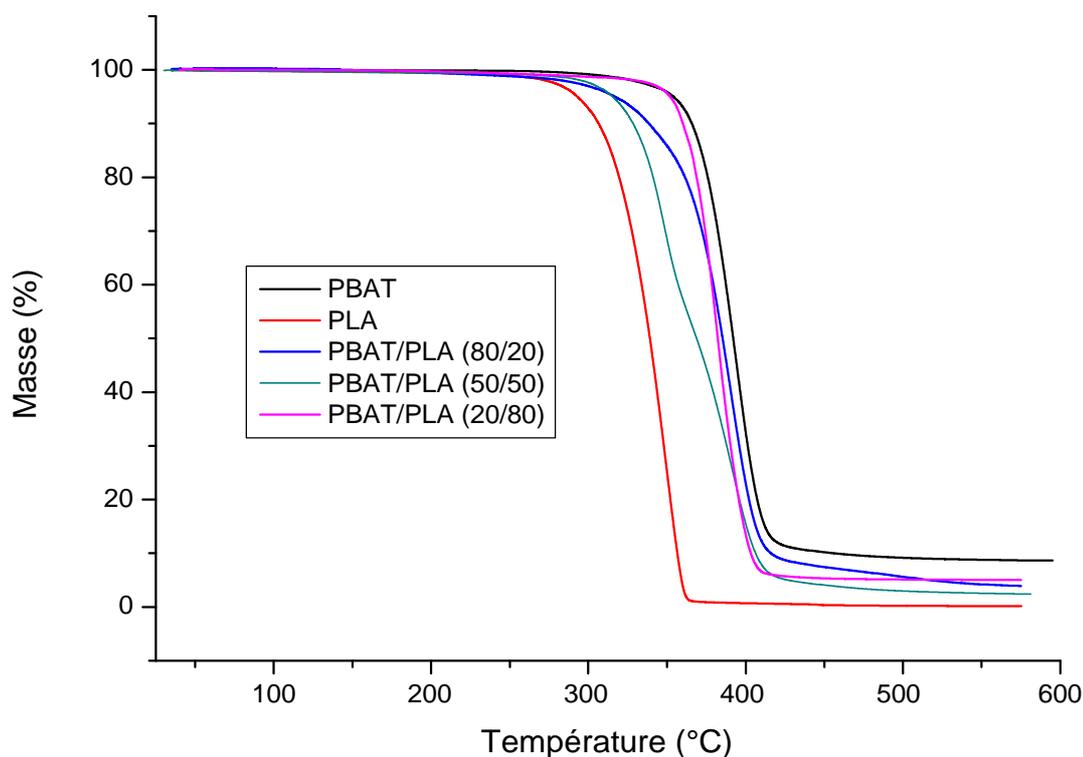
### V.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

#### ❖ Etude des mélanges PBAT/PLA

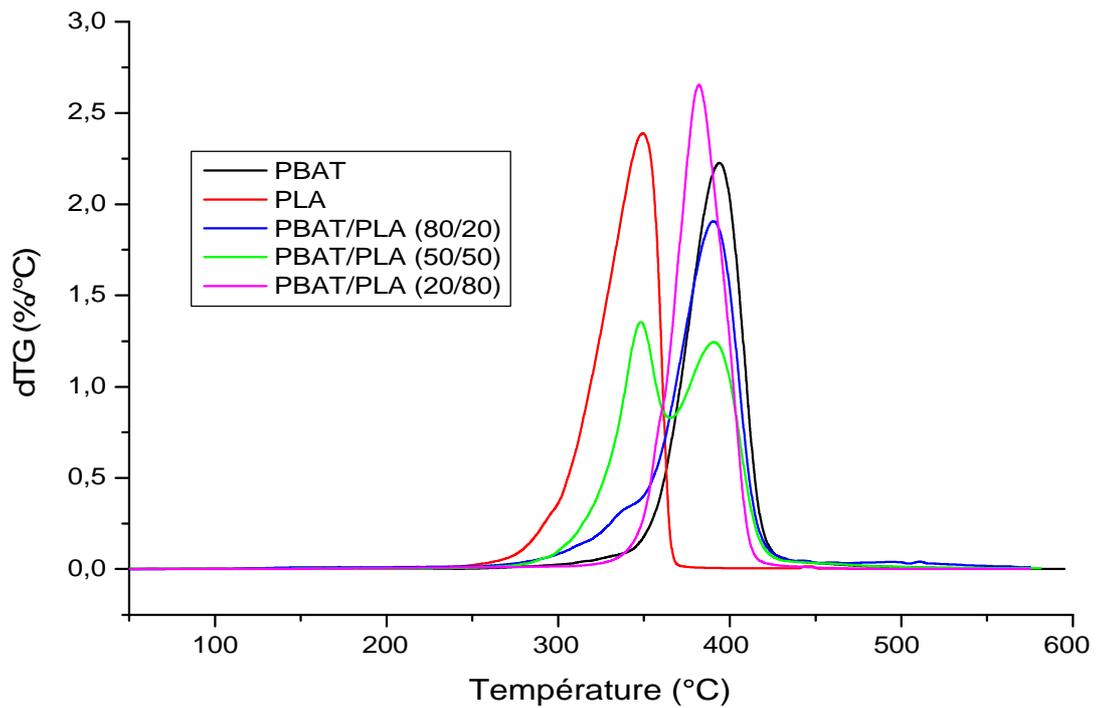
Les thermogrammes ATG et DTG des mélanges PBAT/PLA purs sont représentés, respectivement, sur la **Figure V.6** et **V.7**.

Le PLA et le PBAT se dégradent selon un processus à une seule étape. Leurs températures de début de dégradation sont respectivement à 350°C et 394°C.

Les mélanges PBAT/PLA à différentes compositions montrent une dégradation similaire à celle des deux polymères. La température de début de dégradation des mélanges est intermédiaire à celles des deux constituants. Deux pics de dégradation pour les mélanges contenant 80 et 50% en PBAT sont observés alors que le mélange de composition 20/80 montre une dégradation avec un seul pic (**Figure V.7**). Cela peut être relié à une meilleure compatibilité du mélange PBAT/PLA de composition 20/80. **Kumar et al. [64]** ont abouti à des résultats similaires. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par MEB.



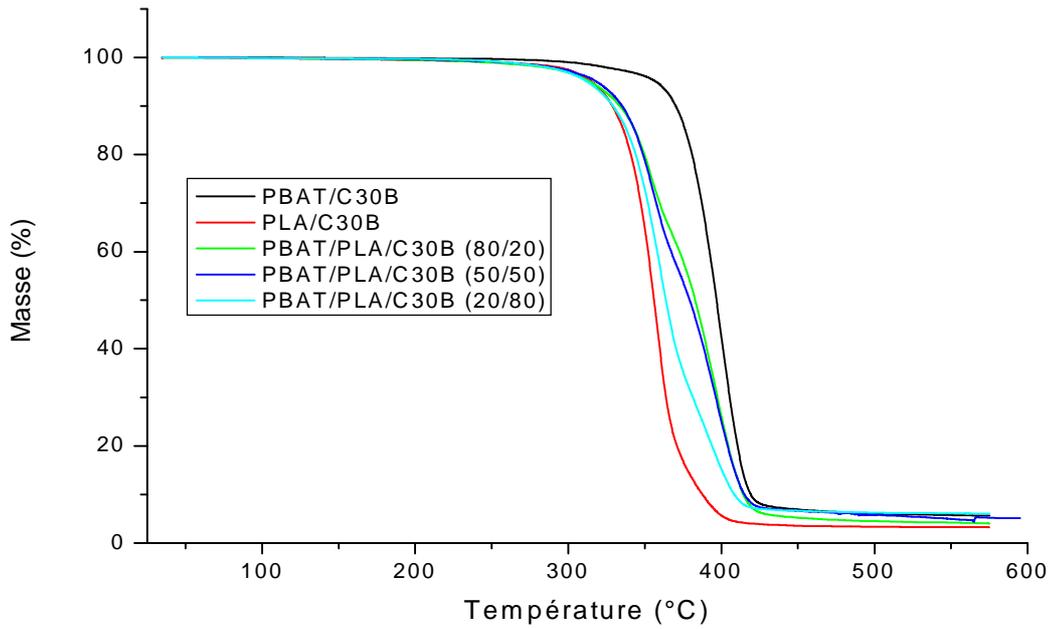
**Figure V.6:** Thermogrammes ATG des mélanges PBAT/PLA purs à différentes compositions.



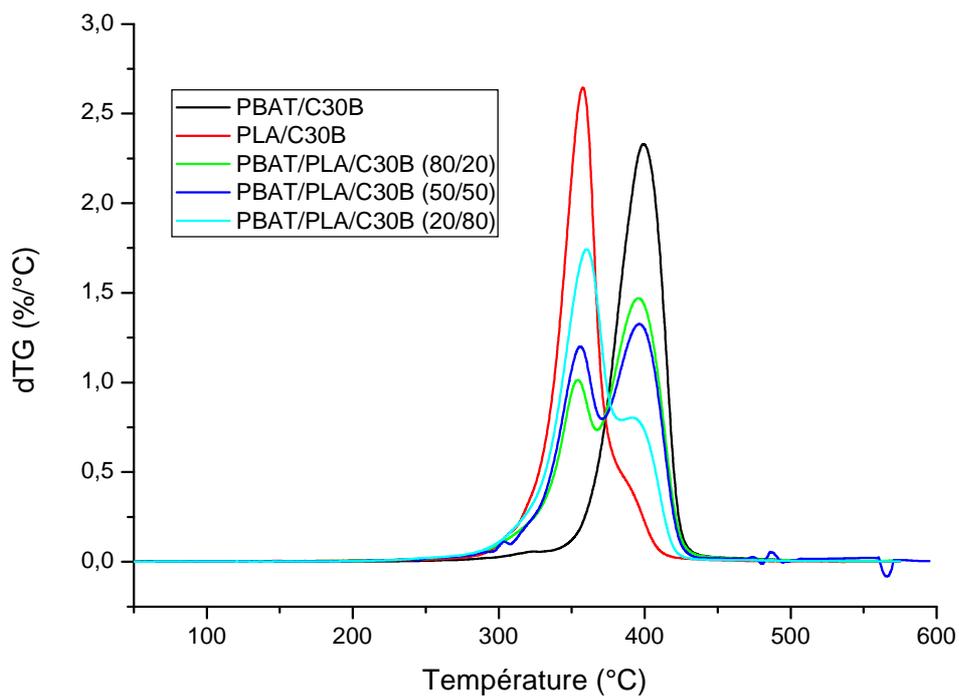
**Figure V.7:** Thermogrammes DTG des mélanges PBAT/PLA purs à différentes compositions.

#### ❖ Etude des nanocomposites PBAT/PLA/nanocharge

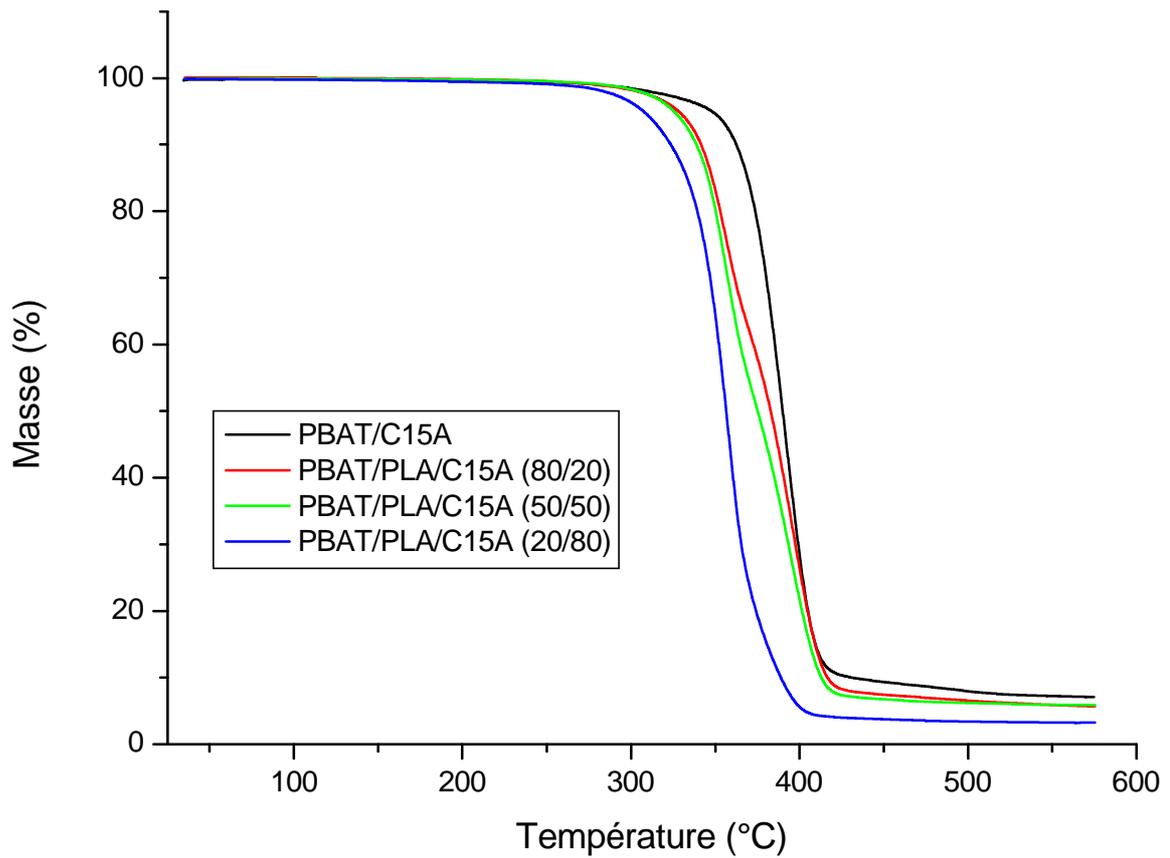
Les mélanges PBAT/PLA chargés avec les Cloisites 15A et 30B montrent une dégradation similaire à celle des mélanges purs. Tous les mélanges se dégradent à une température intermédiaire à celles des deux constituants. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le **Tableau V.2**.



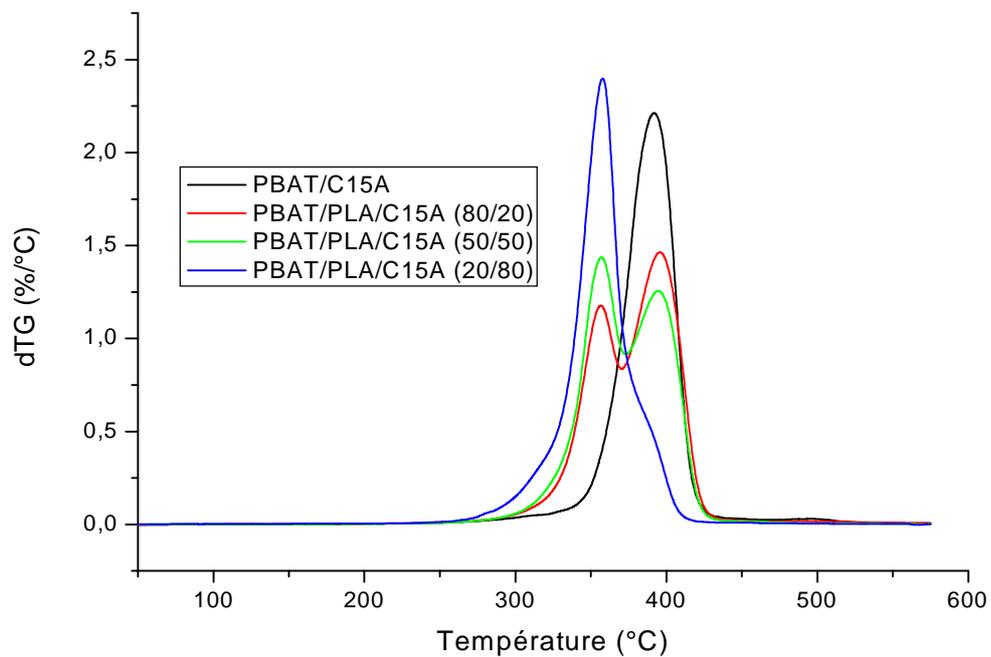
**Figure V.8:** Thermogrammes ATG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C30B.



**Figure V.9:** Thermogrammes DTG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C30B.



**Figure V.10:** Thermogrammes ATG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C15A.



**Figure V.11:** Thermogrammes DTG des nanocomposites élaborés avec 3% massique en C15A.

**Tableau V.2 :** Paramètres thermogravimétriques des mélanges sans et en présence des argiles.

Echantillons	$T_{di}$ °C	$T_d$ à (50%) °C	$T_{d\ max}$ °C		Résidu (%)
			PLA	PBAT	
PBAT/PLA (80/20)	353	385	343	391	3,898
PBAT/PLA (50/50)	360	383	348	392	4,056
PBAT/PLA (20/80)	363	383	-	382	8,676
PBAT/PLA/C15A (80/20)	325	367	335	395	2,442
PBAT/PLA/C15A (50/50)	339	379	357	395	5,211
PBAT/PLA/C15 A (20/80)	348	375	357	391	5,859
PBAT/PLA/C30B (80/20)	358	382	355	396	5,013
PBAT/PLA/C30B (50/50)	328	364	356	396	6,036
PBAT/PLA/C30B (20/80)	323	356,52	360	396	3,219

## V.2. Etude de la biodégradation des films élaborés

Pour cette étude de la biodégradations des différents matériaux, nous avons utilisé deux types de tests : enfouissement dans un sol et dans l'inoculum en présence de l'*Aspergillus Niger*.

### V.2.1. Enfouissement dans le sol

L'étude de la biodégradations est réalisée par spectroscopie IRTF et en suivant la variation de la masse en fonction du temps.

#### V.2.1.1. Evaluation de la biodégradation par IRTF

La **Figure V.12 (a)** et **V.12 (b)** représentent les spectres infrarouge des mélanges PBAT/ PLA purs à différentes compositions (80/20, 50/50, 20/80) entre 0 et 120 jours d'enfouissement. On constate une modification de la bande des carbonyles située entre 1695 et 1791 $\text{cm}^{-1}$  pour le mélange PBAT<sub>20</sub>/PLA<sub>80</sub>. Effectivement, après 120 jours d'enfouissement nous obtenons une bande située entre 1700 et 1784 $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat peut être dû à un début de biodégradation de ces matériaux. Les mêmes observations sont à signaler pour les deux autres compositions [53].

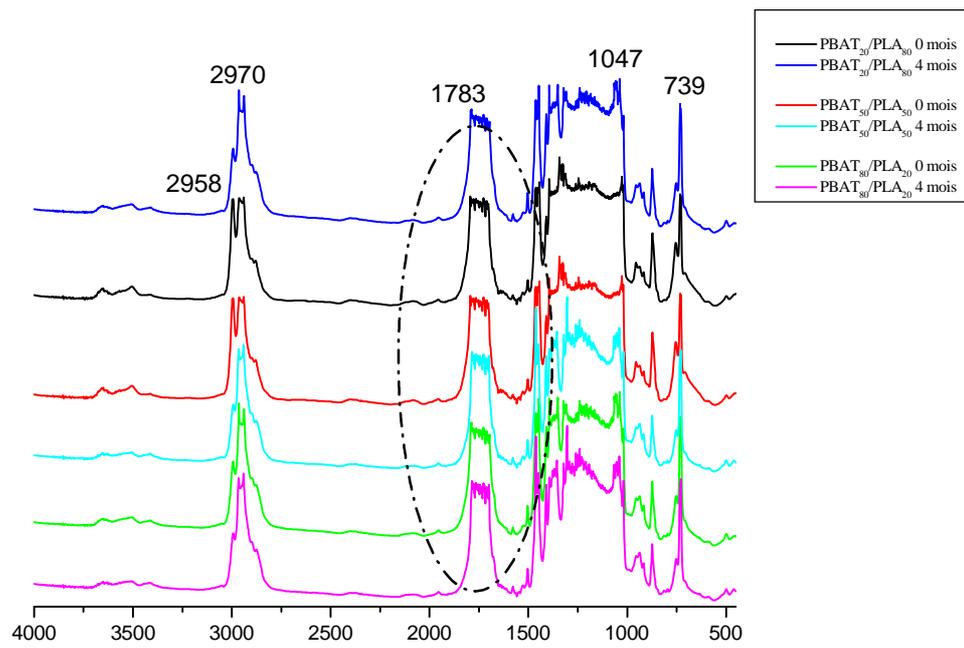


Figure V.12 (a) : Spectres infrarouge des mélanges PBAT /PLA purs en fonction du temps.

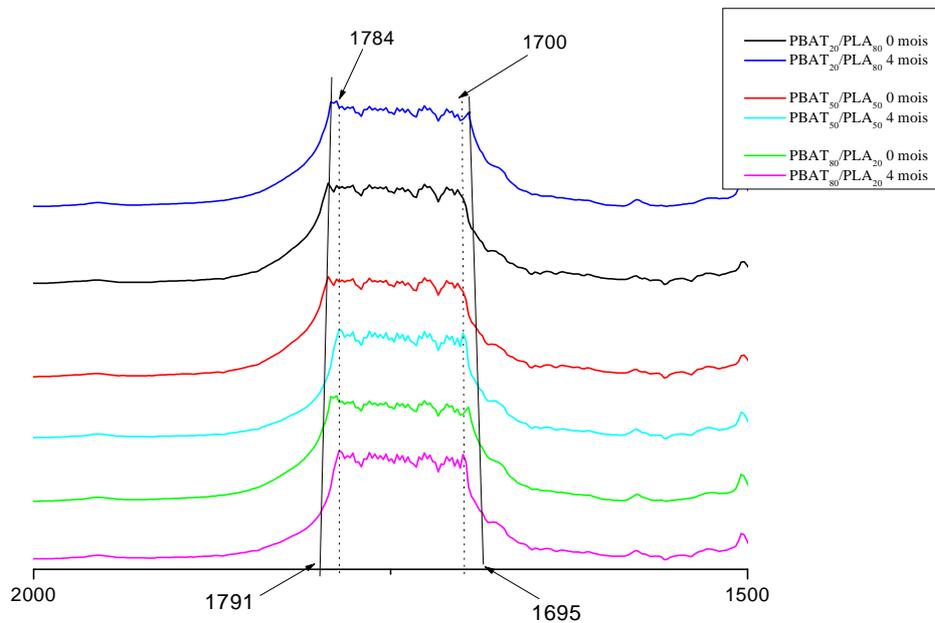
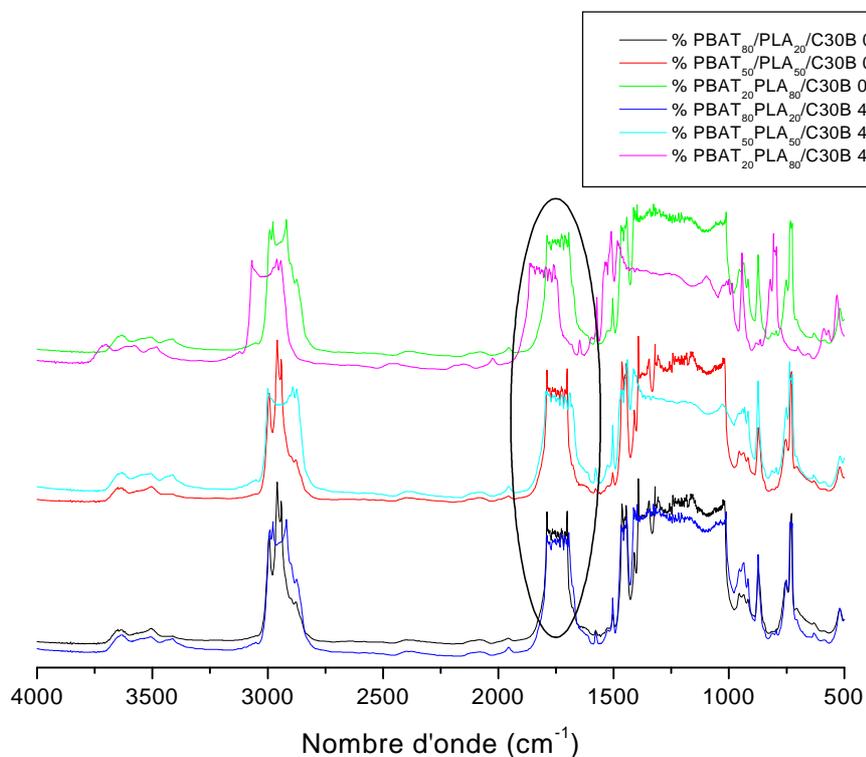


Figure V.12 (b) : Agrandissement de la zone représentée par le cercle (zone des carbonyles).

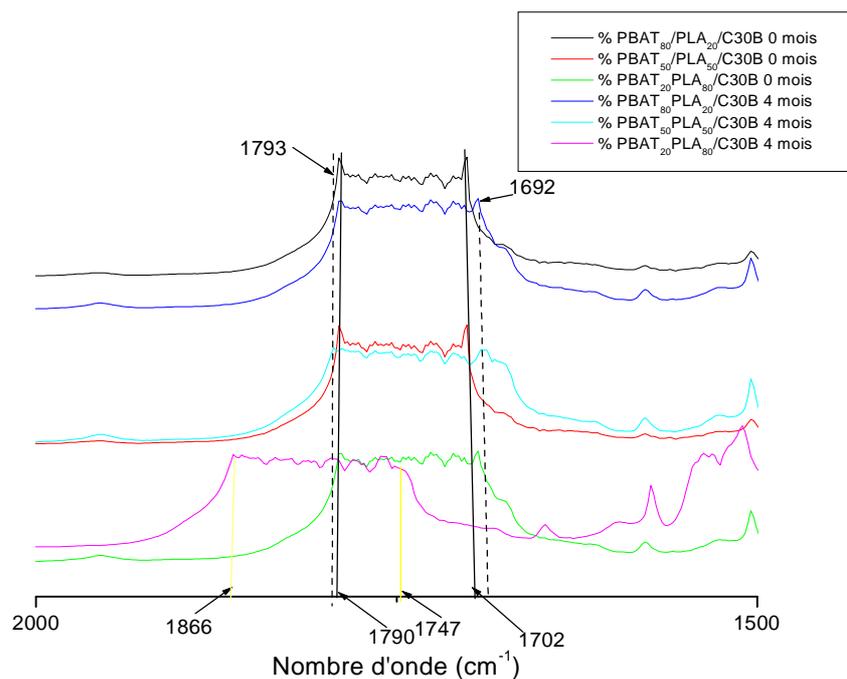
L'introduction de 3% en poids de la Cloisite 30B dans les mélanges PBAT/PLA de différentes compositions et enfouis pendant 120 jours donnent les résultats suivants :

Pour les mélanges PBAT/PLA/C30B de composition (80/20/3%) et (50/50/3%) (**Figure V.13 (a)** et **V.13 (b)**), on constate un très faible élargissement de la bande des carbonyles située entre 1702 et 1790  $\text{cm}^{-1}$ . Après 120 jours d'enfouissement, on constate un déplacement de la bande des carbonyles localisée entre 1692 et 1793  $\text{cm}^{-1}$  attribué à une éventuelle biodégradabilité des mélanges.

Pour le mélange de composition 80/20/3%, l'analyse IR révèle un déplacement du pic repéré à 1747  $\text{cm}^{-1}$  vers 1866  $\text{cm}^{-1}$  lié à la déformation asymétrique des groupements  $\text{CH}_3$ . Des résultats similaires ont été obtenus par **Wenga et al [53]**.



**Figure V.13 (a)** : Spectres infrarouge des nanocomposites PBAT /PLA/C30B en fonction du temps.



**Figure V.13 (b) :** Agrandissement de la zone représentée par le cercle (zone des carbonyles).

La **Figure V.14 (a) et V.14 (b)** représentant les spectres IR des mélange PBAT/PLA/C15A de différentes composition montre un très faible élargissement de la bande des groupements carbonyles localisée entre  $1696$  et  $1787$   $\text{cm}^{-1}$  après 120 jours d'enfouissement pour les trois compositions en PBAT/PLA [53].

Les résultats obtenus par IR montrent des modifications assez importantes des principales bandes d'absorption, attribués à une éventuelle biodégradation des mélanges en présence des deux Cloisites.

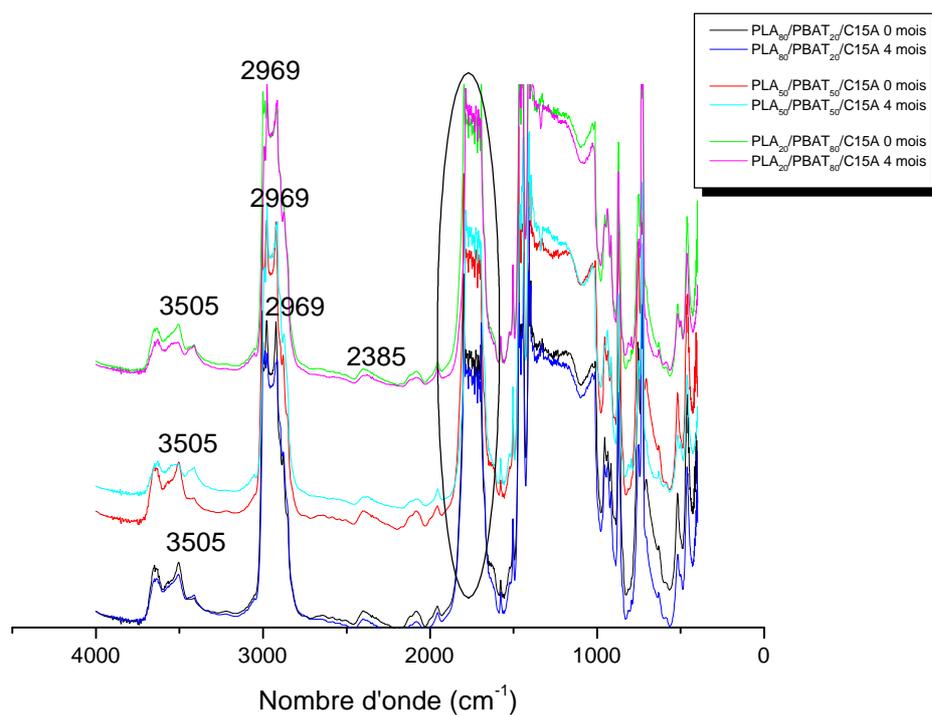


Figure V.14 (a) : Spectres infrarouge des nanocomposites PBAT /PLA/C15A en fonction du temps.

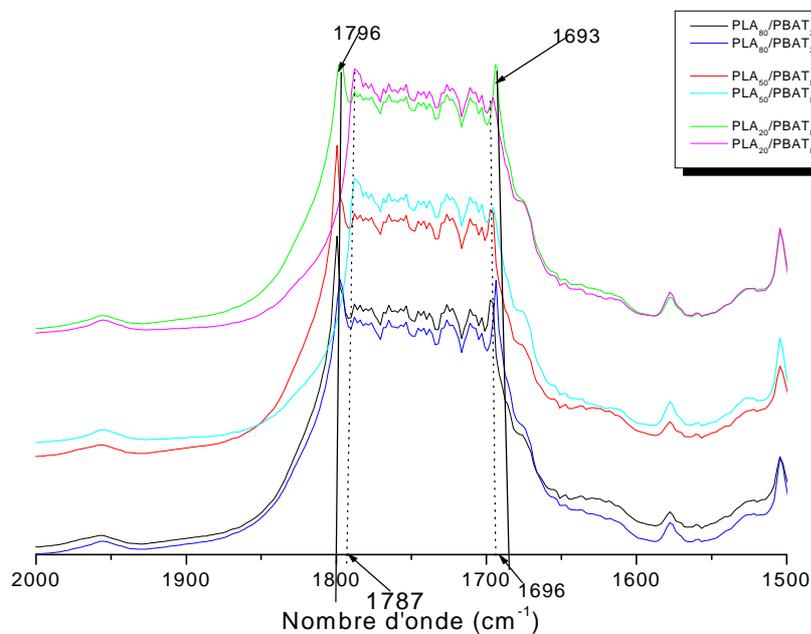


Figure V.14 (b) : Agrandissement de la zone représentée par le cercle (zone des carbonyles).

### V.2.1.2. Evaluation de la perte de masse des échantillons enfouis dans le sol

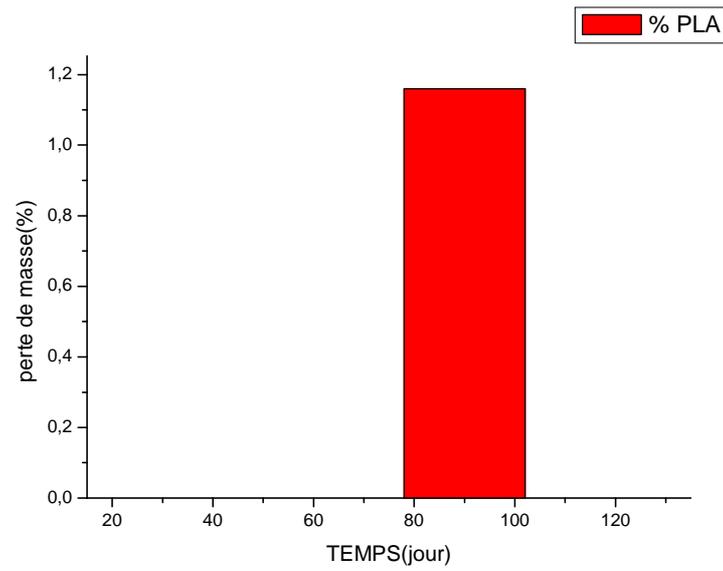
Pour pouvoir suivre le processus de biodégradation des échantillons enfouis dans le sol de de décharge et de le quantifier, nous avons choisi d'étudier l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. Après une durée d'enfouissement de 120 jours, le constat de la pesée des échantillons prélevés indique une légère diminution de leurs masses, qui serait due à la biodégradation des matériaux par des microorganismes présents dans le sol. Les différents résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau V.3** : Evolution de la perte de masse en fonction du temps

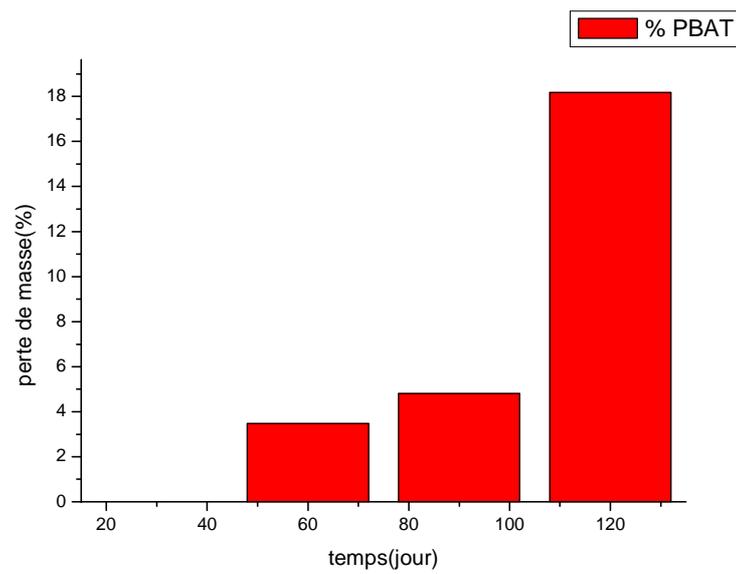
Durée	30 jours	60 jours	90 jours	120 jours
<b>PBAT</b>	0	3,47	4,81	18,18
<b>PLA</b>	0	0	1,16	0
<b>PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub></b>	0	20,78	20,22	51,68
<b>PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub>/C30B</b>	46,60	48,54	48,05	58,25
<b>PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub>/C15A</b>	0	2.67	3.57	0

Les **Figures V.15 (a, b, c, d, e, f, g, h)** illustrent la perte de masse de chaque échantillon en fonction du temps d'enfouissement, et des images prises avant et après l'enfouissement.

Pour le PLA pur, on constate que la masse de l'échantillon reste constante jusqu'à une durée de 90 jours (**Figure V.15 (a)**). Passé cette période, une légère diminution de la masse est notée. Concernant le PBAT la perte de masse de l'échantillon n'est observée qu'après 60 jours pour prendre ensuite un déficit croissant après 120 jours d'enfouissement (**Figure V.15 (b)**). Concernant le mélange PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub> (**Figure V.15 (d)**), nous observons une perte de masse d'environ 21% après un temps d'enfouissement de 60 jours pour atteindre une valeur d'environ 52 % après 120 jours d'enfouissement. Ces résultats confirment une fois de plus l'aspect biodégradable de ces matériaux.



**Figure V.15 (a):** Evolution de la perte de masse du PLA en fonction du temps.



**Figure V.15 (b) :** Evolution de la perte de masse du PBAT fonction du temps.



PBAT Avant l'enfouissement



PBAT après l'enfouissement

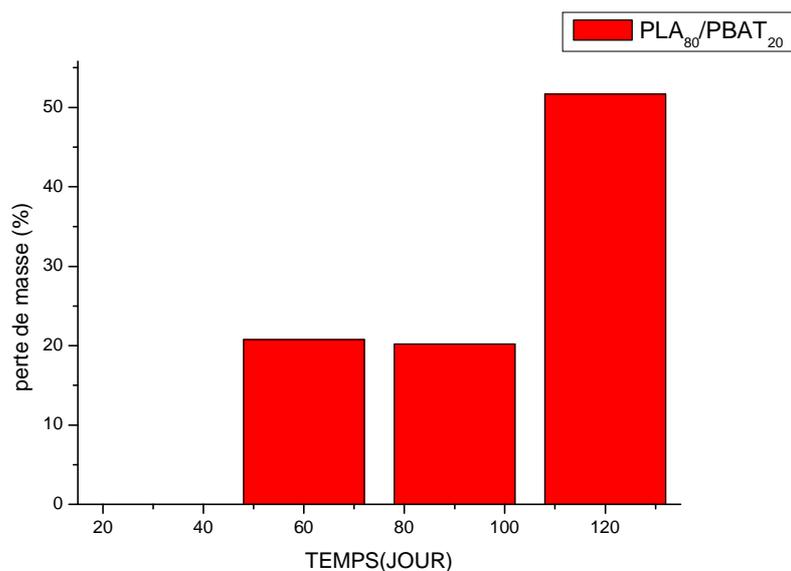


PLA avant l'enfouissement

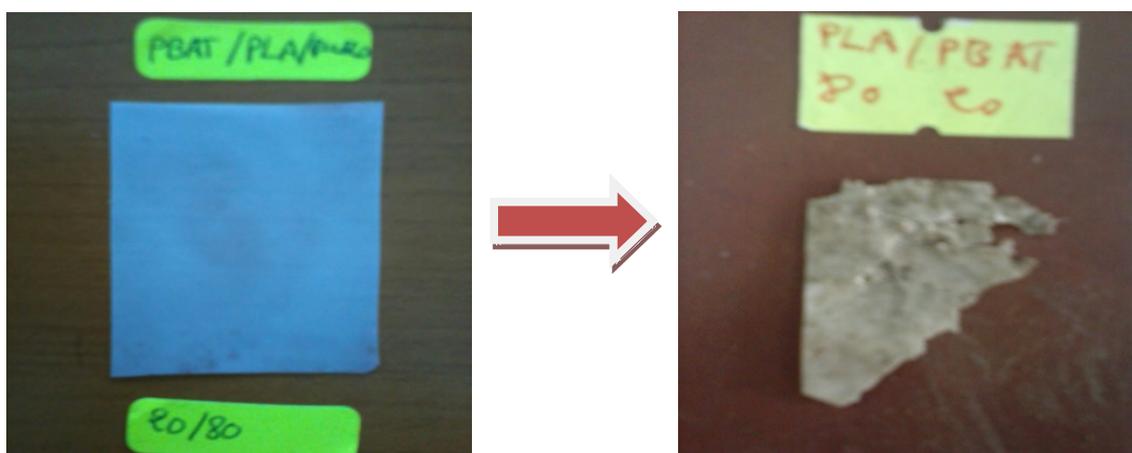


PLA après l'enfouissement

**Figure V.15 (c) :** Aspect des films PLA et PBAT avant et après enfouissement.



**Figure V.15 (d) :** Evolution de la perte de masse du mélange PLA<sub>80</sub>/ PBAT<sub>20</sub> fonction du temps.



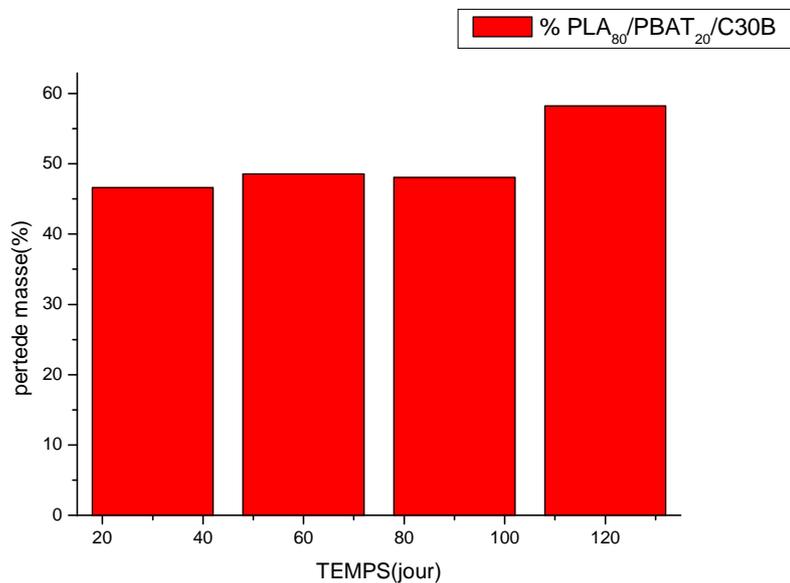
PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub> avant enfouissement

PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub> après enfouissement

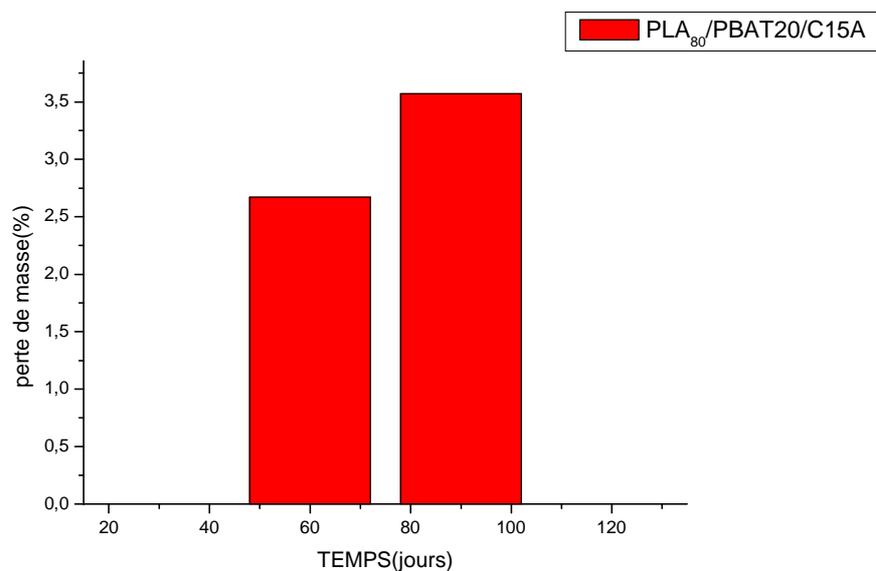
**Figure V.15 (e) :** Aspect du film PLA<sub>80</sub>/PBAT<sub>20</sub> avant et après enfouissement.

L'incorporation de 3 % en poids de la Cloisite C30B provoque une diminution de la masse d'environ 47 % après seulement 30 jours d'enfouissement pour atteindre une valeur de 58 % après une durée de 120 jours (**Figure V.15 (f)**). Ce résultat montre que la Cloisite 30B serait un catalyseur de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA.

Lorsque la Cloisite 15A est introduite dans le mélange PBAT/PLA, on remarque que la perte de masse est ralentie (**Figure V.15 (g)**). La Cloisite 15A serait dans ce cas un inhibiteur de biodégradation pour les mélanges PBAT/PLA.



**Figure V.15 (f) :** Evolution de la perte de masse du mélange PLA<sub>80</sub>/ PBAT<sub>20</sub>/C30B fonction du temps.



**Figure V.15 (g):** Evolution de la perte de masse du mélange PLA<sub>80</sub>/ PBAT<sub>20</sub>/C15A fonction du temps.

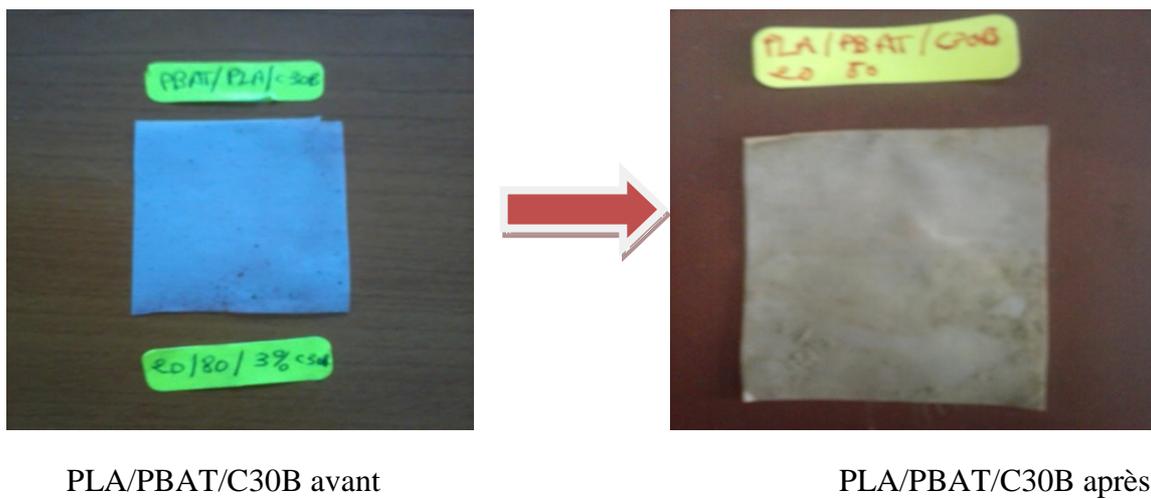


Figure V.15 (h) : Aspect du film PLA/PBAT/C30B avant et après enfouissement.

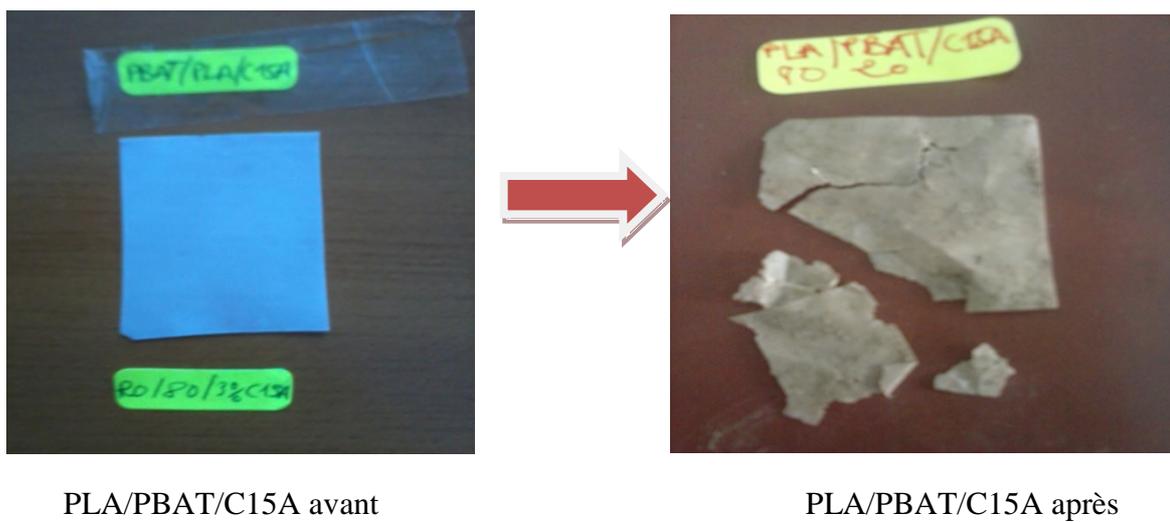


Figure V.15 (i) : Aspect du film PLA/PBAT/C15A avant et après enfouissement.

### V.2.2. Etude de la biodégradation en présence de l'*Aspergillus Niger*

Dans le but d'éviter toute contamination possible de nos échantillons, nous avons préparé une boîte pétri qui contient un milieu nutritif solide (sans glucose) et un microorganisme qui est l'*Aspergillus Niger* incubé pendant une semaine à une température de 30 °C pris comme témoin comme le montre la figure ci-dessous.



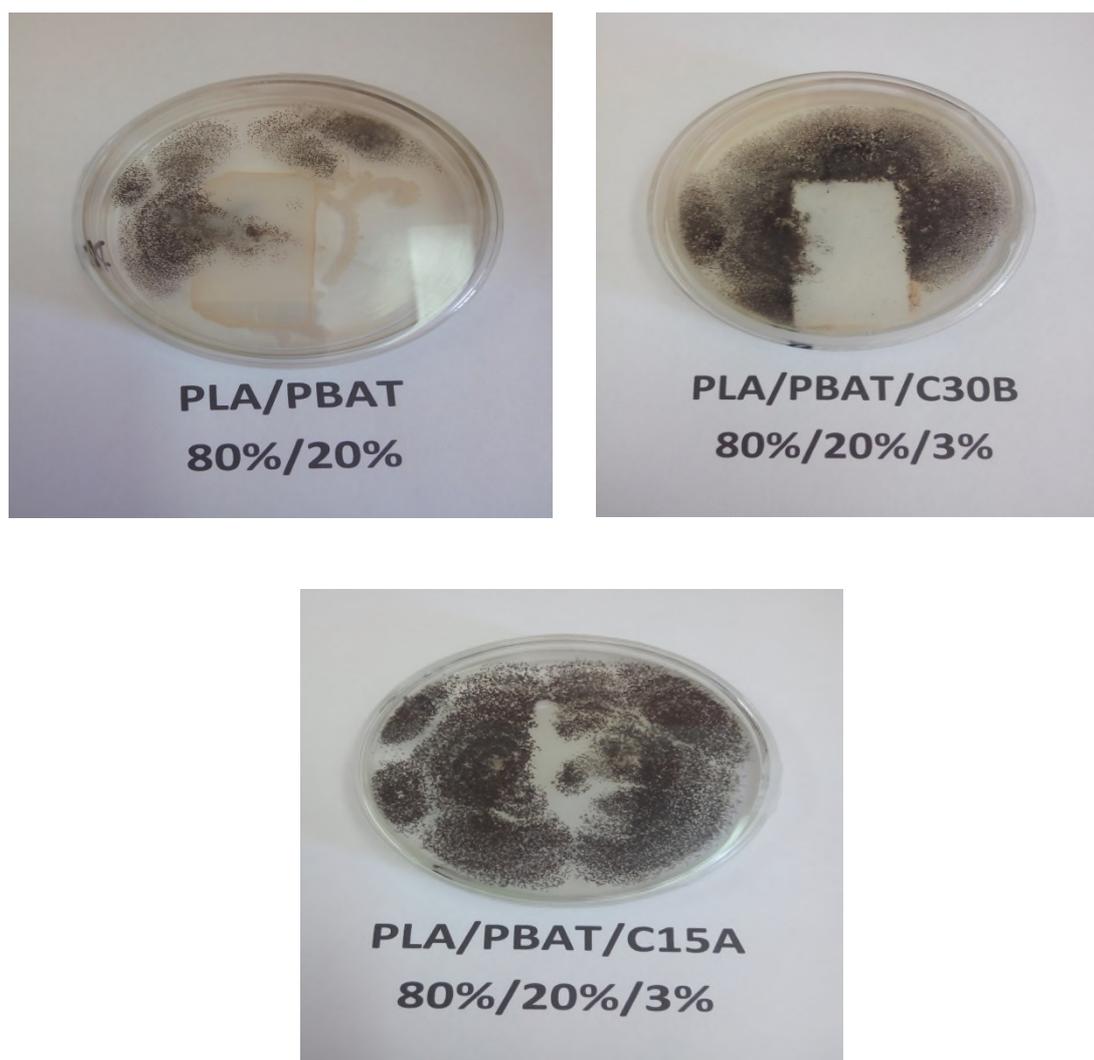
**Figure V.16 :** Milieux de culture témoin.

Afin d'étudier la biodégradation des mélanges PBAT<sub>20</sub>/PLA<sub>80</sub> et PBAT<sub>20</sub>/PLA<sub>80</sub>/nanocharges, nous avons utilisé une souche qui est l'*Aspergillus Niger* permettant d'évaluer la capacité de cette souche à utiliser ces mélanges de polymères comme source de carbone pour sa croissance. A cet effet, les échantillons cités ci-dessus ont été exposés à la souche d'*Aspergillus Niger* mis dans des boîtes pétri qui contiennent un milieu nutritif solide (sans aucune source de carbone). Des photos ont été prises avant et après incubation à une température de 30°C. Les photos des différents échantillons sont présentées dans la **Figure V.17**.



**Figure V.17 :** Différents échantillons avant leur incubation.

Les observations visuelles des films PBAT/PLA purs et leurs mélanges avec la Cloisite 30B et 15A exposés à la biodégradation bactériologique montrent que l'*Aspergillus Niger* (**Figure V.18**) a donné des colonies clairement développées sur les surfaces qui entourent les films d'une part, et qu'en présence des deux Cloisites, l'*Aspergillus Niger* s'est mieux proliférée autour et sur la surface des films. Par ailleurs, la Cloisite 15A conduit à une meilleure croissance de l'*Aspergillus Niger* sur la surface du film contrairement à la cloisite 30B où l'*Aspergillus Niger* ne s'est développée qu'autour du film.



**Figure V.18** : Différents échantillons après leur incubation.

Conformément à la norme *ASTM-D-1924-63*, nous avons procédé à une évaluation visuelle du taux de croissance d'*Aspergillus Niger* sur la surface des différentes formulations étudiées (**Tableau V.3**).

**Tableau V.4** : Evolution des cultures d'*Aspergillus Niger* sur les différents films suivant la norme *ASTM-D-1924-63*.

Formulation	PBAT <sub>20</sub> /PLA <sub>80</sub>	PBAT <sub>20</sub> /PLA <sub>80</sub> /C30B	PBAT <sub>20</sub> /PLA <sub>80</sub> /C15A
Indice	2	3	4

On a attribué l'indice 2 pour le film de PBAT<sub>20</sub>/PLA<sub>80</sub> où le taux de croissance du champignon est de 10 à 30% par rapport à la surface totale du film, le numéro 3 pour un pourcentage allant de 30 à 50% et l'indice 4 pour un pourcentage supérieur à ce dernier. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que les deux argiles améliorent et accélèrent la biodégradation des mélanges PBAT/PLA en agissant comme des catalyseurs et plus particulièrement la Cloisite 15A.

# *Conclusion*

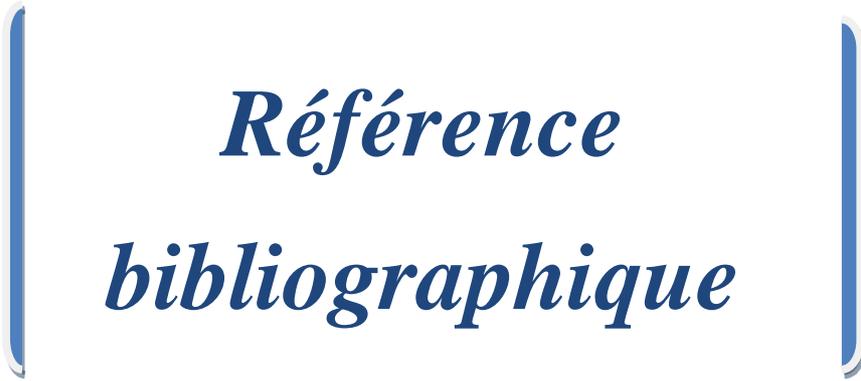
## **Conclusion générale**

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables, l'un issu de ressources renouvelables (PLA) et l'autre issu de ressources fossiles (PBAT), ainsi que leurs mélanges physiques, en absence et en présence de la Cloisite 30B et 15A.

La diffraction des rayons X a montré que les systèmes (binaires et ternaires) à base de la C30B ont une structure exfoliée alors que l'ensemble des matériaux à base de la Cloisite 15A présentent une structure intercalée/exfoliée. L'analyse par microscopie électronique à balayage a confirmé l'immiscibilité des mélanges PBAT/PLA, où une morphologie nodulaire a été obtenue pour les compositions 50/50 et 80/20 en PBAT/PLA. Cependant, une morphologie co-continue a été observée dans le cas du mélange 20/80 (PBAT/PLA), qui serait dû à la tendance vers la miscibilité. L'incorporation des deux argiles a positivement affecté la morphologie des mélanges immiscibles. En effet, une meilleure tendance vers la miscibilité a été enregistrée pour l'ensemble des mélanges PBAT/PLA/Argile. Le suivi de la dégradation thermique par ATG/DTG des mélanges ternaires montre une dégradation en une seule étape avec apparition deux pics ; le premier correspond à la dégradation du PLA et le second à la dégradation du PBAT.

L'étude de la biodégradation a été réalisée dans deux milieux différents à savoir, le sol (l'enfouissement) et un milieu de culture solide en présence d'*Aspergillus Niger*. Les résultats de l'IRTF, obtenus au bout de 4 mois, montrent un début de dégradation des polymères et de leurs mélanges. La perte de masse des échantillons enfouis dans le sol augmente en fonction du temps dans le cas des mélanges PBAT/PLA qui peut être attribuée à leur biodégradation. L'effet de l'incorporation de la Cloisite 30B et 15A dans les mélange PLA/PBAT sur la biodégradation nous laissent dire que les deux charges améliore la biodégradation mais avec une légère différence (C30B est plus efficace que C15A). La prolifération des colonies l'*Aspergillus Niger* autour des films polymères indique leur caractère biodégradable. La présence des nanofeuillets d'argiles catalyse ce phénomène et plus particulièrement celui préparé avec la Cloisite 15A.

Enfin nous proposons de poursuivre cette étude dans le temps et en utilisant d'autres méthodes comme l'hydrolyse, la respirométrie, la viscosimétrie et avec d'autres microorganismes.



*Référence  
bibliographique*

## *Références bibliographiques*

- [1] **Emmanuelle schwach** thèse doctorat « étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié » université de Reims France **2014**.
- [2] **Zoubida Saadi** thèse doctorat, « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation-Etude de l'écotoxicité de ces polymères », université du Maine, **2008**.
- [3] **M.fontanille, Gnanou**, « chimie des polymères », édition Dunod, Paris **2002**.
- [4] Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA.
- [5] **Djellali Souad** étude élaboration et caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/ EGMA/ PLA université de sétif1 **2014**.
- [6] **Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P.**, Fundamentals of biodegradable polymers. In. **Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L.** (eds), Biodegradable polymers and packing, Technomic publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42, **1993**.
- [7] Environmentally Degradable Plastics Leonardo da Vinci Program, [en ligne]  
[http:// www.averousl.free.fr/fichiers/Training course](http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training%20course).
- [8] **Van der Zee M.**, Structure-Biodegradability relation chips of polymeric materials, thèse de doctorat, university de Twente, Pays-Bas, **1997**.
- [9] **David K. P.**, Biodegradable Polymers, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, United Kingdom, **2006**.
- [10] **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**.
- [11] **Claire cerclé**, mémoire de maitrise et sciences appliquées, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, université de Montréal, **10/2009**.
- [12] **Jean Mario julien**, thèse doctorat, développement de polymères et composite alvéolaires bio-sources à base de poly (acide lactique), université de Lille **17/06/2011**.
- [13] **Garlotta D.A** literature review of poly (lactic acid), J .Polym. Environ. 9: 61–84, **2002**.

- [14] **Lindblad M.S, Liu Y., Albertsson A.C, Ranucci E., Karlsson S.**, Polymers from renewable sources, *Adv. Polym. Sci.*, 157: 139–61, **2002**.
- [15] **J. WERTZ**, « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », **2011**.
- [16] **Dimitriu S.**, Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, **1998**.
- [17] **Fritz H.G., Seidenstücker T., Bölz U., Juza M.**, Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart, **1994** [99] Pollet E., Delcourt.
- [18] **F. Démé, E. Peuvrel-Disdier et B. Vergnes**, *Rhéologie*, 19, 31-39, **2011**.
- [19] **Samir Fodil**, les biomatériaux, Pôle Européen Plasturgie, **29/10/2008**.
- [20] **Pierre Feuilloley**, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture)
- [21] **Anthony Loiseau** thèse doctorat, «Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite / Polyoxyde d'éthylène», université du maine umr cnrs 6120
- [22] **A.Okada, A. Usuki**, *Materials Science and Engineering*, 3,109, **1995**.
- [23] **Chikh amirouche et kassa amel**, Effet de l'Hydrolyse sur la Structure Chimique des Nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B, mémoire de mastère II, université de bejaia, **2013**.
- [24] **Batouche khaled**, intercalation du liquide ionique dans les argiles, mémoire de magister, université de CONSTANTINE, **2010**.
- [25] **Zouheyr moussaoui**, intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique, mémoire de master, université aboubekr belkaid-Tlemcen, **2012**.
- [26] **Emilie Fatome**, Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coilcoating, optimisation des interactions nanocharges matrice, thèse de doctorat, université de LYON, **2007**.
- [27] **Stéphanie Sorieul**, Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs, thèse de doctorat, université de PARIS VI, **2003**.
- [28] **Trystan domenech** thèse Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu Paris Tech le **12 mars 2012**.

- [29] **Marcelo Hernandez Avila**, Etude de mélanges ternaires époxyde/pmma/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, université de Lyon, **2007**.
- [30] **Masami Okamoto**, American Scientific Publishers, 8, 791–843, 2004
- [31] **houda attayebi**, suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, thèse de doctorat, université Laval Québec, **2011**.
- [32] fiche technique: ingeo™ biopolymer 7001d de natureworks llc, nw7001d\_051112v1
- [33] **Rémi Waché**, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, Institut français de pétrole, Matériaux, **2002**.
- [34] General Motor [www.gm.com/company/gmability/adv\\_tech/100\\_news/nanocomposites\\_012704.html](http://www.gm.com/company/gmability/adv_tech/100_news/nanocomposites_012704.html).
- [35] **Yano, K., A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, ET O. Kamigaito**, Synthesis and Properties of Polyimide-clay Hybrid. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, **1993**, 31(10): p. 2493-2498.
- [36] **Messer smith, P.B. ET E.P. Giannelis**, Synthesis and Barrier Properties of Poly (ε-Caprolactone) Layered Silicate Nanocomposites. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, **1995**, 33 (7): p. 1047-1057.
- [37] **Strawhecker, K. ET E. Manias**, Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol)/Na+ Montmorillonite Nanocomposites. Chemistry of materials, **2000**, 12 (10): p. 2943-2949
- [38] **Bharadwaj, R.K.**, Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. Macromolecules, **2001**, 34 (26): p. 9189-9192.
- [39] **Blumstein, A.**, Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, **1965**, 3 (7): p. 2665-2672.
- [40] **Sinha Ray, S. ET M. Bousmina**, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science, **2005**, 50 (8): p. 962-1079.
- [41] **Okamoto, M.**, Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review, in Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications, S.K. Mallapragada et B. Narasimhan, Editors. **2005**.
- [42] **Sinha Ray, S., K. Yamada, M. Okamoto, ET K. Ueda**, Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. Nano Letters, **2002**, 2 (10): p. 1093-1096.

- [43] L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Hanser P
- [44] **L. Mascia**, *Thermoplastics materials engineering*, 2<sup>ème</sup> Edition, **1989**
- [45] D.W. Fox, *Science and Engineering*, 3, **1985**.
- [46] Gaudin Solene, thèse de doctorat, étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables, université Blaise Pascal, (2008)ublishers, 1989 M. Régis
- [47] SCHACH, thèse de doctorat, Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus, l'université paris VI, 42, **2007**.
- [48] **N. Mnif**, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, **2008**.
- [49] **Hilaire BEWA**, « Matériaux polymères biodégradables et applications » juin.2006.
- [50] **hassam mohamed amine** Concepts généraux sur le mélange PS/PVME
- [51] **M. Nobelen**, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, **2006**.
- [52] **M. Fontanille, J-PVairon**, *Techniques de l'Ingénieur*, A 3040-4, **1996**.
- [53] **H.Guo, S. Packirisamy, R.S. Mani, C.S. Aronson, N.V Gvozdic, D.J. Meier**, *Polymer*, 39, 2495, **1998**.
- [54] **A. Benhamida**, Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2010**.
- [55] **D. Paul, C. Bucknall**, *Polymer Blends*, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 1, **2000**.
- [56] **R. Rached**, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, **2005**.
- [57] **Jae S. Mohanty et S. K. Nayak**, *J Polym Environ*, 20, 195–207, **2012**.
- [58] **M. Entezam, H. Khonakdar, A. Yousefi, S. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinrich**, *Material and Design*, 45, 110, **2013**.
- [59] **S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, A. Utracki**, *Polymer*, 45, 8403, **2004**.
- [60] **Goffin ET. Xie, W., Z. Gao, W.-P. Pan, D.L. Hunter, A. Singh, et R.A. Vaia**, *Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. Chemistry of materials*, **2001**, 13(9): p. 2979-2990.
- [61] **C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome**, *Prog. Polym. Sci*, 23, 707, **1998**.
- [62] **Shan Lin, Weinan Guo, Chunyin Chen, Jianli Ma ET Biaobing Wang**, *Materials and Design*, 36, 604–608, **2012**
- [63] **N. Suyatma**, Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne-Ardenne, **2006**.

[64] **Mukesh Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, et M. Rahail Parvaiz, Bioresource Technology, 101, 8406–8415, 2010.**

## **Résumé**

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables, l'un issu de ressource renouvelable (PLA) et l'autre issu de ressource fossile (PBAT), ainsi que leurs mélanges physiques en absence et en présence de deux argiles modifiées (Cloisite 30B et 15A). 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). L'étude de la biodégradation a été effectuée dans deux milieux différents à savoir, le sol (enfouissement) et un milieu de culture (*Aspergillus Niger*). La détermination et le suivi de l'évolution de la structure de ces deux polymères en fonction du temps ont été effectués par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et aussi par une évaluation de la perte de masse. Les résultats obtenus nous laissent penser que les charges améliorent la biodégradation des mélanges PBAT/PLA.

**Mots clés :** *Polymères Biodégradables, Cloisite, Biodégradation, Structure.*

As part of this thesis, we were interested to the study of biodegradability of biodegradable polymers two, one from a renewable resource (PLA) and the other from fossil Resource (PBAT) and their physical mixtures in the absence and presence of two modified clays (Cloisite 30B and 15A) .the morphology and thermal properties of the resulting materials were examined by X-ray diffraction (XRD), Hardlock balyage microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) .The study of biodegradation was performed in two different environments namely, the ground (landfill) and a culture medium (*Aspergillus Niger*) .the determination and monitoring of the evolution of the structure of these two polymers over time were performed by infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and also an assessment of the loss masse.les results leave us thinking that the charges improve biodegradation mixtures PLA / PBAT.

**Key words :** biodegradable polymers, biodegradability, Cloisite, structure.