

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane MIRA de BEJAIA

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Option : Polymères et Composites

Thème

**Caractérisation et étude de la
biodégradation des mélanges PLA/Amidon
et de leurs nanobiocomposites ternaires
PLA /Amidon/C30B.**

Présenté par :

M^{elle} KHELLADI Khadidja

M^{elle} KHERZI Siham

Encadré par :

M^{me} ROUBA Nabila

M^{me} AMIMER Djamila

Juin 2015

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de la Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Bejaia.

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

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

Un grand merci à notre co-promotrice M^{me} Djamila AMIMER pour son soutien.

Merci aussi à Madame KEMOUNE Naima pour l'aide qu'elle nous a apporté lors de la préparation de nos échantillons en utilisant la mini-extrudeuse du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO).

Nous tenons à remercier le professeur Mr A.HABI qui nous a honorés en acceptant d'être Président de ce jury. Un remerciement particulier aussi au docteur Mr H.TIGHZERT qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux surtout M^{elle} ADRAR Salima et M^{me} ALLEGUI Wassila et M^{elle} BOURICHE Sihem.

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

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

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

Dédicaces

A mon père

Qui m'a toujours transmis l'amour de la science et l'envie du savoir, et qui m'a guidé dans cette voie avec toute son affection. Je rends grâce à Dieu pour ses bienfaits et pour sa bienveillance

A ma mère

Qui par son optimisme et son amour m'a toujours encouragé sur la voie du succès

Je ne saurais vous exprimer par ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour vos sacrifices consentis.

Que dieu vous réserve bonne santé et longue vie.

A mon frère adoré Amine

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel.

A mes oncles et tantes

A tous mes cousins et cousines

A mon binôme Siham

Et toute sa famille

A mes amis

A tout le personnel paramédical d'INFSPM

A tous ceux qui me sont chères

Je dédie ce travail

« **KHADIDJA** »

Dédicaces

A mes chers parents

Mon père et ma mère, pour leur amour, leur soutien et leur encouragement

A mes sœurs

Khadidja et Lamia

A mon aimable frère

Moussa

Veillez bien trouver dans ce travail un modeste témoignage de ma grande affection et de mon infinie reconnaissance.

A mon binôme

Khadidja et toute sa famille

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chère

Je dédie ce travail

« **SIHAM** »

Listes des figures

Partie théorique

Figure I.1: Mécanisme de biodégradation des polymères.

Figure I.2 : Classement des polymères biodégradables selon Averous.

Figure I.3 : Structure moléculaire du Poly (acide lactique).

Figure I.4 : Polycondensation directe de PLA.

Figure I.5 : Synthèse de polylactide.

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

Figure I.7 : Formule chimique du glucose.

Figure I.8 : Structure de l'amylose.

Figure I.9 : Structure de l'amylopectine.

Figure II.1: Les différents types de nanoargiles et structure cristalline des nano-feuillets.

Figure II.2: Structure de la montmorillonite.

Figure II.3: Différentes structures des composites résultants de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère.

Figure II.4: Intercalation de polymère en solution.

Figure II.5: Intercalation avec polymérisation in situ.

Figure II.6: Intercalation par voie fondue.

Partie expérimentale

Protocole expérimental

Figure I.1 : Structure chimique l'ion modificateur de la Cloisite 30B.

Figure I.2 : Présentation de l'extrudeuse bi-vis.

Figure I.3 : Représentation de la presse à injection.

Figure I.4 : Représentation du port échantillon.

Figure I.5 : Presse manuelle.

Résultats et discussions

Figure I.1: Diffractogramme DRX du poly (acide lactique) (PLA).

Figure I.2: Diffractogramme DRX d'amidon.

Figure I.3 : Diffractogramme DRX du PLA, amidon et leurs mélanges.

Figure I.4: Diffractogramme DRX de la Cloisite 30B.

Figure I.5: Diffractogramme DRX du PLA, Cloisite 30B et nanobiocomposites PLA/ C30B.

Figure I.6: Diffractogramme DRX du PLA, amidon, Cloisite 30B et leurs nanobiocomposites PLA/amidon/C30B.

Figure II.7: Spectre IRTF du PLA.

Figure I.8: Spectre IRTF d'amidon.

Figure I.9: Spectres IRTF des mélanges PLA/ amidon.

Figure I.10: Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

Figure I.11: Spectre IRTF du mélange PLA/ C30B.

Figure I.12: Spectre IRTF des nanobiocomposites PLA 90/ amidon10/ C30B.

Figure I.13: Spectre IRTF des nanobiocomposites PLA 70/ amidon30/ C30B.

Figure I.14: Thermogrammes ATG du PLA, PLA/Amidon (70/30), sans et avec la C30B.

Figure I.15 : Photos des boîtes de Pétri contenant les différents échantillons avant incubation.

Figure I.16 : Photos des boîtes de pétri contenant les différents échantillons après 30 jours d'incubation.

Liste des tableaux

Partie théorique

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

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

Tableau II.1: Caractéristiques physiques et chimiques des nanoargiles.

Partie expérimentale

Protocole expérimental

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

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

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

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

Tableau I.5: Composition du milieu de culture.

Résultats et discussions

Tableau I.5: Evaluation des cultures d'Aspergillus Niger sur les films dans des boites de pétri en milieu solide.

Tableau I.6: Représentation de perte de masse des différents échantillons.

Liste des abréviations

ATG: Analyse thermogravimétrique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

C30B: Cloisite 30B.

DRX: Diffraction des rayons X.

IRTF: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

MMT: Montmorillonite.

O: Octaédriques.

PLA: Poly (acide lactique).

T: Tétraédriques.

Tg : Température de transition vitreuse.

T_f: Température de fusion.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les polymères biodégradables

I. Généralités sur les polymères biodégradables	4
I.1. Définition de la biodégradation	4
I.2. Facteurs de la biodégradation	5
I.2.1. Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation	5
I.2.2. Microbiologie du milieu de biodégradation.....	6
I.2.2.1. Les micro-organismes	6
I.2.2.2. Les enzymes.....	7
I.2.3. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation	7
I.2.3.1. Effet de la composition chimique	7
I.2.3.2. Effet de la morphologie	8
I.2.3.3. Effet des radiations et des traitements chimiques	8
I.2.3.4. Effet de la masse molaire	9
II. Classification des polymères biodégradables	9
II.1. Poly (acide lactique)	11
II.1.1. Structure et synthèse du PLA	11
II.1.2. Propriétés du PLA	12
II.2. Amidon natif.....	13
II.2.1. Définition.....	13
II.2.2. Structure et morphologie de l'amidon	14
II.2.3. Propriétés de l'amidon.....	16
I.2.3.1. Propriétés hydrothermiques.....	16

Chapitre II : Les nanobiocomposites

II.1. Définition d'un nanocomposite	19
II.2. Nanobiocomposites	19
II.2.2. Les argiles	20
II.2.2.1. Définition	20
II.2.2.2. Types d'argiles	20
II.2.2.3. Types de nanoparticules d'argile	20
II.2.3. La montmorillonites	22
II.3. Type des nanocomposites	22
II.3.1. Nanocomposite conventionnel	22
II.3.2. Nanocomposite intercalé	23
II.3.3. Nanocomposite exfolié	23
II.4. Méthodes de préparation des nanocomposites	23
II.4.1. Intercalation en solution	23
II.4.2. Intercalation avec polymérisation in situ	24
II.4.3. Intercalation par voie fondue	24
II.5. Propriétés et applications des nanocomposites	25
II.5.1. Propriétés mécaniques	25
II.5.2. Propriétés barrières	26
II.5.3. Propriétés thermiques	26
II.5.3.1. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme	26
II.5.4. Autres propriétés des Nanocomposites	27

Chapitre III : Rappels bibliographiques

III. Rappels bibliographiques	28
-------------------------------------	----

Partie expérimentale

Chapitre I : Protocol expérimentale

I.1. Matériaux utilisés	33
I.1.1. Poly (acide lactique)	33
I.1.2. Amidon	33
I.1.3. Nanocharge (Cloisite 30B)	34
I.1.4. Aspergillus Niger (DSM 1957)	34
I.2. Formulations et mise en œuvre	35

I.2.1.Préparation des mélanges sans et avec Cloisite 30B par extrusion	36
I.2.2. Compression	37
I.2.3. Test de biodégradation dans des boîtes pétries en présence d'Aspergillus Niger	38
I.2.3.1. Préparation du milieu de culture (Czapek-Dox)	38
I.2.3.2. Incubation des boîtes pétries	39
I.3.Techniques d'analyse	39
I.3.1.Diffraction des rayons X (DRX)	39
I.3.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	40
I.3.3.Analyse thermogravimétrique (ATG)	40
I.3.4.Perte de masse	40

Chapitre II : résultats et discussions

I. Caractérisation du PLA, amidon et des mélanges PLA/amidon avec et sans la nanocharge .	42
I.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	42
I.1.1. Les mélanges PLA/ amidon	
I.1.2. Les nanobiocomposites PLA/amidon/Cloisite 30B	45
I.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	49
I.2.1. Les mélanges PLA/amidon	49
I.2.2. Les nanobiocomposites PLA/amidon/Cloisite 30B	51
I.3. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG)	56
I.3.1.Etude de la stabilité thermique.....	56
I.4. Etude de la biodégradation des films	57
I.4.1.Test de culture d'Aspergillus Niger en contact avec les films en boîtes de Pétri	57
I.4.1.1.Evolution des cultures d'Aspergillus Niger sur les films	57
II.4.1.2.Evolution de la perte de masse	61

Introduction générale

Les polymères se distinguent des autres matériaux par une très grande diversité, une aptitude remarquable à la modification de certaines de leurs propriétés et donc à l'adaptation de ces derniers aux applications souhaitées.

L'essor formidable qu'a connu l'industrie des matières plastiques, est lié à leurs nombreuses qualités : faible coût, inertie vis-à-vis de nombreux agents chimiques et de la corrosion, bonne résistance au choc, légèreté, formes et couleurs très variées qui les destinent à de larges applications.

Mais après leur utilisation, ils sont accusés d'être des facteurs de pollution dont leur accumulation dans la nature pose des problèmes pour l'environnement à cause de leur grande résistance à la biodégradation. Plusieurs solutions ont été envisagées pour diminuer leur tonnage et leur nuisance : l'incinération et le recyclage.

L'incinération, qui est procédé permettant une réduction rapide des déchets, comporte des risques de pollution soit par dégagement de CO₂ qui va contribuer à l'effet de serre (cas des polyoléfines PE et PP), soit par l'émission des gaz plus toxiques comme le HCl (cas du PVC). Le recyclage constitue une solution rationnelle, grâce à laquelle ces déchets peuvent être récupérés puis réutilisés.

La possibilité de faire appel à des matériaux biodégradables [1] se présente comme une nouvelle et prometteuse solution, qui permettrait la préservation de l'environnement. Ce domaine suscite un grand intérêt, mobilise les efforts de plusieurs équipes de chercheurs et a fait l'objet de plusieurs articles [2,3].

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

Le poly (acide lactique) présente des propriétés physiques acceptables : bonne possibilité de transformations sur des équipements standards (extrusion, injection,...etc.), biodégradabilité élevée et accessibilité à partir des ressources renouvelables, ce qui rend le PLA amical pour l'environnement [4,5].

L'amidon quant à lui, représente une ressource naturelle et renouvelable, abondante, peu chère et entièrement biodégradable [6].

Cependant, il y'a quelques limitations de l'utilisation du PLA dans l'industrie, induite par sa faible stabilité thermique, propriétés barrières moyennes et une très grande fragilité. Pour certaines applications, les propriétés de ces matériaux restent insuffisantes pour des applications industrielles pérennes.

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champs d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charge de taille nanométrique, telles que les argiles. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et le renfort de la charge sont appelés « nanobiocomposites ».

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

L'objectif de notre travail est d'élaborer des mélanges PLA/amidon soluble avec et sans Cloisite 30B par voie fondue et d'étudier leur biodégradation dans un milieu solide en présence de l'*Aspergillus Niger*.

Notre mémoire présente principalement deux grandes parties :

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

- Le 1^{ier} chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les polymères biodégradables.
- Le 2^{ième} chapitre est relatif à la description de la montmorillonite (MMT) et des nanocomposites polymère / MMT.
- Le 3^{ième} chapitre regroupe quelques travaux de recherches réalisés sur des mélanges à base de PLA.

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

- Le 1^{ier} chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents nouveaux matériaux ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude.

- Le 2^{ième} chapitre illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

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

Chapitre I

Généralités sur les polymères biodégradables

I. Généralités sur les polymères biodégradables

I.1. Définition de la biodégradation

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

➤ Mécanisme général de la biodégradation des polymères

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

a. Première étape ou dégradation primaire

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [7].

Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [7,8].

b. Seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [7]. Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [7,8].

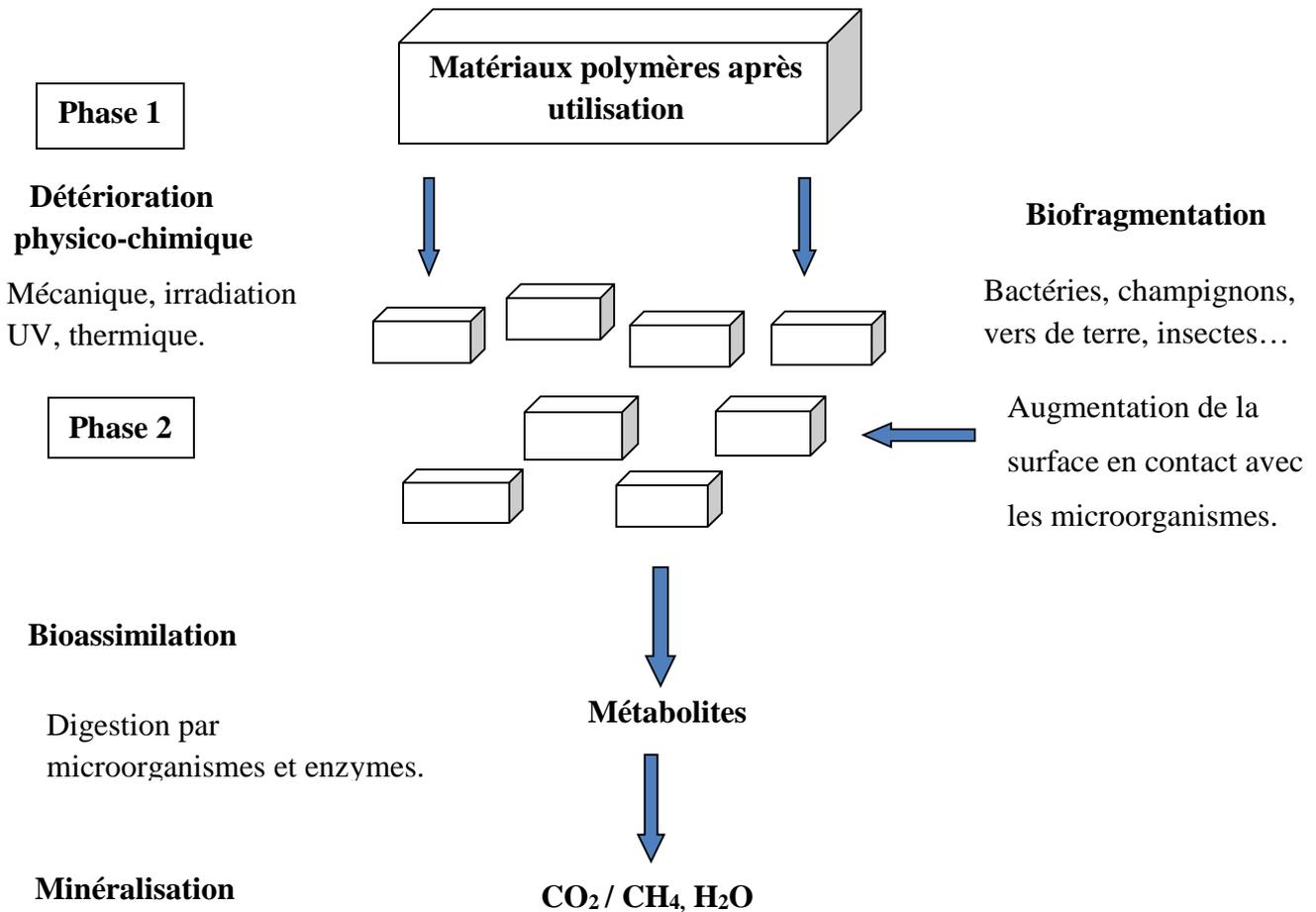


Figure I.1: Mécanisme de biodégradation des polymères [7].

I.2. Facteurs de la biodégradation

Les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau [9,10], à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

I.2.1. Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des microorganismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [11-15].

I.2.2. Microbiologie du milieu de biodégradation

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

1.2.2.1. Les micro-organismes

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

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

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

➤ Les champignons

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dépourvus de chlorophylle, dont la nutrition se fait par absorption. Les champignons sont principalement des organismes terrestres ; plus de 80 000 espèces sont identifiées [16].

Avec les bactéries et quelques autres groupes d'organismes hétérotrophes, les mycètes jouent un rôle important comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en composés inorganiques. Les mycètes, en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de boissons alcoolisées).

➤ Les bactéries

Les bactéries sont des êtres unicellulaires. Elles sont aérobies ou anaérobies. Les bactéries peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre.

Certaines peuvent atteindre 500 μm de longueur. Elles peuvent se développer à une température comprise entre -12°C et $+112^{\circ}\text{C}$, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant.

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

I.2.2.2. Les enzymes

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

I.2.3. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation

Etant donné que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des micro-organismes, les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sur sa biodégradabilité [17,18].

I.2.3.1. Effet de la composition chimique

Les polymères naturels, comme les protéines, la cellulose, l'amidon, etc, sont généralement dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation. Lors de la dégradation de copolyesters comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la proportion d'unité HB dans le polymère favorise le taux de dégradation des copolymères PHBV dans le compost ou dans des conditions hydrolytiques [19].

Le rapport sites hydrophobes/sites hydrophiles des polymères synthétiques affecte fortement leur biodégradabilité [20]. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères.

De même le développement de bio-film et l'absorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles. Le développement de bio film à la surface du polymère favorise la biodégradation. L'absorption d'eau dans la matrice des poly (α -hydroxyacides) est un processus important voire indispensable dans le processus de bio assimilation de ce type de polymères biodégradables [21].

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

I.2.3.2. Effet de la morphologie

Une des principales différences entre protéines et polymères synthétiques concerne leurs unités constitutives. En effet, contrairement aux polymères, les protéines ne possèdent pas d'unités se répétant régulièrement le long des chaînes polypeptidiques. Cette irrégularité rend les chaînes macromoléculaires protéiques moins cristallisables et fortes probablement biodégradables. Au contraire, les polymères synthétiques sont formés généralement d'unités de répétition courtes d'où une régularité favorisant la cristallisation et rendant les groupes hydrolysables moins accessibles aux enzymes [16-22].

L'effet de la morphologie sur la dégradation microbienne et enzymatique de la polycaprolactone (PCL), polymère biodégradable, a été étudié [23]. De nombreux auteurs, sur d'autres polymères, ont observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier [13-19]. Cette dégradation sélective engendre une augmentation du taux de cristallinité du résidu non dégradé. Les micro-organismes produisent des enzymes extracellulaires responsables dans la dégradation sélective. Cette sélectivité est attribuée au désordre dans les zones amorphes permettant l'accès des enzymes aux chaînes macromoléculaires. La taille, la forme et le nombre de toutes les cristallites influence fortement la mobilité des chaînes dans les zones amorphes et ceci affecte la dégradation.

I.2.3.3. Effet des radiations et des traitements chimiques

Une photolyse sous UV et l'irradiation par rayonnement γ d'un polymère génèrent la formation de radicaux et/ou d'ions qui conduisent souvent à la rupture des chaînes [13]. Une oxydation se produit car l'exposition à la lumière est rarement effectuée en absence de dioxygène. Généralement, ces modifications au sein du polymère le rendent susceptible à la dégradation. La formation de groupements carbonyle et ester est responsable de la dégradation.

I.2.3.4. Effet de la masse molaire

Les micro-organismes peuvent produire deux types d'enzymes : des exo et des endo-enzymes. Les exo-enzymes hydrolysent spécifiquement les liaisons ester situées en bout de chaîne, libérant ainsi des monomères ; la masse molaire moyenne du polymère varie lentement avec une perte de masse globale. Les endo-enzymes provoquent la rupture statistique des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible ; cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel [24]. La dégradation du polymère par des exo-enzymes est plus affectée par la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [25].

II. Classification des polymères biodégradables

Une autre classification a été effectuée selon (Averous), il les a partagés en deux grandes familles (voir figure I.2) [26].

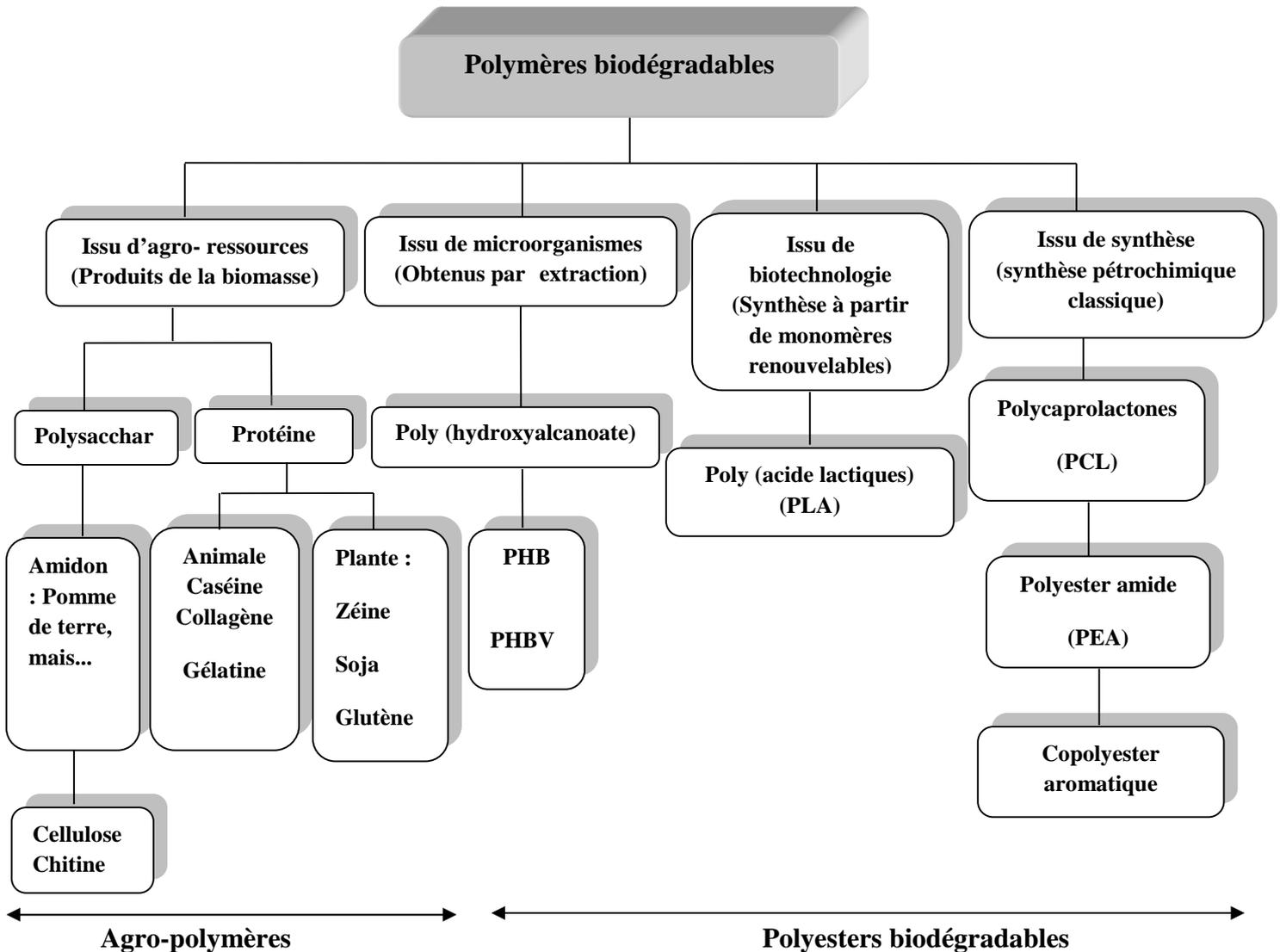


Figure I.2: Classement des polymères biodégradables selon Averous [26].

1. Agro-polymères

À savoir les polymères issus d'agro-ressources.

2. Polyesters biodégradables

Ce sont des polymères biodégradables portant une fonction ester, ils regroupent les polymères issus de micro-organismes, de la biotechnologie et de la synthèse pétrochimique classique.

On peut aussi les classer en deux groupes :

2. a. Issus de ressources renouvelables

Cette catégorie de Polyesters biodégradables est représentée par deux grandes familles de polymères, le poly (acide lactique) et les poly (hydroxyalcanoates), qui sont issus respectivement de la biotechnologie et de micro-organismes.

2. b. Issus de ressources fossiles

Un certain nombre de Polyesters biodégradables peut être synthétisé chimiquement à partir de ressources pétrolières. On distingue notamment les copolyesters aliphatiques (PBSA, PEA ou PCL) et aromatiques (PBAT).

II.1. Poly (acide lactique)

II.1.1. Structure et synthèse du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, linéaire, biodégradable, thermoplastique rigide qui peut être semi-cristallin ou totalement amorphe [27].

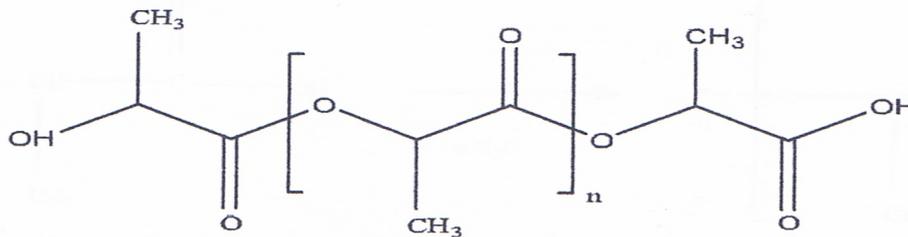


Figure I.3: Structure moléculaire du Poly (acide lactique) [28].

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

- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères) [29].

Une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence d'eau dégrade le polymère en cours de formation [30].

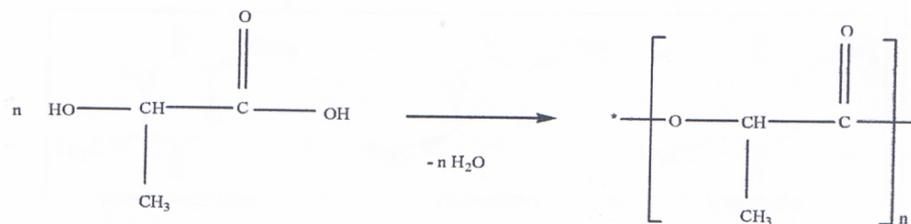


Figure I.4: Polycondensation directe du PLA.

- L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées [29]. La première étape de ce procédé consiste à produire à partir d'acide lactique (figure I.5) le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide [30] (figure I.5).

Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en poly (acide-lactique) [31].

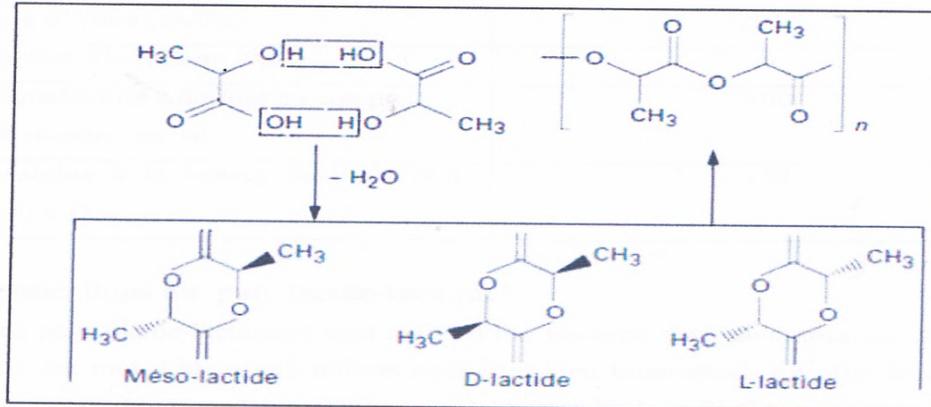


Figure I.5 : Synthèse de poly (acide lactique) [32].

II.1.2. Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés suivantes [33]:

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

Tableau I.1: Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA [34].

Caractéristiques	PLA
Densité	1.25
Température de transition vitreuse (°C)	58
Température de fusion (°C)	152
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 jours en compost (%)	100
Perméabilité à la vapeur d'eau ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-2}$) à 25°C	172

II.2. Amidon natif

II.2.1. Définition

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs. L'amidon est biosynthétisé sous forme de grains dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique (figure I.6) [35]. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30% à 70%), les tubercules (60% à 90%) et les légumineuses (25% à 50%). 50% de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine. C'est un nutriment abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire. Sous forme hydrolysée, l'amidon est utilisé comme matière sucrante, liante ; il fait partie des additifs alimentaires [36].

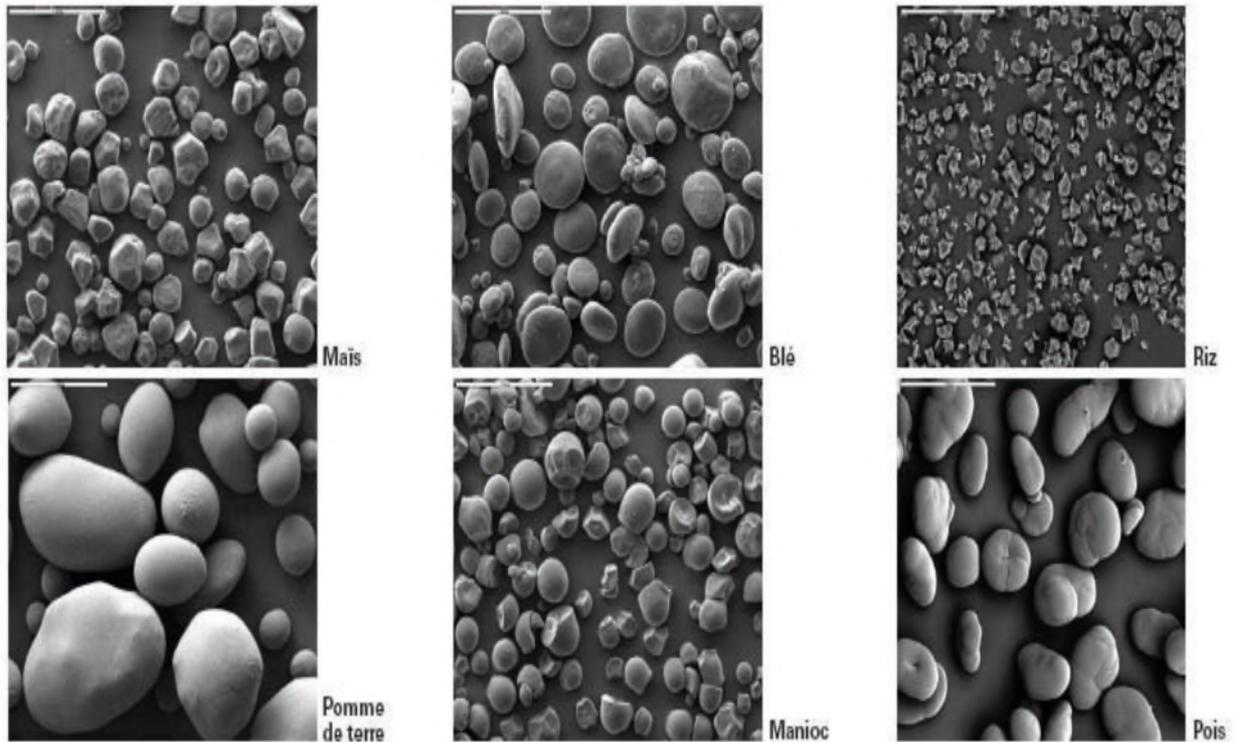


Figure 1.6: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$) [37].

II.2.2. Structure et morphologie de l'amidon

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libre 98 à 99% de D-glucose (figure I.8) qui est le monomère de l'amidon. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type α -(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) (4-5 %). Chaque molécule possède, à son extrémité C₁, une fonction pseudo-aldéhyde réductrice. Par fractionnement moléculaire de l'amidon, il a été montré que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères: l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée [38].

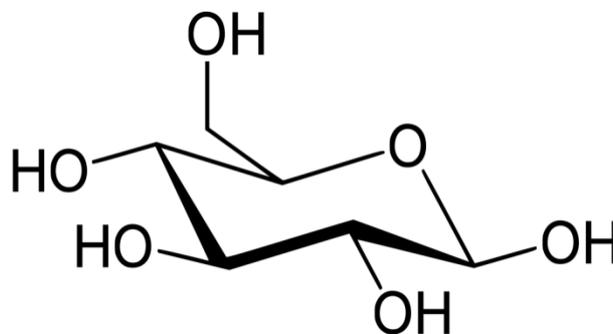


Figure I.7: Formule chimique du glucose.

➤ Amylose

L'amylose (Figure I.8) représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique. Il s'agit d'une macromolécule, de structure principalement linéaire, formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité de liaisons α -(1-6). La distribution en masses moléculaires de l'amylose est bien décrite par une distribution logarithmique. Sa masse molaire moyenne en masse est de 10^5 à 10^6 g / mol [39, 40, 41, 42, 43].

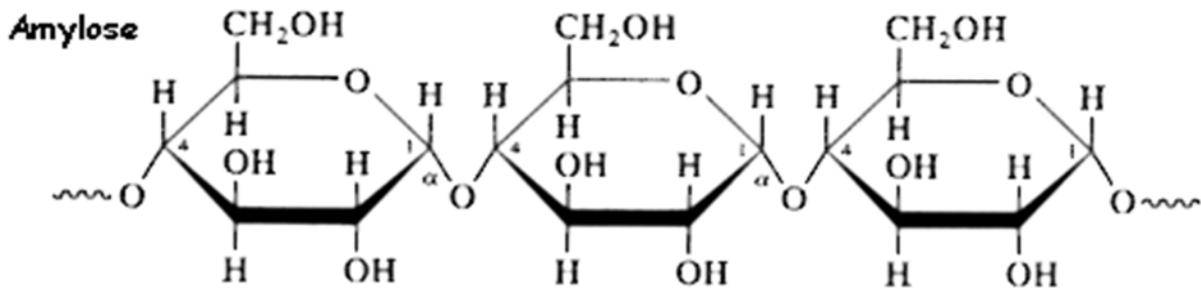


Figure I.8: Structure de l'amylose.

➤ Amylopectine

L'amylopectine (Figure I.9) constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire est comprise entre 10^7 et 10^8 g/mol. Celle-ci dépend de son origine botanique, de sa variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses, principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6), qui lui donnent sa structure ramifiée [44].

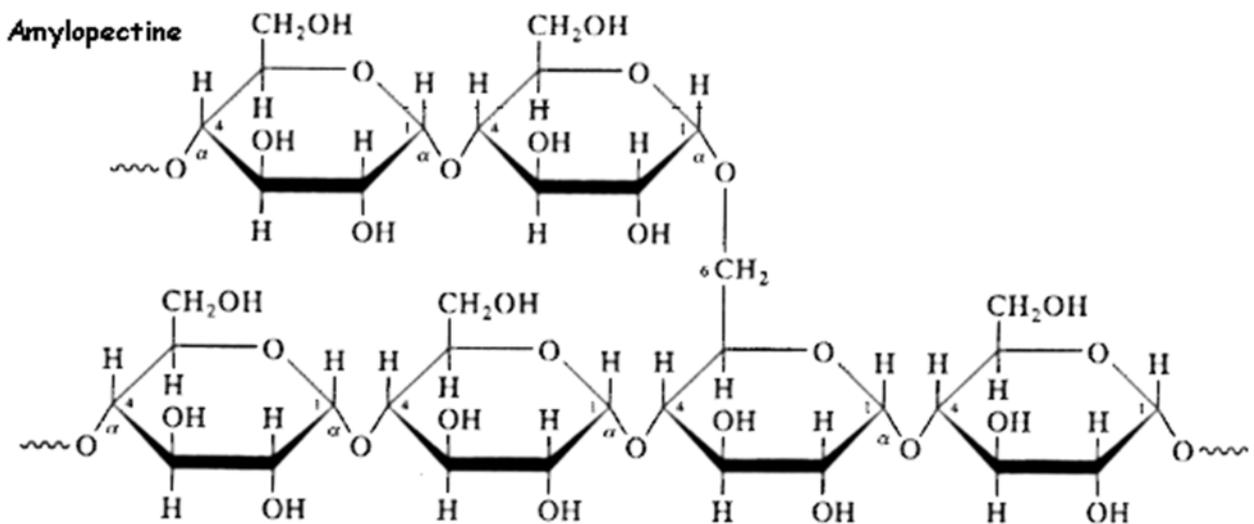


Figure I.9: Structure de l'amylopectine.

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

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

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

Nature de la base	Pourcentage d'amylose (%)
Riz	17
Avoine	23
Pomme de terre	22
Blé	25
Mais	27
Seigle	26
Amylomais	55-75
Mais cireux	1
Amidon soluble	90

Le granule représente ce que l'on appelle l'ultra structure de l'amidon. Contrairement à ce qui a été longtemps admis, ce n'est pas la molécule linéaire de l'amylose qui est la principale source de cristallinité dans l'amidon, mais bien l'amylopectine ramifiée, dont les courtes branches sont arrangées en une organisation locale très importante responsable de la cristallinité de l'ensemble. Les macromolécules de l'amylose occupent les parties amorphes du granule. Elles ont tendance à s'arranger en doubles hélices en s'empilant de façon parallèle [45,46].

II.2.3. Propriétés de l'amidon

1.2.3.1. Propriétés hydrothermiques

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure

granulaire [47]. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe par différents états caractéristiques [48, 49]. A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à ~ 60 °C, le phénomène d'empesage intervient. Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

a. La gélatinisation – L'empesage

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation) [48,49]. Lorsque le chauffage se prolonge, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. Les petites molécules d'amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90 °C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale, y compris celle des amyloses participant à la cristallisation de l'amylopectine. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées.

b. La rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent [49]. Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinaient sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche. Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~ 120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine. Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état caoutchoutique. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. La T_g est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit

comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, la Tg est de 227 °C tandis qu'en présence de 30 % d'eau, elle est de 64 °C.

c. L'amidon matériau

L'amidon en tant que tel se trouve sous forme de poudre lorsqu'il est extrait du végétal dont il est issu [49]. Intrinsèquement, l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture et doit être au préalable plastifié ou formulé avec différents additifs.

Les matériaux à base d'amidon sont devenus des matériaux de choix pour la fabrication de films issus de ressources renouvelables.4 Leurs propriétés mécaniques dépendent de la teneur en amylose. L'augmentation quasi linéaire de la contrainte à la rupture et de l'élongation à la rupture avec la teneur en amylose est due à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires. Les amidons de variété à haute teneur en amylose sont donc de bons candidats pour la fabrication de films à base d'amidon.

Toutefois, malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptables qui sont comparables à celles de certains polymères synthétiques, les matériaux à base d'amidon restent très fragiles. De plus, leur sensibilité à l'eau les rend dépendants des conditions dans lesquelles ils sont stockés. La quantité d'eau contenue dans les films modifie de manière très importante le Tg et donc les propriétés mécaniques. Une variation de 1 % de la teneur en eau entraîne une modification du Tg d'environ 10 °C. D'autres facteurs tels que la masse molaire et la cristallinité peuvent jouer un rôle sur les propriétés des films à base d'amidon.

Chapitre II

Les nanobiocomposites

II.1. Définition d'un nanocomposite

Le terme nanocomposite couvre un vaste ensemble de matériaux : un nanocomposite provient de la combinaison de deux matériaux (ou plus) à une échelle nanométrique pour former un nouveau produit qui possède des propriétés combinées des matériaux constitutifs. Une autre approche consiste à le définir comme un matériau à deux phases, dont l'une (généralement la charge) est de dimension nanométrique (10^{-9}), la seconde phase étant généralement la matrice polymère [50]. Les polymères nanocomposites sont obtenus en dispersant en général une quantité faible (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère.

II.2. Nanobiocomposites

Les "nanobiocomposites" sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique. Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques pour des applications à durée de vie limitée (emballages ou pour le domaine biomédical). Cependant pour répondre à des cahiers de charge industriels, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées. Ces améliorations peuvent être obtenues en incorporant des nanocharges, telles que des argiles lamellaires (montmorillonites organo-modifiées). En effet, la structure de la montmorillonite consiste en un empilement lamellaire qui, une fois exfolié, libère des feuillets de 1 nm d'épaisseur dans la matrice. Ces nano-feuillets peuvent par exemple permettre de diminuer la perméabilité aux gaz (en augmentant la tortuosité au sein du matériau), de renforcer les propriétés mécaniques (rigidité), d'améliorer la stabilité thermique et parfois de modifier la cristallinité et donc avoir un impact sur la transparence du matériau, sa biodégradabilité et sa bio-assimilation [51].

II.2.2. Les argiles

II.2.2.1. Définition

Les argiles sont peut-être l'un des renforts les plus connus et les plus utilisées. Ceci explique pour deux raisons : leur abondance naturelle et leur facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates) ce qui leur confère une grande surface spécifique [52].

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, se présentant en très petits cristaux (quelque micromètre) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre). Et de couche octaédrique (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre). Les silicates utilisés pour la formation des nanocomposites sont plutôt ceux appartenant à la famille des smectites et plus particulièrement la montmorillonite [53].

II.2.2.2. Types d'argiles

Il existe en générale deux grands types d'argiles :

➤ **Argile cationique**

Elles sont très répandues dans la nature, utilisées dans la fabrication de brique, céramique, ciment, comme elles entrent dans l'élaboration de certains médicaments auxquelles appartient la montmorillonite (plombage dentaire) .

➤ **Argile anionique**

Elles sont très rares dans la nature, mais synthétisables au laboratoire (industrie du ciment) [54].

II.2.2.3. Types de nanoparticules d'argiles

La forme et la structure des nanoparticules d'argile peuvent fortement varier ce qui leur donne un facteur de forme très important se situant entre 10 et 1000 permettant une bonne interaction polymère-nanoparticules pour de très faibles concentrations massiques [55]. Il existe plusieurs types de nanoparticules d'argile sur le marché. On les classe selon leur forme, leur prix et leurs applications. Elles peuvent être sphériques, tubulaires ou en feuillets tel qu'illustré à la (Figure II.1) [56].

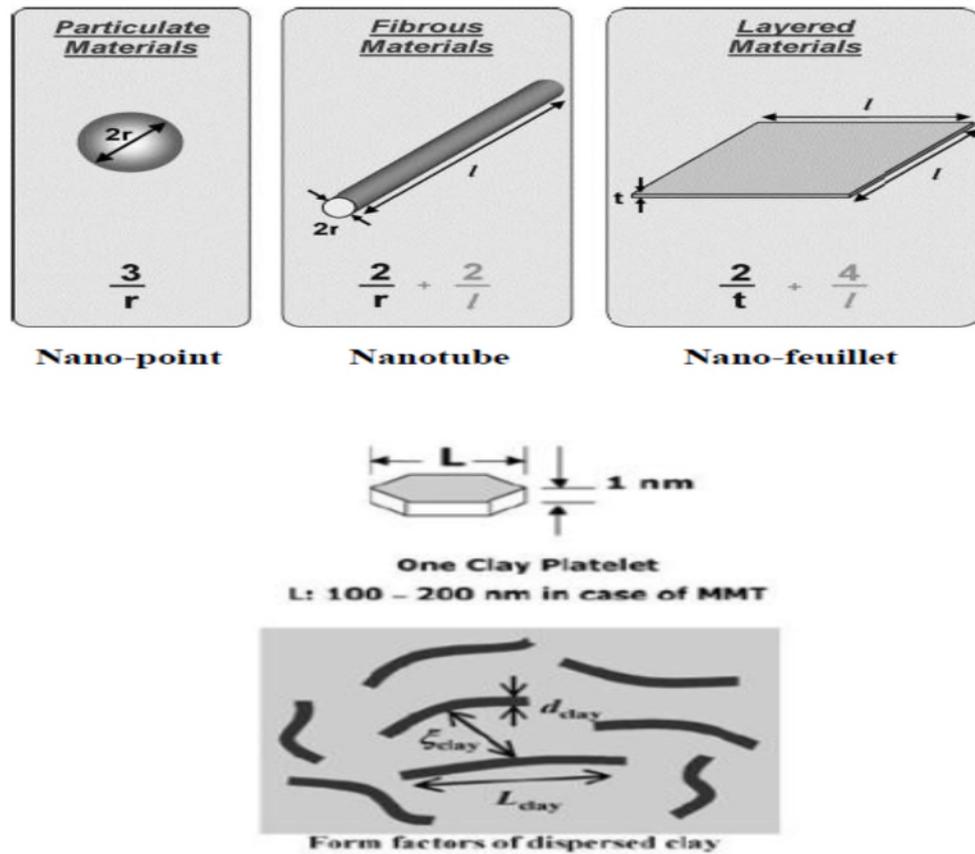


Figure II.1: Les différents types de nanoargiles et structure cristalline des nano-feuillets.

Bien qu'il existe plusieurs types d'argiles, mais seuls les phyllosilicates sont utilisés en nano-feuillets. Parmi lesquels l'hectorite, la saponite et la montmorillonite sont ceux qui le plus d'intérêt pour les chercheurs [57,58].

Tableau II.1: Caractéristiques physiques et chimiques des nanoargiles.

Type de nanoargiles	Traitement de surface	Concentration (meq/100g de nanoargiles)	Structure chimique	Espacement (Å)	Densité (g/cc)
Cloisite 11B (C11B)	Dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium	95	$\text{CH}_3 - \overset{\text{HT}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ (1)	18.4	1.9-2.1
Cloisite 15A (C15A)	Dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium	125	$\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{HT}}{\text{N}^+}} - \text{HT}$ (1)	31.5	1.66
Cloisite 30B (C30B)	Alkyl quaternary ammonium	90	$\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{N}^+}} - \text{T}$ (2)	18.5	1.98

(1) HT pour *Hydrogenated Tallow* (~65% pour C18; ~30% pour C16; ~5% pour C14)
 (2) T pour *Tallow* (~65% pour C18; ~30% pour C16; ~5% pour C14)

II.2.3. Les montmorillonites

Les montmorillonites $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2]$ sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium 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. Les deux grandes familles de phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) [59]:

- La famille des phyllosilicates 1:1 ou T:O
- La famille des phyllosilicates 1:2:1 ou T:O:T, qui comprend par exemple les smectites et les illites [60].

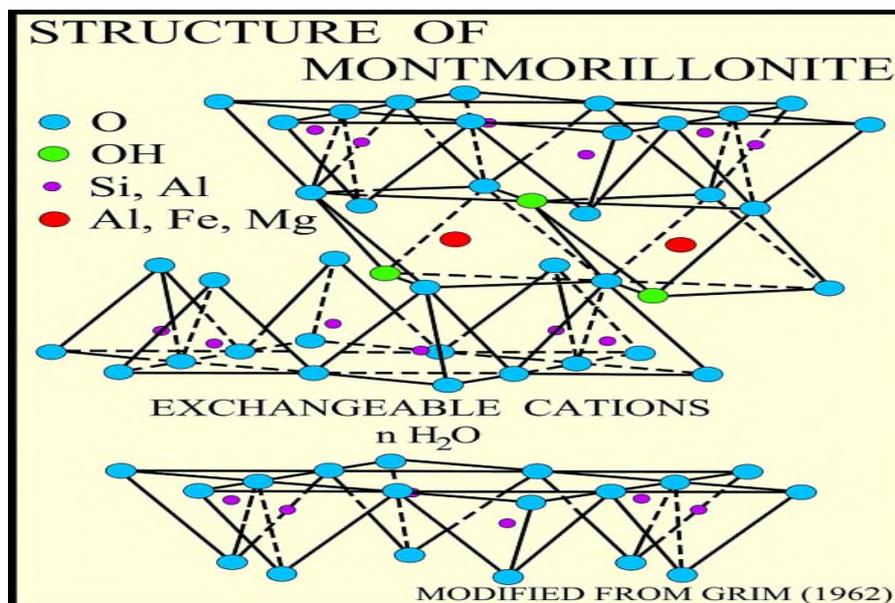


Figure II.2 : Structure de la montmorillonite.

II.3. Type des nanocomposites

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes [61].

II.3.1. Nanocomposite conventionnel

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

II.3.2. Nanocomposite intercalé

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

II.3.3. Nanocomposite exfolié

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

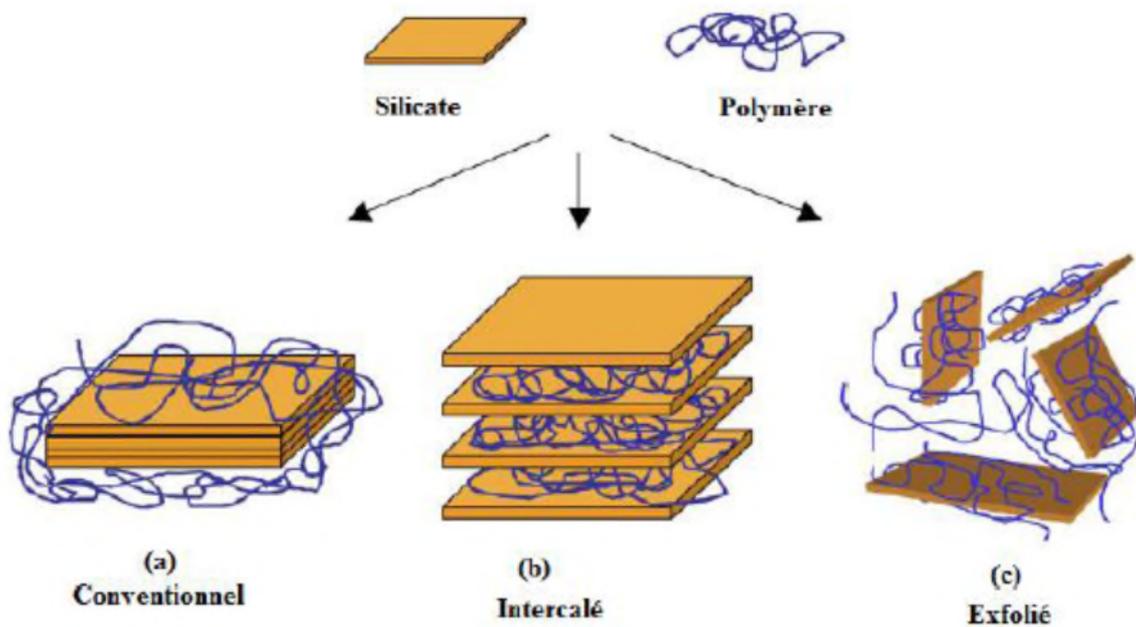


Figure II.3: Différentes structures des composites résultant de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère.

II.4. Méthodes de préparation des nanocomposites

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

II.4.1. Intercalation en solution

Le polymère s'intercale en présence d'un solvant qui peut faciliter l'exfoliation du silicate lamellaire (par exemple l'eau). Après évaporation du solvant, les feuillets se réassemblent prenant le polymère en sandwich pour former, dans le meilleur des cas, une structure ordonnée multicouche (Figure II.4) [62-64].

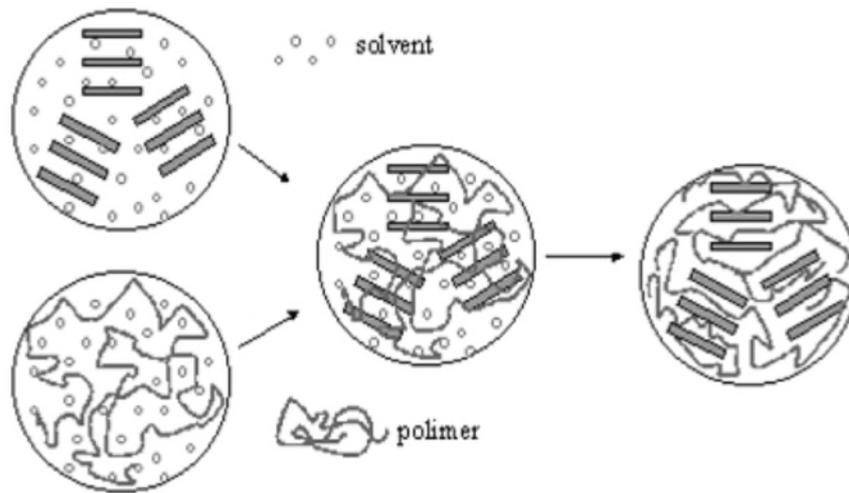


Figure II.4: Intercalation de polymère en solution.

II.4.2. Intercalation avec polymérisation in situ

Le silicate lamellaire est intercalé par le monomère liquide (ou une solution de monomère) et la polymérisation peut ensuite se produire entre les feuillets. La polymérisation peut être amorcée par la chaleur ou par rayonnement ou encore par un amorceur approprié (Figure II.5) [56-58].

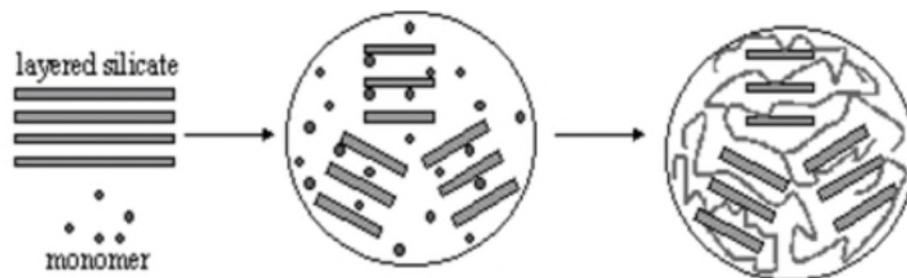


Figure II.5: Intercalation avec polymérisation in situ.

II.4.3. Intercalation par voie fondue

Le silicate est mélangé avec le polymère à l'état fondu. Dans ces conditions et si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère, celui-ci peut se glisser dans l'espace intercalaire pour former un nanocomposite intercalé ou exfolié (Figure II.6) [62-64].

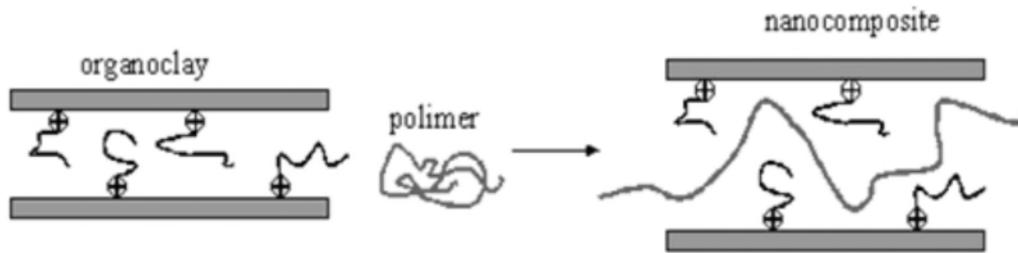


Figure II.6: Intercalation par voie fondue.

II.5. Propriétés et applications des nanocomposites

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

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

II.5.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. La présence de charges lamellaires augmente le module d'Young [65] et la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [66], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme, ainsi que l'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte, car une mauvaise adhésion va créer des micro-vides permettant à la rupture d'apparaître et de se propager plus facilement.

II.5.2. Propriétés barrières

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

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

Les simulations de Bharadwaj [67] indiquent que le phénomène de tortuosité est favorisé par une orientation des particules, une bonne individualisation et un facteur de forme élevée. Certains travaux prennent aussi en compte l'interface polymère / particule pour rendre compte du phénomène, mais aussi les phénomènes de sorption des charges. Il ne faut pas négliger non plus l'effet que peuvent avoir les charges sur la cristallinité des polymères pouvant être utilisés [68].

II.5.3. Propriétés thermiques

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

II.5.3.1. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme

Les nanocomposites polymère/silicate lamellaire présentent en général des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. Durant la dégradation il peut y avoir apparition d'une couche superficielle carbonisée [69] qui permet de diminuer la libération des produits volatils issus de la dégradation du polymère [70].

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

II.5.4. Autres propriétés des Nanocomposites

➤ **Stabilité dimensionnelle**

On trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion [71,72], facteur important lors de la mise en œuvre.

➤ **Influence sur la biodégradabilité**

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

➤ **Propriétés Optiques**

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible [67], montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

Chapitre III

Rappels bibliographiques

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

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

Le travail de **S.Solarski (2006) [73]** porte sur la caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite 30B dans la matrice polylactide.

L'étude menée par diffraction des rayons X (DRX) a montré les diagrammes de la Cloisite 30B, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B à différents taux de charges 1,3 et 5% en masse, comme attendu, le diagramme DRX du PLA pur ne présente aucun pic entre 2 et 8° , alors que celui de la Cloisite 30B montre clairement la présence d'un pic large et intense à ($2\theta = 4.8^\circ$) qui correspond à une distance interfoliaire de 1.8nm.

Ainsi, pour les nanobiocomposites PLA/Cloisite 30B contenant 1 et 3% en masse de nanocharge une quasi-absence d'un pic de diffraction dans la région de $2\theta = 2-8^\circ$, ce qui signifie une prédominance, si ce n'est une totale exfoliation.

Toutefois, sur le diagramme DRX de l'échantillon contenant 5% en masse de Cloisite 30B, on a obtenu un léger décalage du premier pic de diffraction (001) vers les grands angles (5.2°) suggérant une diminution de la distance interfoliaire des feuillets d'argile. Ce résultat s'explique par la formation d'une structure nanobiocomposite plus hétérogène au taux de nanocharge élevé. Selon **Picard et Coll [74]** ce résultat montre que la morphologie du composite est complexe. Elle est due probablement à la coexistence des structures exfoliées, intercalées et formation des tactoïdes et que la dispersion de nanocharge dans la matrice n'est pas parfaitement homogène.

Pour le reste des échantillons nanobiocomposites (à 1 et 5% en masse de la Cloisite 30B), les résultats indiquent une bonne compatibilité entre la nanocharge et le PLA et que la morphologie du nanobiocomposite peut être considérée comme une structure intercalée ou partiellement exfoliée. Chaque feuillet d'argile est dispersé d'une manière homogène ou tout

au moins intercalé dans la matrice PLA même si une petite quantité d'argile n'est pas totalement exfoliée, particulièrement pour les échantillons hautement chargés [75].

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

Chandra et al. (1997) [16] ont montré que le taux d'incorporation maximal d'amidons natif de maïs dans le PLA varie de 20 à 30%. Pour déterminer la limite d'incorporation d'amidon dans le PLA. **Chin- San Wu (2005)** [76] a mesuré la résistance à la traction en faisant varier le taux d'amidon de 0 à 70%. La chute de la résistance à la traction montre clairement que les deux polymères sont incompatibles.

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

- L'augmentation de glycérol diminue la résistance à la traction et le module d'Young.

Cependant, l'allongement à la rupture n'augmente que pour des proportions élevées en glycérol (> 25%).

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

Dubois et al (2003) [77] ont par exemple greffé de l'anhydride maléique sur les chaînes du PLA par réaction radicalaire en extrusion réactive. Des clichés TEM leur ont permis d'affirmer que ces chaînes greffées anhydride maléique permettaient de renforcer l'adhésion interfaciale avec l'amidon.

Wang et al (2001) [78] quand à eux ont employé un diisocyanate (MDI- Méthylène diphényle diisocyanate). En tant qu'agent compatibilisant et ont observé une amélioration des

propriétés mécaniques probablement liée à la formation de copolymère entre le PLA et l'amidon grâce à des liaisons uréthane.

En 2004, **Swach [79]** a réticulé in situ l'amidon et le polyester grâce à un agent de couplage (i.e.peroxyde).

Schwach et al (2008) [80] ont par la suite réalisé une comparaison des effets de chaque stratégie de comptabilisation en analysant les propriétés thermiques et mécaniques de chaque mélange. Il ressort de ces travaux que l'utilisation de la MDI s'est révélée peu efficace par rapport à la réticulation par un peroxyde ou à l'utilisation d'un copolymère amidon greffé PLA. L'ajout de ce copolymère entraîne une augmentation significative de la contrainte maximale (jusqu'à 60 %) sans diminution de l'élongation à la rupture.

En 2009, **YAMAMURA et al. [81]** Ont mené une étude portant sur l'évaluation des propriétés de compression des mélanges PLA / PBAT. Le PLA a été utilisé pour les applications médicales, les conteneurs, les paquets, les composants automobiles. C'est un polymère cristallin, son module d'Young et sa résistance à la traction sont 2-3GPa et 50-70MPa, respectivement. Il est très fragile et sa ténacité faible limite l'application du PLA. Pour remédier à cette fragilité, le PLA a été mélangé avec d'autres polymères flexibles. Dans cette étude, ils ont utilisé le poly (butylène adipate-cotéréphtalate) (PBAT) comme polymère de mélange. Le PBAT est entièrement biodégradable et flexible ; ses propriétés mécaniques (module d'Young et résistance à la traction) sont inférieures à celles du PLA alors que la contrainte à rupture est beaucoup plus élevée que celle du PLA. Par conséquent, le but de cette étude est d'évaluer les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PBAT dans la compression statique et dynamique. Par ailleurs, ils ont procédé à une analyse par DSC pour étudier les propriétés thermiques du PLA et des mélanges PLA / PBAT.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

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

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

Jae et al (2011) [82] ont orienté leurs étude vers les nanocomposites poly (acide lactique) (PLA) / polycarbonate (PC) mélangé avec trois compatibilisants : poly (styrène-g-acrylonitrile)- anhydride maléique (SAN-g-MAH), poly (éthylène -Co- octène)- anhydride maléique (EOR-MAH), et poly(méthacrylate éthylène -Co-glycidyle) (EGMA). Ces mélanges ont été préparés à l'état fondu pour une fraction de 70% en PC, et de 30% en PLA.

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

Un autre travail sur des mélanges à base de poly (acide lactique) (PLA) et de la polycaprolactone (PCL) préparés dans un mélangeur interne a été mené par **Rao et al (2011) [83]**. Cette étude est réalisée en faisant varier la composition de PCL (10, 20 et 30 %).

Mis à part la résistance à la flexion et à la traction qui diminuent avec la quantité de PCL, les deux autres caractéristiques (allongement à la rupture, résistance au choc) sont améliorées par la présence de la polycaprolactone et elles atteignent une valeur maximale pour la composition 80/20 en PLA/PCL.

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

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

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

Shu-Ying Gu, Ke Zhang, Jie Ren, Hui Zhan [84] ont étudié en **2008** la rhéologie des mélanges polylactide /poly (d'adipate-co-téréphtalate de butylène) préparés par voie de mélange à l'état fondu.

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

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

Chapitre I

Protocole expérimental

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Commençant, par la présentation des matériaux utilisés ainsi que la mise en forme des différentes formulations des mélanges PLA/Amidon (à des différents pourcentages massiques d'amidon), ainsi que les nanobiocomposites PLA / Amidon / C30B.

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

I.1. Matériaux utilisés

I.1.1. Poly (acide lactique)

Le PLA utilisé est fournie en granulés et produit par la Société Nature WORKS LLC commercialisé sous le nom d'Ingeo™ Biopolymer 7001D. Dont les principales propriétés physiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1: Les Principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D [85].

Propriétés physiques	Ingeo 7001D	Méthode ASTM
Densité	1,24	D792
Indice de fluidité g/10min (210°C ,2.16kg)	6	D1238
La température de transition vitreuse (°C)	55-60	D3418
La température de fusion(°C)	145-160	D3418
Clarté	Transparent	

I.1.2. Amidon

On a utilisé l'amidon soluble contenant 90% d'amylose, produit par Firme Prolabo.

I.1.3. Nanocharge (Cloisite 30B)

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

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

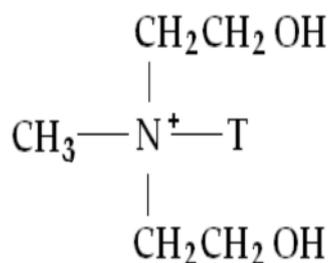


Figure I.1: Structure chimique de l'ion modificateur de la Cloisite 30B [86].

T (Tallow) : représente une chaîne hydrocarbonée, sa composition en pourcentage en masse des chaînes hydrocarbonée (Tallow) est de : 65% de C18, 3% de C16 et 5% de C14.

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

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques de la C30B [86-89].

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

I.1.4. *Aspergillus Niger* (DSM 1957)

Aspergillus Niger est fréquemment rencontré dans les céréales, les fruits et les légumes moisissés, le fourrage, les produits laitiers ...Ce champignon est utilisé dans l'industrie alimentaire pour la production d'enzymes alimentaires (amylases, cellulase, lactases, pectinases...) et d'acides organiques (citrique et gluconique).

Les *Aspergillus* ont une croissance rapide. Poudreux ou duveteux, leur couleur varie du blanc au noir en passant par le brun et le vert. L'*Aspergillus Niger* est peu pathogène mais peut provoquer certaines affections telles que l'aspergillose (formation d'un bouchon mycélien entraînant bourdonnement et surdité).

I.2. Formulations et mise en œuvre

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

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

Les différentes formulations ont été préparées dans une extrudeuse bi-vis de type 5 and 15 Micro Compounder DSM Xplore (modèle 2005) (Figure I.2).

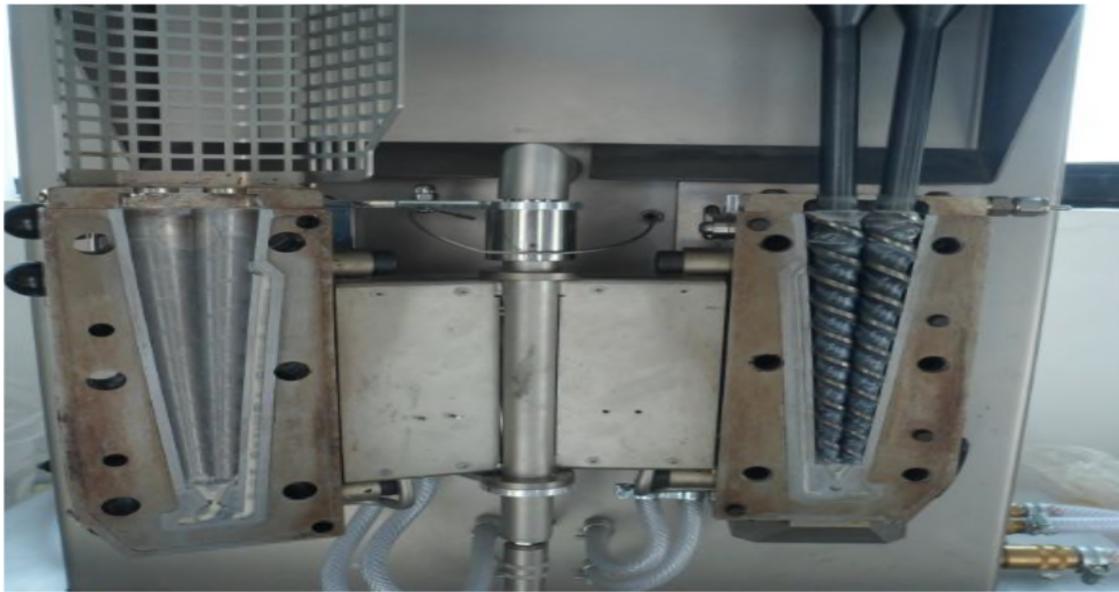


Figure I.2: Présentation de l'extrudeuse bi-vis.

Des quantités appropriées ($\approx 12\text{g}$) du PLA pur et des mélanges PLA/Amidon avec et sans Cloisite 30B ont été introduites dans l'extrudeuse préalablement programmée à une température de 165°C pour toutes les formulations.

Après malaxage, les différentes formulations ont été introduites dans la presse à injection autrement le moule (Figure I.3).



Figure I.3: Représentation de la presse à injection.



Figure I.4: Représentation du port échantillon.

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

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

Conditions opératoires	Valeurs
Température du travail	165°C
Temps de séjour	5 minutes
Vitesse de rotation de la vis	60 trs / min
Pression d'injection dans le moule	5 bars
Temps d'injection dans le moule	3 secondes
Température du moule	60°C

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

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

Echantillons (%)	Masse de PLA (g)	Masse d'amidon (g)	Masse de le C30B (g)
PLA	12	0	0
PLA/Amidon (60/40)	7,2	4,8	0
PLA/Amidon (70/30)	8,4	3,6	0
PLA/Amidon (80/20)	9,6	2,4	0
PLA/Amidon (90/10)	10,8	1,2	0
PLA / Amidon / C30B (70/30/3)	8,4	3,6	0,36
PLA / Amidon / C30B (90/10/3)	10,8	1,2	0,36
PLA / C30B	12	0	0,36

I.2.2. Compression

Afin d'obtenir des films d'épaisseur moyenne de l'ordre de micromètre, nous avons utilisé une presse de laboratoire de Génie des Polymères de l'Université « FERHAT ABBAS » de Sétif. Cette dernière repose sur les étapes suivantes :

- Préchauffage : la matière est introduite entre deux plaques. L'ensemble est chauffé par le contact des deux plaques de la presse jusqu'à ce qu'il atteigne la température opératoire (165°C) pendant 5 minutes.
- Compression manuelle (pression = 50 bars et temps = 60 s).
- Dégazage : pour l'élimination des gaz se trouvant dans le moule, une opération répétée de compression et de décompression est nécessaire, cette dernière se fait 3 fois pendant environ 1 minute.



Figure I.5: Presse manuelle.

I.2.3. Test de biodégradation dans des boîtes de Pétri en présence d'*Aspergillus Niger*

I.2.3.1. Préparation du milieu de culture (Czapek-Dox)

Le milieu de culture choisi est constitué de sels minéraux nutritifs (en absence du saccharose), dont la composition pour 1000 mL d'eau distillée est donnée dans le tableau suivant :

Tableau I.5: Composition du milieu de culture.

Type de sel	Masse (g)
Na NO ₃	2
Mg SO ₄	0,5
K ₂ HPO ₄	1
Fe ₂ SO ₄ (7H ₂ O)	0,01
KCl	0,5

Après la dissolution des sels minéraux dans 500 mL d'eau distillée, le pH a été ajusté à 6,8.

Pour avoir un milieu solide, on a préparé une solution de 500 mL contenant 15g d'agar. Ensuite, on a mélangé les deux solutions (sels minéraux + agar).

Le milieu de culture préparé a été autoclavé à 120 °C pendant 20 minutes, pour éliminer toute activité microbienne susceptible de contaminer nos échantillons.

I.2.3.2. Incubation des boîtes pétries

L'incubation a été effectuée dans un milieu stérilisé, et en présence des flammes de deux becs benzène. Un volume suffisant du milieu nutritif est versé dans des boîtes pétries aux quelles on rajoute nos échantillons, puis on rajoute l'Aspergillus Niger sur la surface des films qui représentent la seule source du carbone pour la souche d'Aspergillus Niger. Les boîtes ont été incubées à une température de 30°C dans une étuve pendant 30 jours.

I.3. Techniques d'analyse

I.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour étudier la structure des nanocomposites ainsi que la position, la forme et l'intensité des différents pics permettant d'évaluer la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère.

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle 2 théta entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de type EXPERT PROF PANALYTICAL au sein de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaia, de longueur d'onde $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$ qui est représenté dans la figure I.6. La loi de Bragg permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau [90].

$$n \lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots \text{(Equation 1)}$$

d : distance interfoliaire.

θ : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de diffraction (nombre entier positif).

λ : longueur d'onde caractéristiques des rayons X.

Le pourcentage de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'aire de la phase cristalline à l'aire totale comme le montre l'équation suivante :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100 \dots \dots \dots \text{ (Equation 2)}$$

Où X_c est le pourcentage de cristallinité, A_c est l'aire de la phase cristalline et A_a est l'aire de la phase amorphe.

I.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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

Elle permet via de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [91].

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

I.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique.

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

I.3.4. Perte de masse

La perte de poids des échantillons soumis à la biodégradation a été mise en évidence par la mesure de la variation de la masse des films après 30 jours d'incubation selon la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \dots \dots \dots \text{ (Equation 3)}$$

P : Perte de masse en pourcentage.

m_i : Masse initiale des films avant incubation.

m_f : Masse des films après 30 jours d'incubation.

Chapitre II

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des mélanges PLA /amidon et de leurs nanobiocomposites PLA/amidon/C30B élaborés par voie fondue et à l'étude de leur biodégradation dans des boîtes de Pétri en présence d'*Aspergillus Niger*.

I. Caractérisation du PLA, amidon et des mélanges PLA/amidon avec et sans la nanocharge

I.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode est utilisée afin d'étudier la cristallinité globale du PLA, amidon et leur mélange et aussi afin de comparer l'état de dispersion de la charge argileuse au sein de la matrice polymère PLA et des mélanges polymères PLA/amidon.

I.1.1. Les mélanges PLA/amidon

Les figures (I.1, I.2 et I.3) présentent les spectres de diffraction du PLA, amidon et de leurs mélanges respectivement.

Le poly (acide lactique) est caractérisé par bosse très large caractéristique de la phase amorphe et d'un petit pic cristallin à 2Θ égale à $16,74^\circ$ (figure I.1).

Le taux de cristallinité obtenu par cette technique est de 6,49% ce qui lui confère une structure amorphe (équation 2).

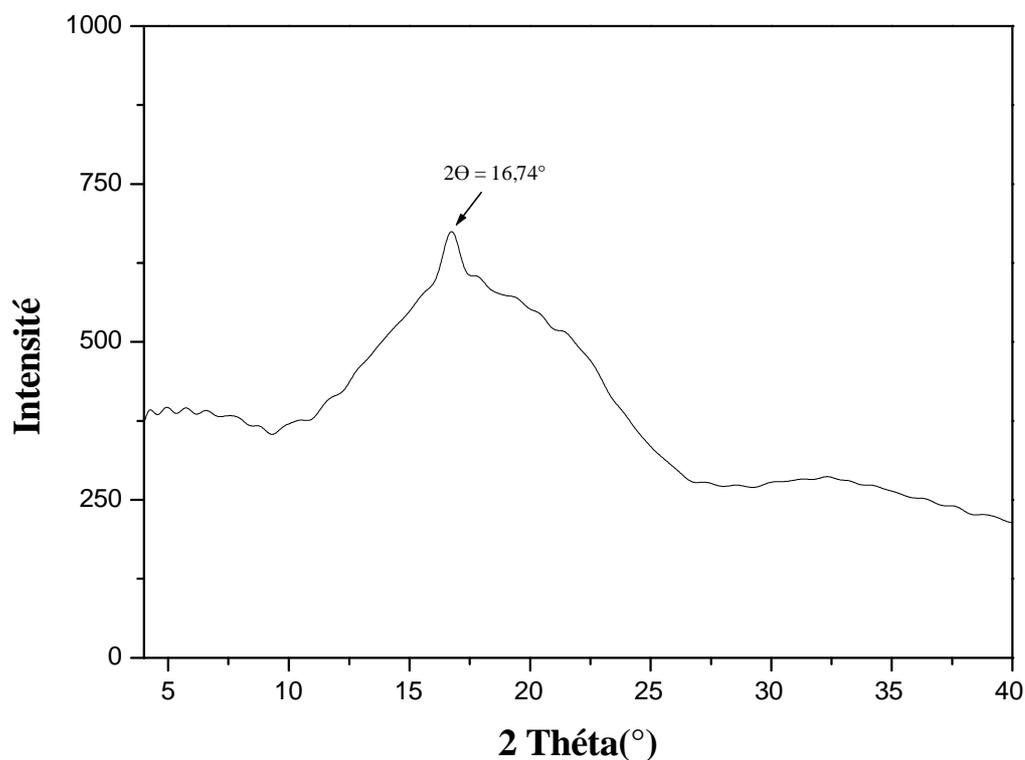


Figure I.1: Diffractogramme DRX du poly (acide lactique) (PLA).

Les grains d'amidon natif présentent une structure semi- cristalline de type B avec majeurs de diffractions observées aux angles d'émission $2\theta = 14,28, 17,21, 18,88$ et $22,16$ (figure I.2). Ce dernier possède un taux de cristallinité de 25,02 % (équation 2), ce qui lui confère une structure semi-cristalline.

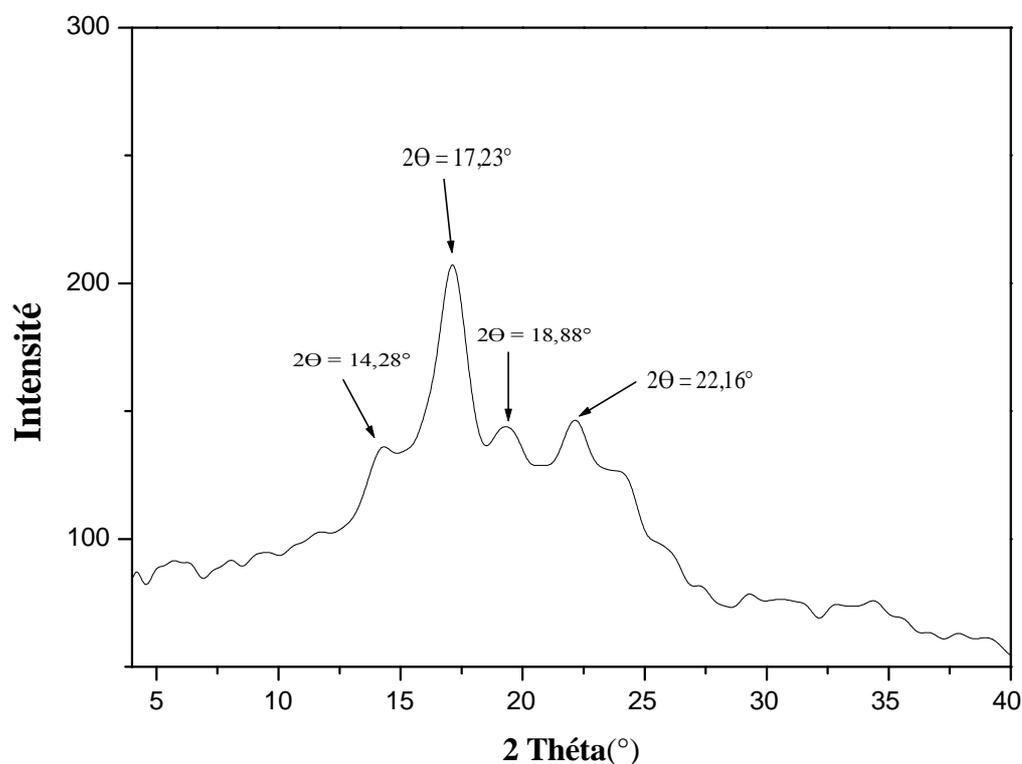


Figure I.2: Diffractogramme DRX d'amidon.

Le mélange des deux polymères (PLA/amidon) à l'état fondu a donné naissance à des matériaux caractéristiques par une partie cristalline relative à l'amidon (figure I.3), cela est uniquement vérifié dans les cas des mélanges (PLA80 /amidon20) et (PLA60 /amidon40).

Toute fois, l'augmentation de l'intensité des pics cristallins de l'amidon peut être attribuée à la formation de cristallites secondaires.

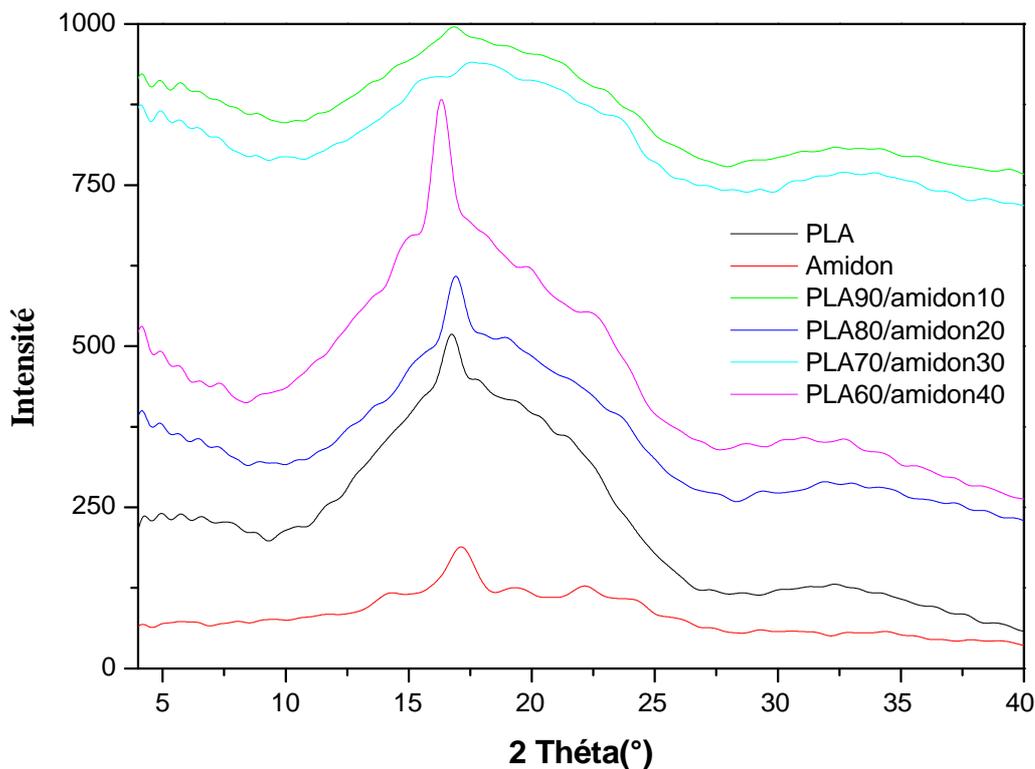


Figure I.3 : Diffractogramme DRX du PLA, amidon et leurs mélanges.

I.1.2. Les nanobiocomposites PLA/amidon/Cloisite 30B

Dans le cas des nanocomposites, la DRX permet d'évaluer le caractère de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation, ou une exfoliation partielle ou complète, un déplacement de réflexion (001) vers les bas angles signifie que le système est intercalé.

Par ailleurs dans le cas où cette réflexion (001) n'est plus visible, le système est supposé exfolié.

La figure I.4 représente le diagramme DRX de la Cloisite 30B :

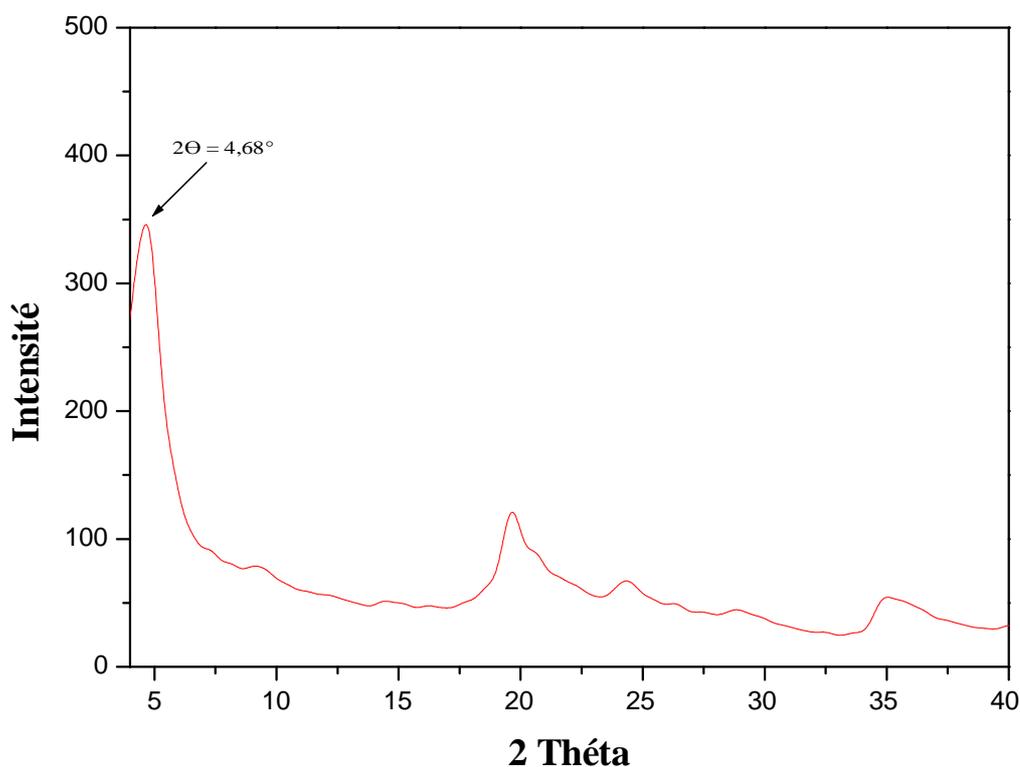


Figure I.4: Diffractogramme DRX de la Cloisite 30B.

Le diagramme DRX de la Cloisite 30B montre clairement la présence d'un pic large et intense à $2\theta = 4,68$ (figure I.4), ce résultat est en accord avec celui retrouvé dans la littérature [92-95].

➤ **Etat de dispersion de la Cloisite 30B dans le poly (acide lactique)**

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

Les caractéristiques les plus importantes des matériaux nanocomposites sont rencontrées dans la zone d'angles les plus petits, ce qui donne des indications sur la dispersion de l'argile [96].

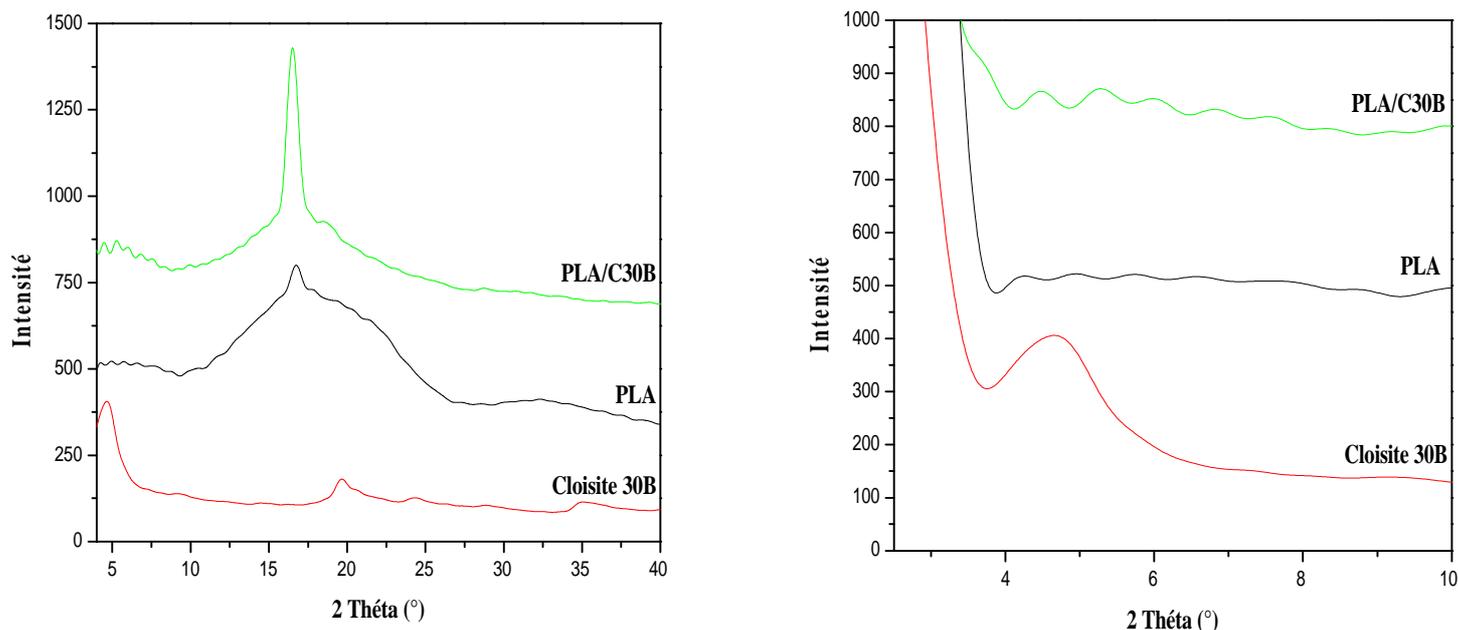


Figure I.5: Diffractogramme DRX du PLA, Cloisite 30B et nanobiocomposites PLA/ C30B.

Le diffractogramme présenté dans la figure I.5 affiche clairement une bonne dispersion de la C30B au sein du PLA, la quasi – absence du pic de diffraction dans le PLA / C30B serait peut être due à l'exfoliation des nano – feuillets de l'argile organophile, ceci peut être attribué à la meilleure compatibilité de la paire PLA/C30B, qui peut s'expliquer par l'existence des fortes interactions entre les carbonyles de la chaîne PLA avec les hydroxyles portés par l'ion alkylammonium de la Cloisite 30B.

Ce résultat est en accord avec celui rapporté par **Pluta et al [97]** sur les mélanges PLA/C30B (3%), ils ont obtenu une exfoliation au sein de la matrice PLA, qu'ils ont attribué à l'intercalation des chaînes de poly (acide lactique) dans les galeries d'argile. Une autre structure est obtenue par **Dana et al [98]** en travaillant sur le même nanocomposite, où une morphologie intercalée est enregistrée par l'analyse DRX. Un résultat comparable à celui –ci a été rapporté par **Fiejoo et al [99]** qui ont préparé des nanocomposites à base de poly (acide lactique) et deux argiles modifiées (PLA / 4OMMB et PLA / 4OMMT) à l'état fondu. Ils ont obtenu une augmentation de la distance interfoliaire des argiles modifiées après leur mélange avec le PLA et la formation des structures intercalées.

La figure I.6 représente le diffractogramme DRX du PLA, amidon, C30B et leurs différents nanobiocomposites.

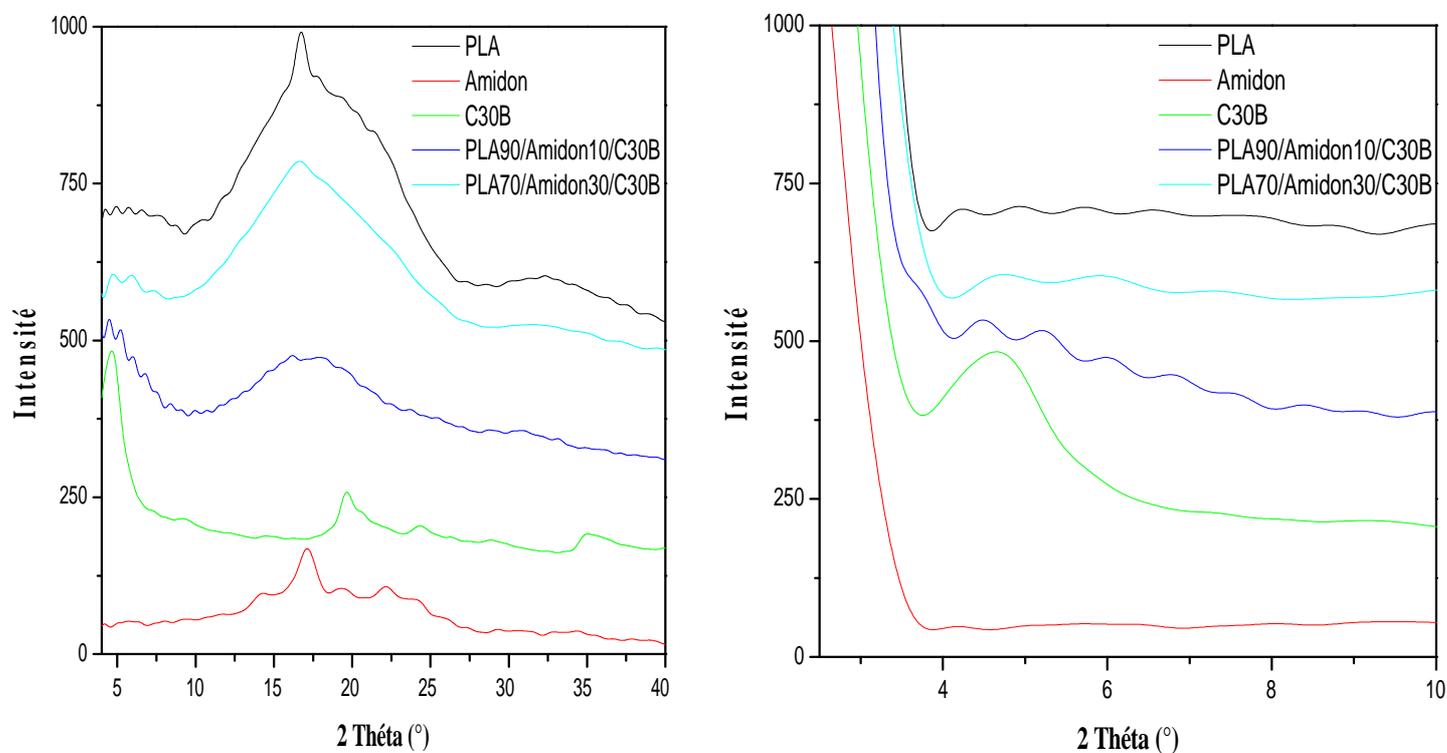


Figure I.6: Diffractogramme DRX du PLA, amidon, Cloisite 30B et leurs nanobiocomposites PLA/amidon/C30B.

Dans le cas du mélange ternaire PLA70 / amidon30 / C30B et PLA 90/amidon10 /C30B aucun pic n'est enregistré (figure II.6), ces résultats peuvent s'expliquer par la formation des structures exfoliées suite à la diffusion des chaînes des deux polymères, la bonne dispersion de la Cloisite 30B dans le mélange PLA / amidon peut être reliée aux interactions intermoléculaires qui peuvent exister entre les groupements hydroxyles de l'ion modificateur de la C30B et les fonctions carbonyles du PLA.

I.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

I.2.1. Les mélanges PLA/amidon

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

La figure I.7 illustre le spectre IRTF du PLA enregistré entre 500 et 4000 cm^{-1} .

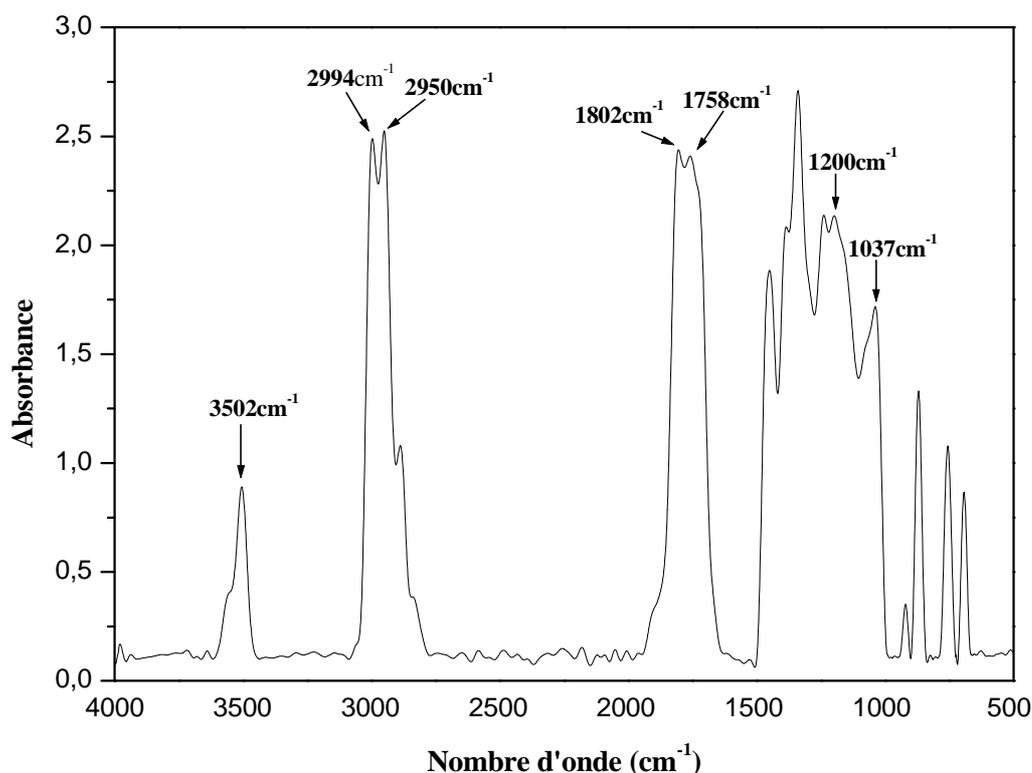


Figure II.7: Spectre IRTF du PLA.

Le spectre IR du PLA (figure II.7) révèle l'existence de deux bandes d'absorption intenses observées entre 1758 cm^{-1} et 1802 cm^{-1} qui sont dues à la vibration d'élongation des liaisons du groupement carbonyle. Les bandes situées dans la région 2950-2994 cm^{-1} qui sont dues à la vibration d'élongation de la liaison -CH du groupe CH_3 , d'autres bandes sont observées dans la région 1037-1200 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'ester. Une bande large observée au environ de 3505 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles (OH) [100].

La figure I.8 illustre le spectre IRTF de l'amidon natif enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} .

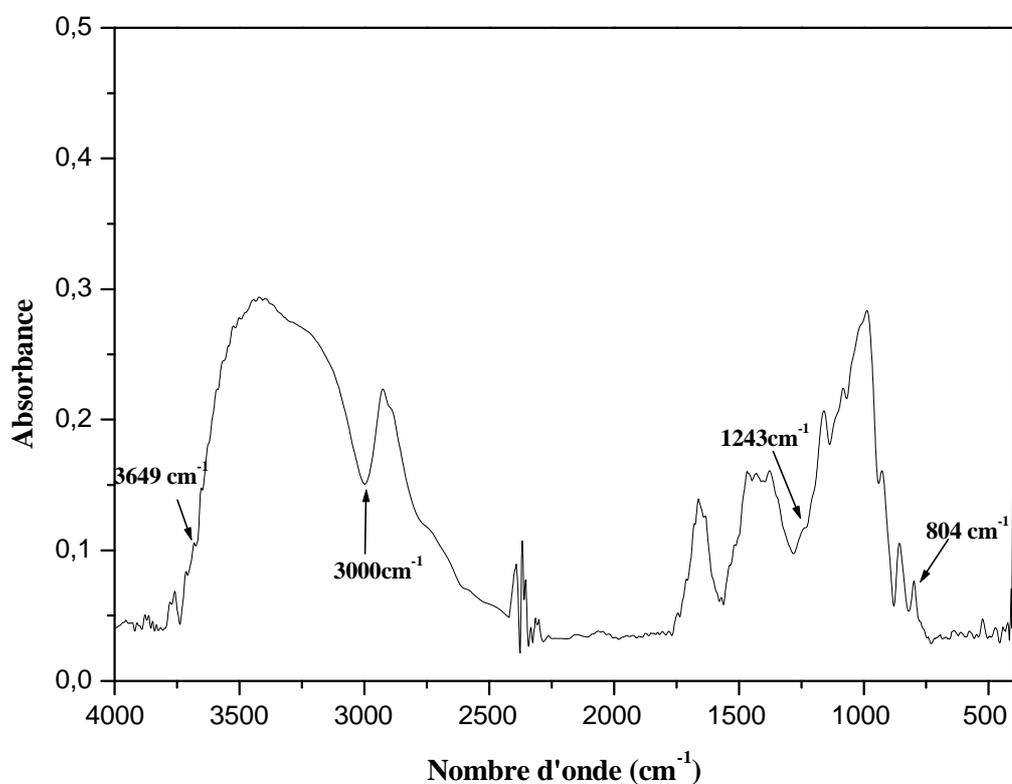


Figure I.8: Spectre IRTF d'amidon.

Le spectre IRTF d'amidon enregistré dans la région 400-4000 cm^{-1} (figure I.8) a montré plusieurs bandes entre 804 et 1243 cm^{-1} attribuées aux vibrations des liaisons C-O des groupements éthers et alcools. Ainsi qu'une bande large entre 3000 et 3649 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyles.

La figure I.9 illustre le spectre IRTF des mélanges PLA/amidon :

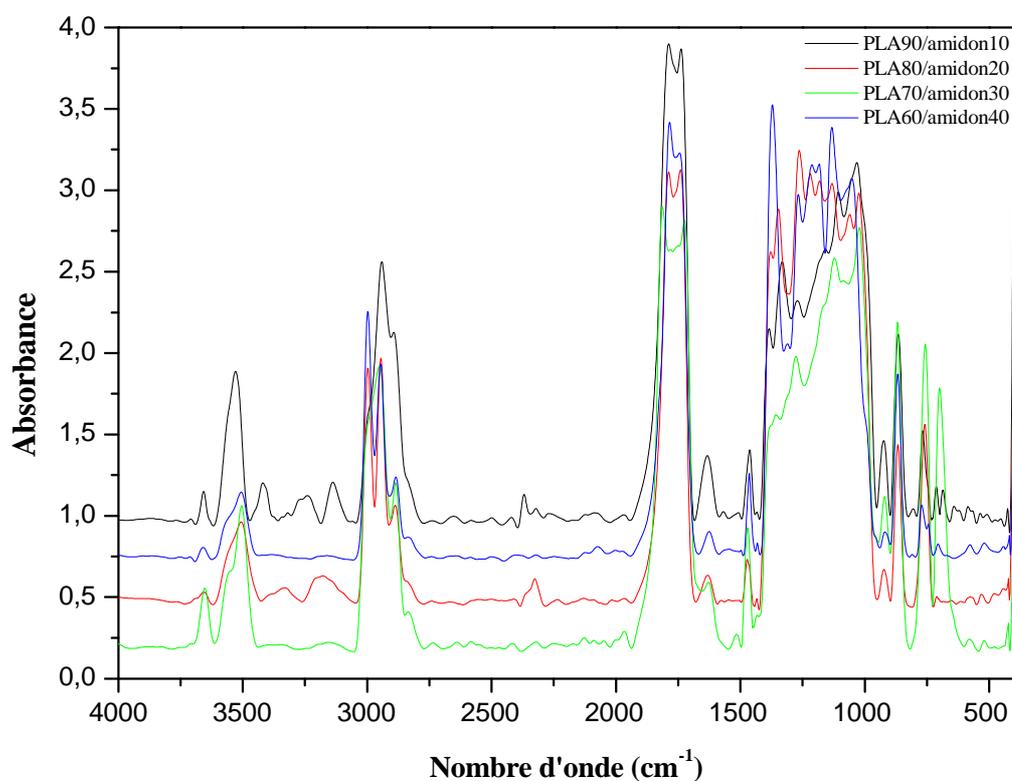


Figure I.9: Spectres IRTF des mélanges PLA/ amidon.

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

I.2.2. Les nanobiocomposites PLA/amidon/Cloisite 30B

Le spectre IRTF de la Cloisite 30B enregistré entre 400 et 4000 cm⁻¹ est enregistré sur la figure I.10.

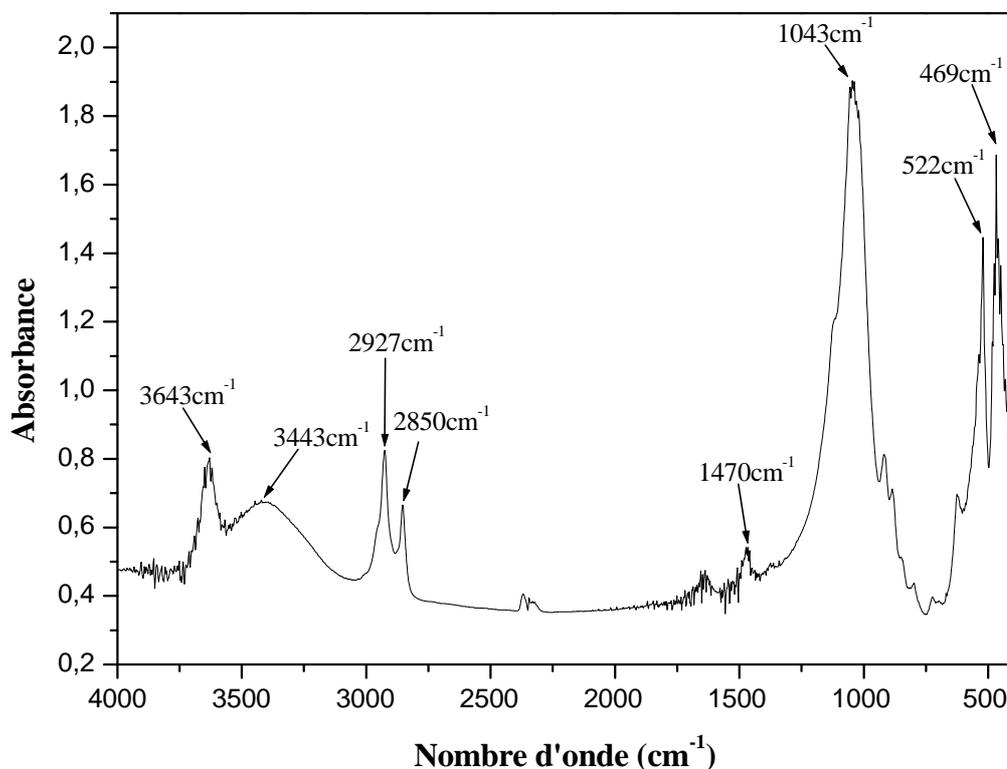


Figure I.10: Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

On constate que le spectre IRTF de la nanocharge (C30B) révèle l'existence de deux bandes d'absorption vers 3443 cm^{-1} et 3643 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) libres et liés (Al-OH) et (Si-OH) situés dans les couches octaédrique et tétraédrique des nanocharges, respectivement. Les bandes paraissant vers 2927 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} sur le spectre de la Cloisite30B correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C-H des groupements CH_2 et CH_3 du surfactant [101]. Ceci indique la présence des chaînes alkyles dans les galeries de la montmorillonite organomodifiée.

Sur le spectre de la nanocharge, on observe également une bande d'absorption de faible intensité située à 1470 cm^{-1} qui est attribuée au groupement (C-N) de l'alkylammonium [102].

Une bande d'absorption localisée à 1043 cm^{-1} , correspond à la vibration d'élongation des groupements (Si-O-Si) de la MMT, et deux autres vers 522 cm^{-1} et 469 cm^{-1} , celles-ci sont associées aux vibrations de déformation de groupement (Si-O-Al) et (Si-O-Si), respectivement [101-103].

Le spectre IR des mélanges PLA/C30B enregistrés entre 1600 et 4000 cm^{-1} est représenté dans la figure I.11 suivante :

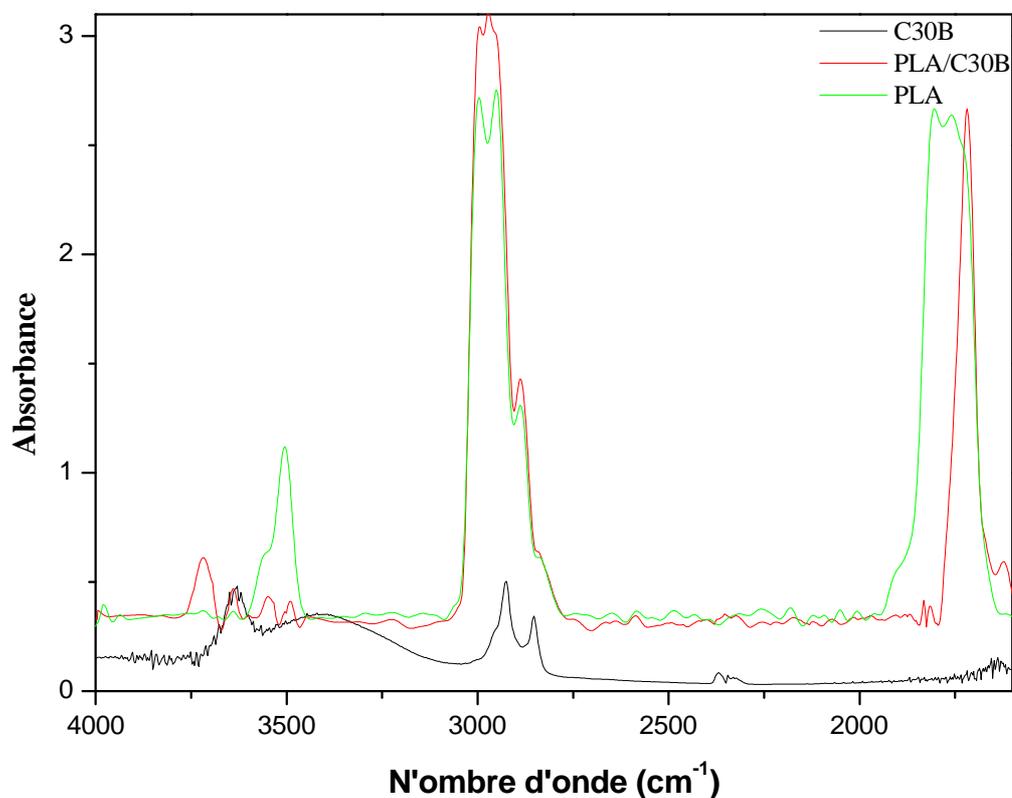


Figure I.11: Spectre IRTF du mélange PLA/ C30B.

Le pic du groupement carbonyle du PLA qui apparaît à 1758 cm^{-1} , se déplace vers 1717 cm^{-1} , ce changement de position du pic indique le niveau d'interactions entre la matrice et la nanocharge, le grand déplacement de ce pic est noté indiquant un grand niveau d'interaction. Ce résultat est en accord avec celui trouvé en DRX [100].

Les spectres IRTF des nanobiocomposites ternaires PLA90/amidon10 /C30B et PLA70/amidon30 /C30B sont représentés dans la figure I.12 et I.13 respectivement :

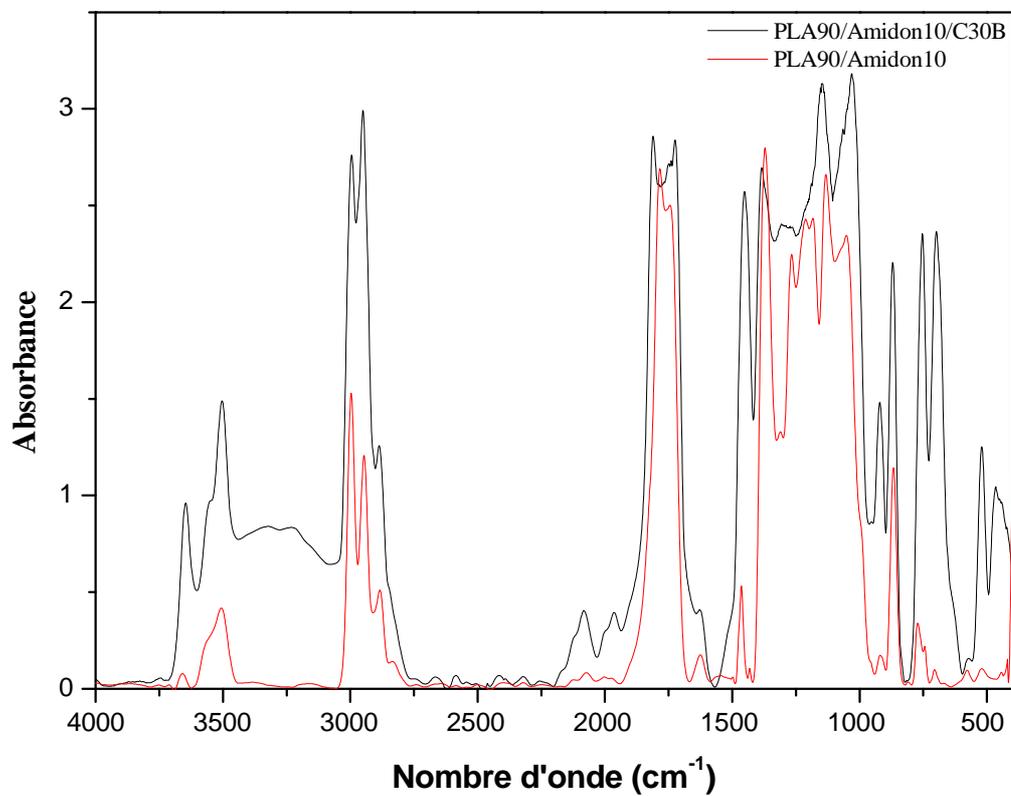


Figure I.12: Spectre IRTF des nanobiocomposites PLA 90/ amidon10/ C30B.

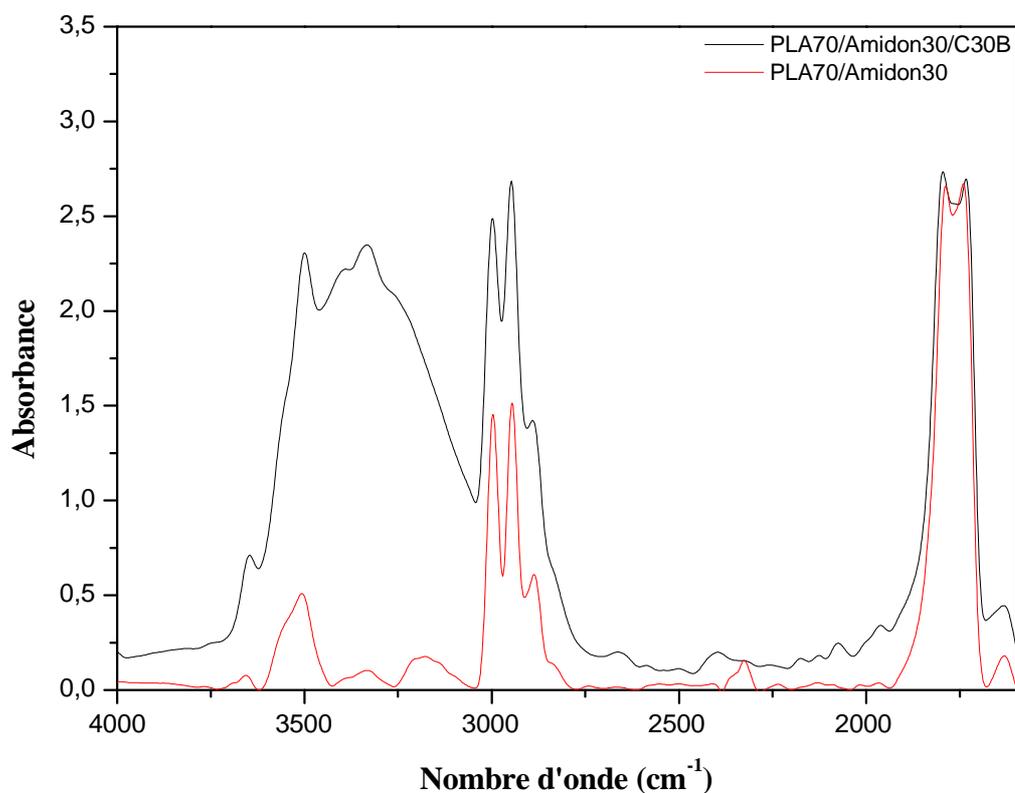


Figure I.13: Spectre IRTF des nanobiocomposites PLA 70/ amidon30/ C30B.

Dans le cas des mélanges ternaires PLA/amidon/C30B (figure I.12 et I.13), l'augmentation de l'intensité du pic caractéristique des groupements carbonyles du PLA peut être le résultat des interactions entre les groupements fonctionnels du polymère et les hydroxyles de la charge minérale [104].

I.3. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG)

I.3.1. Etude de la stabilité thermique

La stabilité thermique du PLA, mélange PLA/amidon (70/30) sans et avec la Cloisite 30B est évaluée par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les thermogrammes ATG du PLA, PLA/amidon (70/30), ainsi que PLA/C30B, PLA/amidon/C30 présentés dans la figure I.14, nous ont permis de déduire leurs températures de début de dégradation qui sont respectivement de 290,250,310,270°C. Ces dernières ont été déterminées à 5% de perte de masse.

L'augmentation de la stabilité thermique pour les mélanges PLA/C30B, PLA/amidon /C30B (70/30/3) ceci serait dû à la bonne dispersion de la charge dans la matrice PLA.

Ce même comportement a été trouvé par **Parakalanet al. [105]**, qui ont étudié les nanocomposites PLA/C30B. Ils ont prouvé par l'analyse ATG que la température de la dégradation de PLA suit la quantité de la C30B, et ils ont obtenu un gain de 44°C sur la température maximale, pour 3% en poids de C30B. Ils ont attribué ce résultat à la structure exfoliée de cette argile, agissant comme une barrière à la diffusion des produits volatils dans la matrice PLA.

La présence de la C30B améliore la stabilité thermique pour le PLA ainsi que pour le mélange PLA/amidon (70/30).

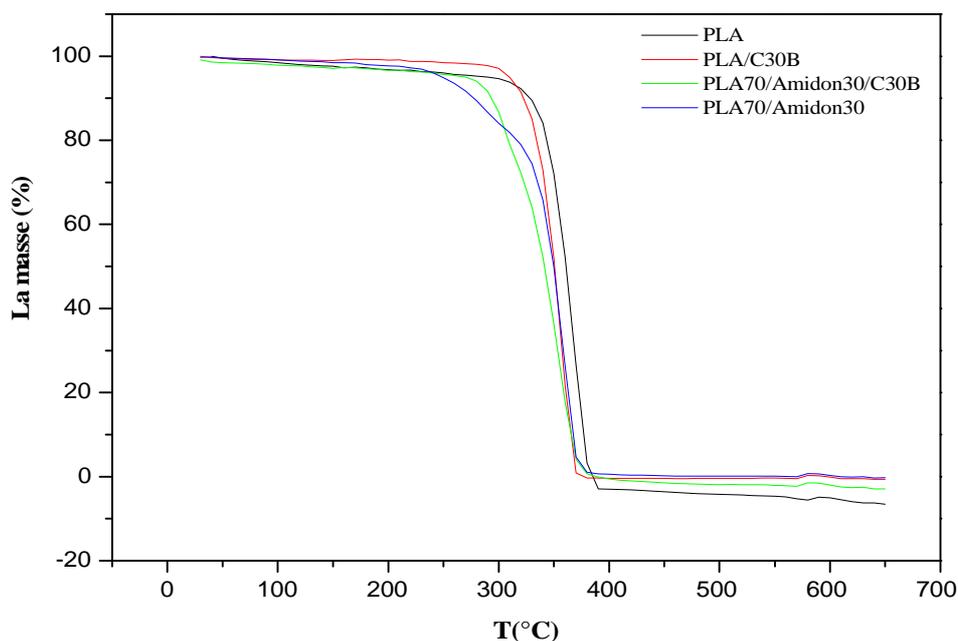


Figure I.14: Thermogrammes ATG du PLA, PLA/Amidon (70/30), sans et avec la C30B.

I.4. Etude de la biodégradation des films

I.4.1. Test de culture d'*Aspergillus Niger* en contact avec les films en boîtes de Pétri

I.4.1.1. Evolution des cultures d'*Aspergillus Niger* sur les films

Ce test nous a permis d'avoir une première appréciation de la susceptibilité de nos échantillons à la biodégradation. Nous avons procédé à une évaluation visuelle des taux de croissance des *Aspergillus Niger*, suivant la méthode ASTM-D-1924-63 : cette méthode permet l'évaluation de la biosusceptibilité des polymères aux champignons. Les échantillons sous forme de films sont placés dans des boîtes de Pétri, sur la surface d'un milieu nutritif solide, contenant des sels minéraux et aucune source de carbone.

Les boîtes de Pétri sont laissées en incubation, pendant 30 jours la croissance des champignons est suivie visuellement est évaluée en notant les indices [106]:

0 : aucune croissance

1 : trace de croissance (moins de 10% de surface de l'échantillon est recouverte)

2 : croissance évidente (10 à 30% de surface recouverte)

3 : croissance moyenne (30 à 60% de surface recouverte)

4 : forte croissance (60 à 100% de surface recouverte)

Des photos ont été prises avant et après incubation à une température $T = 30^{\circ}\text{C}$. Les photos sont présentées dans la figure I.15 et I.16 ci-dessous :

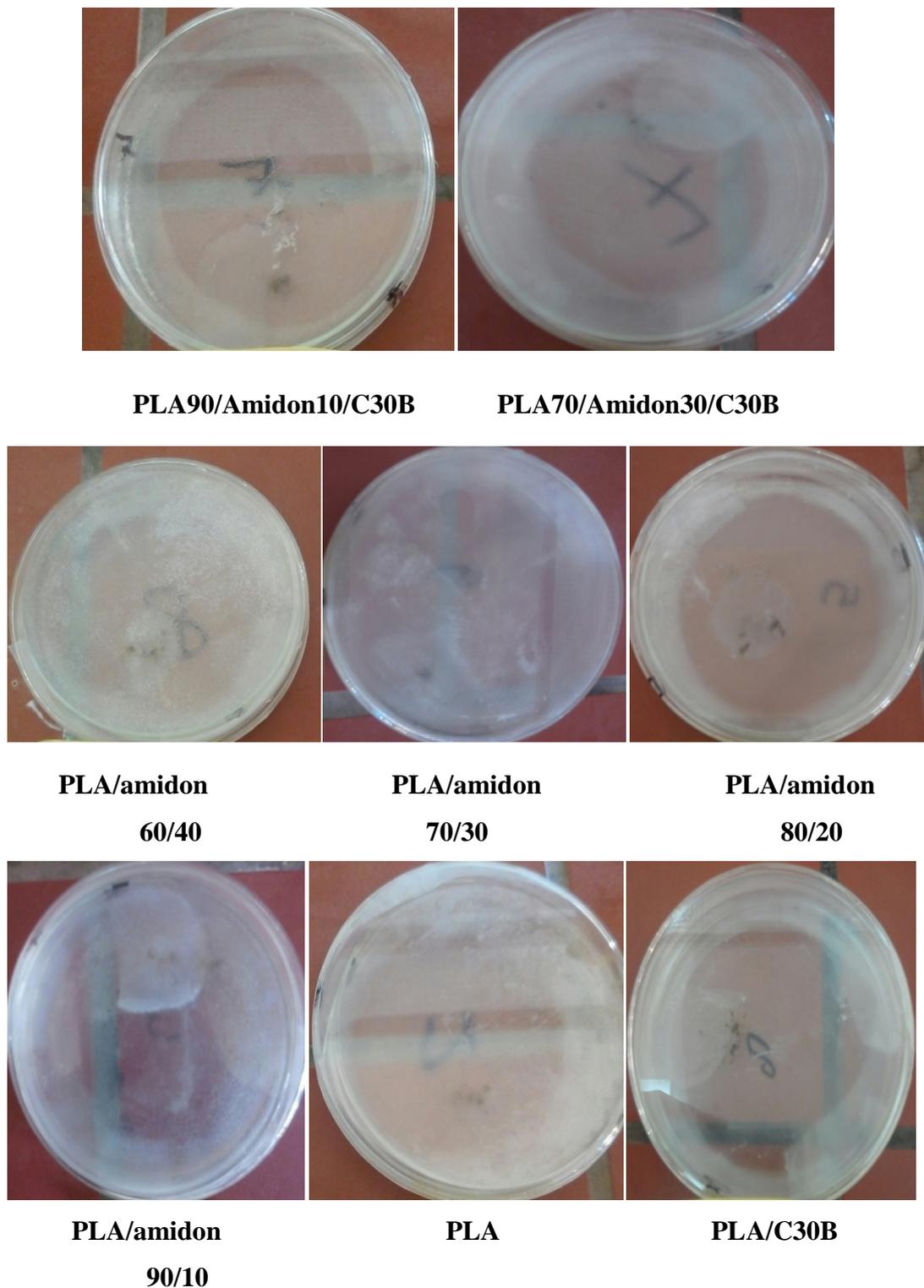
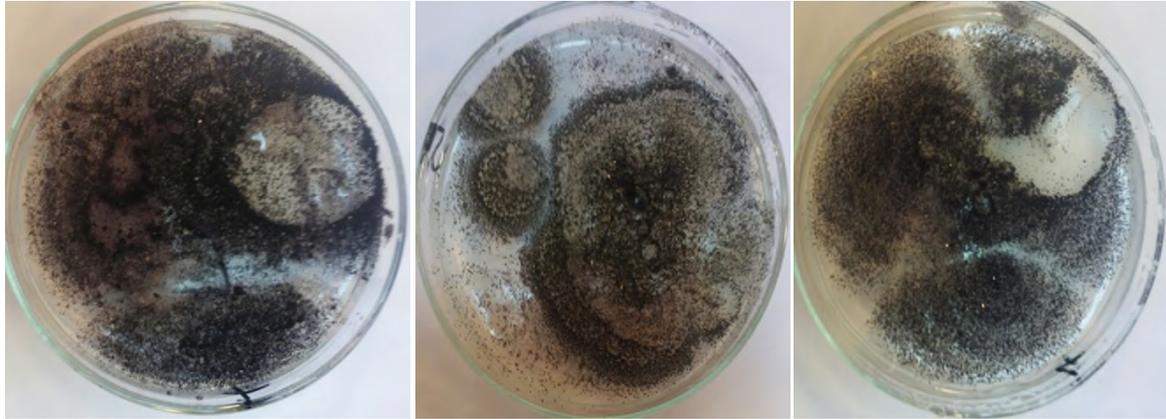
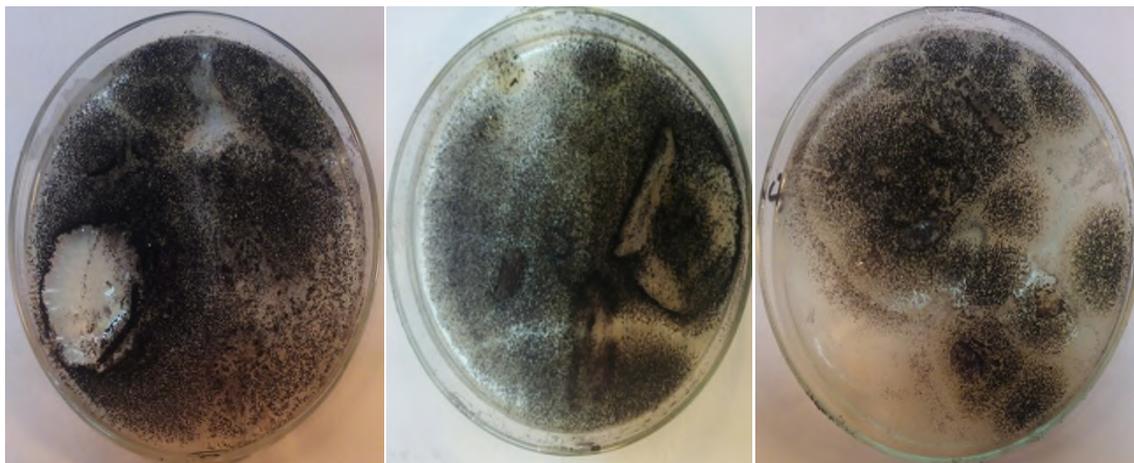
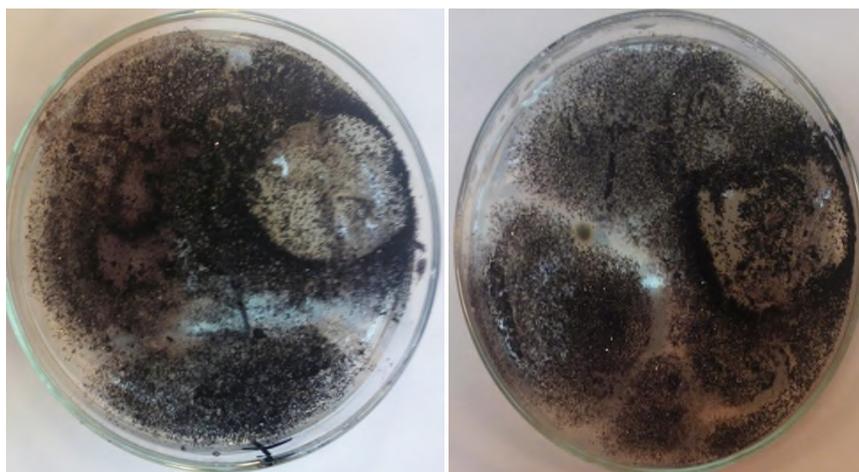


Figure I.15 : Photos des boîtes de Pétri contenant les différents échantillons avant incubation.

Durant les trois premières semaines d'incubation, les films du PLA et PLA/C30B, ne présentent pas une meilleure susceptibilité à l'attaque par l'Aspergillus Niger par rapport aux autres échantillons. La croissance d'Aspergillus Niger sur les films PLA/Amidon à des taux différents ainsi que les mélanges ternaire PLA/ amidon/C30B se fait plus rapidement.

**PLA****PLA/amidon
80/20****PLA/amidon
90/10****PLA/C30B****PLA/amidon
70/30****PLA/amidon
60/40**

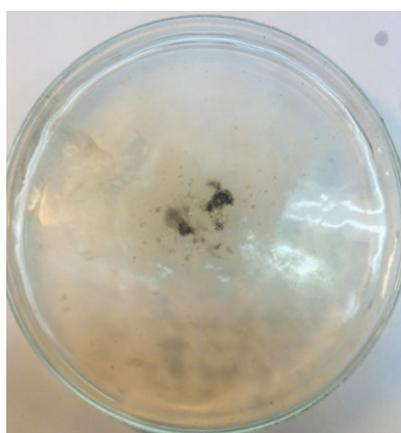


PLA/amidon/C30B

70/30/3

PLA/amidon/C30B

90/10/3



Témoin (milieu de culture+Aspergillus Niger)

Figure I.16 : Photos des boîtes de pétri contenant les différents échantillons après 30 jours d'incubation.

L'ensemencement visuel effectué au bout de 30 jours sur les différents échantillons exposés à une suspension d'Aspergillus Niger est évalué selon des indices (tableau I.5).

Tableau I.5: Evaluation des cultures d'Aspergillus Niger sur les films dans des boîtes de pétri en milieu solide.

Formulation PLA/amidon	90/10	80/20	70/30	60/40	PLA	PLA/C30B	90/10/C30B	70/30/C30B
Indice	4	4	4	4	3	4	4	4

Les photos montrent que pour un temps d'incubation de 30 jours et dans les mêmes conditions, La présence de la C30B n'influence pas la biodégradation des mélanges.

Le taux d'Amidon a joué un rôle catalytique dans la biodégradation.

II.4.1.2. Evolution de la perte de masse

Les pourcentages de perte de masse des différents échantillons après 30 jours d'incubation ont été calculés selon l'équation (3) et représentés dans le tableau I.6 ci-dessous :

Tableau I.6: Représentation de perte de masse des différents échantillons.

Formulations (%)	Masse avant l'incubation (g)	Masse après l'incubation(g)	Perte de masse (%)
PLA90/Amidon10	0,2035	0,1986	2,467
PLA80/Amidon20	0,1447	0,1397	3,455
PLA70/Amidon30	0,2262	0,2114	6,542
PLA60/Amidon40	0,067	0,0557	16,86
PLA	0,2505	0,250	0,199
PLA/C30B	0,1616	0,1607	0,556
PLA90/Amidon10/C30B	0,2203	0,1961	10,98
PLA70/Amidon30/C30B	0,1448	0,1093	32,47

Dans le cas des mélanges PLA/Amidon à des différents taux, on constate une augmentation de la perte de masse avec l'augmentation de la quantité d'amidon dans les mélanges.

Concernant les nanobiocomposites ternaires et binaires, la présence de la Cloisite 30B a augmenté la perte de masse des films.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables issus de ressources renouvelables, ainsi que leurs mélanges physiques puis de les caractériser par différentes techniques telles que DRX, IRTF, ATG et des tests de biodégradation.

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

- La DRX nous indique que la structure du PLA est amorphe et celle d'amidon est semi-cristalline comme elle montre que les systèmes (binaires et ternaires) à base de la Cloisite 30B ont une structure exfoliée.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du poly (acide lactique), l'amidon et la Cloisite 30B. En plus de l'absence d'interactions dans les mélanges PLA/amidon, elle confirme aussi la présence d'interactions entre le PLA et la C30B ce qui a été traduit par une bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice PLA.
- Pour ce qui est de l'analyse thermogravimétrique des nanocomposites binaires PLA/C30B et ternaire PLA/amidon/C30A, les résultats obtenus montrent une légère amélioration de la stabilité thermique.
- L'étude de la biodégradation a été réalisée dans un milieu solide en présence d'*Aspergillus Niger*. La croissance de l'*Aspergillus Niger* sur les échantillons montre que la biodégradation du PLA et des mélanges PLA/amidon est influencée par la présence de la nanocharge.
- La mesure de la perte de masse des films après 30 jours d'incubation montre que la présence de l'amidon augmente la biodégradation des mélanges PLA/amidon, et la présence de la Cloisite augmente d'avantage la biodégradation des mélanges.

Comme perspectives, il serait utile, voire nécessaire, de prévoir un travail complémentaire qui traitera les analyses TEM afin de pouvoir analyser la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique et de confirmer à titre d'exemple l'exfoliation de la nanocharge dans les nanocomposites binaires et ternaires.

Ainsi qu'une analyse microscopique à balayage MEB qui confirme l'immiscibilité des deux polymères.

L'étude des propriétés mécaniques semblent aussi importante.

- Aussi, une étude de la biodégradabilité par enfouissement de ces matériaux et souhaitée.

Références bibliographiques

- [1] M. Vert, Caoutchouc et Plastiques, 706, (1991).
- [2] P. Hrdlovic, International Polymer Science and Technology, 21, 7, (1994).
- [3] M. Vert, L'actualité chimique, (1986).
- [4] D. William, J. Callister, « Science et Génie des Matériaux », (2001).
- [5] G. Odian, « La polymérisation : principes et applications », Traduction française par E. Franta, Polytechnical, Paris, (1994).
- [6] H. Koch, Starch, 42, 4, 123-130, (1990).
- [7] D. Wyart, Les polymers biodegradables, AM3579, Traité Plastique et Composites, Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2000).
- [8] S. Matsumora, Mechanism of biodegradation, In: Biodegradable polymers for industrial applications, Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York, (2005).
- [9] M. Van der Zee, Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials. Thèse à l'Université de Twente. Pays-Bas, (1997).
- [10] J.M. Mayer et al., Development of Biodegradable Materials - Balancing Degradability and Performance. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 205: p. 466-POLY, (1993).
- [11] N.T. Lotto et al., The effect of temperature on the biodegradation test. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 24(5): p. 659-662, (2004).
- [12] M. Agarwal, K.W. Koelling, and J.J. Chalmers, Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment. Biotechnology Progress, 14(3): p. 517-526, (1998).
- [13] A. Copinet et al., Effects of Ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. Chemosphere, 55(5): p. 763-773, (2004).
- [14] Li. McCarthy, S.M, and S., Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). Biomaterials, 20(1): p. 35-44, (1999).
- [15] American Standard ASTM D-5338-92., Standart test methode for determining the aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, in Annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 406-411, (1994).
- [16] R. Chandra, R. Rustgi, Biodegradable polymers. Progress in Polymer Science, 23(7): p. 1273-1335, (1997).

- [17] Eldsater, C., et al., The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly (epsilon-caprolactone). *Polymer*, 41(4): p. 1297-1304, (2000).
- [18] Saha, S.K. and H. Tsuji, Effects of molecular weight and small amounts of D-lactide units on hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid)s. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8): p. 1665-167,(2006).
- [19] Eldsater, C., S. Karlsson, and A.C. Albertsson, Effect of abiotic factors on the degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in simulated and natural composting environments. *Polymer Degradation and Stability*, 64(2): p. 177-183, (1999).
- [20] Saha, S.K. and H. Tsuji, Hydrolytic degradation of amorphous films of L-lactide copolymers with glycolide and D-lactide. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(4): p. 357-368, (2006).
- [21] Hakkarainen, M., Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products, in *Degradable Aliphatic Polyesters*, p. 113-138, (2002).
- [22] Cai, H., et al., Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 34(16): p. 2701-2708,(1996).
- [23] Liu, L.J., et al., Selective enzymatic degradations of poly(L-lactide)and poly(epsilon-caprolactone) blend films. *Biomacromolecules*, 1(3): p. 350-359,(2000).
- [24] Marten, E., R.J. Muller, and W.D. Deckwer, Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3): p. 485-501,(2003).
- [25] Pantoustier, N., Lepoittevin, B., M. Alexandre, A. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polyme Engineering and Science*, 42, 1928, (2002).
- [26] Averous, L., *Macromol. Sci. C. Polym. Rev.*, 3, 231, (2004).
- [27] Pluta, M., Jeszka, J.K., G. Boiteux, *European Polymer Journal*, 43, 2819, (2007).
- [28] Dana, K., Scudla, J., Puffr, R., Sikora, A., Baldrian, J., Kovarova, J., Slouf, M., Rypacek, F., *European Polymer Journal*, 42, 888, (2006).
- [29] Mohanty, S., Nayak, S.K., *Journal of polymers and environment*, 20, 195, (2012).
- [30] A. Hasook, S. Tanoue, Y. Iemoto, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1001, (2006).
- [31] Sabet, S., Katbab, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1954, (2008).
- [32] Wissam, H., Jaffar, A., Al-Janabi, W., *Journal of polymers and the environment*, 18, 608, (2010).
- [33] Yeh, J., Tsou, C, Wu, C., Chai, W., Chow, J., Huang C., Chen, Wu, K.C., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 571, (2009).

- [34] N. Lopez- Rodriguez, A. LopezArraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua, *Polymer Engineering and Science*, 46,1299,(2006).
- [35] A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, *Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules* 23:85–112. (1998).
- [36] J. Singh, L. Kaur, O.J. Mccarthy, *Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application-A review. Food Hydrocolloids.* 21: 1-22. (2007).
- [37] N.J. Atkin, S.L. Cheng, R.M. Abeysekera, A.W. Robards, *Localisation of amylose and amylopectine in starch granules using enzyme-goldlabelling. Starch/Stärke*, 51: 163-172, (1999).
- [38] A. Tara, thèse de doctorat, *Modification de l'amidon par extrusion réactive*, Page 15.
- [39] TF. Dupra, D. Gallant, A. Guilbot, C. Mercier, J.p. Robin, *l'amidon*, in : *les polymères végétaux*, ED Bernard Monties,176-231.
- [40] W. Banks, C.T. Greenwood, *Strach and its components*, Edinbugh University Press, (1975).
- [41] R.L. Whistler, J.R. Daniel, *Molecular structure of starch*, *starch:chemistryand technology*, R.L.Whistler, J.N.Bemiller and E.F.Paschall,153-182,(1984).
- [42] A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, *Strach granules :structure and biosynthesis.*,*Int.J.Biol.Macromol.*,23(3),85-112,(1998).
- [43] J. Jane, *Strach:Structure and Proprietes*, in *Chemical and Functional Properties of Food Sacharides*, P.Tomasik Editor, CRC Press LLC,Boca Raton Fla.,81-101,(2004).
- [44] slimane A-R. Kara, mémoire de Magister en chimie, Option : Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire, Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon, Modification et contrôle des propriétés, Université Abou bakr belkaid-Tlemcen faculté des sciences département de chimie, (2010).
- [45] I. Tomka, *Macromolecules*, 28,6128-6137,(1995).
- [46] D. Manners, *Carbohydrate Polymers*, 11,87-112,(1989).
- [47] E. Schwach, « Etude de systèmes mutiphases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure – propriétés Approche de la compatibilisation », (2004) dans <http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/ex1-doc/GED00000112.pdf>.
- [48] D. Lafargue, « Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélulespharmaceutiques », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2007).
- [49] D. Monnet, « Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés », Université de Reims Champagne-Ardenne, (2008).

- [50] B. Barran, polystyrène, Procédé de polymérisation en continu, Technique de l'ingénieur, J6550,(1993).
- [51] E. T. Thostenson, C. Li, T-W. Chou, "Nanocomposites in context," Composites Science and Technology, vol. 65, pp. 491-516,(2005).
- [52] Y. Zhong, S.-Q. Wang, Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay, Journal of Rheology, vol. 47, pp. 483-495, (2003).
- [53] I. Ortega, Fabrication et caractérisation de nanocomposites a matrice epoxy, M.Sc.A dissertation, Mechanical Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, (2008).
- [54] Chérifa Boulechfar, Magister, Université mentouri Constantine, Faculté des sciences exacte.
- [55] Marc Reinholdt, Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, (2001).
- [56] C. Baley. (2005), Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-fonctionnels-ti580/fibres-naturelles-de-renfort-pour-materiaux-composites-n2220/>
- [57] C.A.R.M.A, Glossaire des Matériaux Composites Renforcés des Fibres d'origine Renouvelable, (2006).
- [58] G. Wypuch , Handbook of fillers, Chem. Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, (1999).
- [59] Cros Stéphane, Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage, Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [60] P. J. Schubel, M. S. Johnson, N. A. Warrior, C. D. Rudd, Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III - Shrinkage control via nanoscale reinforcement, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 37, pp. 1757-1772, (2006).
- [61] E. Pollet, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Dubois , Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of ϵ -caprolactone and L, L-lactide from activated clay surface, Macromol. Chem. Phys., 205: 2235-2244, (2004).
- [62] Dominique. Dupuis, Olivier. Mathieu, Sylvain. Boucard, Jeol Stéphane, Duchet-Rumeau Jannick, Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [63] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites, Chemistry of Materials, vol. 14, pp. 881-887, (2002).
- [64] R.E Grim, Cly mineralogy, Mc graw Hill, New Yourk ,596, 2nd Edition, (1968).

- [65] T. Peprnicek, A. Kalendova, E. Pavlova, J. Simonik, J. Duchet, J. F. Gerard, Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 3322-3329, (2006).
- [66] Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA. [en ligne] <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>.
- [67] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 8 (5): p. 1185-1189, (1993).
- [68] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28 (1-2): p. 1-63, (2000).
- [69] K. Strawhecker, E. Manias, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 12 (10): p. 2943-2949, (2000).
- [70] T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, et J.S. Parent, Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43 (20): p. 5483-5491, (2002).
- [71] A.B. Morgan, D.J. Harris Jr, T. Kashiwagi, L.J. Chyall, et J.W. Gilman, Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation. *Fire and Materials*, 26: p. 247-253, (2002).
- [72] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, et R.H. Jr, Flammability Properties of Polymer/Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 12 (7): p. 1866-1873, (2000).
- [73] S. Bruzaud, Y. Grohens, S. Ilinca, J.F. Capentier, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1106, (2005).
- [74] E. Picard, E. Espuche, R. Fulchiron, *Appl. Clay Sc.*, 53, 58, (2011).
- [75] Wu Chin, San, Improving Polylactide/ Starch Biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid, Characterization and Biodegradability Assessment [revue] // *Macromolecular Bioscience*, Vol. 5, pp. 352-361, (2005).
- [76] N. Wang, J. Yu, P. R. Chang, X. Ma, Influence of Citric Acid on the properties of glycerol. Plasticized dry starch (DTPS) AND dtps/ Poly (Lactic acid) blends [Revue] // *Starch/Starke*. Vol. 59 _PP. 409-417, (2007).
- [77] P. Dubois, R. Narayan, Biodégradable: composition by reactive processing of aliphatic polyester/ polysaccharide blends. *Macromolecular Symposia*. 198. P. 233-243, (2003).

- [78] H. Wang, X.Z. Sun, p. Seib, Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylene diphenil diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*,82(7):p.1761-1767,(2001).
- [79] E. Schwach, Etude des systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon plastifié, 222 NRCA, (2004).
- [80] E. Schwach, E.L. Six, L. Averous, biodegradable Blends based on Starch and poly (Lactic Acid): comparaison of different strategie and Estimate of compatibilization. *Journal of polymers and the Environnement*, 16(4): P.286-297,(2008).
- [81] Toshitaka Yamamura, Masaki Omiya, Takenobu Sakai et Philippe Viot, Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics, Japan, 13-16, (November 2009).
- [82] N. Noroozi, L. Scharfer, G. Hatzikiriakos, *Polymer Engineering and Science*, 2348, (2012).
- [83] A-L. Goffin, Y. Habibi, J-M.Raquez, P. Dubois, *Journal of Applied Materials and Interfaces*,4,33643,(2012).
- [84] Shu-Ying Gu, Ke Zhang, Jie Ren et Hui Zhan, *Carbohydrate Polymers*, 74, 79–85, (2008).
- [85] Fiche technique: Ingeo™ Biopolymer 7001D de Nature Works LLC, NW7001D_051112V1.
- [86] Houda Attayebi, Thèse Doctorat (Ph.D), suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, Université Laval Québec, (2011).
- [87] Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
- [88] Khalid Boubekri, Mémoire maîtres sciences (M.Se), proprietes mecaniques des nanocomposites a base de polypropylene, Université Laval, (2006).
- [89] Do Thi Vi, thèse doctorat, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, Université de Grenoble, (2011).
- [90] N. Nakayama, T. Hayashi, *Polym, Degrad. Stab*, 91,1182,(2006).
- [91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, édition Masson,(1997).
- [92] Y. Zhenyang, J. Yin, S. Yan, Y. Xie, J. Ma, X. Chen, *Polymer* , 48,6439,(2007).
- [93] K. Parakalan, J. Zhang, J. Yan, A. Shahbazi, L. Uitenham, J. Lou, *Environmental Science and Technology*, 219,(2009).
- [94] I. Janigova, F .Lednický, D.J. Moskova, I. Chodak, *Macromol.Symp*,301,1,(2011).

- [95] D. Homminga, B. Goderis, I. Dolbnya, G. Groeninckx, *Polymer*, 47,1620,(2006).
- [96] Kikku Fukushima, Meng-Hsiu Wu, Sergio Bocchini, Amaliya Rasyida, Ming-Chien Yang, *Materials Science and Engineering C* 32 1331–1351, (2012).
- [97] M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux , *European Polymer Journal*,43,2819,(2007).
- [98] K. Dana, J. Scudla, R. Puffr, A. Sikora, J. Baldrian, J. Kovarova, M. Slouf, F. Rypacek, *European Polymer Journal*,42,888,(2006).
- [99] N. Leandro, A. Alvarez, A. Vasquez, *Materials Science and Engineering A*,460-461, 121,(2007).
- [100] B. Benobeidallah , Thèse de Magister, « Influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétésdes bionanocomposites polyacide lactique /Montmorillonite »,Université de Béjaia, (2014).
- [101] A. k. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T.M. Aminabhavi, K.V.S.N. Raju, *Ceramics International*, vol. 38, 929-934, (2012).
- [102] C. Remili, « étude de vieillissement et recyclage de nanacomposites polystyrène/ montmorillonite », Thèse de doctorat à l'université de Bejaia, (2011).
- [103] J. Madejova, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, 1-10, (2003).
- [104] J. Matusik, E. Stodolak, Bahranowski,K., *Applied Clay Science*, vol. 51, 102-109,(2011).
- [105] K. Parakalan, J. Zhang, A. Shahbazi, L. Uitenham, , J. Lou, *Environmental Science and Technology*,219,(2009).
- [106] J.E.Potts, *Biodegradation*, N.Y. Elsevier scientific publication, (1987).

Résumé

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (PLA et amidon), ainsi que leurs mélanges physiques en absence et en présence d'une argile modifiée (Cloisite 30B).La morphologie et les groupements fonctionnels et les propriétés thermiques ont été examinés par diffraction des rayons X(DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et analyse thermogravimétrique(ATG).

L'étude de la biodégradation a été effectuée dans un milieu solide en présence d'Aspergillus Niger. La détermination et le suivi des évolutions de ces deux polymères en fonction du temps a été effectuée par une évolution de la perte de masse et par analyse visuelle.

Les résultats obtenus nous laissent penser que les charges améliorent la stabilité thermique ainsi que la biodégradation.

Mots clés : Polymères biodégradables, Cloisite 30B, nanocomposite, structure.