

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



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés

Option : Polymères et composites

### Thème

***Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges  
et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges :  
Elaboration et caractérisation***

Préparé par: FERMAS Walid & KHENNACHE Mehdi

Soutenu le 01 juillet 2013 devant les Membres des jurys :

Président :	Mr Amar BOUKERROU	Professeur	UAMB
Examineur :	Mr Farouk REZGUI	Professeur	UAMB
	Mr Hocine DJIDJELLI	Professeur	UAMB
Encadreur :	Mr Abderrahmane HABI	Maitre de conférences A	UAMB

Promotion 2013

# Remerciements

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

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

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

*Un grand merci à madame BENDRIS Aicha chef de laboratoire K-Plast Sétif et son équipe, DRABAI Samiha et MAZHOUD Manel, de nous avoir fait les tests mécaniques de traction et leur patience avec nous.*

*Nous remercions également l'équipe E2PIC du Laboratoire de L'ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB) de l'Université de Bretagne-Sud (Lorient, France) qui nous a permis effectuer l'analyse microscopique à balayage (MEB) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).*

*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 adressons nos remerciements à Mr DJADOUN Ammar docteur à l'Université de Sciences et de la Technologie HOUARI Boumediene (USTHB) de nous avoir fait les analyses DRX pour nos échantillons.*

*Nos sincères remerciements au Professeur Mr A.BOUKERROU d'avoir bien voulu présider le jury et les professeurs F.REZGUI et H.DJIDJELLI d'avoir accepté d'examiner notre mémoire.*

*Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur collaboration, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.*

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

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

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

# Dédicaces

**A** mes parents,

**A** la mémoire de mon père qui a souhaité vivre pour longtemps juste pour me voir qu'est-ce que je vais devenir, mon père pour toi que je travail pour que tu sois fier de moi repose en paix que dieu vous bénisse et vous accorde l'admission au paradis « Incha-Allah ».

**A** ma mère qui m'a toujours soutenu et encouragé en reconnaissance de tous les sacrifices pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.

**A** mes aimables sœurs « Karima, Hamida et leurs maries Massi et Mohamed »  
Vous avez contribué à ma formation depuis tout petit.

**A** mes aimables frères « Samir (et sa femme), Nabil, Amirouche, Massinissa »  
En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel.

**A** mes adorables neveux et nièces « Lina, Aya, Douaa, A/Rahim, Ali, Imene »  
Meilleurs vœux de succès dans vos études.

**A** tous mes chers amis de la promotion 2013 option polymères et composites  
« Abdenour, Boubkeur (Bob), Lyes (Kada), Nadir, Fahim, Amirouche, Zohra, Hassiba, Amel, Nadjah, Lydia, Samra, Cherifa, Hassiba, Salima, Cherifa, Karima, Sabrina »  
Merci pour votre gentillesse et tous les bons moments qu'on a passé ensemble

**A** mes chers amis d'enfance, lycée, collège et université et leurs familles  
« Hakim, Sofiane, Karima, Chafia, Dyhia, Nora, Nourddine, Radia, Amel, Sihem, Lamia, Nasreddine »

**A** mes joueurs et dirigeants du club des échecs C.S.Béjaia

« Karim, Madjid, Fatah, Lamine, Malek, Zahir, Yacine, Saadi, Yasmine, Nesrine, Hichem, Hanane, Amine, Wahib, Lotfi, Halim, Safine, Rayane, Koceila... » Meilleurs vœux de succès dans votre parcours et surtout les études

**A** mon monsieur HABI et sa famille (surtout Axile le petit chou chou adorable)  
Merci infiniment pour ta gentillesse et ton soutien permanent que je n'oublierais jamais

**A** toi Mehdi (midi) et à toute ta famille merci beaucoup mon ami pour tous.

**A** tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail

« **Walid** »

# Dédicaces

*Arrive finalement le moment tant attendu et redouté où la page se tourne. L'heure du bilan, ou plutôt du petit coup d'œil dans les rétroviseurs latéraux et centrale alors qu'on ignore où la route nous porte. C'est cet instant que j'ai voulu réserver pour rédiger ces quelques lignes. Je tiens à dédier ce modeste travail plus particulièrement à la mémoire de mon grand père, qui nous a quittés il y a presque quatre ans. Ta sagesse, ta grandeur d'âme, ton honnêteté, ton intégrité, ta compassion légendaire et ta gentillesse sont gravées à jamais dans ma mémoire. Que ton repos soit aussi doux que ton cœur et que le paradis soit ton éternel récompense, à mes parents en particulier ma mère que j'aime plus que tout, qui par ces efforts, ces conseils, ces persévérance, m'a permis d'arriver à ce niveau, je ne la remercierai jamais assez.*

*Ma sœur et mes frères.*

*Mes grands parents et mes cousins.*

*Mes tantes et Oncles ainsi que leurs familles en particulier NABIL.*

*Tous mes amis pour m'avoir supporté pendant ces cinq années et les avoir rendu plus agréables à passer.*

*A tous mes professeurs chargé de nous formé dans le domaine Génies des procédés option Polymères et Composites.*

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

*Mon binôme Walid et toute sa famille.*

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

*Sans oublier tous mes camarades de promotion.*

*« MEHDI »*

## *Liste des tableaux*

**Tableau 1:** Quelques matériaux biodégradables et leur domaine d'utilisation déjà commercialisé.

**Tableau 2 :** Propriétés physiques et mécaniques de quelques polyesters biodégradables.

**Tableau 3 :** les principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D.

**Tableau 4 :** les principales propriétés de la Cloisite 15A.

**Tableau 5 :** les principales propriétés de la Cloisite 30B.

**Tableau 6:** les conditions opératoires de transformations.

**Tableau 7 :** L'ensemble des résultats de la composition de chaque formulation.

**Tableau 8 :** Les résultats de la DRX des nanobiocomposites PBAT/ C15A.

**Tableau 9 :** Les résultats de la DRX des mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A

**Tableau 10 :** Les valeurs  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  du PBAT pur et PBAT nanobiocomposites.

**Tableau 11:** Les valeurs  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  du PBAT, PLA et les mélange PBAT/PLA à différentes proportions.

**Tableau 12:** Les valeurs  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  des mélange PBAT/PLA et leur nanobiocomposites.

**Tableau 13:** Les résultats ATG et dTG du PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C30B et PBAT/C15A.

**Tableau 14:** Les différents résultats qui ont été trouvé dans le cadre des travaux similaires pour le PBAT

**Tableau 15 :** Les différents résultats qui ont été trouvé dans le cadre des travaux similaires pour le PBAT à 3% C30B et 3% C15A

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau 16:** Les paramètres thermogravimétriques du mélange vierge de (PBAT/PLA) et de ces nanobiocomposites.

**Tableau 17:** Propriétés mécaniques en traction du PBAT et des nanobiocomposites PBAT/Cloisite 30B et PBAT/Cloisite 15A à différent taux de nanocharge.

**Tableau 18:** Modules d'Young des Mélanges PBAT/PLA et des nanobiocomposites des Mélanges à base 3% de la Cloisite 30B.

## *Liste des figures*

**Figure 1 :** Estimation du marché des bioplastiques entre 2008 et 2015.

**Figure 2:** Formule chimique semi-développée du PLA.

**Figure 3:** Formule chimique semi-développée du PBAT.

**Figure 4 :** Classification des polymères biodégradables selon Averous.

**Figure 5 :** Structure de la montmorillonite.

**Figure 6 :** Schéma de modification de la Bentonite par échange cationique.

**Figure 7 :** Technique de polymérisation in-situ.

**Figure 8 :** Technique de polymérisation en solution.

**Figure 9 :** Technique de polymérisation à l'état fondu.

**Figure 10 :** Les différents types de nanocomposites.

**Figure 11 :** Concept de dispersion et distribution dans les nano composites.

**Figure 12 :** La structure chimique de la Cloisite 15A.

**Figure 13 :** La structure chimique de la Cloisite 30B.

**Figure 14:** Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

**Figure 15 :** Représentation du fourreau (à gauche) et la presse à injection.

**Figure 16:** Vue de face de l'éprouvette dans le moule ouvert.

**Figure 17 :** La machine de DRX expert prof panalytical.

**Figure 18 :** La machine de DRX PHILIPS Pw 1710 difrac+.

**Figure 19 :** Le microscope électronique à balayage JEOL JMS 6460 LV.



## *Liste des figures*

---

**Figure 20 :** L'appareil de DSC METTLER TOLEDO DSC 822<sup>e</sup>.

**Figure 21 :** L'appareillage TGA Q500.

**Figure 22 :** Éprouvette de traction.

**Figure 23 :** Détails des dimensions de nos éprouvettes de traction.

**Figure 24 :** Machine de traction de marque Zwick/Roel Z010.

**Figure 25 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 30B, et les différents nanobiocomposites PBAT/C30B.

**Figure 26 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 15A, et les différents nanobiocomposites PBAT/C15A.

**Figure 27 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 30B et les différents mélanges des nanobiocomposites PBAT/PLA/C30B.

**Figure 28 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 15A et les différents mélanges des nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A.

**Figure 29 :** Micrographies du MEB des mélanges PBAT/PLA pur, a) 20/80, b) 50/50, c) 80/20

**Figure 30 :** Micrographies par MEB des mélanges PBAT/PLA/C30B, a) (20/80), b) (50/50), c) (80/20)

**Figure 31 :** Micrographies par MEB des mélanges PBAT/PLA/C15A, a) (20/80), b) (50/50), c) (80/20)

**Figure 32 :** Thermogrammes DSC du PBAT pur et PBAT nanobiocomposites au 2<sup>ème</sup> chauffage.

**Figure 33:** Thermogrammes DSC du PBAT pur et PBAT nanobiocomposites au 1<sup>er</sup> refroidissement.

**Figure 34:** Thermogrammes DSC des mélanges PBAT/PLA à différentes proportion au 2<sup>ème</sup> chauffage.

## *Liste des figures*

---

**Figure 35:** Thermogrammes DSC des mélanges PBAT/PLA à différentes proportions au 1<sup>er</sup> refroidissement.

**Figure 36:** Thermogrammes DSC du mélange PBAT/PLA et les mélanges PBAT/PLA nanobiocomposite au 2<sup>ème</sup> chauffage.

**Figure 37:** Thermogrammes DSC du mélange PBAT/PLA et les mélanges PBAT/PLA nanobiocomposite au 1<sup>er</sup> refroidissement.

**Figure 38(a):** Thermogrammes ATG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C30B (1, 3 et 5%)

**Figure 38(b):** Thermogrammes dTG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C30B (1, 3 et 5%).

**Figure 39(a):** Thermogrammes ATG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C15A (1, 3 et 5%).

**Figure 39(b):** Thermogrammes dTG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C15A (1, 3 et 5%).

**Figure 40(a):** Thermogrammes ATG de PLA et du nanobiocomposite PLA/3% C30B.

**Figure 40(b):** Thermogrammes dTG de PLA et du nanobiocomposite PLA/3% C30B.

**Figure 41(a):** Thermogrammes ATG des mélanges PBAT/PLA à différentes compositions (80/20, 50/50, 20/80).

**Figure 41(b):** Thermogrammes dTG des mélanges PBAT/PLA à différentes compositions (80/20, 50/50, 20/80)

**Figure 42(a):** Thermogrammes ATG des nanocomposites des mélanges ternaires à base de 3% en C15A.

**Figure 42(b):** Thermogrammes dTG des nanocomposites des mélanges ternaires à base de 3% en C15A.

**Figure 43(a):** Thermogrammes ATG des nanocomposites des mélanges ternaires à base de 3% en C30B.

## *Liste des figures*

---

**Figure 43(b) :** Thermogrammes dTG des nanocomposites des mélanges ternaires à base de 3% en C30B.

**Figure 44:** Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de C30B et C15A pour le PBAT et ses nanobiocomposites.

**Figure 45 :** Variation du module d'Young en fonction du taux de C30B et C15A pour le PBAT et ses nanobiocomposites PBAT/C30B et PBAT/C15A 0, 1, 3 et 5 % en masse.

**Figure 46 :** Variation de la déformation à la rupture fonction du taux de C30B et C15A pour le PBAT et ses nanobiocomposites PBAT/C30B et PBAT/C15A 0, 1,3 et 5 % en masse.

**Figure 47:** Variation du module d'Young des Mélange PBAT/PLA et des nanobiocomposites des Mélangea à base 3% de la Cloisite 30B.

## *Liste des abréviations*

**C30B** : Cloisite 30B.

**C15A** : Cloisite 15A.

**DRX**: Diffraction des rayons X.

**MEB**: Microscopie électronique à balayage.

**MET** : Microscopie électronique à transmission.

**DSC**: Analyse calorimétrique différentielle à balayage.

**ATG**: Analyse thermogravimétrique.

**DTG**: Dérivé thermogravimétrique.

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

**EPA**: Environmental Protection Agency.

**PHA**: Poly (hydroxyalcanoates).

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

**PVC**: Polychlorure de vinyle.

**PS** : Polystyrène.

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone.

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

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

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

## *Liste des abréviations*

---

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

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

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

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

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

**BA :** Butylène adipate.

**BT:** Butylène téréphtalate.

**NFT:** Normalisation Française de traction.

**POE:** Poly (oxyde d'éthylène).

**PEA :** Poly (ester amides).

**TCRD:** Toyota Central Research & Development.

**PCN :** Polymère nanocomposite.

**O:** Octaédriques.

**T:** Tétraédriques.

**MMT:** Montmorillonite.

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

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

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

# *Sommaire*

*Introduction Générale* ..... 1

## *Chapitre I : Généralités sur les polymères biodégradables*

I.1.1. Qu'est ce qu'un biopolymères ? ..... 4

I.1.2. Pourquoi les biopolymères ? ..... 5

I.1.3. Avantages et inconvénients des biopolymères ..... 5

    I.1.3.a. Les principaux avantages des biopolymères ..... 5

    I.1.3.b. Inconvénients des biopolymères ..... 6

1.1.4. Estimation du marché des bioplastiques 2008-2015 ..... 6

1.1.5. Principaux polyesters qui sont disponibles dans le marcher et leurs propriétés ..... 7

I.2. Classification des polymères biodégradables ..... 8

    I.2.1. Biopolymères issus d'agro-ressources ..... 8

    I.2.2. Biopolymères issus de micro-organismes ..... 8

    I.2.3. Biopolymères issus de la biotechnologie ..... 9

    I.2.4. Biopolymères issus de la synthèse classique ..... 10

I.3. Classification des polymères biodégradables Averous ..... 11

    I.3.1. Agros polymères ..... 12

    I.3.2. Polyesters biodégradables ..... 12

        I.3.2.a. Issus de ressources renouvelables ..... 13

        I.3.2.b. Issus de ressources fossiles ..... 13

I.4. Conclusion ..... 13

## ***Chapitre II : Rappels bibliographiques***

II.1. Introduction.....	14
II.2. Les publications existant sur notre travail.....	14

## ***Chapitre III : La miscibilité des mélanges polymères***

III.1. Introduction .....	24
III.2. Mélange des polymères .....	24
III.2.1. Mélange PLA/PBAT (Ecovio) .....	25
III.3. Miscibilité des polymères.....	25
III.3.1. Critères de miscibilité.....	25
III.3.2. Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères .....	26
III.3.3. Thermodynamique des mélanges .....	26

## ***Chapitre IV : Les nanocomposites***

IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Argiles .....	29
IV.2.1. Types de minéraux argileux .....	29
IV.2.2. Montmorillonites .....	30
IV.2.2.1. Définition.....	30
IV.2.2.2. Différents types de modification organophile .....	30
IV.2.3. Échange cationique.....	31
IV.3. Nanocomposites .....	31
IV.3.1. Définition des nanocomposites .....	31
IV.3.2. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites .....	32
IV.3.2.1. Polymérisation in-situ.....	32
IV.3.2.2. Mélange en solution.....	33
IV.3.2.3. Préparation à l'état fondu.....	33

## *Sommaire*

---

IV.3.3. Différents types de nanocomposites polymère/argile .....	34
IV.3.4. Dispersion des argiles dans une matrice polymère .....	35
IV.3.5. Propriétés des nanocomposites polymère/argile .....	36
IV.3.5.1. Propriétés mécaniques .....	36
IV.3.5.2. Propriétés barrières .....	36
IV.3.5.3. Propriétés thermiques.....	37
IV.3.6. Quelques domaines d'application des nanocomposites .....	37

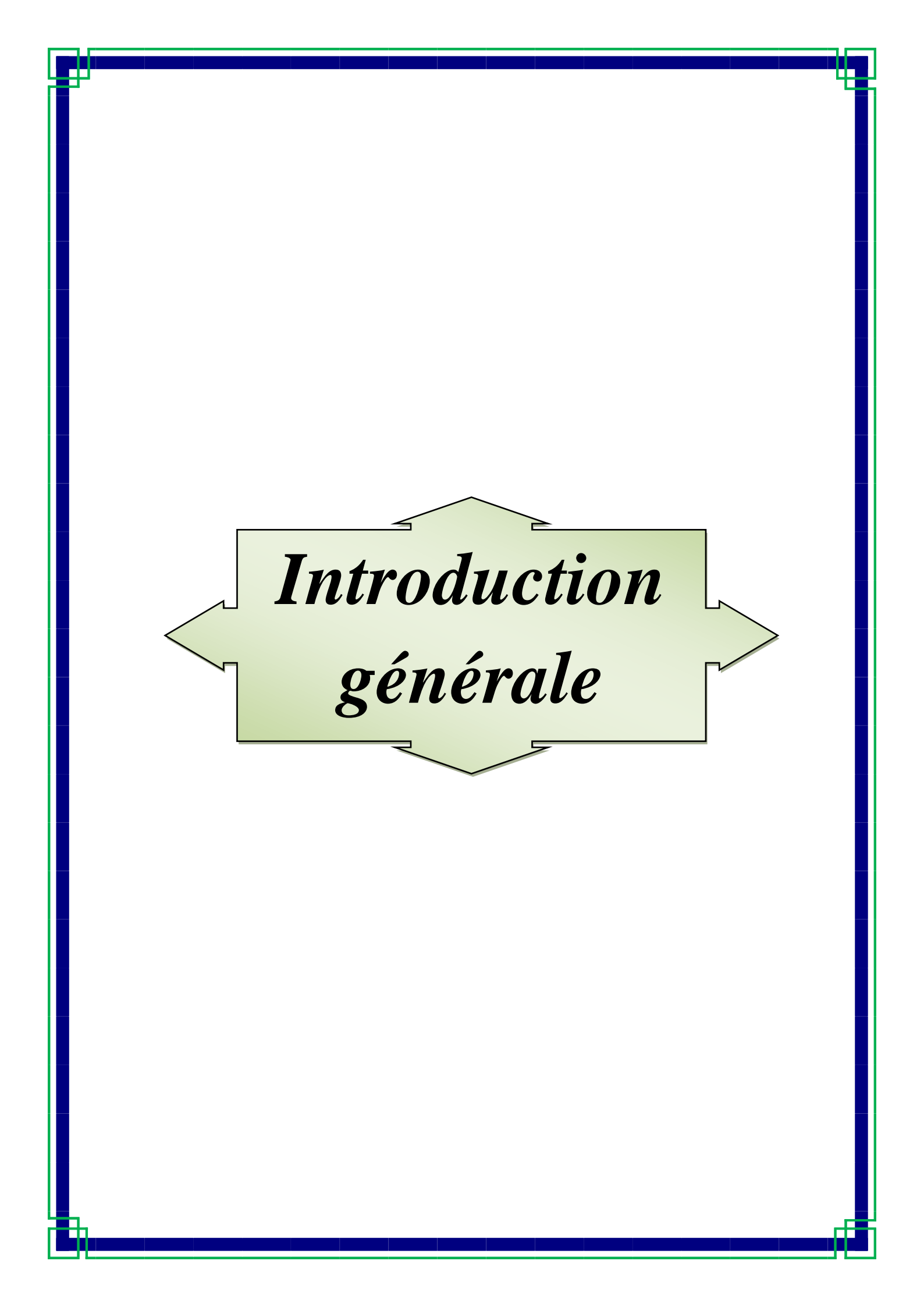
## *Chapitre V : Protocole expérimental*

V.1. Introduction .....	39
V.2. Matériaux utilisé.....	39
V.2.1. PLA.....	39
V.2.2. PBAT .....	40
V.2.3. Nanocharges .....	40
V.2.3.1. Cloisie15A .....	40
V.2.3.2. Cloisite 30B.....	41
V.3. Formulations et mise en œuvre .....	42
V.4. Techniques d'analyses .....	44
V.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	44
V.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	46
V.4.3. Analyse thermique différentielle (DSC).....	47
V.4.4. L'analyse thermogravimétrie (ATG).....	49
V.4.2. Comportement mécanique (traction) .....	50



## Chapitre VI : Résultats et discussion

VI.1. Introduction.....	52
VI.2. Morphologie des nanobiocomposites.....	52
VI.2.1. Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX).....	52
État de dispersion des Cloisites 15A et 30B dans le PBAT.....	52
État de dispersion de la Cloisite 15A et 30B dans les mélanges PBAT/PLA.....	55
VI.2.2. L'analyse de la morphologie par MEB .....	58
Mélanges PBAT/PLA pur.....	58
Mélange PBAT/PLA/C30B .....	60
Mélange PBAT/PLA/C15A .....	62
VI.3. Les propriétés thermiques .....	64
VI.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	64
PBAT pur et leurs nanocomposites PBAT/C30B.....	64
Mélange PBAT/PLA à différentes compositions.....	66
Mélange PBAT/PLA à différentes composition et leurs nanocomposites.....	68
VI.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	71
Etude des nanocomposites PBAT/nanocharges.....	71
Etude des mélanges PBAT/PLA .....	77
Etude des nanocomposites PBAT/PLA/nanocharge.....	79
VI.4. Propriétés mécaniques (tests de traction).....	82
PBAT et des nanobiocomposites PBAT/Cloisite 30B et PBAT/Cloisite15A .....	82
Mélange (PLA/ PBAT) et ces nanobiocomposite.....	86
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>89</b>
<b>Référence Bibliographiques.....</b>	<b>91</b>



***Introduction  
générale***

# *Introduction générale*

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'automobile, l'électronique, l'emballage, le bâtiment ou encore le biomédical, s'explique par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi.

Mais face à la hausse du prix du pétrole et surtout la diminution progressive des stocks et sachant aussi que le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets qui se retrouvent malheureusement dans la nature, diverses solutions sont mises en œuvre pour pallier à ce problème de consommation, comme par exemple, le recyclage ou l'incinération. Néanmoins l'innovation la plus prometteuse reste le développement des biopolymères (biodégradables ou non biodégradables).

Les polymères biodégradables sont l'un des moyens les plus prometteurs pour remplacer les polymères non dégradables, Mais, pour être une véritable alternative aux polymères synthétiques classiques et trouver des applications, il faudra renforcer les propriétés des biopolymères. [1]

Dans ce domaine, le poly (acide lactique) (PLA) et le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie (polymères usuels).

Le PLA et le PBAT issus de ressources renouvelables et de ressources fossiles respectivement peuvent être totalement dégradés. Leur caractère biodégradable ainsi que leurs propriétés thermiques et mécaniques permettent d'envisager des applications dans de nombreux domaines. Cependant, pour certaines applications, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. [2, 3]

## *Introduction générale*

---

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charges de taille nanométrique, telles que les argiles. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et renfort de la charge sont appelés « nanobiocomposites ». Selon nos connaissances peu de publications ont été déjà faites concernant les nanobiocomposites à base de PBAT : nanocomposites du mélange binaires PBAT/charges, [1-7] mélanges binaires PBAT/PLA non chargés [8] et les nanocomposites ternaires PBAT/PLA/charges. [9]

L'objectif de notre travail est d'élaborer de nouveaux matériaux à base de PBAT et des mélanges PBAT/PLA avec de la Cloisite 15A et 30B qui sont de la montmorillonite organiquement modifiées par voie fondue. Les nouveaux matériaux qui ont été élaboré sont les suivant :

- ☞ Le nanocomposite PBAT/C30B à (1, 3,5%) en masse de la Cloisite.
- ☞ Le nanocomposite PBAT/C15A à (1, 3,5%) en masse de la Cloisite.
- ☞ Les mélanges (80PBAT/20PLA), (50PBAT/50PLA) et (20PBAT/80PLA) sans charge (vierge)
- ☞ Les mélanges nanocomposites (80PBAT/20PLA/C30B), (50PBAT/50PLA/C30B) et (20PBAT/80PLA/C30B) avec l'ajout de 3% en masse de la Cloisite.
- ☞ Les mélanges nanocomposites (80PBAT/20PLA/C15A), (50PBAT/50PLA/C15A) et (20PBAT/80PLA/C15A) avec l'incorporation de 3% en masse de la Cloisite.

Ensuite ces derniers ont été caractérisés par DRX, MEB, DSC, ATG et Tests de traction

Notre mémoire se divise en six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les biopolymères.

Dans le deuxième chapitre on donnera un aperçu sur la miscibilité des mélanges polymères.

Le troisième chapitre est consacré aux rappels bibliographiques.

Les nanocomposites sont abordé au quatrième chapitre.

## *Introduction générale*

---

Au cinquième chapitre on présentera le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents nouveaux matériaux ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, DSC, ATG, Tests mécaniques de traction).

Enfin, le sixième chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Ce dernier comporte trois parties :

La première consiste à la caractérisation de la morphologie des nanocomposites obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et Analyse thermogravimétrique (ATG).

Et la dernière partie sera attribuée à l'étude des Propriétés mécaniques en traction.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.



*Chapitre I*

*Généralités sur les  
polymères biodégradables*

# *Généralité sur les polymères biodégradables*

## **I.1. Biopolymères**

### **I.1.1. Qu'est ce qu'un biopolymères ?**

Il existe diverses définitions des biopolymères, plus ou moins précises, voire ambiguës.

Les biopolymères sont définis comme étant des polymères dégradables biologiquement.

Selon l'American Society for Testing and Materials (ASTM), les biopolymères sont des polymères dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturels comme les bactéries, champignons et algues.

L'environmental Protection Agency (EPA) donne une définition plus généraliste qui spécifie uniquement la nécessité d'assimilation du polymère dans l'environnement sans mentionner un mode de dégradation précis, cette définition permet d'exclure de la famille des biopolymères les mélanges de polymères du type polyoléfines/amidon, abondamment développés dans les années 80. Présentés comme des polymères biodégradables, ces matériaux composites synthétiques/naturels étaient dans le meilleur des cas bio-fragmentables (grâce à la présence d'amidon facilement hydrolysable) mais non biodégradables du fait de la présence majoritaire de polyoléfines. [10]

Cependant, il est couramment admis que les biopolymères constituent une famille de polymères pouvant être dégradés dans l'environnement, c'est-à-dire sous l'action de microorganismes. Leur développement s'est considérablement accéléré du fait de leur biodégradabilité (un produit est considéré comme biodégradable quand 70% du matériau est dégradé), ce qui constitue un argument écologique non négligeable en faveur de ces matériaux. En effet, le nombre de publications et de brevets concernant les biopolymères a considérablement augmenté au cours de ces vingt dernières années. Certains de ces biopolymères (PHA, PLA ...) sont produits de manière industrielle. La production mondiale

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

La part de marché de ces matériaux correspondait en 2005 à 0,3% de l'ensemble des polymères alors qu'il n'était que de 0,03% en 2000.

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

- ☞ Sac de compostage (38%)
- ☞ Emballages alimentaires (6%)
- ☞ Agriculture (6%)
- ☞ Autres : emballages non alimentaires, chips de calage, récipients de produits cosmétiques, prothèses médicales, etc (50%). [11]

### **I.1.2. Pourquoi les biopolymères ?**

Confortés par les notions actuelles d'éco-conception, les biopolymères ont pour vocation de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS, ...) afin de faciliter le recyclage et la gestion de fin de vie des matériaux.

En pratique, la substitution reste limitée pour des raisons de propriétés physiques souvent incompatibles avec les applications visées (résistance à l'humidité, tenue en température, propriétés mécaniques) et surtout pour des raisons de coût, les biopolymères commercialisés très souvent à des prix de vente supérieurs à 6 €/kg.

Il est fort à parier que sous la pression des directives européennes et grâce aux avancées techniques, les polymères biodégradables seront amenés à prendre une part croissante d'utilisation dans de nombreux secteurs d'activités comme l'emballage (films, conditionnement alimentaires), le médical et les marchés liés à l'environnement (pêche, horticulture, ...) [10]

### **I.1.3. Avantages et inconvénients des biopolymères**

#### **I.1.3.a. Les principaux avantages des biopolymères**

- ☞ Neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub>.
- ☞ Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- ☞ Panel varié de biopolymères disponibles.



- ∞ Issus de ressources abondamment renouvelables.
- ∞ Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- ∞ Haute valeur ajoutée.

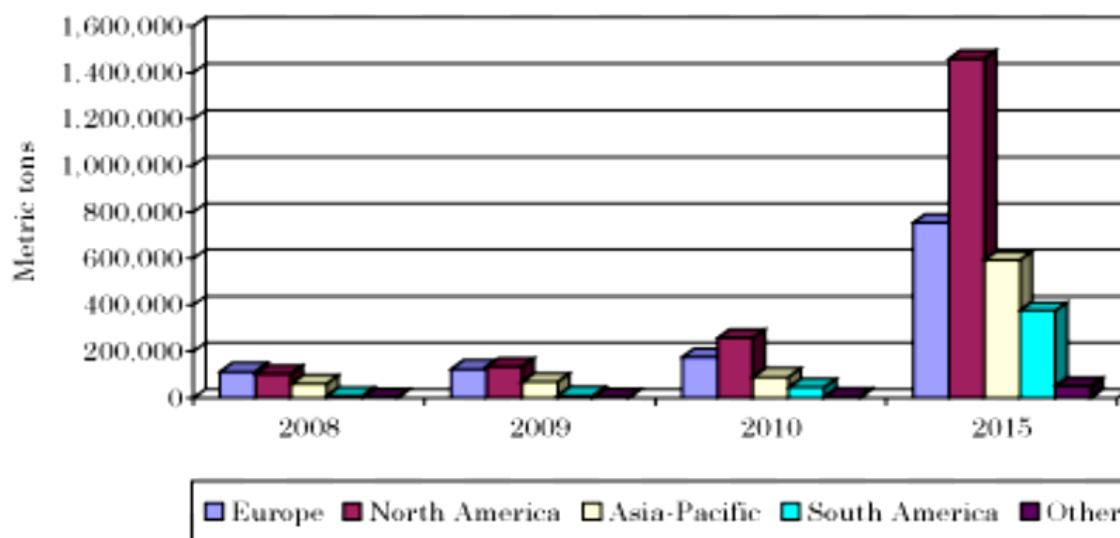
**I.1.3.b. Inconvénients des biopolymères**

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

[10]

**1.1.4. Estimation du marché des bioplastiques 2008-2015**

Selon le rapport BCC Research intitulé: Les bioplastiques: Technologies et marchés internationaux publiés en Septembre 2010 l'utilisation de bioplastiques devrait croître à un taux de croissance annuel de 41% jusqu'en 2015. Cela signifie une croissance de 571.712 tonnes en 2010 à 3.230.660 tonnes en 2015. Dans l'Europe, l'Amérique du nord et du sud, l'Asie pacifique et les autres, les estimations sont représenté dans la figure 1



Source: BCC Research

**Figure 1** : estimation du marché des bioplastiques entre 2008 et 2015. [12]

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

Le tableau 1 montre les polyesters principaux qui sont disponibles dans le marché (leurs noms commerciaux, leurs producteurs et leurs domaines d'applications). En outre, des propriétés physiques et mécaniques de quelques polyesters biodégradables commerciaux sont données dans le tableau 2.

**Tableau 1:** Quelques matériaux biodégradables et leurs domaines d'utilisations déjà commercialisés. [13]

Composition	Marque	Producteur	Applications
<b>Agro-ressources</b> <i>Amidon de maïs</i>	Mater-Bi	Novamont S.P.A (Italie)	Films pour l'agriculture, barquettes ou sacs
<i>PLA à partir de maïs</i> <i>PLA à base de féculé de pomme de terre</i> <i>PLA</i>	NatureWorks Solanyl  Lacty Lacea Heplon CPLA PLA Biophan wavetop	Cargill (USA) Rodenburg Biopolymers (Pays-Bas) Shimadzu (Japon) Mitsui chemicals (Japon) Chronopol (USA) Dainippon Ink Chem.(Japon) Galactic (Belgique) Trespaphan (Allemagne) Powerpack (Belgique)	Films, boîtes... Emballages      Films transparents Sacs poubelles, films industriels
<i>PHB, PHBV</i>  <i>PHBhx, PHBO, PHBod</i>	Biopol Biocycle Nodax	Metabolix Ink (USA) Copersucar (Brésil) Procter & Gamble (USA)	Fibres, films  Instrument médical à usage unique et emballages de produits d'hygiène
<i>PHB, PLA</i>	Biomer	Biomer (Allemagne)	
<b>Dérivés du pétrole</b> <i>PCL</i>	CAPA Tone Celgreen	Solvay (Belgique) Union Carbide (USA) Daicel (Japon)	Emballages
<i>Copolyester aliphatique (EX. PBSA)</i>	Bionolles  Enpol Lunare SE	Showa Highpolymer (Japon)  Ire Chemical Ltd (Coré) Nipon Shokubai (Japon)	Films de paillage agricole, feuilles, emballages
<i>Copolyester aromatique (EX. PBAT)</i>	Eastar Bio Ecoflex  Biomax	Eastman Chemical (USA) BASF (Allemagne)  Dupont (USA)	Sacs et films compostables, emballages alimentaires Emballages

**Tableau 2** : Propriétés physiques et mécaniques de quelques polyesters biodégradables. [3]

Matériaux	PLA	PHBV	PCL	PEA	PBSA	PBAT
	Propriétés Physiques et mécaniques					
Densité	1.25	1.25	1.11	1.07	1.23	1.21
Température de fusion (°C)	152	153	65	112	114	110-115
Température de transition vitreuse (°C)	58	5	-61	-29	-45	-30
Cristallinité (%)	0-1	51	67	33	41	20-35
Module d'Young (MPa) (NFT 51-035)	2050	900	199	262	249	52
Elongation à la rupture (%) (NFT 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Contrainte à la rupture ou maximale (MPa) (NFT 51-035)	-	-	14	17	19	9
Biodégradabilité (à 60 jours selon ASTM 5336) (%)	100	100	100	100	90	100
Perméabilité vapeur d'eau ( $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ ) à 25°C	172	21	177	680	330	550

## I.2. Classification des polymères biodégradables

Les biopolymères diffèrent suivant leur nature chimique, leur mode de production ou leur mécanisme de dégradation. En conséquence, plusieurs classifications ont été établies. Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leur mode de production.

### I.2.1. Biopolymères issus d'agro-ressources

Ils se forment à l'intérieur des cellules des végétaux par des mécanismes métaboliques complexes. Il s'agit principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine...). Ces polymères sont très abondants dans la nature et leur coût reste modéré. [11]

### I.2.2. Biopolymères issus de micro-organismes

Ils sont synthétisés par fermentation de matières premières d'origines naturelles, puis excrétés ou stockés par des microorganismes.

Par la suite, se pose donc le problème de l'extraction du polymère qui rend son prix élevé et peu compétitif pour l'instant. Il s'agit principalement de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA).

### I.2.3. Biopolymères issus de la biotechnologie

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

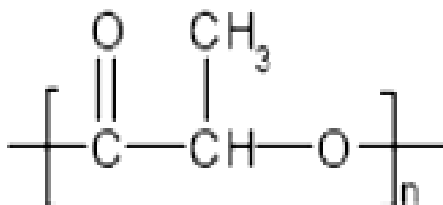
Le PLA est polymérisé soit par polycondensation ou bien par polymérisation par ouverture de cycle, La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation :

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

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

Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement appelés poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide), les deux sont nommés PLA.

La méthode la moins chère est la polycondensation mais il est difficile d'obtenir de hautes masses moléculaires sans l'ajout de solvant, de plus la nécessité d'agents couplants augmente le prix et la complexité. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant. Sa structure est décrite dans la figure 2.



**Figure 2:** Formule chimique semi-développée du PLA.

Le PLA est assez rigide et possède des propriétés mécaniques comparables à celles du polystyrène. Il peut être facilement mis en forme, mais l'utilisation d'un plastifiant est nécessaire pour lui donner un allongement à la rupture plus important. Les principaux plastifiants sont la triacétine, le Poly (oxyde d'éthylène) (POE) et les esters de citrate. L'introduction de 20% de plastifiant permet d'augmenter l'allongement à la rupture de 10% pour le PLA pur à 200% pour le PLA plastifié.

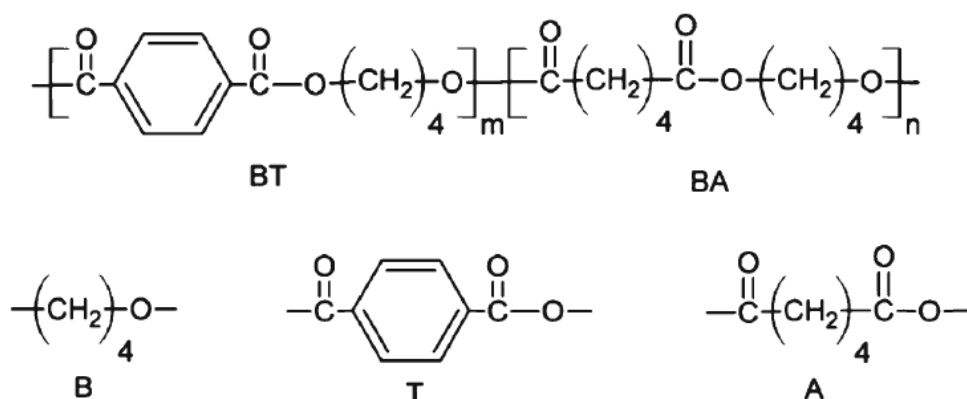
Le PLA n'est pas biodégradé enzymatiquement, mais l'hydrolyse rapide du groupement ester permet une dégradation et une assimilation efficace. Le principal avantage du PLA est son faible prix (2-3€/kg). [3, 13, 14]

Ces propriétés sont présentées dans le Tableau 2.

#### I.2.4. Biopolymères issus de la synthèse classique

Ils sont obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Parmi eux, On citera à titre d'exemple le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) qui est un copolymère statistique semi-cristallin. Les motifs constitutifs sont le butylène adipate (BA) et le butylène téréphtalate (BT), il est obtenu par la réaction de condensation entre le butane diol-1,4 et un mélange d'acides adipique et téréphtalique. [2,15]

Les différents copolyesters aromatiques sont basés sur le taux de pourcentage en acide téréphtalique.



**Figure 3:** Formule chimique semi-développée du PBAT.

**Composants :** 1,4 butanediol (B), terephthalic acid (T), et adipic acid (A) [16]

Le PBAT (Figure 3) a été commercialisé par plusieurs compagnies comme Eastman (Eastar Bio®), BASF (Ecoflex®) ou DuPont (Biomax®). Ses propriétés, telles que la température de fusion, dépendent de la quantité d'acide téréphtalique introduite. L'Eastar Bio® dont les propriétés sont présentées dans le Tableau 2 est un matériau caoutchoutique à température ambiante, est facilement mis en œuvre et peut être utilisé comme sac poubelle, couvert jetable, emballage alimentaire, films agricoles...

La biodégradabilité est également dépendante du taux d'acide téréphtalique. Une augmentation de ce taux conduit en effet à une diminution de la vitesse de biodégradation (le taux de dégradation). Tandis que les copolyesters aliphatiques dégradent totalement dans l'environnement en présence de micro-organismes, ce pendant (Biomax®) montre à une teneur élevée en acide téréphtalique engendre la modification de certaines propriétés telles que la température de fonte (200°C). [3]

Des essais en laboratoire confirment la biodégradabilité des films de PBAT [16]

Sa structure est représentée dans la figure 3. Des études ont montré que ce copolyester présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour une concentration supérieure à 35 % en mole d'acide téréphtalique, mais que son taux de biodégradation diminue fortement pour une concentration supérieure à 55 %.

Il est important de choisir le bon rapport zones aliphatiques / zones aromatiques lors de la synthèse. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35 et 55% molaire, le copolyester présente un bon compromis entre biodégradabilité et propriétés d'utilisation.[17]

### **I.3. Classification des polymères biodégradables Averous**

Une autre classification a été effectuée selon (Averous), il les a partagés en deux grandes familles (voir figure 4). [3]

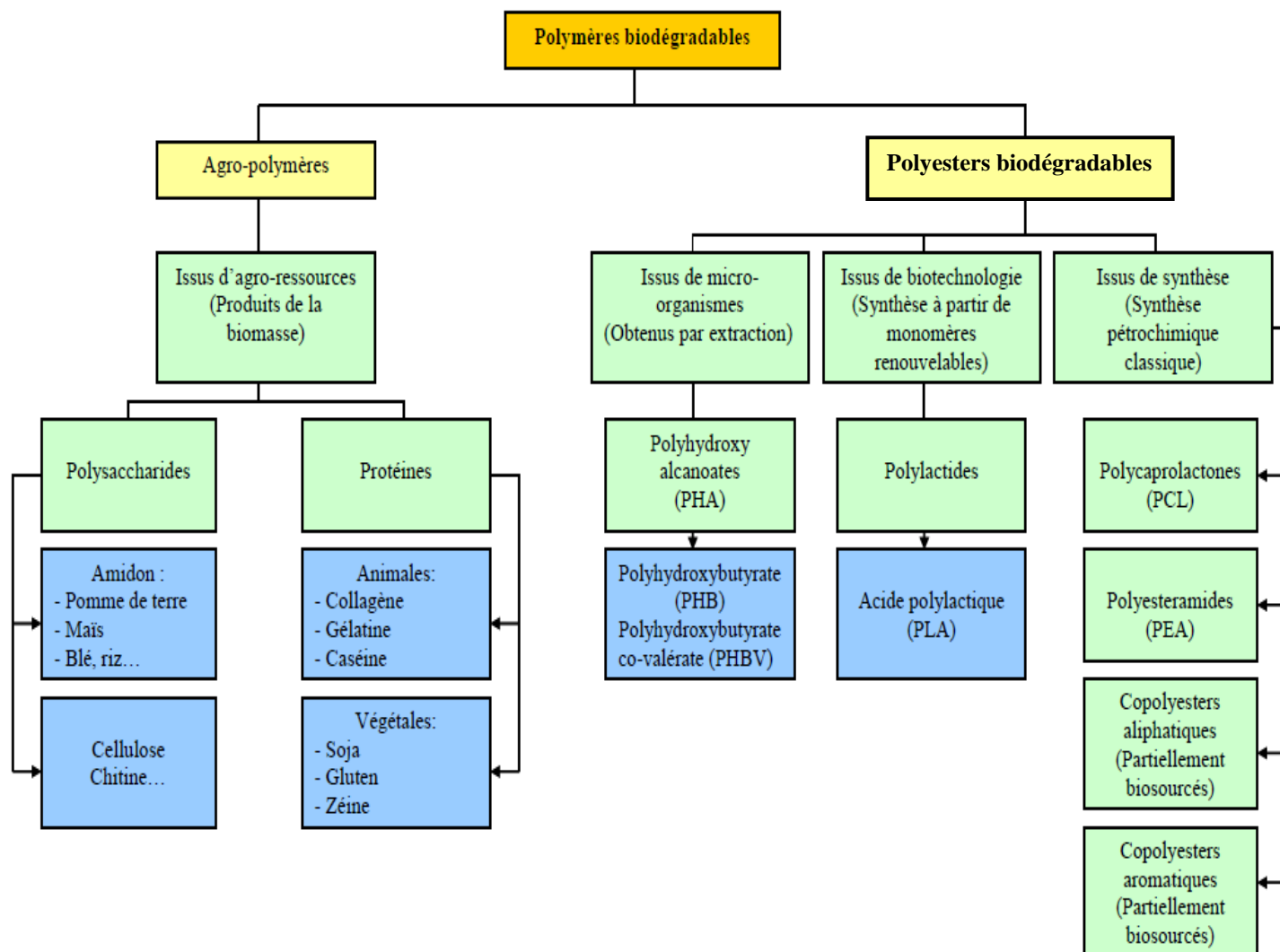


Figure 4 : Classification des polymères biodégradables selon Averous.

### I.3.1. Agros polymères

À savoir les polymères issus d'agro-ressources.

### I.3.2. 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 classique de la classification précédente et en peut aussi les classé en deux groupe :

**I.3.2.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.

**I.3.2.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).

**I.4. Conclusion**

Les polyesters biodégradables possèdent des propriétés souvent comparables à celles des polymères synthétiques classiques. Ils peuvent facilement être mis en œuvre par des procédés familiers tels que l'extrusion ou l'injection. A l'heure actuelle, avec une production industrielle mondiale de l'ordre de 100 000 tonnes par an, ils sont assez largement disponibles.

Cependant, et en dépit de l'avantage que leur confère leur biodégradabilité, le coût de ces matériaux reste un obstacle majeur à leur développement à plus grande échelle et limite le remplacement des polymères synthétiques classiques dans des domaines à courte durée de vie tels que l'emballage alimentaire. L'une des approches possibles afin de pallier ce problème consiste en l'association des polyesters biodégradables avec un matériau moins onéreux et assez versatile tel que l'amidon. [18]





*Chapitre II*

*Rappels*  
*Bibliographiques*

## 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 (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) et les nanocomposites à base de ce dernier ainsi que sur le polyacide lactique et ses nanocomposites.

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 biopolymères renforcée par des nanocharges.

**Someya et al.** Ont étudié les nanocomposites à base de poly (butylène adipate-co-téréphtalate), préparées par le procédé d'intercalation à l'état fondu. Une montmorillonite non modifiée (MMT) et trois autres MMT organo-modifiées (DA-M, ODA-M, et LEA-M) par les cations ammonium protonnés de dodécylamine, l'octadécylamine, et N-lauryldiéthanolamine, respectivement, ont été utilisées comme nanocharges.

L'étude menée par diffraction des rayons X (DRX) a montré la formation de nanocomposites intercalés dans le cas des nanocharges modifiées DA-M et LEA-M, alors que le nanocomposite PBAT/ODA-M (3% en masse) ne donne aucun pic.

La microscopie électronique à transmission MET a montré que la nanocharge ODAM a été bien dispersée et de façon homogène dans la matrice polymère, indiquant la formation d'un nanocomposite exfolié.

L'étude des propriétés mécaniques a montré une augmentation du module de traction, de la résistance et de l'allongement à la rupture, particulièrement pour les nanocomposites de structure intercalée. [5]

Le travail de **Jung-Hung Chen et al.** Porte sur la caractérisation des nanocomposites de poly (butylène adipate-co-téréphtalate). A cet effet, les nanocomposites de poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) avec la montmorillonite pure (MMT) et la MMT modifiée en utilisant l'octadécylamine (ODA) comme surfactant ont été préparés par mélange en solution.

L'état de dispersion de l'argile dans la matrice PBAT a été étudié par diffraction des rayons X et microscopies électroniques à Balayage et à transmission (MEB et MET).

Les résultats obtenus ont montré que la dispersion de l'argile organiquement modifiée (MMT-ODA) était mieux dispersée dans la matrice PBAT que la MMT pure.

L'addition de l'argile organiquement modifiée a permis d'augmenter la température de cristallisation par refroidissement du PBAT, comme observé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et d'améliorer la stabilité thermique des nanocomposites PBAT, observée par analyse thermogravimétrique (ATG). Quand aux propriétés mécaniques, la résistance à la traction a été peu affectée, tandis que le module d'Young a été augmenté avec la teneur en argile [6].

**Frédéric et al.** Se sont intéressés à la préparation de nanobiocomposites PBAT/nanocharges par mélange en solution et à l'état fondu, en utilisant une montmorillonite pure et une autre organiquement modifiée.

Les résultats obtenus par les auteurs ont montré la formation de nanocomposites de structure intercalée, plus prononcée avec les échantillons préparés en solution dans le chloroforme.

Par ailleurs, les propriétés thermiques et mécaniques ont été améliorées, particulièrement pour les nanocomposites contenant 3 % en poids de nanocharge [1].

Une autre étude sur les nanocomposites PBAT/nanocharges, destinés aux applications médicales et industrielles, a été menée par **Fukushima et al.** Des mélanges à l'état fondu contenant 5% et 10% en masse de nanoparticules d'argile (montmorillonites modifiés et non modifiés, fluoro-hectorites modifié et non modifiés ainsi que les sépiolites non modifiés) ont été élaborés. Tous les nanocomposites ont montré une bonne distribution de l'argile dans la matrice PBAT, en particulier pour les nanocomposites dont l'affinité chimique entre l'argile et la matrice polymère est élevée.

Les résultats de DSC ont montré que l'addition de silicates lamellaires a peu gêné la cinétique de cristallisation du PBAT, mais les particules de sépiolite ont pu favoriser la transformation de la structure cristalline PBAT à une forme plus ordonnée, induisant un taux de cristallinité plus élevé. La stabilité thermique des différents matériaux a été améliorée grâce à la bonne dispersion des nanocharges dans la matrice PBAT.

L'analyse par DMA a montré que l'addition des nanocharges à la matrice PBAT augmente la valeur du module  $E'$ . Par ailleurs, les principaux facteurs qui influencent sur les propriétés thermomécaniques semblent être le rapport d'aspect et de la dispersion des nanoplaquettes d'argile, plutôt que l'affinité chimique entre le polymère et l'argile. La plus haute valeur  $E'$  est obtenue pour les nanocomposites à base de nanoparticules sépiolites. [4]

**S.K. NAYAK** a travaillé sur les nanocomposites biodégradables PBAT / Amidon utilisant deux argiles organiquement modifiées : la Cloisite 20A apolaire et la Cloisite 30B polaire.

Les films des mélanges PBAT/Amidon et les mélanges de nanocomposites PBAT/amidon/Cloisite, ont été préparés à divers pourcentages en masse d'argile et d'amidon par voie de mélange à l'état fondu.

Les compositions en amidon greffé avec l'anhydride maléique et les nanocharges ont été optimisées pour 30% et 3% en masse respectivement.

L'analyse par DRX indique la formation d'une structure intercalée pour tous les nanocomposites PBAT/Cloisite. Les propriétés mécaniques déterminées par des tests de traction de la matrice PBAT augmente avec l'ajout d'amidon et des Cloisites 20A et C30B. Par ailleurs, le greffage avec AM améliore également les propriétés mécaniques, ce qui a été confirmé par l'amélioration de la morphologie par microscopie MEB avec la réduction de la taille des particules de TPS au sein de la matrice PBAT avec l'ajout des la nanocharges.

L'analyse thermique par DSC confirme l'augmentation de la  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  du PBAT en présence des Cloisites 20A et C30B. L'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  a été confirmée par DMA. Les thermogrammes ATG révèlent également une amélioration de la stabilité thermique du PBAT dans les mélanges nanocomposites. Les tests de biodégradation ont également confirmé une biodégradabilité développée dans PBAT/TPS. [19]

**F. Démé et al.** Ont aussi travaillé sur les mélanges à base de PBAT et plus exactement sur la rhéologie et la morphologie des mélanges PBAT / farines plastifiées, dont les deux farines de maïs ont été transformées dans un mélangeur interne avec l'ajout d'une quantité d'eau constante et deux taux de glycérol, dans des conditions identiques. L'étude du

comportement rhéologique des farines transformées montre qu'elles présentent deux comportements rhéologiques très différents, dans un cas, un comportement de fluide viscoélastique et dans l'autre un comportement de type gel. Après transformation, une partie de chaque farine a été mélangée avec du poly (butylène-adipate-co-téréphtalate) (PBAT), avec toujours les mêmes fractions volumiques et conditions de mélanges. Les mélanges obtenus présentent des morphologies variées, de nodulaires à co-continues, avec des tailles de domaines très différentes. L'analyse montre que la morphologie du mélange est gouvernée par le comportement rhéologique de la farine transformée (gel ou fluide) et le taux de plastifiant de celle-ci, sans oublier les conditions de mélange. L'apparition d'une structure co-continue ou non s'explique par la taille et la forme des particules amylacées et leur comportement rhéologique. Le fait d'avoir une phase dispersée de type gel semble empêcher la coalescence des gouttes. Cette absence de coalescence permet dans ce cas l'obtention de structures très fines. Le comportement rhéologique des mélanges est contrôlé par leur morphologie et le comportement rhéologique des deux phases. [2]

En 2010 **Zaidi et al.** ont rapporté leurs travaux portant sur la dégradation des nanocomposites, sous le thème : Effet des intempéries naturelles sur la structure et les propriétés des nanocomposites de polylactide / Cloisite 30B.

La dégradation des nanocomposites du polylactide (PLA) /Cloisite 30B sous le vieillissement naturel a été étudiée en fonction du pourcentage en masse d'argile (1, 3 et 5%) pendant 130 jours. La spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FT-IR), la chromatographie d'exclusion de taille (SEC), les mesures de nano indentation, la mesure de la nanoindentation, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique de balayage (MEB) ont été utilisées dans leur étude. Les résultats de FT-IR ont prouvé que le mécanisme de photo-oxydation du PLA n'a pas été modifié en présence de Cloisite 30B, mais seulement les taux de dégradation ont été accélérés. D'ailleurs, la dégradation photo-oxydante des échantillons de nanocomposite de PLA a mené à la formation de vinyle insaturé, des carbonyles, des anhydrides et des groupes de hydro peroxydes en raison de l'occurrence de plusieurs mécanismes chimiques simultanément. La diminution de la masse moléculaire moyenne en poids, et la masse moléculaire moyenne en nombre se sont associés à l'augmentation de la polydispersité des échantillons de nanocomposite et indique que la scission des chaînes était le phénomène le plus important dans le vieillissement naturel. La dégradation thermique du PLA était plus rapide en présence de l'argile. Le module et la dureté, mesurés par ano-

indentation, ont légèrement augmenté avec la durée d'exposition des deux échantillons PLA pur et PLA/C30B. En conclusion, l'effet de vieillissement sur la morphologie des échantillons exposés observés par le MEB a indiqué que les surfaces rompues ont montré beaucoup de vides et de fissures. Ces défauts étaient beaucoup plus prononcés pour les nanocomposites PLA/C30B. [20]

En 2009, **YAMAMURA et al.** 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-co-téréphtalate) (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'y a pas de fissures après les essais de compression dynamique contrairement au PLA pur. Ainsi, le PBAT améliore la ductilité du PLA. [21]

**Shu-Ying Gu, Ke Zhang, Jie Ren, Hui Zhan** 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 lactide (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 [22].

**Mahin Shahlari** et **Sunggyu Lee**, ont travaillé sur biodégradable polymère / argile nanocomposites à base de poly (butylène Adipate-co-téréphtalate) et le poly (acide lactique).

Le PBAT est un polymère biodégradable qui a un grand allongement à la rupture, mais un faible module. On démontre que l'addition d'argile de taille nanométrique peut améliorer le module sans diminution significative de la résistance à la traction et de la biodégradabilité du PBAT.

Le PBAT a été fondu et mélangé à 3 et 5% en masse de Cloisite 15A qui est une montmorillonite modifiée organiquement. Les résultats des tests de traction ont montré une augmentation du module du PBAT pur en présence de Cloisite 15A.

Une nouvelle augmentation du module de PBAT a été obtenue par mélange de poly (acide lactique) (PLA), avec de la Cloisite 15A. Les échantillons contenant 10, 20, ou 50% de PLA et 5% en masse d'argile étaient fondus avec une extrudeuse à double vis. Les échantillons ont ensuite été préparés sous forme de films et de pièces moulées par injection. Les morphologies des mélanges ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB), et les propriétés thermiques des mélanges ont été testées à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier l'intercalation et la dispersion des couches d'argile dans la matrice polymère.

Les résultats de DSC ont révélé de légers changements dans la température de fusion des nanocomposites PBAT mais des changements significatifs dans la fusion et la cristallisation à froid du PLA en présence de particules d'argile dans le mélange. Selon les résultats de diffraction des rayons X, les couches d'argile ont été intercalées dans les deux types de mélanges (PBAT et les mélanges PBAT/PLA). [23]

**Francesca Signori et al.** Ont consacré leur travail sur la dégradation thermique du poly (acide lactique) (PLA) et de poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) et leurs mélanges préparés à l'état fondu.

Le poly (acide lactique) (PLA) et le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) sont des polyesters aliphatiques biodégradables, qui sont semi-cristallins thermoplastiques et peuvent être traités par des procédés classiques.

Les mélanges donnent des matériaux intéressants pour les applications d'emballage industriel, en raison de leur ductilité accrue avec l'augmentation du contenu de PBAT. Cependant, comme de nombreux polyesters aliphatiques, la matrice de PLA se dégrade lors du traitement par fusion affectant ainsi les caractéristiques thermomécaniques du matériau mélangé. Dans ce travail, ils ont étudié l'effet du traitement à haute température sur la distribution du poids moléculaire, la morphologie et les propriétés thermomécaniques des deux homopolymères, ainsi que le mélange PLA/PBAT contenant 25 % en poids de PBAT. Les différentes conditions de traitement ont été adoptées en termes de température (entre 150-200°C) et d'autres paramètres de transformation pertinents (élimination de l'humidité et une atmosphère d'azote). L'analyse du mélange PLA/PBAT indique que des réactions en chaîne intermoléculaires ont eu lieu dans des conditions de dégradation du PLA, ce qui donne lieu à la formation de chaînes mixtes PLA/PBAT (copolymères). L'augmentation de la quantité de copolymères entraîne la dispersion de phase améliorée et une ductilité accrue, que le MEB et les tests mécaniques ont indiqués. A l'inverse, la dégradation est réduite avec peu de formation de copolymère et a donné des matériaux ayant un module plus élevé, en raison de la bonne dispersion de la phase (PBAT) dans la matrice de PLA. [24]

**Mukesh Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, M. Rahail Parvaiz** ont rapporté leurs travaux portant sur l'effet du méthacrylate de glycidyle (GMA) sur les propriétés thermiques, mécaniques et sur la morphologie des mélanges PLA / PBAT et de leurs nanocomposites.



Les mélanges Poly (acide lactique) (PLA) / poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) et leurs homologues nanocomposites obtenus avec la Cloisite 20A ont été préparés en utilisant la technique de mélange à l'état fondu. Le méthacrylate de glycidyle (GMA) a été utilisé comme un agent de compatibilité réactif pour améliorer l'interface entre le PLA et PBAT. L'étude des différents matériaux élaborés par les auteurs a été menée par les microscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB et MET) et par diffraction des rayons X (DRX) pour leurs morphologies, par analyse calorimétrique différentielle et analyse thermogravimétrique afin d'examiner leurs propriétés thermiques et par des tests de traction pour les propriétés mécaniques.

L'étude des propriétés mécaniques indique une augmentation de la résistance au choc et le module de traction de la matrice PLA avec l'augmentation de la composition en PBAT.

Le mélange PLA/PBAT préparé à un rapport de 75:25 contenant 5% en masse de GMA et d'argile montre une augmentation de la résistance aux chocs, due à une meilleure adhésion interfaciale comme la révéla la microscopie électronique à balayage (MEB).

Une structure intercalée des nanocomposites a été mise en évidence par DRX suite à l'augmentation de la distance interfoliaire déterminée en utilisant la loi de Bragg. Les Thermogrammes de DSC et ATG ont également montré des propriétés thermiques améliorées par rapport aux PLA vierge. [9]

En 2006 **Long Jiang et al.** ont travaillé sur les mélanges biodégradables PLA/PBAT obtenus par fusion en utilisant une extrudeuse à double vis et des granulés pour moulage par injection.

Les résultats rhéologiques ont révélé que le PBAT a une élasticité à l'état fondu et une viscosité plus élevée que le PLA, et que ces dernières augmentent avec la concentration de PBAT. le PBAT a augmenté la capacité de traitement de PLA dans l'extrusion en agissant comme un lubrifiant à basse de température d'extrusion.

Les micrographies MEB montrent que le PBAT été uniformément dispersé dans la matrice PLA. Les Résultats DMA et DSC ont indiqué que le mélange est un système à deux phases non miscibles. L'ajout de PBAT a permis d'accélérer la cristallisation du PLA mais il a eu une faible influence sur son taux de cristallinité. Même avec 5% PBAT, la ténacité à la traction du mélange de PLA a été considérablement augmentée, sans perte importante de la

résistance à la traction et du module. La force de l'impact du mélange a été également significativement améliorée à 10% ou plus avec l'addition du PBAT. [8]

L'étude de **S. Lin et al.** Porte sur l'étude des propriétés mécaniques et de la morphologie des mélanges biodégradables PLA/PBAT par trans estérification.

Les mélanges PLA/PBAT ont été préparés par avec différentes concentrations de tétra butyle titanate (TBT) dans une extrudeuse à double vis. Les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PBAT ont été améliorées de manière significative après l'incorporation du TBT. Les mélanges avec la concentration 0,5% de TBT ont donné des valeurs de résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs de 45 MPa, 298% et 9 kJ/m<sup>2</sup>, respectivement. Les résultats DMA ont démontré, que l'ajout de TBT non seulement améliore le module de stockage des mélanges et de la température de transition vitreuse, mais aussi de promouvoir de processus de cristallisation à froid du PLA. Les micrographies MEB ont indiqué que la compatibilité entre le PLA et PBAT peut être améliorée par trans estérification pendant l'extrusion. [25]

Le travaille de **S. W. Ko et al.** Est consacré à la caractérisation morphologique et rhéologique de multi-parois de nanotubes de carbone/PLA/PBAT.

Les nanocomposites ont été préparés par extrusion. Les propriétés morphologiques, thermiques et rhéologiques ainsi que l'affinité de la charge MWNT dans les mélanges PLA/PBAT biodégradables ont été étudiées. Les nanocomposites PLA/PBAT/MWNT ont été préparées pour différentes compositions de PLA et PBAT ayant une teneur en MWNT fixe. Les résultats expérimentaux ont montré que le mélange PLA/PBAT est immiscible et que la charge MWNT a une bonne affinité pour la phase de PBAT. En outre, plusieurs facteurs comme la viscosité de la composition du mélange, la flexibilité de la chaîne polymère et la structure chimique polymère se trouvent liée à la localisation de la MWNT dans la phase PBAT. Les nanocomposites PLA/PBAT/MWNT ont montré deux étapes de dégradation par ATG, et les propriétés thermiques des nanocomposites PLA/PBAT/MWNT ont augmenté avec une teneur élevé en PBAT. [26]

**Mohanty et Nayak** ont travaillé sur les nanocomposites biodégradables de poly (butylène adipate-co-téréphthalate) (PBAT) avec des nanocharges organiquement modifiées.

Les nanocomposites à base de PBAT et les couches de silicate (C30B, C20A et B109) ont été préparés par extrusion.

Les résultats de TEM et DRX révélant que les nanocomposites PBAT/C30B et PBAT/B109 donnent lieu à la formation d'une structure intercalée alors que le MA-g-PBAT/B109 montre une structure mixte exfoliée/intercalée. Des essais mécaniques ont montré une augmentation du module de traction dans les échantillons greffés. [27]



*Chapitre III*

*Miscibilité des mélanges  
polymères*

## *Miscibilité des mélanges polymères*

### **III.1. Introduction**

Depuis les années 1980, les mélanges polymères représentent un secteur très actif de la recherche. [28]

L'intérêt suscité par cette classe de matériaux tient non seulement à la facilité de leurs élaborations, mais aussi au fait qu'il est possible de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément. Toutefois, comme la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, l'ajout d'un compatibilisants est une nécessité.

Les copolymères, qui sont les compatibilisants les plus utilisés, ont montré toute leur efficacité. En effet, ce type de matériau compatibilisants est actif à l'interface, il abaisse la tension interfaciale et inhibe la coalescence. [29]

A la fin des années quatre vingt dix (1990), une attention particulière a été portée aux polymères chargés de nanoparticules telles que nanotubes de carbone, nanofils, silices colloïdales ou argiles lamellaires. Ces dernières présentent un intérêt particulier, en raison de ressources naturelles importantes et facilement exploitables. L'étude des nanocomposites polymère/argile silicate lamellaire a montré que l'incorporation de nanocharges argileuses dans une matrice polymère peut améliorer significativement et à des taux de charge réduits, les propriétés barrières à la diffusion, les propriétés mécaniques et thermiques, permettant ainsi d'élargir le domaine d'application des matières plastiques.

Les propriétés finales de ces nanocomposites dépendent de l'état de dispersion et du degré d'exfoliation de l'argile dans la matrice. [30]

### **III.2. Mélange des polymères**

Mélanger des polymères de nature chimique différente avec pour perspective l'élaboration de matériaux polymères originaux semble une démarche intéressante. Elaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère. Cependant, l'expérience montre que la règle qui domine dans le domaine des polymères est l'immiscibilité

quasi générale des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des faibles propriétés de la plupart des mélanges de polymères. Les mélanges incompatibles possèdent des propriétés intermédiaires à celles des constituants qui les composent. [31]

### III.2.1. Mélange PLA/PBAT (Ecovio)

L'Ecovio étant un mélange de PLA et d'Ecoflex (PBAT) en proportion 45/55 est commercialisé par BASF depuis début 2006, il est composé d'Ecoflex développé à partir de la pétrochimie, ainsi que de PLA extrait du maïs. L'intérêt étant d'augmenter la part de ressource renouvelable du matériau tout en conservant les bonnes propriétés d'allongement de l'Ecoflex. Aucune publication n'est référencée à ce jour sur sa biodégradation, mais le fournisseur certifie l'Ecovio comme étant un matériau compostable en quelques semaines. L'Ecovio est utilisé pour la production des films destiné à la fabrication des sacs ou emballages biodégradables. [14]

### III.3. Miscibilité des polymères

Lorsque deux polymères A et B sont mélangés, on distingue, en première approximation, deux cas : il y a soit miscibilité des polymères, ou bien coexistence de deux phases, l'une formée majoritairement du polymère A et l'autre majoritairement du polymère B.

La mesure de la  $T_g$  de tels mélanges peut permettre d'évaluer le degré de miscibilité de deux polymères. Si les deux polymères sont immiscibles ou très faiblement miscibles, chaque phase présentera une  $T_g$  égale à celle du polymère A, ou du polymère B pur. En revanche, dans le cas d'une miscibilité complète, on ne mesurera qu'une seule  $T_g$ , intermédiaire entre les  $T_g$  de A et B. On peut également avoir une miscibilité partielle, avec deux phases en équilibre, l'une riche en polymère A et l'autre riche en polymère B. Dans ce dernier cas, on mesurera deux  $T_g$ , intermédiaires entre les  $T_g$  des polymères purs. [31]

#### III.3.1. Critères de miscibilité

Les degrés de compatibilité d'un mélange de deux polymères se présentent sous trois différents niveaux :

- ✳ Les deux polymères sont non-miscibles en toute proportion, et forment deux phases distinctes dans le mélange quelle que soit la température utilisée.

- ✳ Les polymères sont partiellement miscibles.
- ✳ Les polymères sont totalement miscibles en toutes proportions, et forment une phase unique dans le mélange. [32]

### III.3.2. Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase.

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

La miscibilité d'un mélange est liée à la variation de l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  d'un système.

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

Où  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement les variations de l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange. [33, 34]

### III.3.3. Thermodynamique des mélanges

D'après le second principe de la thermodynamique, deux composés chimiques se mélangent spontanément si:

$$\Delta G_{\text{mel}} = \Delta H_{\text{mel}} - T \Delta S_{\text{mel}} < 0$$

Avec :  $\Delta G_{\text{mel}}$  : est l'enthalpie libre de mélange,       $\Delta H_{\text{mel}}$  : l'enthalpie de mélange  
 $\Delta S_{\text{mel}}$  : l'entropie de mélange,      T : la température.

Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases lors que  $\Delta G_{\text{mel}}$  est positive. L'entropie de mélange est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisante pour compenser les interactions répulsives qui se manifestent entre les unités de nature chimique différente. Ces

interactions répulsives reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par une enthalpie de mélange positive ( $\Delta H_{\text{mel}} > 0$ ). Dans ces conditions, l'énergie libre de mélange est positive ce qui est favorable à la démixtion des polymères. L'approche thermodynamique la plus classique pour exprimer  $\Delta G_{\text{mel}}$  est la théorie de réseau de Flory-Huggins. [35, 36]





*Chapitre IV*

*Les nanocomposites*

# Les nanocomposites

## IV.1. Introduction

Les nanocomposites (polymère/argile) sont une nouvelle classe de matériaux qui ont attiré l'attention des chercheurs ces dernières années grâce à leurs excellentes propriétés telles que le facteur de forme élevé, la température de déformation à la chaleur, création de barrière de gaz, perméabilité au gaz réduite, retard de flamme et ont augmenté les propriétés mécaniques en comparaison avec le polymère pur. [37-39]

Des nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus par mélange d'argile dans un polymère à l'état fondu. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent les propriétés mécaniques ainsi que le niveau d'imperméabilité et la résistance au feu, et ce pour un faible taux de charges. La qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère dépend de la nature de l'interaction charge/polymère. Aujourd'hui, l'enjeu expérimental est de trouver un système modèle qui permette de corréler les effets de ces deux contributions sur le renforcement, la difficulté réside cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées sont en général modifiées par des surfactants cationiques, tels que l'alkyl ammonium. Ces modifications de propriétés sont liées à la morphologie du nanocomposites, qui va de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets). [40]

Le premier polymère nanocomposite (PCN) a été élaboré par une équipe de recherche de Toyota Central Research & Development Co. Inc. (TCRD) sous forme d'hybride du nylon6/argile.

Bien avant, des tentatives pour préparer des composés de polymère/argile sont trouvées dans des vieilles littératures. Dans ces cas-ci, l'incorporation de 40 à 50 % en masse d'argile (bentonite, hectorite, etc.) dans un polymère a été essayée mais finie avec des résultats insuffisants.

En 1993, Fukushima et leurs collègues à TCRD ont préparé avec succès, le nylon 6/argile de structure exfoliée par l'intermédiaire de la polymérisation in-situ du caprolactame.

## IV.2. Argiles

L'argile appartient à une grande famille de minéraux alumino-silicatés appelée phyllosilicates.

Ces derniers sont formés de particules dont les unités de bases sont des feuillets infinis, bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques dont le centre est occupé par le silicium et entouré d'oxygène et de couches octaédriques comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre et entouré d'oxygène et d'hydroxyde. Les deux grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T). [41]

### IV.2.1. Types de minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux :

✓ Les minéraux de type **1:1 (T-O)** ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ  $7,1\text{Å}$ . A ce type correspond le groupe de Kaolinite.

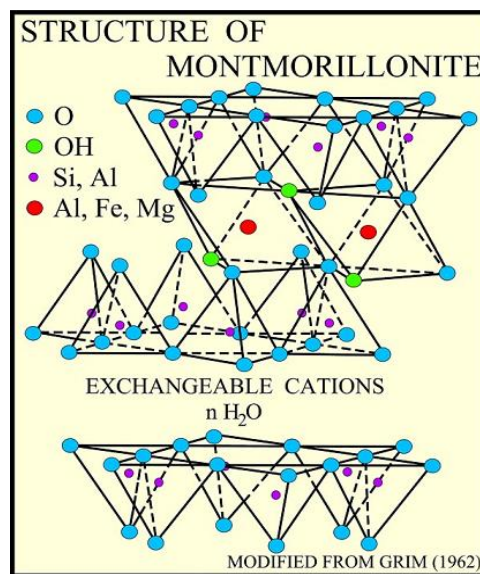
✓ Les minéraux de types **2:1 (T-O-T)** ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillelet caractéristique varie de  $9,4$  à  $15\text{Å}$  selon le contenu de l'interfeuillelet. A ce type correspondent les groupes du talc, des sméctites, des vermiculites et celui des micas.

✓ Les minéraux de type **2:1:1 (T-O-T-O)** ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillelet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ  $14\text{Å}$ , ce type correspond au groupe des chlorites. [41]

## VI.2.2. Montmorillonites

### VI.2.2.1. Définition

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel, les propriétés de gonflements les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates 2:1. La désignation 2:1 vient du fait que les constituants de base sont des feuillets aluminosilicatés formés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (figure 3). Cette aptitude permet leur emploi pour la réalisation des composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux organophiles. [41]



**Figure 5** : Structure de la montmorillonite.

### VI.2.2.2. Différents types de modification organophile

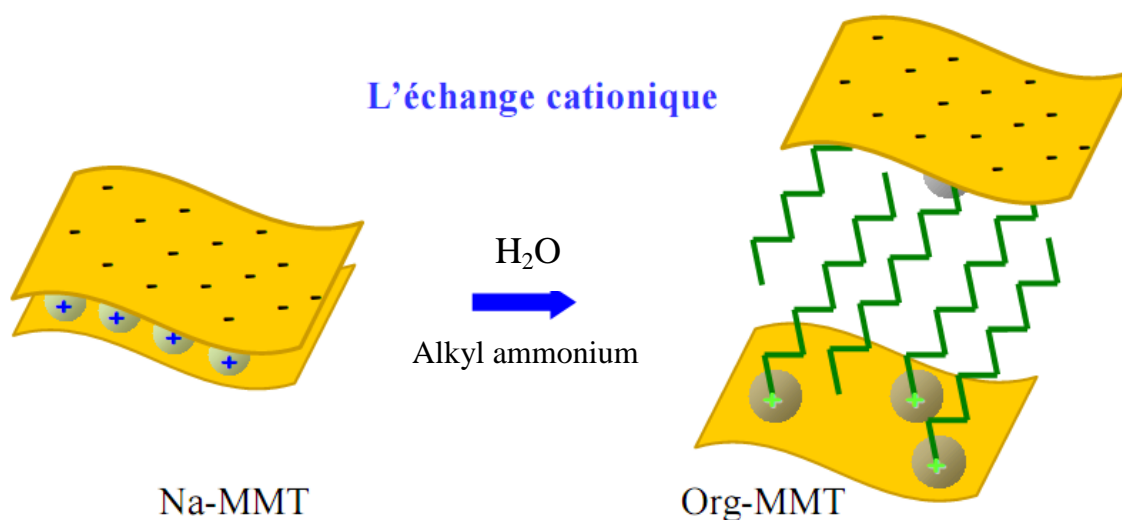
Il existe quatre méthodes de modification des argiles hydrophobe. Parmi ces méthodes de modification organophile, l'échange cationique est la plus utilisée. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes sont citées :

- a) L'échange cationique.
- b) Greffage organosilanes.
- c) Utilisation polymères polaires ou ionomeres.
- d) Utilisation de copolymères à blocs.

### VI.2.3. Échange cationique

Cette voie consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaîne alkyles. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [42]. La substitution est réalisée dans un milieu aqueux, après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuilles, confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets.

Ainsi les cations de type  $K^+$ ,  $NH^+$  ou  $Cs^+$  qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (Feuillets collapsés). [43]



**Figure 6 :** Schéma de modification de la Bentonite par échange cationique.

## IV.3. Nanocomposites

### IV.3.1. Définition des nanocomposites

Un nanocomposite est constitué de deux éléments: des charges de tailles nanométriques ( $10^{-9}m$ ) jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites. Le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui lorsque la taille de

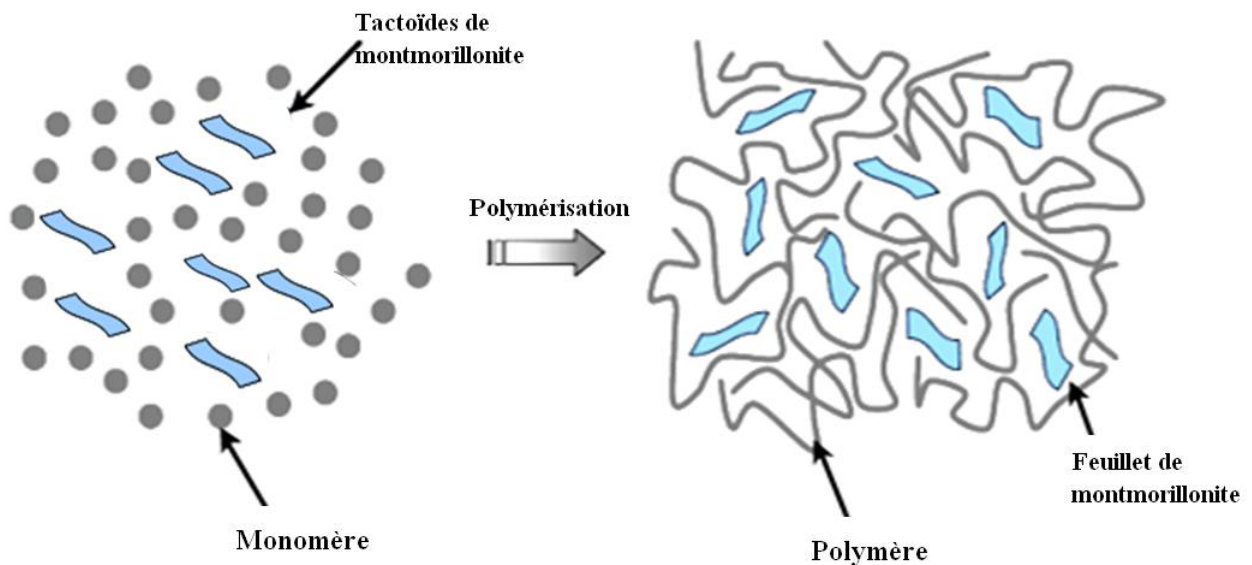
la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère, fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, thermique et mécaniques. [37]

### IV.3.2. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Il existe 03 différentes voies d'élaboration des nanocomposites :

#### IV.3.2.1. Polymérisation in-situ

Cette technique consiste en générale à l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les feuillets. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance inter-lamellaire et une certaine exfoliation à la fin de la polymérisation. [44]

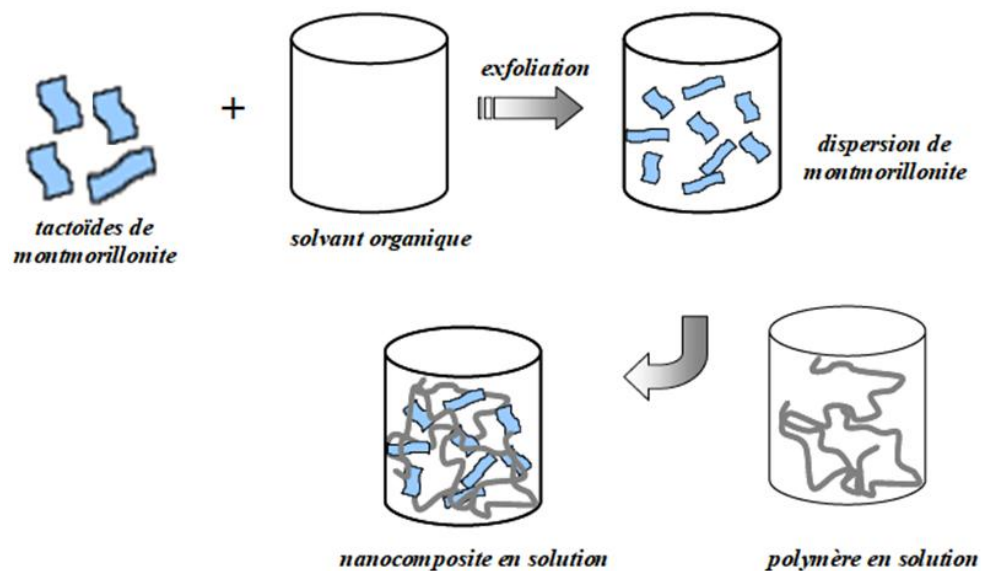


**Figure 7** : Technique de polymérisation in-situ.

### IV.3.2.2. Mélange en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [45], ce qui favorise la formation du nanocomposite.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.



**Figure 8** : Technique de polymérisation en solution.

### IV.3.2.3. Préparation à l'état fondu

Contrairement au cas précédent, ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993. [46] Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non dans un mélangeur de type extrudeuse.

Cette méthode exige des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice polymère et l'argile pour former un nanocomposite intercalé ou exfolié.

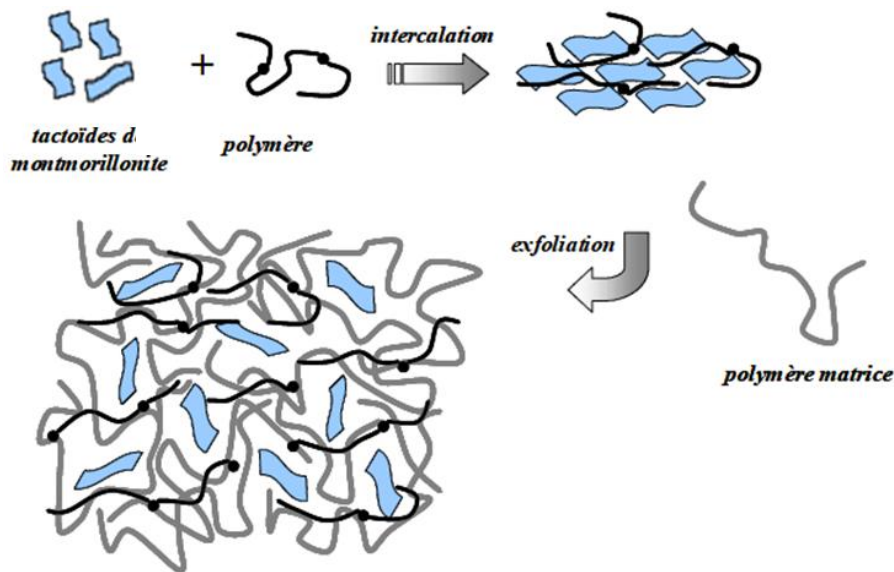


Figure 9 : Technique de polymérisation à l'état fondu.

### IV.3.3. Différents types de nanocomposites polymère/argile

Il existe trois types de structures de nanocomposites qui peuvent être obtenus avec des argiles selon l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère (Figure 9).

**IV.3.3.1. Microcomposites :** Les polymères ne s'insèrent pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice. Dans ce cas, l'appellation nanocomposite est abusive.

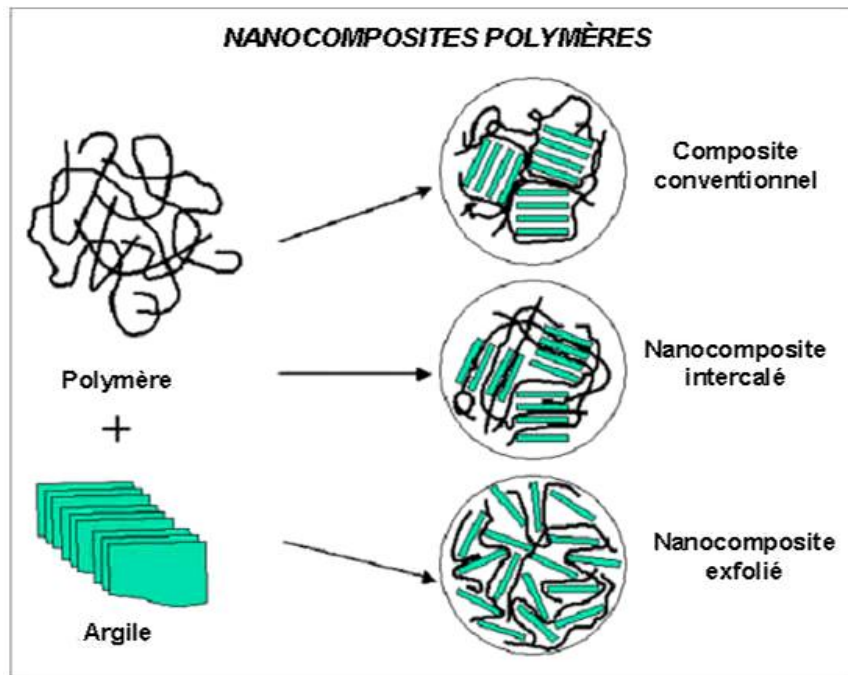
**IV.3.3.2. Nanocomposites intercalés :** La distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion du polymère entre les feuillets.

**IV.3.3.3. Nanocomposites exfoliés :** Les feuillets sont totalement dispersés dans la matrice polymère. La structure de la charge est complètement délaminée.

Le processus de l'exfoliation d'argile exige essentiellement une modification de la surface telle que la largeur de la couche intercalaire elle doit dépasser une certaine valeur qui dépend de la différence de l'énergie d'absorption afin d'être thermodynamiquement favorable.

[41]

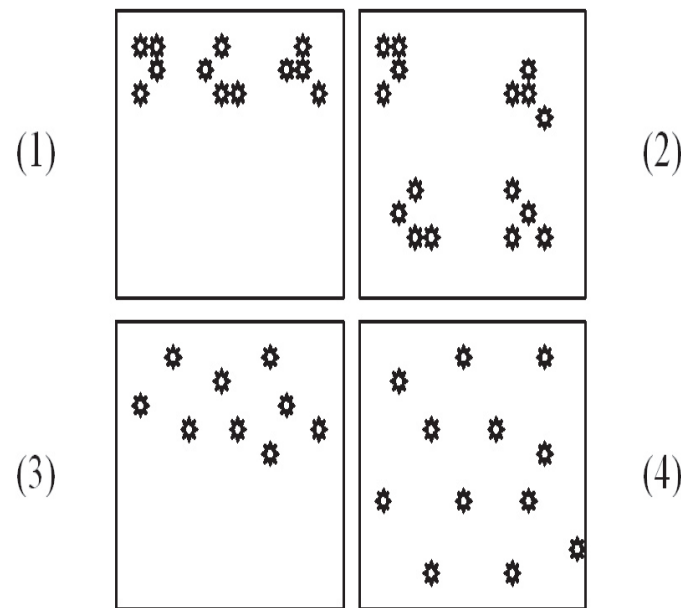




**Figure 10** : Les différents types de nanocomposites.

#### IV.3.4. Dispersion des argiles dans une matrice polymère

L'exemple des nanocomposites polymère /argile soulève l'un des principaux problèmes pour la production de nanocomposites, sans une bonne dispersion et distribution des nano-renforts, on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux. La dispersion (Figure 10) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nano composites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts. [47]



**Figure 11** : Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites. [47]

(1) : Mauvaises dispersion et distribution

(2) : Mauvaise dispersion et bonne distribution

(3) : Bonne dispersion et mauvaise distribution

(4) : Bonnes dispersion et distribution

### IV.3.5. Propriétés des nanocomposites polymère/argile

#### IV.3.5.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction des nanocomposites sont liées à la dispersion. Ainsi, une dispersion isotrope des feuillets dans une matrice de polymère conduit à un module trois fois plus élevé que celui mesuré sur un composite à fibres de verre. Des chercheurs expliquent ce renfort par un couplage efficace entre les feuillets et la matrice ainsi que par une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage des feuillets.

#### IV.3.5.2. Propriétés barrières

Les propriétés barrières sont liées à la longueur du chemin parcouru par les gaz diffusants. En raison du grand facteur de forme ( $L/W$ ) des feuillets de la MMT, la tortuosité du chemin des gaz est fortement augmentée par rapport à la matrice non chargée. Ainsi, plus

la tortuosité augmente, plus la perméabilité à la matrice diminue.

Une autre propriété de ces nanocomposites, qui est liée aux propriétés barrières, est la résistance aux solvants.

#### IV.3.5.3. Propriétés thermiques

##### ☞ Stabilité thermique

L'ajout de charges minérales dans une matrice polymère permet d'accroître sa stabilité thermique. Ainsi la température de dégradation thermique augmente de 85°C pour un polyamide-6 chargé avec 5% de MMT. Ce nanocomposite a été utilisé par la firme Toyota comme « sous capot » de voiture.

Le polydiméthylsiloxane présente aussi ce comportement : il se décompose, mais du fait de sa très faible perméabilité, empêche la sortie des volatiles issus de la décomposition. Ceci est aussi dû à la diminution de mobilité des chaînes induites par la présence des feuillettes au sein de la matrice.

##### ☞ Retardement au feu

L'introduction des charges silicates permet également d'améliorer le comportement au feu. Les phénomènes de décomposition et la perte de masse sont différents. Des couches de carbone se formant par combustion des charges renforcent la surface du nanocomposite et l'objet conserve sa forme. Ces feuillettes carbonisées constituent en effet une excellente barrière aux gaz ralentissant le départ des volatiles. En outre, certains systèmes tel que le polycaprolactone chargé peuvent, en empêchant les produits de diffuser vers la flamme, cesser de brûler seuls si l'on enlève la source, contrairement aux plastiques classiques. [48]

#### IV.3.6. Quelques domaines d'application des nanocomposites

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

- ☞ Automobile (pare-chocs, les marche-pieds, baguettes de protection latérales).
- ☞ Aéronautique (panneaux ignifuges et composants haute performances).
- ☞ Electricité et électroniques (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).

- ✧ Sport et loisirs (balles de tennis Wilson à double noyau).
- ✧ Construction (section d'édifices et panneaux structuraux).
- ✧ Emballage alimentaire (contenants et pellicules). **[48]**



*Chapitre V*

*Protocol expérimental*

# Protocol expérimental

## V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations des nanocomposites à base de PBAT, PLA et des mélanges (PBAT/PLA) nanocomposites chargé avec les nanocharges minérales, la Cloisite 30B ou bien la Cloisite 15A incorporées à différents taux massiques (1, 3 et 5%).

Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des éprouvettes par voie fondu. Enfin on donnera un bref aperçu des différentes techniques d'analyse et caractérisation utilisées.

## V.2. Matériaux utilisés

### V.2.1. PLA

Le PLA provient de la société Nature Works LLC commercialisé sous le nom d'Ingeo™ Biopolymer 7001D sous forme de granulé. Dont les principales propriétés physiques sont représentées dans le tableau 3 ci-dessus :

**Tableau 3** : Les principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D. [47]

Propriétés physiques	Ingeo 7001D	Méthode ASTM
Densité	1,24	D792
Indice de fluidité g/10 min (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	

### V.2.2. PBAT

Le PBAT qu'on a utilisé provient de la société Eastman commercialisé sous le nom d'Eastar Bio14766 sous forme de granulé. Dont les principales propriétés physiques ont déjà été représenté dans le tableau 2 chapitre I.

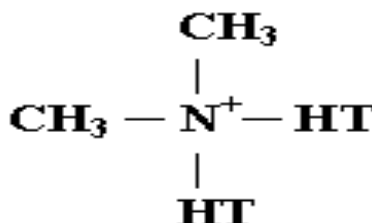
### V.2.3. Nanocharges

Nous avons utilisée deux argiles organiquement modifiée, l'une apolaire (Cloisite 15A), et l'autre polaire (Cloisite 30B).

#### V.2.3.1. Cloisie15A

La Cloisite 15A utilisée dans cette étude est commercialisé par la société southern clay, C'est une montmorillonite échangée cationiquement avec un agent organophile (ditallowdiméthylammonium). [50]

Sa structure chimique est représentée dans la figure 12.



**Figure 12** : La structure chimique de la Cloisite 15A. [51]

T (tallow) : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

Ces propriétés principales sont représentées dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Les principales propriétés de la Cloisite 15A [49]

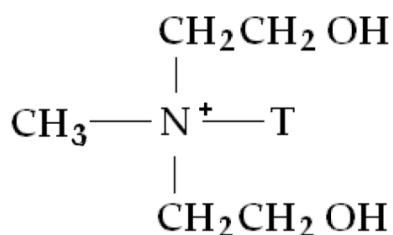
Type	Cloisite 15A
Fournisseur	Southern Clay Product
Echange cationique	Ditallowdiméthylammonium
C.E.C (mec/100g)	125
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66

## V.2.3.2. Cloisite 30B

La Cloisite 30B utilisée dans cette étude est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). Elle présente deux courts groupements hydroxyethyls qui la rendent très polaire. [52,53]

Et elle est plus polaire que la Cloisite C15A qui est peu polaire du fait des longues chaînes alkyles des ions ammoniums. Selon plusieurs sources bibliographiques, une bonne intercalation des chaînes de polymère dans les galeries de la Cloisite C30B, grâce à la présence d'un caractère amphiphile de ses fonctions alcool polaires d'une part, et de sa chaîne alkyle organophile d'autre part. [54]

Le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel que le PLA et le PBAT, sa structure chimique est représenté dans la figure 13.



**Figure 13** : La structure chimique de la Cloisite 30B. [52]

T (tallow) : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

Ces propriétés principales sont représentées dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Les principales propriétés de la Cloisite 30B. [52,55]

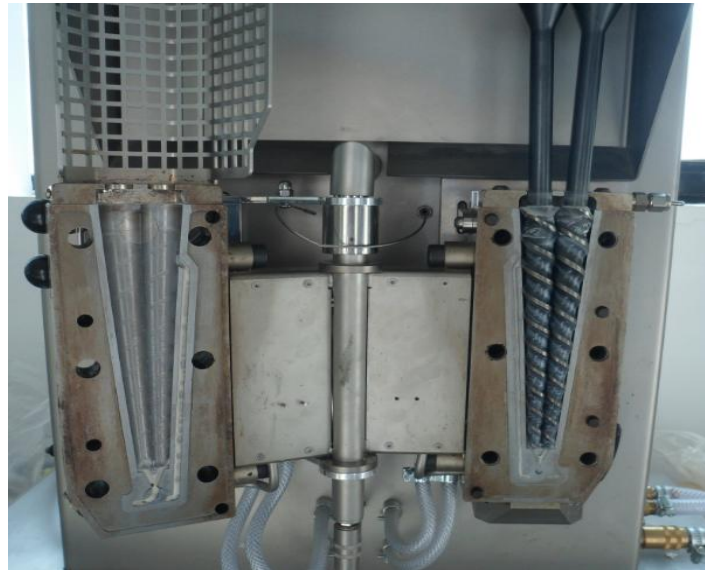
Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Product
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2 -hydroxyethyle
C.E.C (mec/100g)	90
Taux d'humidité (% en poids)	<3%
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,98



**Noté bien :** Avant l'utilisation de ces matériaux, on les a étuvés à 70°C pendant 24 heures dans une étuve de marque HERAEUS.

### V.3. Formulations et mise en œuvre

Les différentes formulations ont été préparées dans une extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore (version 1.0 modèle 2005)



**Figure 14:** Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

Des quantités appropriées ( $\approx 12\text{g}$ ) de PBAT et des mélanges PBAT/PLA purs et chargés ont été introduites dans l'extrudeuse préalablement programmés à une Température de 120°C pour le PBAT et 180°C pour les mélanges contenant le PLA. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau 6.

**Tableau 6:** Les conditions opératoires de transformations.

Conditions \ Formulations	Pour : PBAT sans charge PBAT a 1, 3,5% C30B PBAT a 1, 3,5% C15A	Pour : PBAT/PLA sans charge PBAT/PLA/3%C30B PBAT/PLA/3%C15A
Température de fusion	120°C	180°C
Vitesse de rotation des vis	80 RPM	80 RPM
Temps de séjour de la formulation	360s	360s
Pression d'injection dans le moule	5bar	5bar
Temps d'injection dans le moule	3s	6s
Température du moule	25°C	25°C

Les compositions des différentes formulations sont regroupées dans le tableau 7.

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

**Tableau 7:** L'ensemble des résultats de la composition de chaque formulation.

Echantillon	PBAT(g)	PLA(g)	C30B(g)	C15A(g)
<b>PBAT</b>	12	0	0	0
<b>PBAT/1%C30B</b>	11.88	0	0.12	0
<b>PBAT/3% C30B</b>	11.64	0	0.36	0
<b>PBAT/5 %C30B</b>	11.4	0	0.6	0
<b>PBAT/1% C15A</b>	11.88	0	0	0.12
<b>PBAT/3% C15A</b>	11.64	0	0	0.36
<b>PBAT/5 %C15A</b>	11.4	0	0	0.6
<b>80PBAT/20PLA</b>	9.6	2.4	0	0
<b>50PBAT/50PLA</b>	6	6	0	0
<b>20PBAT/80PLA</b>	2.4	9.6	0	0
<b>80PBAT/20PLA/3%C30B</b>	9.312	2.328	0.36	0
<b>50PBAT/50PLA/3%C30B</b>	5.82	5.82	0.36	0
<b>20PBAT/80PLA/3%C30B</b>	2.328	9.312	0.36	0
<b>80PBAT/20PLA/3%C15A</b>	9.312	2.328	0	0.36
<b>50PBAT/50PLA/3%C15A</b>	5.82	5.82	0	0.36
<b>20PBAT/80PLA/3%C15A</b>	2.328	9.312	0	0.36

Après malaxage, les différentes formulations ont été introduite dans la presse à injection autrement le moule (figure 15, 16)



**Figure 15 :** Représentation du fourreau (à gauche) et la presse à injection.



**Figure 16:** Vue de face de l'éprouvette dans le moule ouvert.

Des éprouvettes ont été en fin récupérées.

#### V.4. Techniques d'analyses

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

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire.

Cependant, dans le cas de notre travail, l'analyse par DRX sera utilisée uniquement pour déterminer les distances interfoliaires des poudres de montmorillonites modifié (C30B, C15A) d'un côté et l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites d'un autre côté. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches d'argile donnée par la formule de Bragg. [56]

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

d : distance interfoliaire.

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de diffraction (nombre entier positif).

$\lambda$  : longueur d'onde caractéristiques des rayons X.

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

Les analyses de diffraction des rayons X de nos nanocomposites (binaires et ternaires) ont été réalisées avec un diffractomètre de type EXPERT PROF PANALYTICAL qui est représenté dans la figure 17 à l'Université de Bejaia et Les analyses des Cloisites (15A, 30B) ont été réalisées avec un diffractomètre de type PHILIPS Pw 1710 difrac+ qui est représenté dans la figure 18 à l'Université de Houari Boumediene.

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



**Figure 17** : La machine de DRX expert prof panalytical.



**Figure 18** : La machine de DRX PHILIPS Pw 1710 difrac+.

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

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et forment un volume d'interaction appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. [48]

Les échantillons qu'on a préparés seront fracturés à froid dans l'azote liquide, sont ensuite placés sur un porte échantillon et métallisés pendant 60s avec alliage Or/Palladium par pulvérisation cathodique pour les rendre conducteurs. Après ce temps, une solution argentée a été déposée sur chaque côté de l'échantillon pour éviter des effets de charges susceptibles de perturber l'image. Les images ont été obtenues au moyen d'un JEOL JMS 6460 LV. Qui est

représenté dans la figure 19. La tension d'accélération choisie a été fixée à 5kV et la distance de travail entre 4 et 7mm.



**Figure 19 :** Le microscope électronique à balayage JEOL JMS 6460 LV.

#### **V.4.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

La DSC mesure le flux de chaleur entre l'échantillon et une référence dans le four. La technique consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et un creuset de référence au cours d'un échauffement programmé. Cette différence de température est proportionnelle à :

- ∞ La variation d'enthalpie.
- ∞ La capacité calorifique de l'échantillon.
- ∞ La résistance thermique entre les sondes de température de l'échantillon et de la référence. [56]

Elle a pour but :

∞ **Mesurer le degré de cristallinité**

Pour mesurer le degré de cristallinité d'un échantillon, celui-ci est chauffé de 25°C à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous azote. Le degré de cristallinité ( $X_c$ ) est déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

$H_f^\circ$  : enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie.

$H_f$  : enthalpie de fusion de l'échantillon. [57]

∞ **Calculer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_f$ )**

Nous avons utilisé un appareil de DSC de type METTLER TOLEDO 800 qui est représenté dans la figure 20. Quelques mg (entre 7 et 10 mg) d'échantillon ont été analysés, Les échantillons ont subi un premier balayage en température à 20°C/min, de 25°C à 200°C, servant à effacer l'histoire thermique et mécanique du granulé. Ils ont ensuite subi un refroidissement à un pas de -20°C/min suivi d'une seconde chauffe, enfin un deuxième refroidissement de même pas pour mener la température au sein de l'appareille à la température ambiante.



**Figure 20** : L'appareil de DSC METTLER TOLEDO DSC 822°.

**V.4.4. L'analyse thermogravimétrie (ATG)**

Cette méthode permet de voir l'effet de la nanocharge sur la stabilité thermique des matrices vierges, L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine accrochée à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à un maximum de 600°C, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade. [56,57]

La stabilité thermique des nanobiocomposites a été examinée par ATG en milieu inerte atmosphérique d'azote avec un appareil TGA Q500 qui est représenté dans la figure 21. Ces analyses ont été effectuées à l'université de Houari Boumediene.



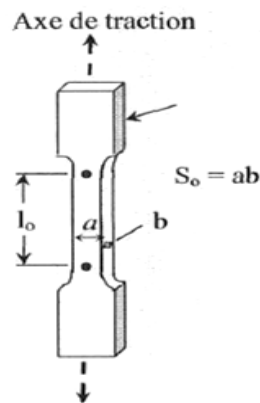
**Figure 21** : L'appareillage TGA Q500.



### V.4.2. Comportement mécanique (tests de traction)

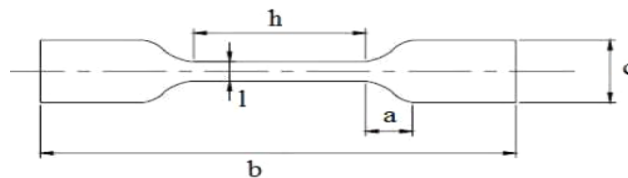
L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement  $\Delta l$ .

L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante :



**Figure 22** : Éprouvette de traction. [56]

La figure 23 : représente les détails des dimensions de nos éprouvettes.



**Figure 23** : Détails des dimensions de nos éprouvettes de traction  
( $h = 15\text{mm}$ ;  $l \approx e \approx 3,2\text{mm}$ ;  $a = 5\text{ mm}$ ;  $b = 84,16\text{mm}$ ;  $c = 63\text{mm}$ ). [57]

L'éprouvette comprend une section constante  $S_0$  entre  $[10,24\text{ mm}^2 - 11,5\text{mm}^2]$  et la longueur initiale de la section avant étirement est  $l_0$ . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à  $S_0$ , ce qui permet de les fixer à la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique à laquelle est fixée l'autre extrémité de l'échantillon. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes les deux sont calculées à partir des équations suivantes :

∞ La contrainte :

$$\sigma(Pa) = \frac{F(N)}{S_o(m^2)}$$

∞ La déformation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_o} \times 100$$

∞ Le Module d'Young :

$$E(Pa) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

E : Pente de la courbe contrainte/élongation en Pascal.

F : Charge maximale appliquée en Newton.

S<sub>o</sub> : Section étirée de l'éprouvette en m<sup>2</sup>.

Δl : Allongement de l'éprouvette en mètre.

L<sub>0</sub> : Longueur initial de l'éprouvette en mètre.

Les propriétés mécaniques ont été déterminées par une machine de traction de marque Zwick/Roell Z010 au sein de l'entreprise K-PLAST à Sétif qui est représenté dans la figure 24, la vitesse de traction a été fixer à 50 mm/min.

Nos essais ont été réalisés selon la norme ISO 527-1, elle concerne plusieurs matériaux dont les matières thermoplastiques rigides et semi-rigides pour moulage et extrusion, renforcées ou non.



Figure 24 : Machine de traction de marque Zwick/Roell Z010.



*Chapitre VI*

*Résultats et discussion*

## Résultats et discussion

### VI.1. Introduction

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

Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère par diffraction des rayons X aux grands angles afin d'évaluer la variation de la distance interfoliaire et par microscope à balayage électronique (MEB), pour voir la morphologie des matériaux obtenus.

Ensuite on procédera à l'étude des propriétés thermiques en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Et en fin, les propriétés mécaniques qui sont déterminées par des tests de traction.

### VI.2. Morphologie des nanobiocomposites

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 nanobiocomposite.

#### VI.2.1. Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)

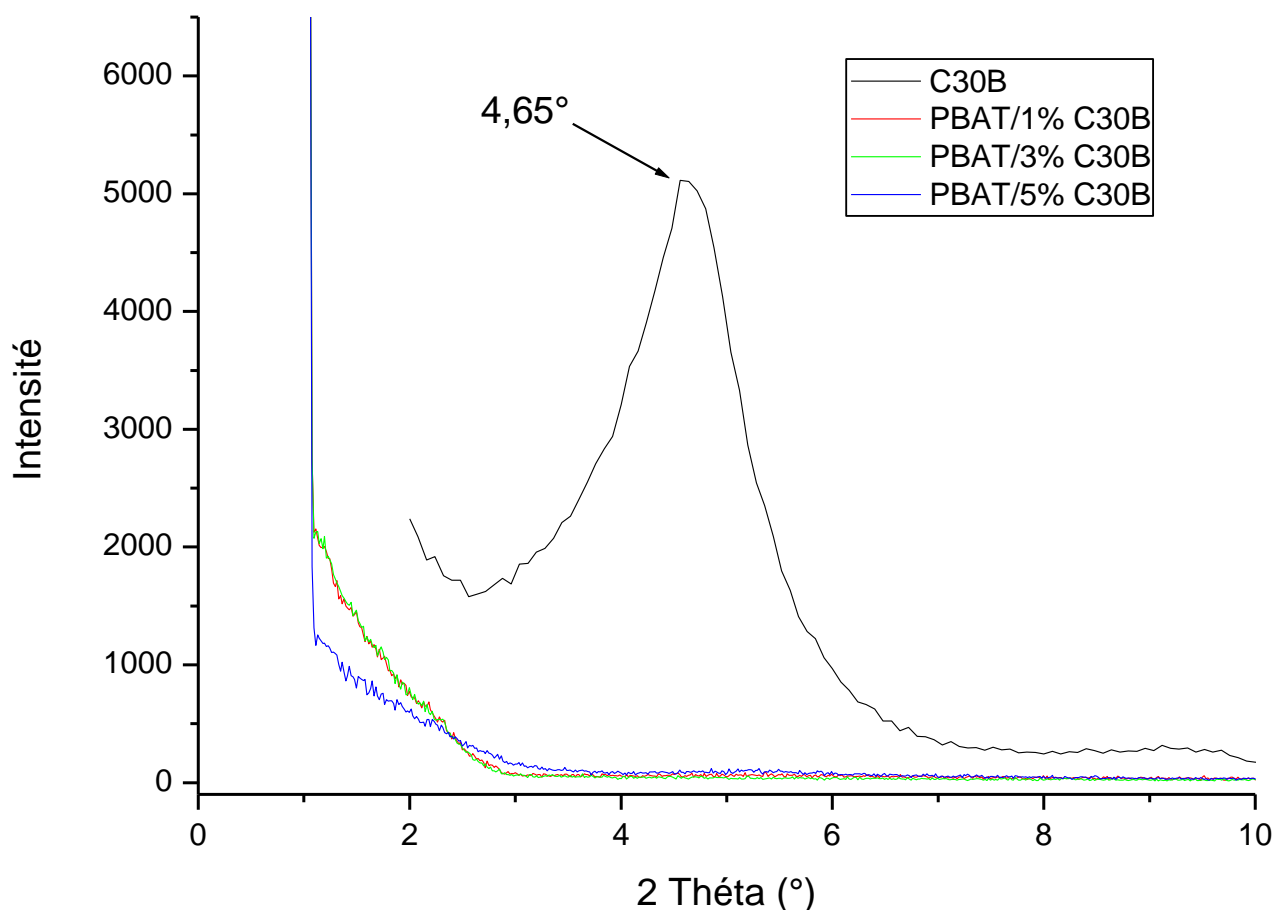
##### ☞ État de dispersion des Cloisites 15A et 30B dans le PBAT

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.

[4]

La figure 25 montre les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles ( $2\theta = 1-10^\circ$ ), de la Cloisite 30B, et des nanobiocomposites PBAT/C30B à différent taux de nanocharge (1, 3 et 5% en masse) comme attendu, le diagramme DRX de la Cloisite 30B

montre clairement la présence d'un pic large et intense à  $2\Theta = 4,65^\circ$  qui correspond à une distance interfoliaire  $d_{001} = 18,97 \text{ \AA}$ . Ce résultat est en accord avec celui retrouvé dans la littérature [1,56], en comparant la valeur trouvée à celle caractéristique de la montmorillonite non modifiée rapportée dans la littérature ( $2\Theta = 7,0^\circ$  et  $d_{001} = 12,6 \text{ \AA}$ ), on constate que la  $d_{001}$  a augmenté en raison de l'insertion des couches moléculaires de son modificateur organique entre les couches d'argile. [4-6]

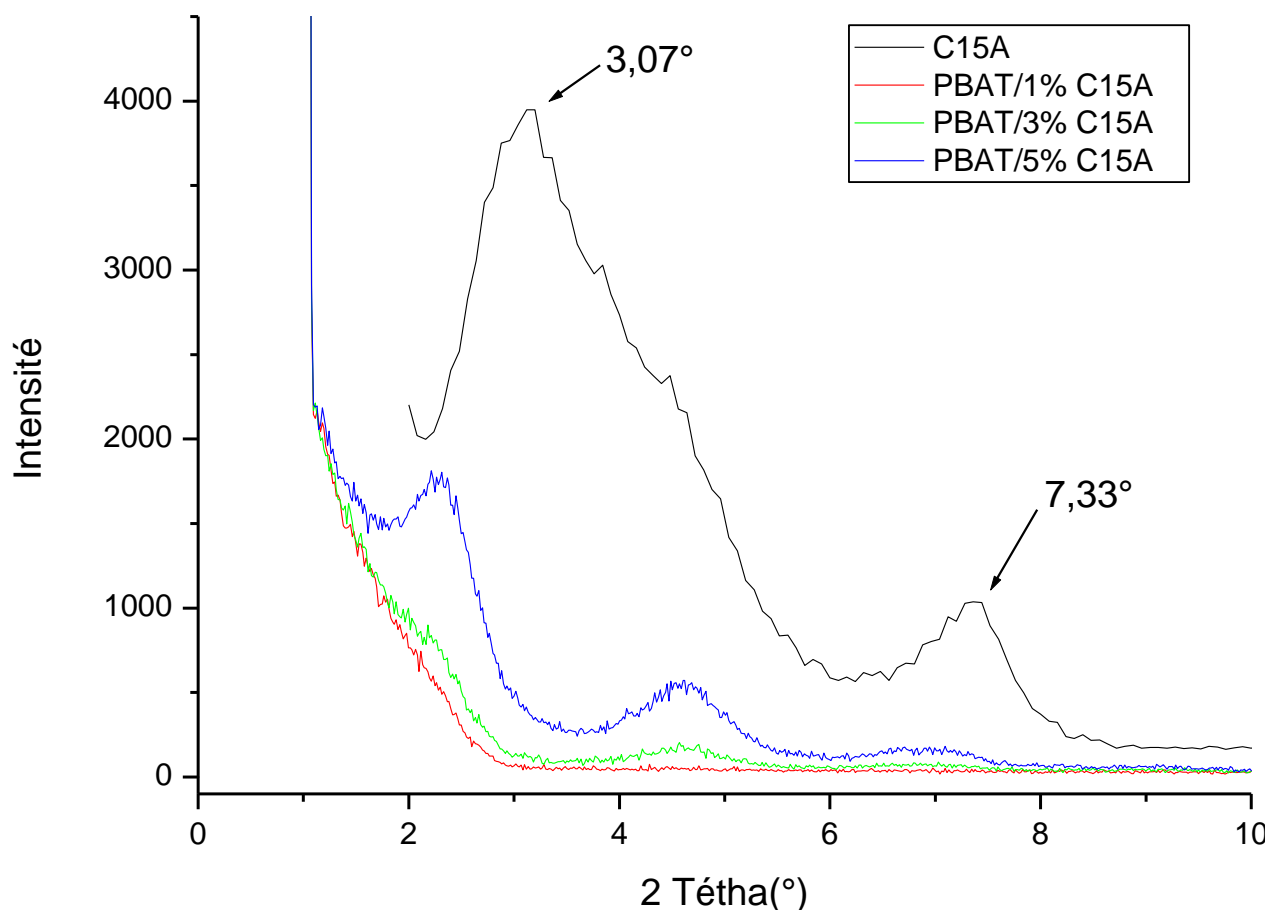


**Figure 25 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 30B, et les différents nanobiocomposites PBAT/C30B.

On remarque clairement sur les diagrammes DRX que l'ensemble des échantillons nanobiocomposites PBAT/Cloisite 30B à différent taux de nanocharge (1, 3 et 5% en masse) une quasi-absence d'un pic de diffraction dans la région de  $2\Theta = 1-10^\circ$ , ce résultat peut-être attribué à une exfoliation. [30]

La figure 26 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X, de la Cloisite 15A, et des nanobiocomposites PBAT/C15A à différents taux de nanocharge (1, 3 et 5% en masse).

La Cloisite 15A montre clairement la présence de deux pics larges et intenses à  $2\theta = 3,07^\circ$  et à  $2\theta = 7,33^\circ$  qui correspondent respectivement à une distance interfoliaire  $d_{001} = 28,73 \text{ \AA}$  et  $d_{002} = 12,05 \text{ \AA}$ . Ce résultat est en accord avec celui retrouvé dans la littérature [1,24].



**Figure 26 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 15A, et les différents nanobiocomposites PBAT/C15A.

Dans notre discussions, nous suivrons seulement l'évolution de la position du 1<sup>er</sup> à  $2\theta=3,07^\circ$  et qui correspond à une distance interfoliaire de  $28,73 \text{ \AA}$ .

On observe clairement sur les diagrammes DRX que l'ensemble des échantillons nanobiocomposites PBAT/C15A à différent taux de nanocharge (3 et 5% en masse) un décalage progressif du pic caractéristique de la Cloisite 15A vers les faibles angles de diffraction en fonction de la teneur en argile, traduisant une augmentation de la distance

interfoliaire. Ce résultat est dû à l'intercalation des chaînes du PBAT entre les feuillets de la C15A, Les résultats de la DRX sont représentés dans le tableau 8.

**Tableau 8** : Les résultats de la DRX des nanobiocomposites à base de la C15A.

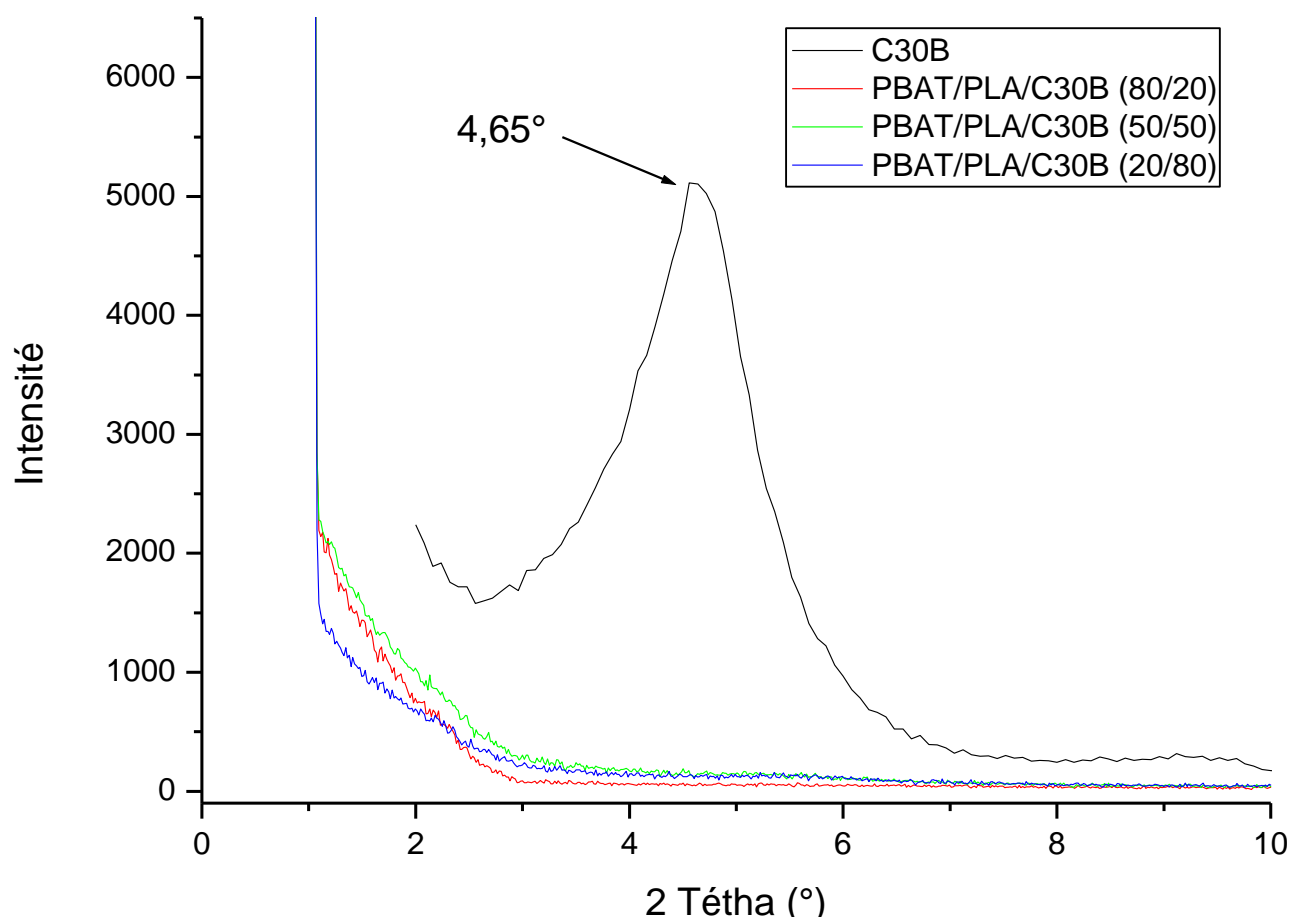
PBAT /C15A	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (Å)	$\Delta d$ (Å)
97% / 3%	2,29	38,46	9,73
95% / 5%	2,27	38,79	10.06
0 % / 100%	3,07	28,73	-

Des résultats similaires ont été apportés par Frédéric et al. [1] et Lee et al. [24] dans le cas des nanobiocomposites à base de PBAT/3%C15A et PBAT/5%C15A.

Par ailleurs, nous remarquons une meilleure dispersion dans la C15A avec un taux de 1% ou l'on note l'absence du pic qui nous laisse supposer la formation d'une structure exfoliée.

#### ∞ État de dispersion de la Cloisite 15A et 30B dans les mélanges PBAT/PLA

La figure 27 représente les spectres de diffraction des rayons X, de la Cloisite 30B, et des différents mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C30B à un taux de 3% de Cloisite 30B.

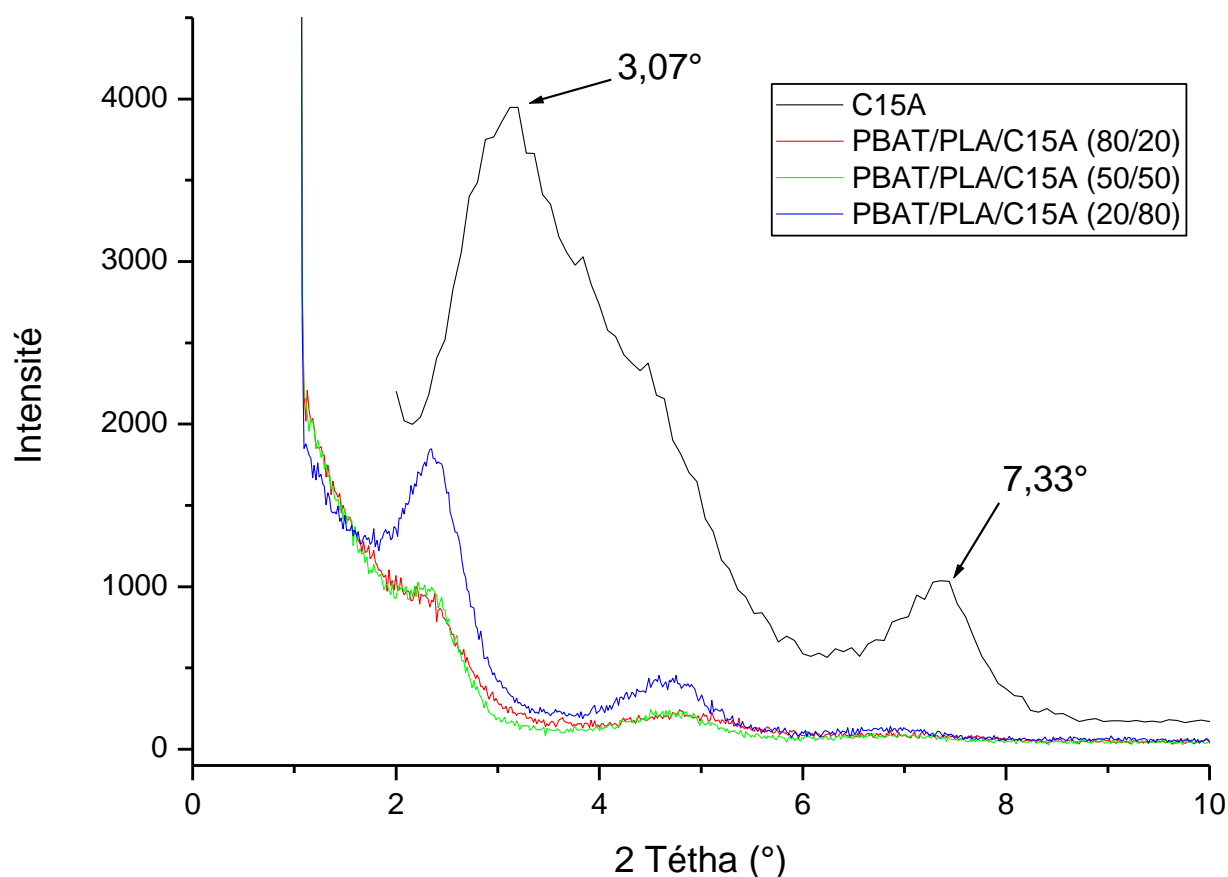


**Figure 27** : Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 30B et les différents mélanges des nanobiocomposites PBAT/PLA/C30B.

On remarque clairement sur les diagrammes DRX que l'ensemble des mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C30B à un taux de nanocharge de 3 % en masse une quasi-absence d'un pic de diffraction dans la région de  $2\theta = 1-10^\circ$ , mettant en évidence la formation d'un nanocomposite exfolié. [30]

Contrairement à la C30B, la C15A donne lieu à la formation d'une structure intercalée. En effet, le pic caractéristique de la C15A situé à  $3.07^\circ$  est décalée vers les angles de plus bas, quelle que soit la composition du blend PBAT/PLA (Figure 28). Les résultats de DRX sont regroupés dans le Tableau 9. [1, 24]





**Figure 28 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 15A et les différents mélanges des nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A.

**Tableau 9 :** Les résultats de la DRX des mélanges nanobiocomposites PBAT/PLA/C15A.

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

Des résultats similaires ont été rapportés par Lee et al. [24]. Selon ces auteurs, la position angulaire des pics et l'espacement entre les couches montrent une meilleure dispersion des couches de silicate dans le mélange de 90%PBAT/10%PLA. Ce résultat peut être dû soit à la compatibilité élevée de 15A Cloisite avec PBAT ou la compatibilité relativement plus faible de l'argile avec le PLA.

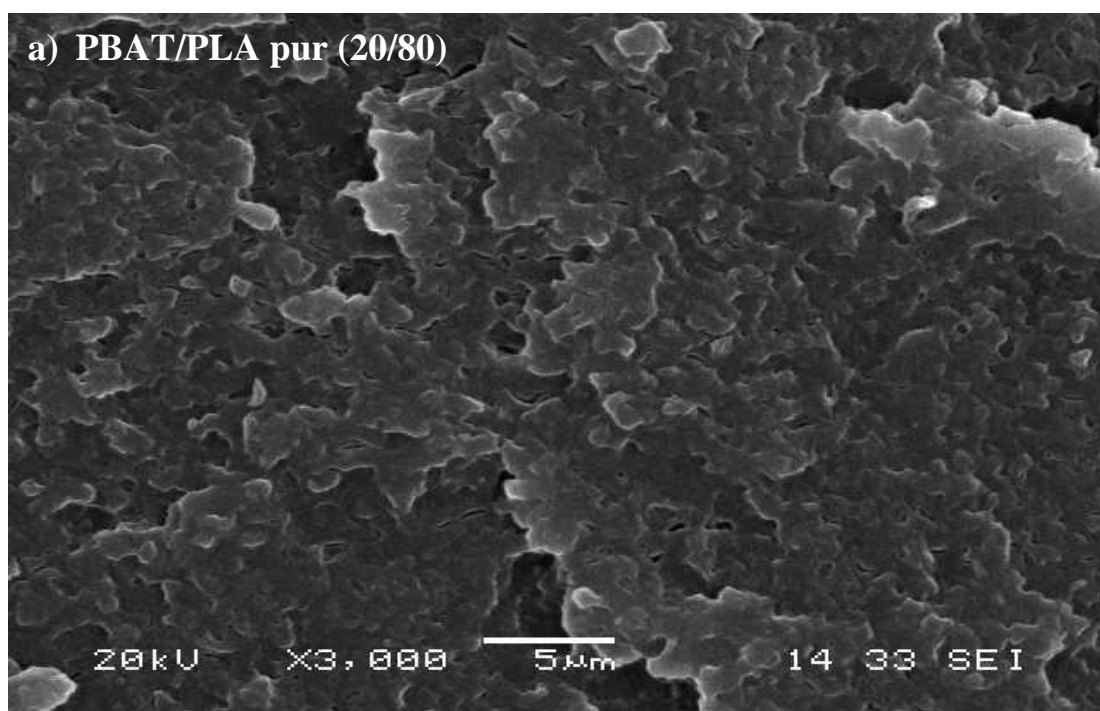
### VI.2.2. L'analyse de la morphologie par MEB

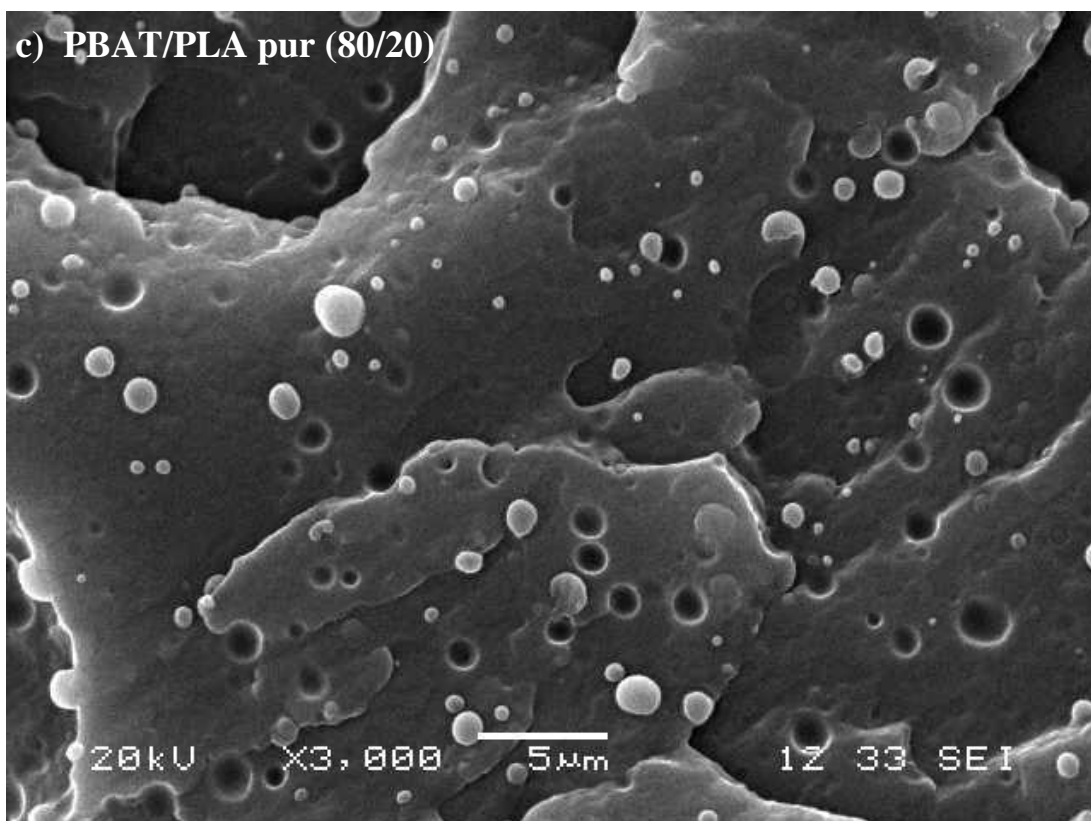
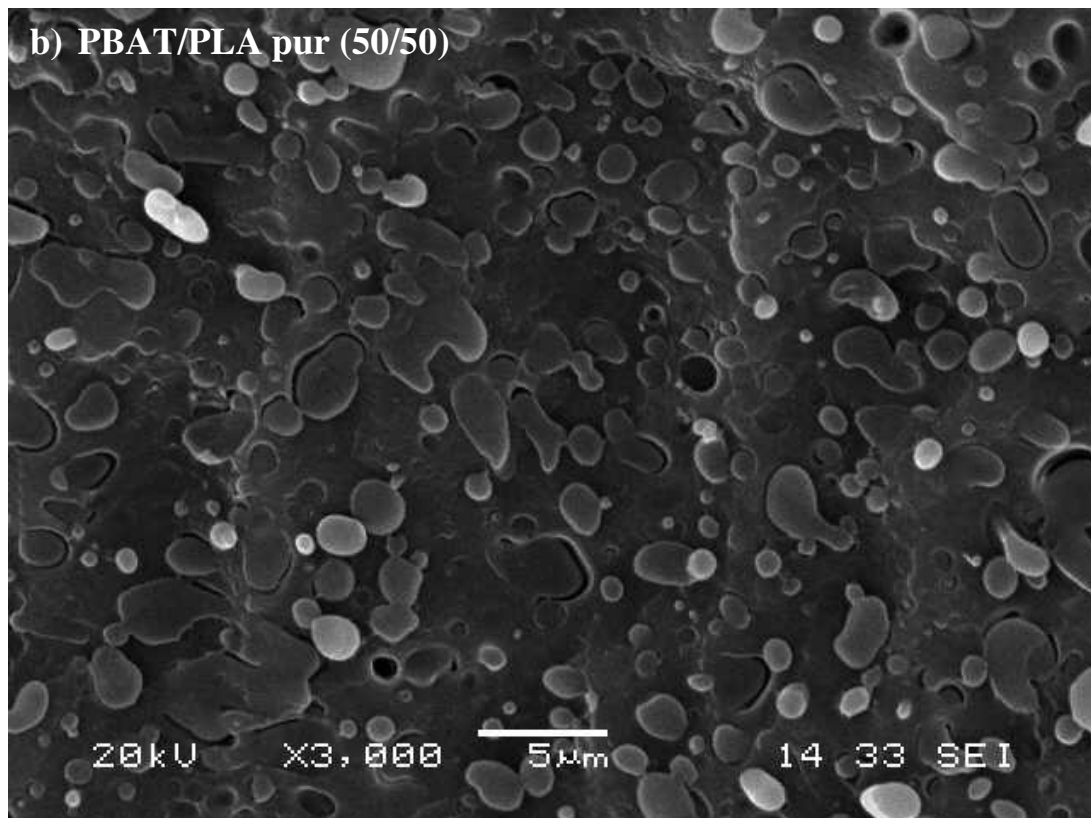
L'analyse de la morphologie a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque JEOL JMS 6460 LV. Chaque échantillon est préalablement plongé dans de l'azote liquide puis fracturés. Ces surfaces fracturées ont été métallisées avec une poudre Au/Pa.

Le but de cette analyse est de visualiser les surfaces de cryofracture des différentes formulations préparées et de suivre ainsi l'évolution de leur morphologie en fonction de la charge et de taux de chaque polymère dans les mélanges.

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/ épaisseur), de leur composition (des phases) et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères immiscible, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau. Les types des morphologies souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont des structures nodulaires, fibrillaires ou co-continues. Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir des applications ciblées par exemple, les structures nodulaires auront principalement des propriétés de résistance aux chocs augmentées, alors que les structures co-continues seront plutôt utilisées pour des propriétés de conduction.

#### ∞ Mélanges PBAT/PLA pur



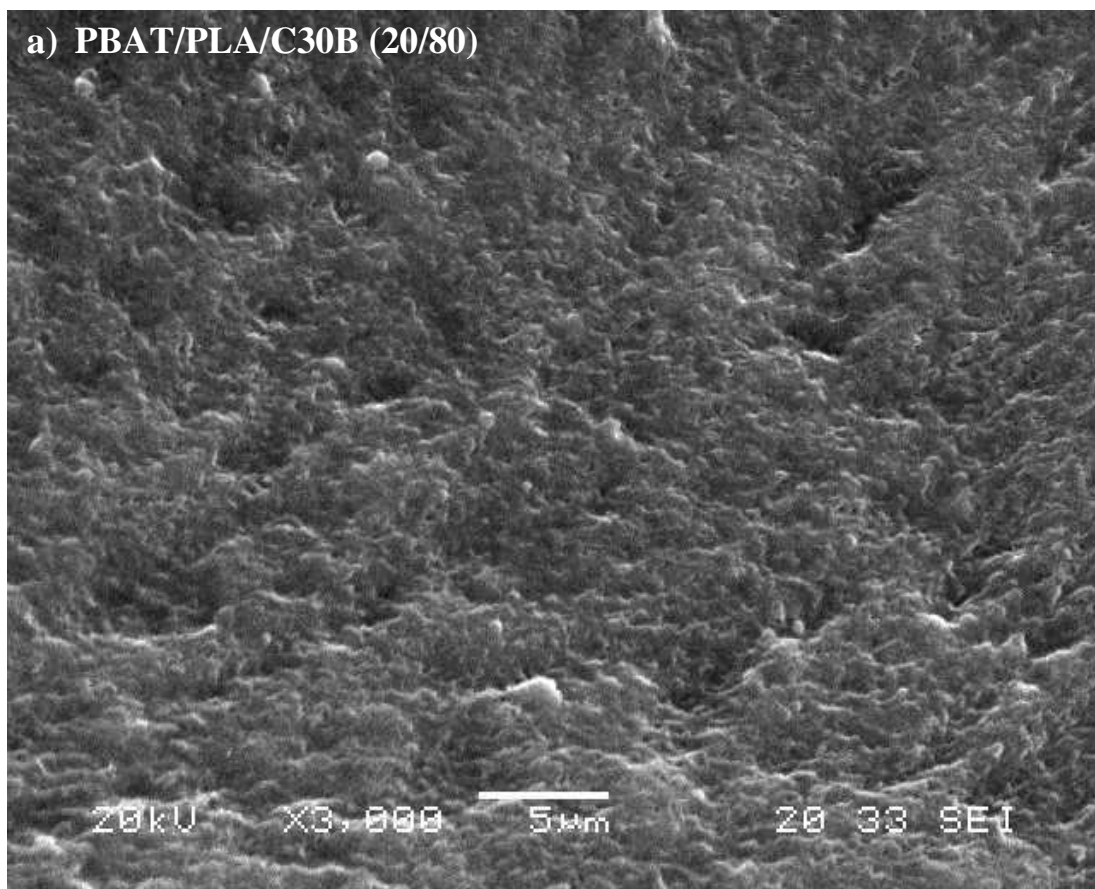


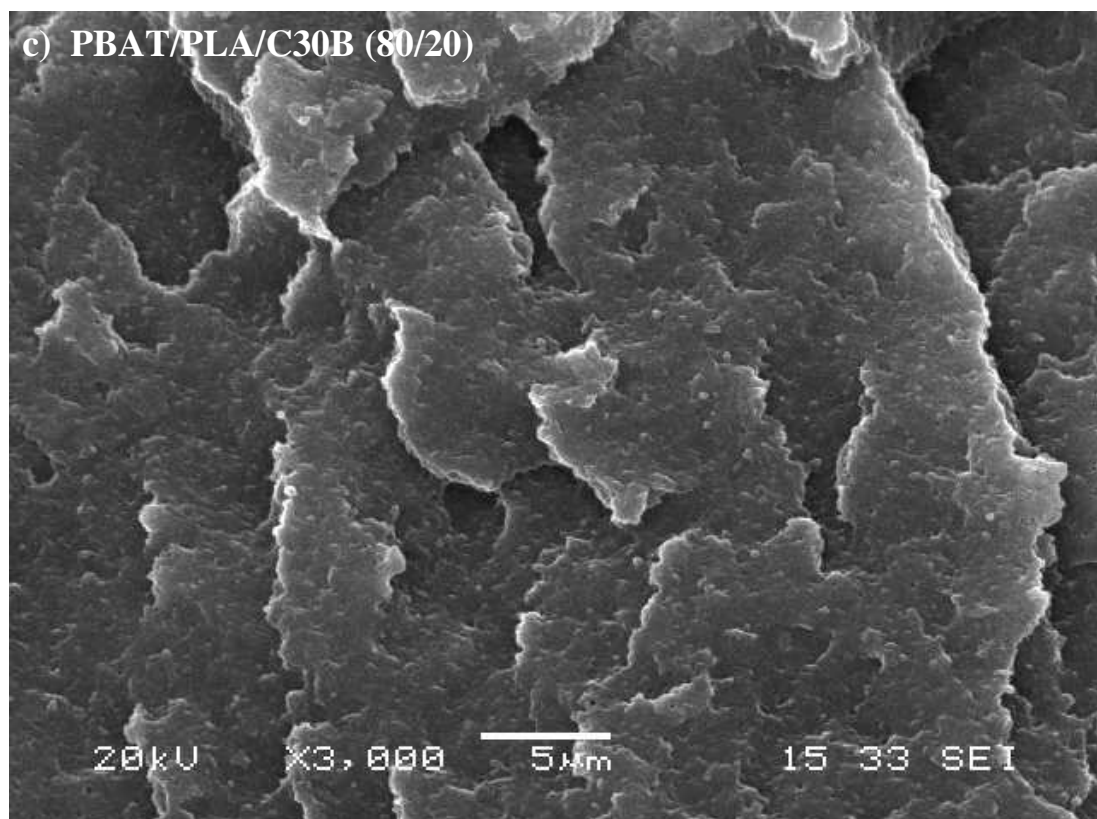
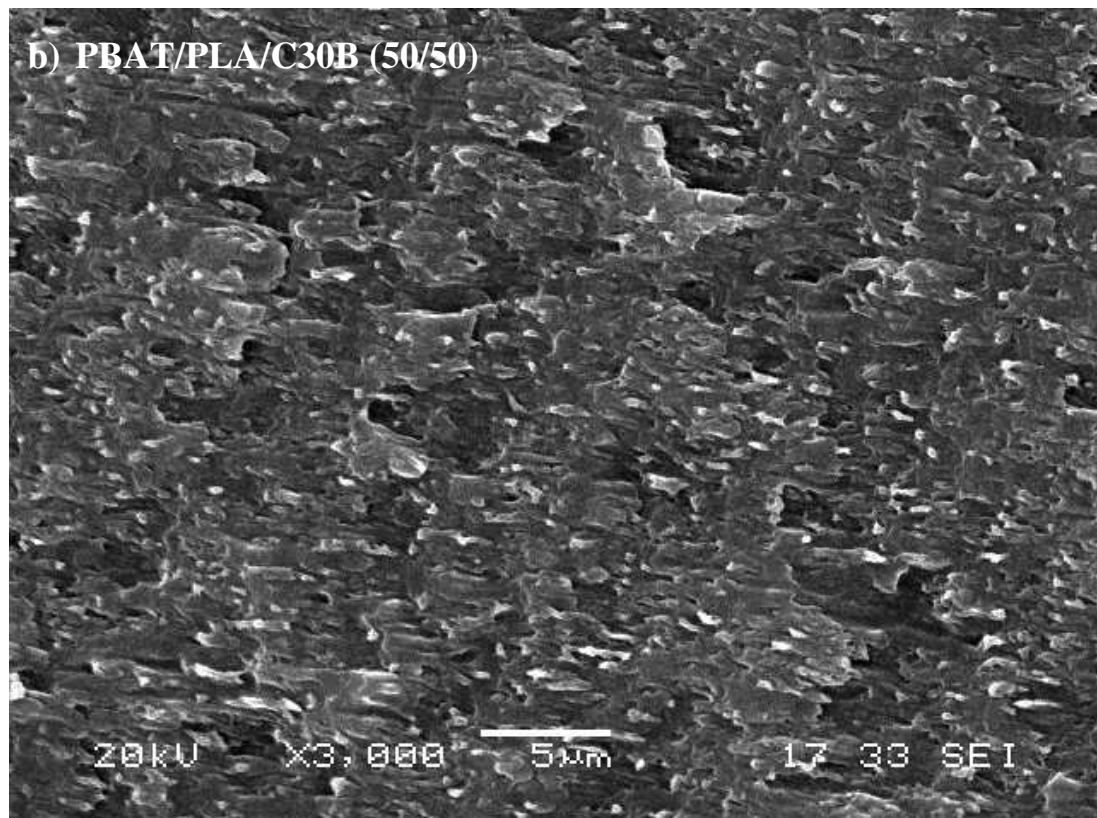
**Figure 29** : Micrographies du MEB des mélanges PBAT/PLA pur,

a) 20/80, b) 50/50, c) 80/20

La figure 29, représente les micrographies des mélanges pur PBAT/PLA, on observe une morphologie nodulaire pour les compositions 50/50 et 80/20 traduisent leurs immiscibilités. [25] Par contre, le mélange PBAT/PLA de composition 20/80 présente une morphologie co-continue. Ce résultat est dû à une tendance à la miscibilité. [9]

#### ∞ Mélange PBAT/PLA/C30B





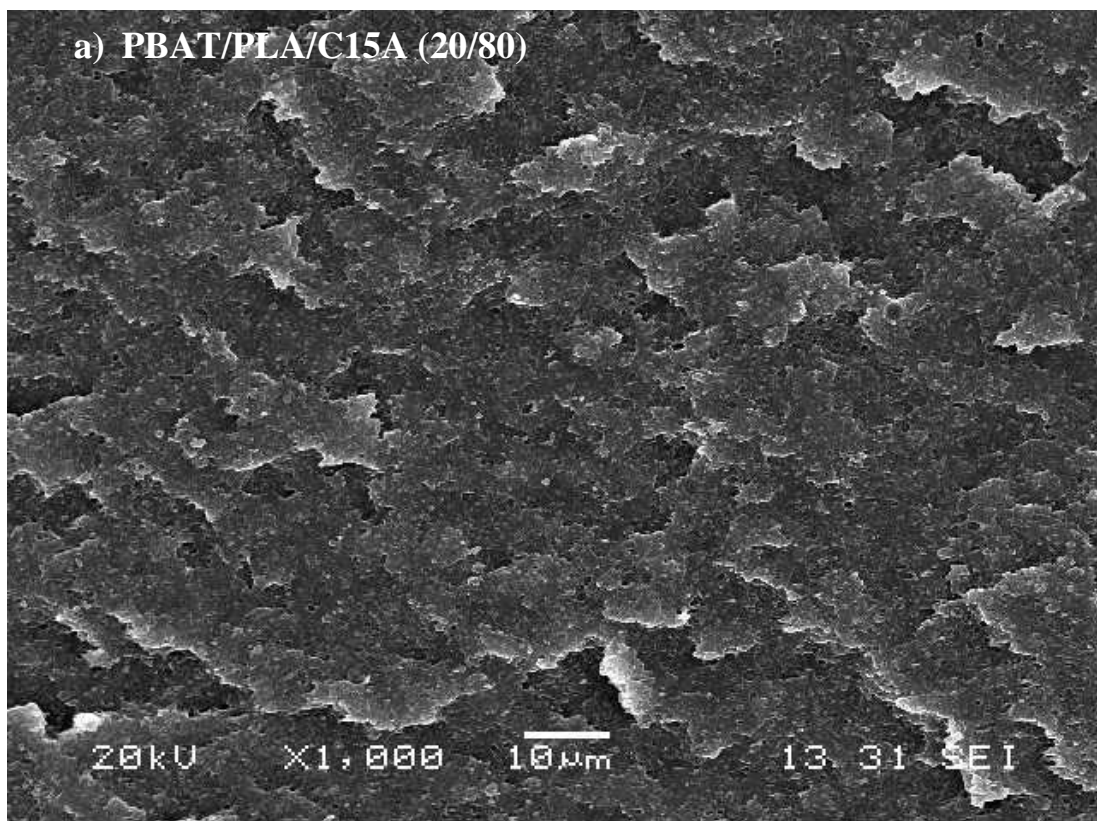
**Figure 30** : Micrographies par MEB des mélanges PBAT/PLA/C30B

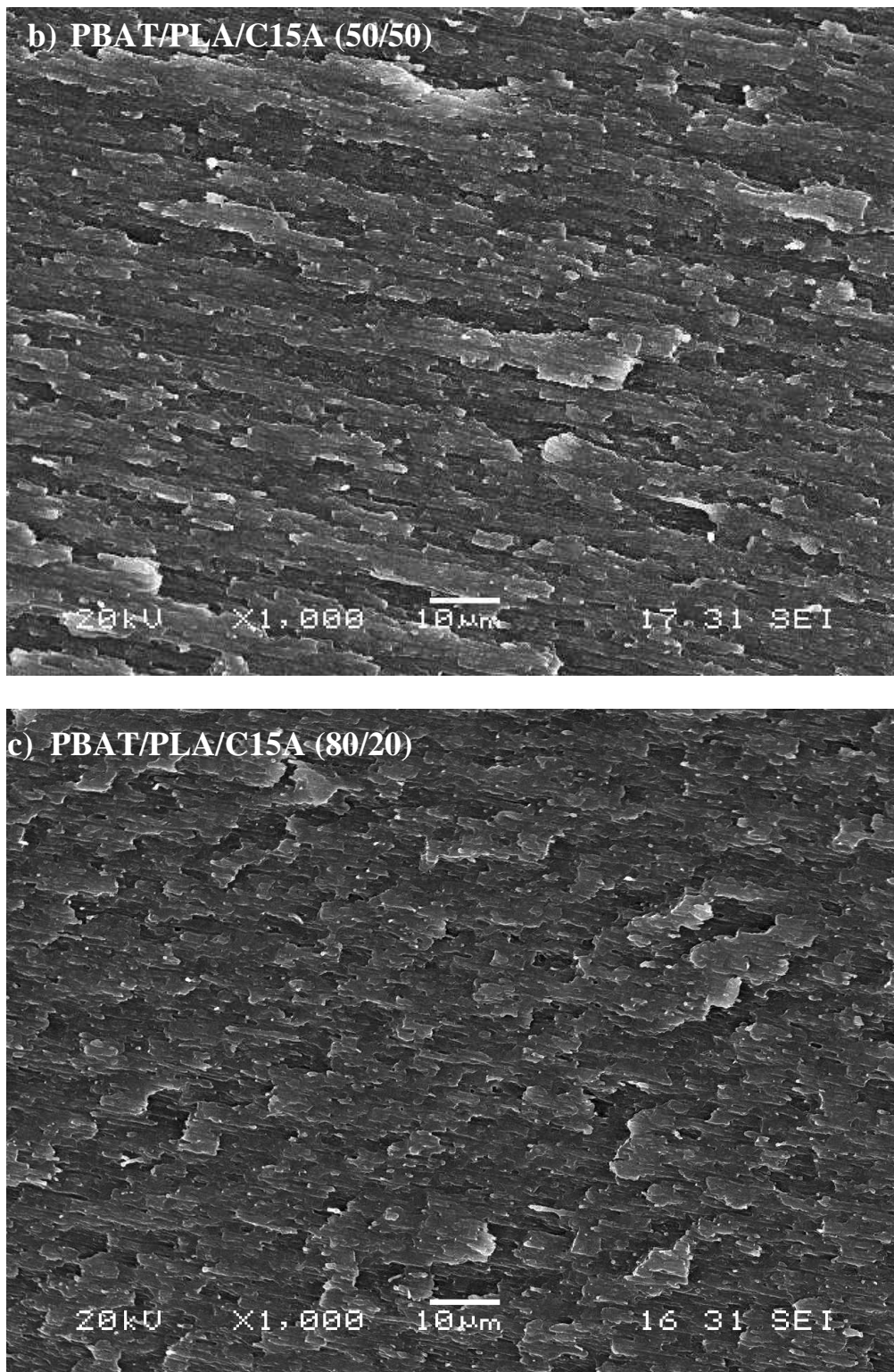
a) (20/80), b) (50/50), c) (80/20)

L'introduction de 3% en poids de la C30B dans la matrice PBAT/PLA améliore nettement la miscibilité des mélanges (figure 30). En effet, la morphologie nodulaire des mélanges de composition 80/20 et 50/50 disparaît et donne lieu à une morphologie co-continue avec une meilleure adhésion entre les deux phases. [24] Quand au mélange PBAT/PLA de composition 20/80 la morphologie co-continue observée en absence de charge devient de moins en moins prononcée en présence de 3% en masse de C30B. [26]

Ces résultats traduisent une meilleure tendance à la miscibilité, en présence de la C30B, lorsque la composition en PLA augmente dans le mélange.

#### ∞ Mélange PBAT/PLA/C15A





**Figure 31** : Micrographies par MEB des mélanges PBAT/PLA/C15A, a) (20/80), b) (50/50), c) (80/20)

En présence de la C15A, les mélanges PBAT/PLA montrent le même comportement que les mélanges préparé avec la C30B (Figure 31), les remarques similaire ont été rapporté par des auteurs [22, 25, 57]

### VI.3. Les propriétés thermiques

#### VI.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer les températures de transition vitreuses ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) de chaque polymère. Le principe de la mesure repose sur la différence de chaleur que l'on doit fournir à un échantillon donné par rapport à une référence inerte pour les amener à une même température.

Nous avons utilisé une DSC de marque METTLER TOLEDO DSC 822°. La masse de l'échantillon dans la capsule est d'environ 15 milligrammes. Les capsules sont soumises à un flux d'azote afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués à la vitesse de 20 °C/min dans un intervalle de température entre -25°C et 200°C.

Les thermogrammes représentant le 2<sup>ème</sup> chauffage et le premier refroidissement de chaque formulation (voir les tableaux) sont montrés dans les figures 32 jusqu'à 37.

En général on observe trois phénomènes thermiques:

- (1) La transition vitreuse  $T_g$ , qui est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes, il correspond au passage d'un état vitreux à un état liquide surfondu lors du refroidissement dans la région de température de transition vitreuse
- (2) le pic de recristallisation (ou cristallisation froide) exothermique  $T_c$ , qui est dû à une cristallisation limitée après refroidissement rapide du polymère fondu.
- (3) le pic de fusion endothermique  $T_f$ , qui donne des informations sur la morphologie.

#### ☞ PBAT pur et leurs nanocomposites PBAT/C30B

Les figures 32 et 33 illustrent respectivement les thermogrammes DSC des courbes du deuxième chauffage et du premier refroidissement, du PBAT pur et des PBAT nanobiocomposites PBAT/C30B avec 3% et 5% en masse d'argile.

La  $T_g$  du PBAT pur a été notée autour -29 °C, on remarque que l'incorporation de 3 et 5% de C30B n'affecte pas de manière significative cette dernière. [19]



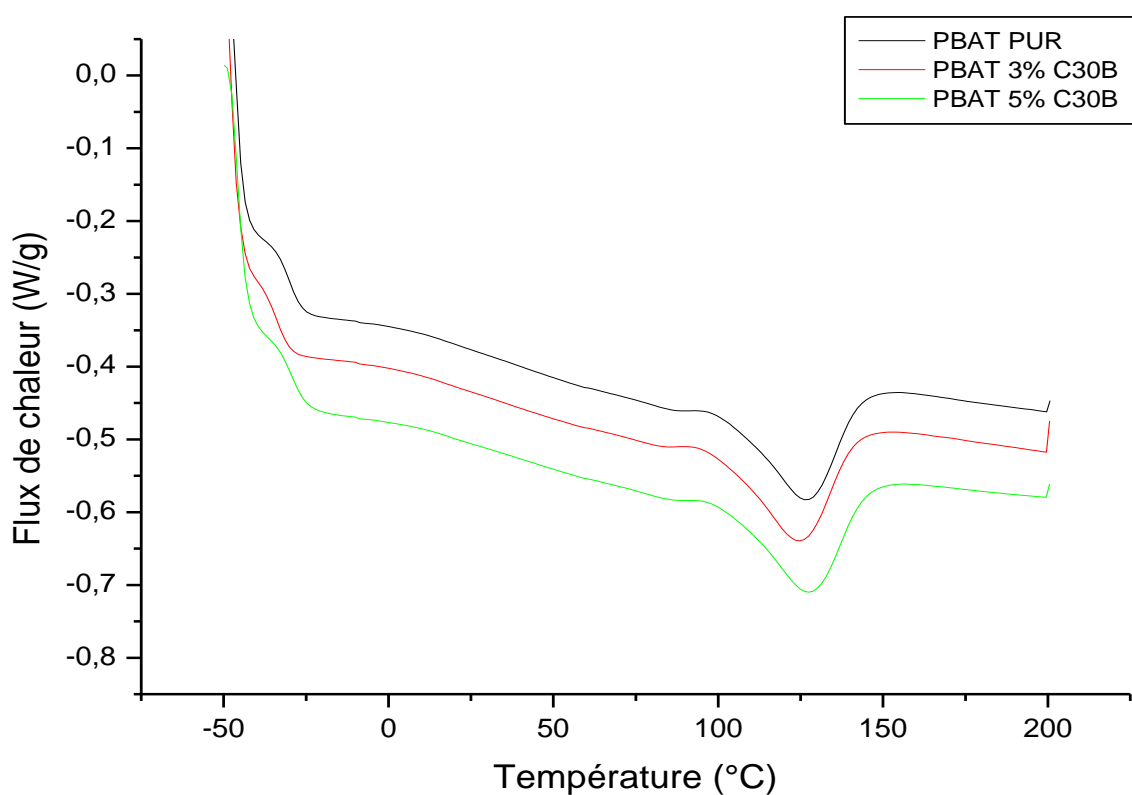
D'après les résultats, on remarque une variation de la température de cristallisation du PBAT Pur et le nanobiocomposite, Le PBAT pur présente un pic  $T_c$  à  $78,11^\circ\text{C}$  qui diminue légèrement avec l'ajout de la nano-argile. D'après Smita et al. [27] Ce comportement est principalement dû à l'effet de nucléation en présence de nano-argile qui crée des sites de nucléation dans la matrice polymère.

Dans le domaine de la fusion on observe une très légère variation de  $T_f$  en présence de C30B.

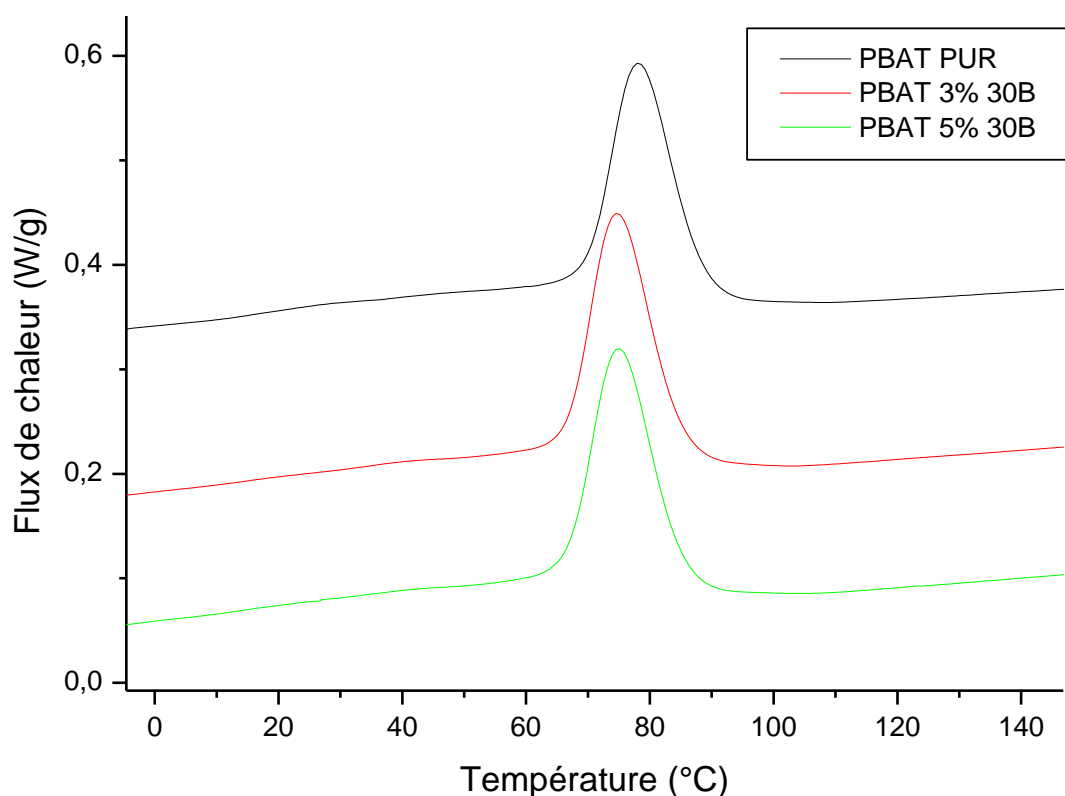
Les propriétés obtenus pas DSC du PBAT des nanocomposites PBAT/C30B sont regroupées dans le tableau 10.

**Tableau 10 :** Les valeurs  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  du PBAT pur et PBAT nanobiocomposites.

	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )
PBAT Pur	-29	126,87	78,11
PBAT 3% C30B	-31	124,79	74,71
PBAT 5% C30B	-28,5	127,75	74,84



**Figure 32 :** Thermogrammes DSC du PBAT pur et PBAT nanocomposites au 2<sup>ème</sup> chauffage.



**Figure 33:** Thermogrammes DSC du PBAT pur et PBAT nanobiocomposites au 1<sup>er</sup> refroidissement.

### ∞ Mélange PBAT/PLA à différentes compositions

Concernant le PLA, la  $T_g$  est observée à  $T=53,75^{\circ}\text{C}$  alors que les  $T_c$  et  $T_f$  sont  $154,4^{\circ}\text{C}$  et  $129,29^{\circ}\text{C}$  respectivement.

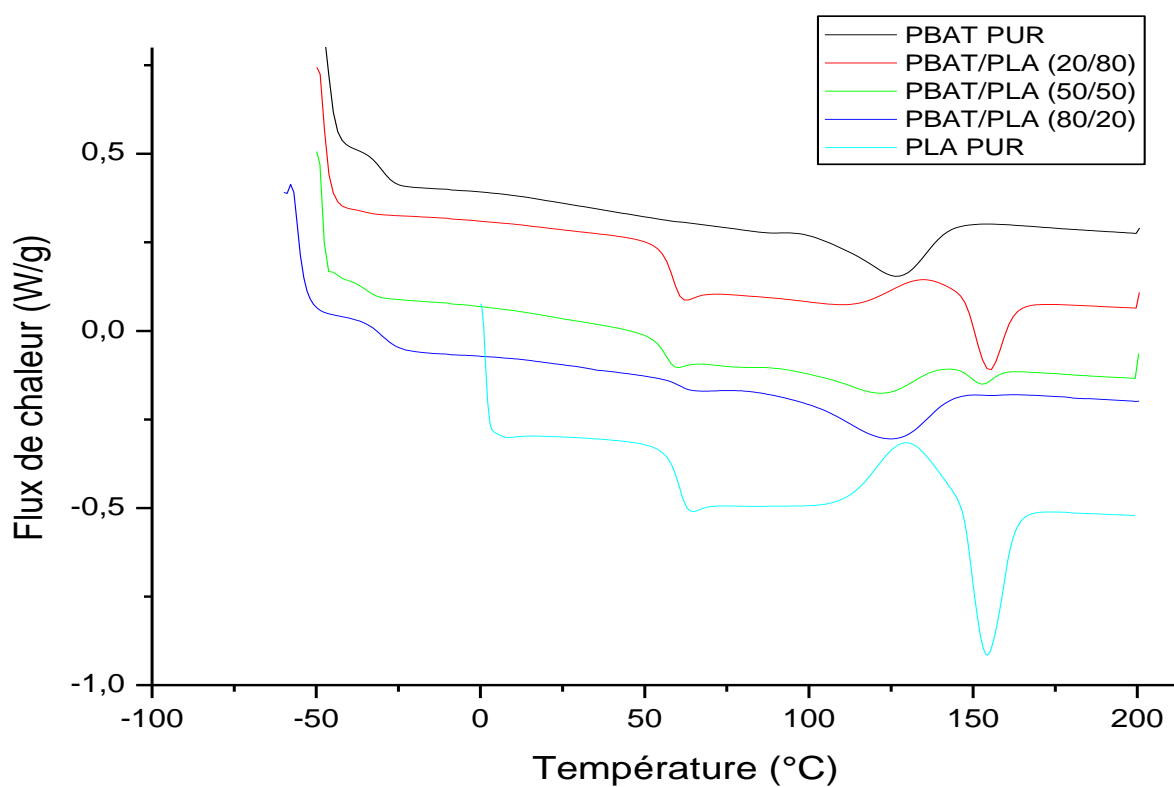
Dans le cas de mélange PBAT/PLA, on remarque la présence de deux  $T_g$  traduisant l'immiscibilité du system quelle que soit la composition (Figure 34).

Il apparait clairement que la  $T_g$  de PLA diminue au fur et à mesure que sa composition augmente dans le mélange. Ce résultat peut être expliqué par une meilleure adhésion interfaciale entre le PLA et le PBAT et confirme celui obtenu par MEB.

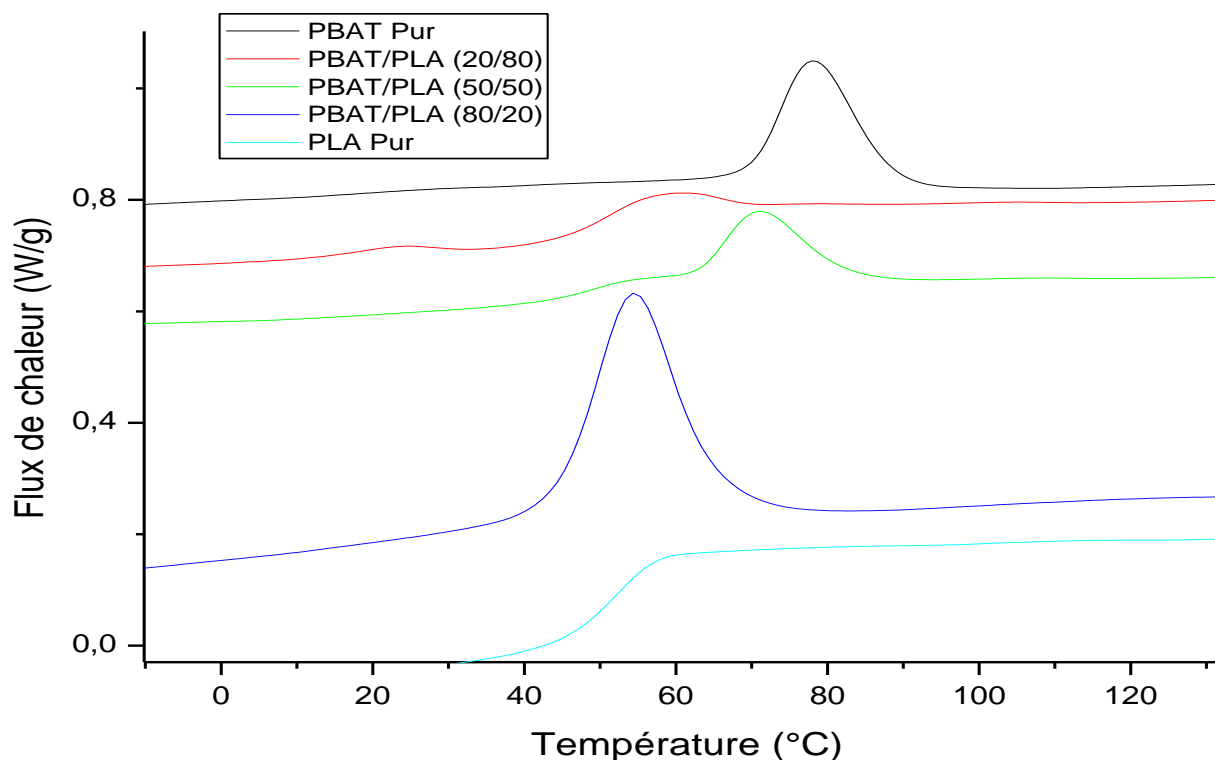
Des résultats similaires ont été rapportés par Lee et al. [58]

**Tableau 11** : Les valeurs  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  du PBAT, PLA et les mélange PBAT/PLA à différentes proportions.

	$T_g$ (°C)		$T_f$ (°C)		$T_c$ (°C)
	PBAT	PLA	PBAT	PLA	
PLA pur	-	59,75	-	154,40	129,69
PBAT pur	-29	-	126,87	-	78,11
PBAT PLA (20 80) pur	-	52,16	155		58,33
PBAT PLA (50 50) pur	-30,53	56,14	123,33	153,33	70
PBAT PLA (80 20) pur	-29	57,18	125		54,16



**Figure 34:** Thermogrammes DSC des mélanges PBAT/PLA à différentes proportion au 2<sup>ème</sup> chauffage.



**Figure 35:** Thermogrammes DSC des mélanges PBAT/PLA à différentes proportions au 1<sup>er</sup> refroidissement.

### ∞ Mélange PBAT/PLA à différentes compositions et leurs nanocomposites

La figure 36 représente le deuxième chauffage des mélanges PBAT/PLA de différentes compositions de PBAT dans le PLA (20%, 50% et 80%) et leurs nanobiocomposites avec l'incorporation de 3% de la Cloisite 30B. Les valeurs des  $T_g$  et  $T_f$  sont représentées dans le tableau 12.

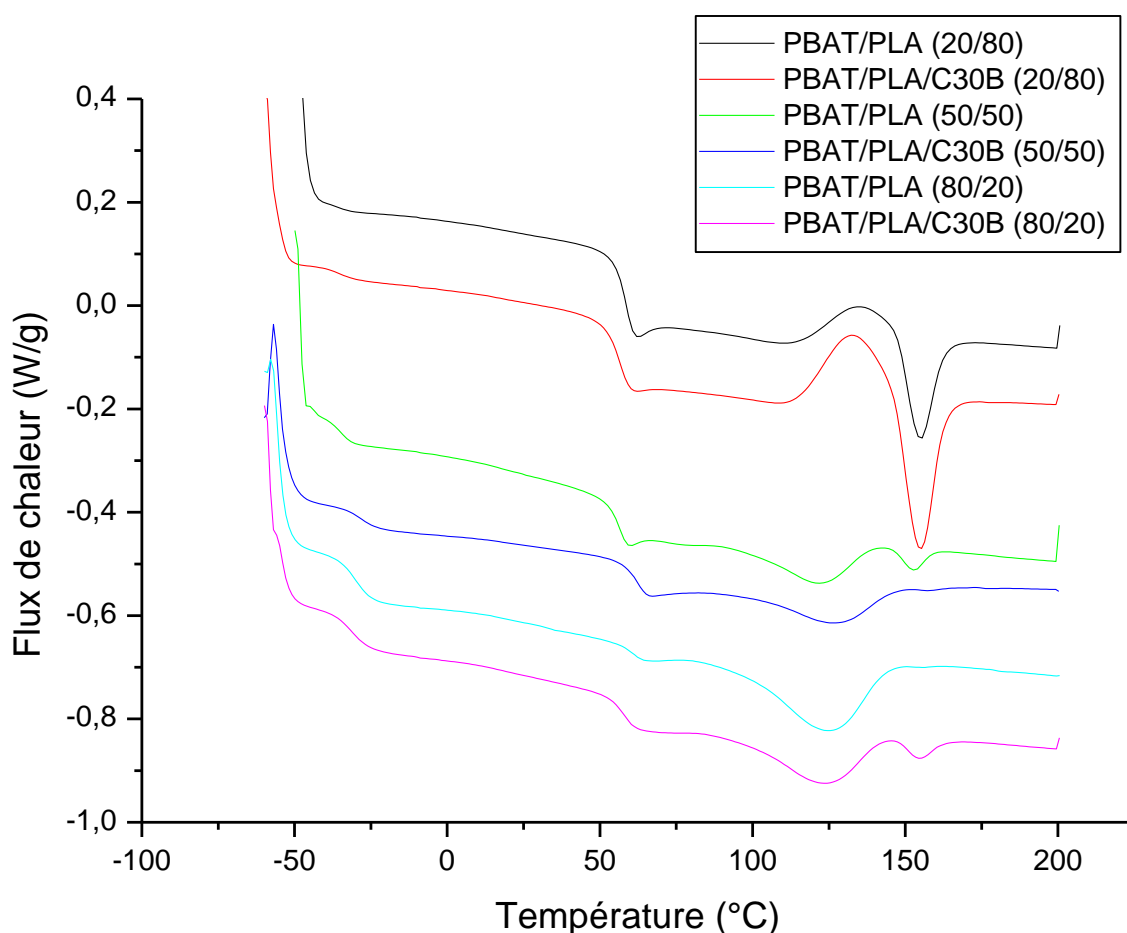
Deux températures de transition vitreuse ont été observées pour les mélanges PBAT/PLA, quelle que soit la composition, traduisant leurs immiscibilités.

L'adjonction de 3% en poids de C30B dans les mélanges n'a pas d'effet sur leur miscibilité. En effet,  $T_g$  des mélanges en présence de C30B restent inchangées.

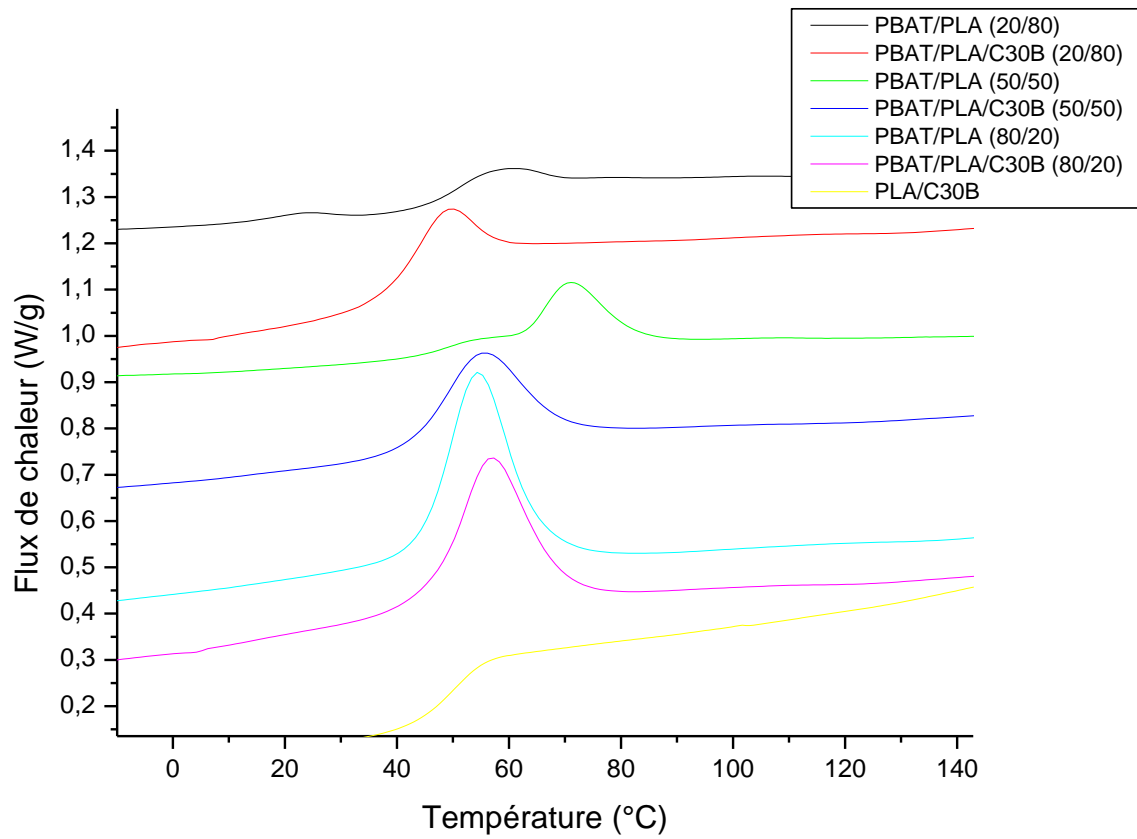
Par contre lors de refroidissement, on constate que la  $T_c$  diminue en présence de 3% en C30B (figure 37). Ce résultat traduit l'effet de nucléation de la C30B. [9]

**Tableau 12:** Les valeurs  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  des mélange PBAT/PLA et leur nanobiocomposites.

	$T_g$ (°C)		$T_f$ (°C)		$T_c$ (°C)
	PBAT	PLA	PBAT	PLA	
PBAT PLA C30B (80/20)	-	57,18	155		58,33
PBAT PLA (80/20) pur	-	55,29	155		50
PBAT PLA C30B (50/50)	-29,01	56,14	123	153,33	70
PBAT PLA (50/50) pur	-27,76	60,7	128,33		55
PBAT PLA C30B (20/80)	-29	52,16	125		54,16
PBAT PLA (20/80) pur	-28,74	58,25	123	153,33	56,66



**Figure 36:** Thermogrammes DSC du mélange PBAT/PLA et les mélanges PBAT/PLA nanobiocomposite au 2<sup>ème</sup> chauffage.



**Figure 37:** Thermogrammes DSC du mélange PBAT/PLA et les mélanges PBAT/PLA nanobiocomposite au 1<sup>er</sup> refroidissement.

### VI.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une étude par ATG des matériaux vierges (PBAT, PLA et des mélanges PABT/PLA) et des différents nanomatériaux binaires (PBAT/nanocharges et PLA/nanocharge) et ternaires (PBAT/PLA/nanocharges) a été menée dans le but de voir l'effet de la nanocharge sur la stabilité thermique des matrices vierges, en utilisant deux nanocharges, à savoir C30B, C15A.

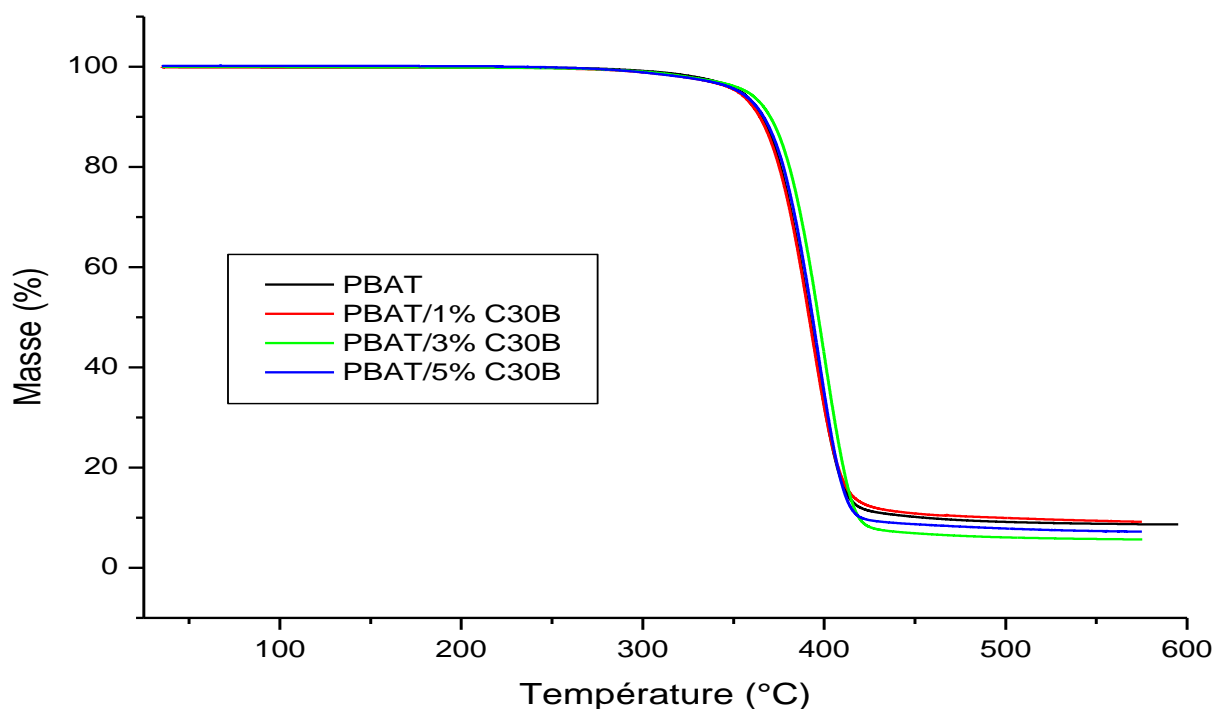
#### ∞ Etude des nanocomposites PBAT/nanocharges

Concernant les nanocomposites binaires PBAT/C30B et PBAT /C15A, nous avons varié la composition en Cloisites (1, 3 et 5%) pour voir l'effet de la composition en nanocharge sur la stabilité thermique du PBAT.

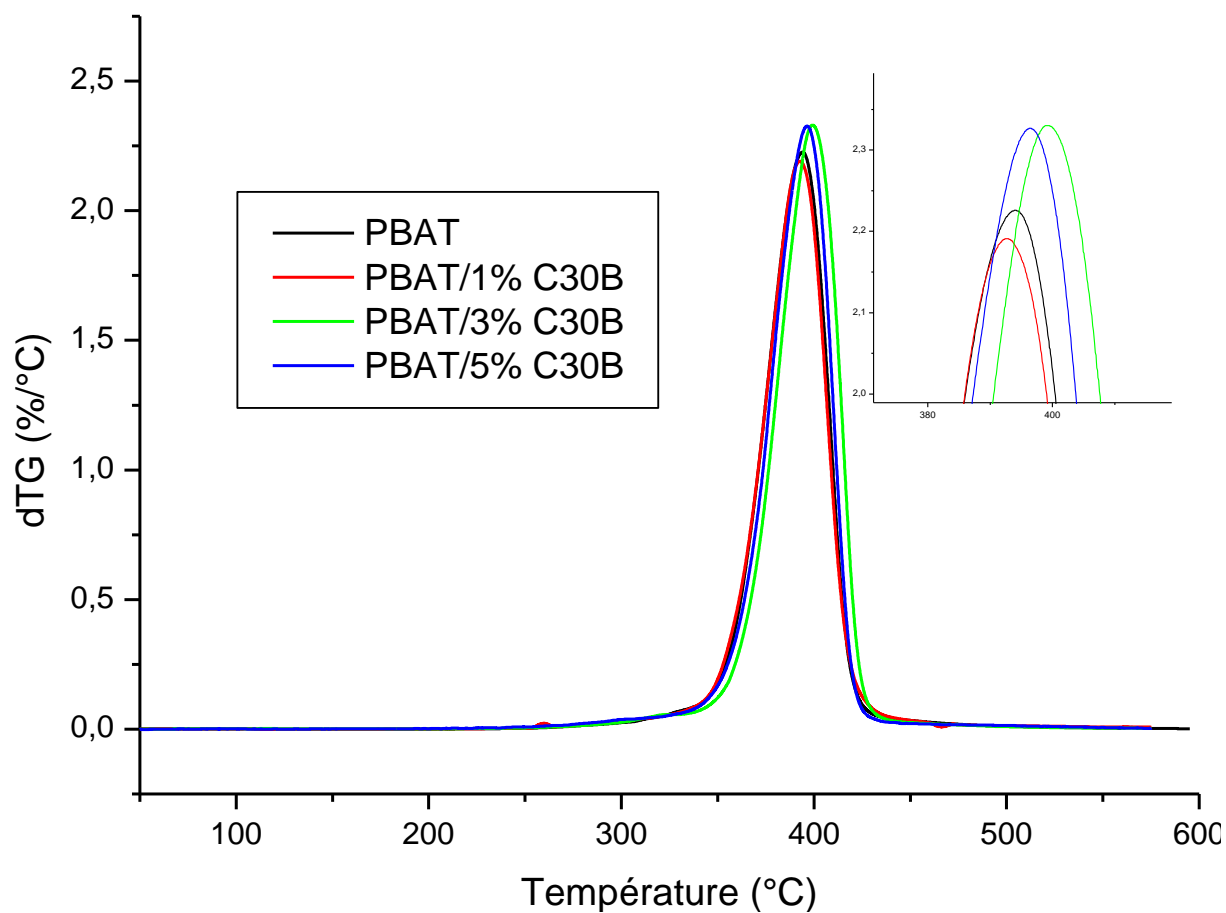
La figure 38(a) montre les thermogrammes ATG du PBAT pur et chargé avec (1, 3 et 5%) en C30B.

On remarque une légère augmentation du début de la dégradation en présence de la C30B, signant une légère amélioration de la stabilité thermique du PBAT, confirmé par l'augmentation de la  $T_{d\ max}$  en présence de la C30B. (Figure 38(b)).

Cette amélioration est attribuée à l'exfoliation de la C30B dans la matrice PBAT.



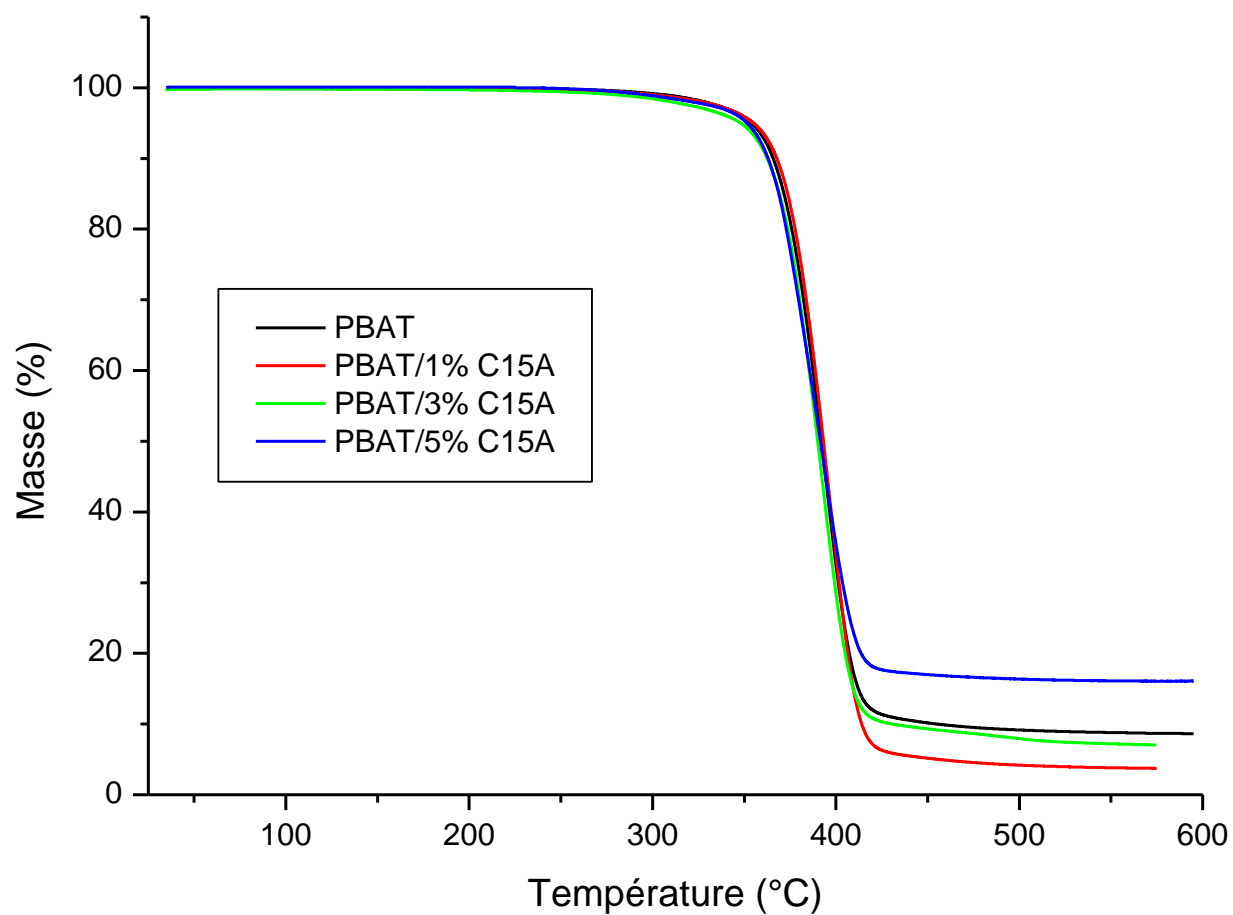
**Figure 38(a):** Thermogrammes ATG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C30B (1, 3 et 5%)



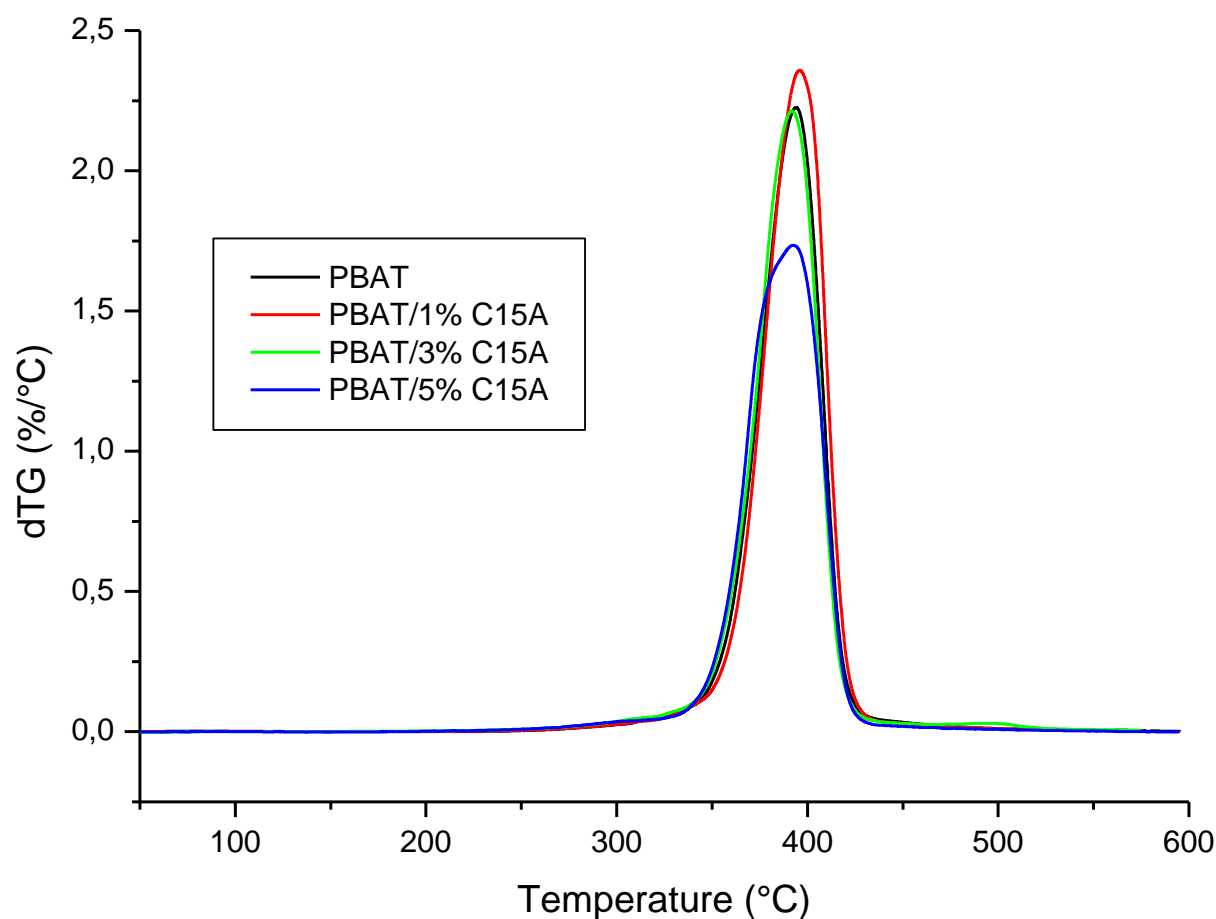
**Figure 38(b):** Thermogrammes dTG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C30B (1, 3 et 5%).

Dans le cas des nanocomposites PBAT/C15A la nanocharge n'a pas d'effet sur la stabilité thermique du PBAT, comme illustrée sur la figure 39(a) et 39(b).





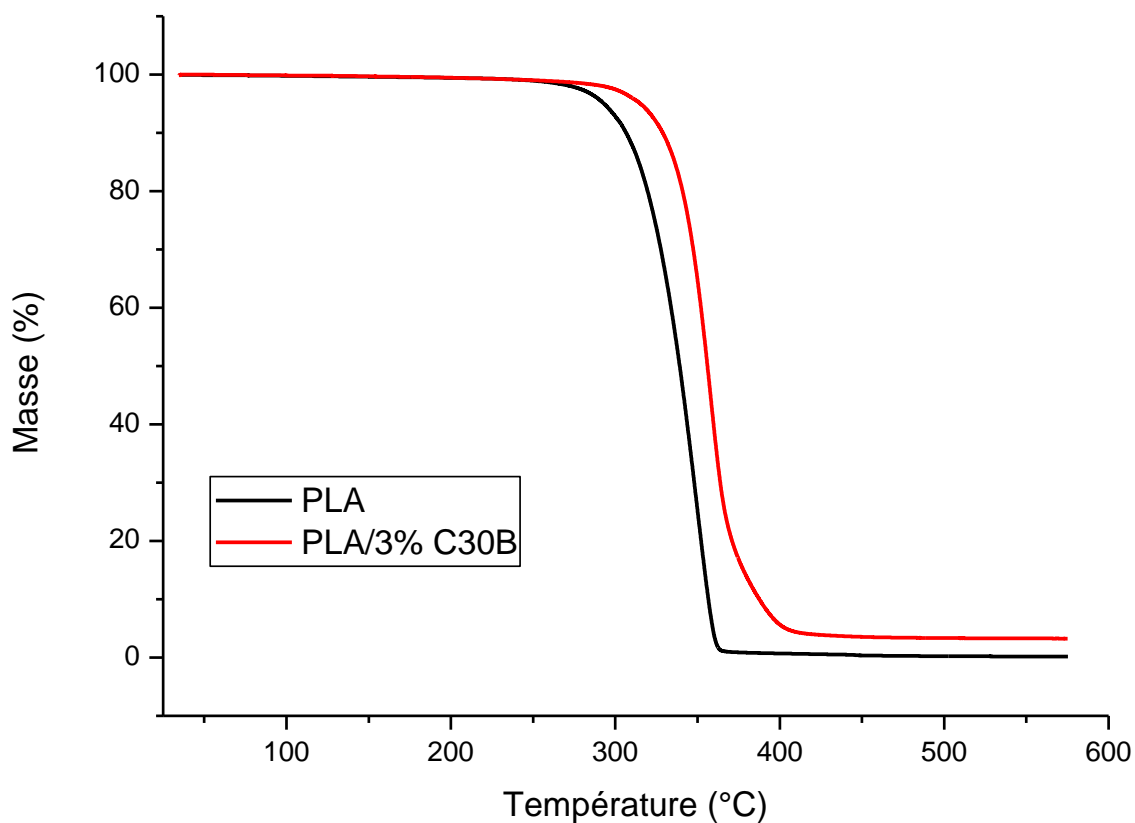
**Figure 39(a):** Thermogrammes ATG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C15A (1, 3 et 5%)



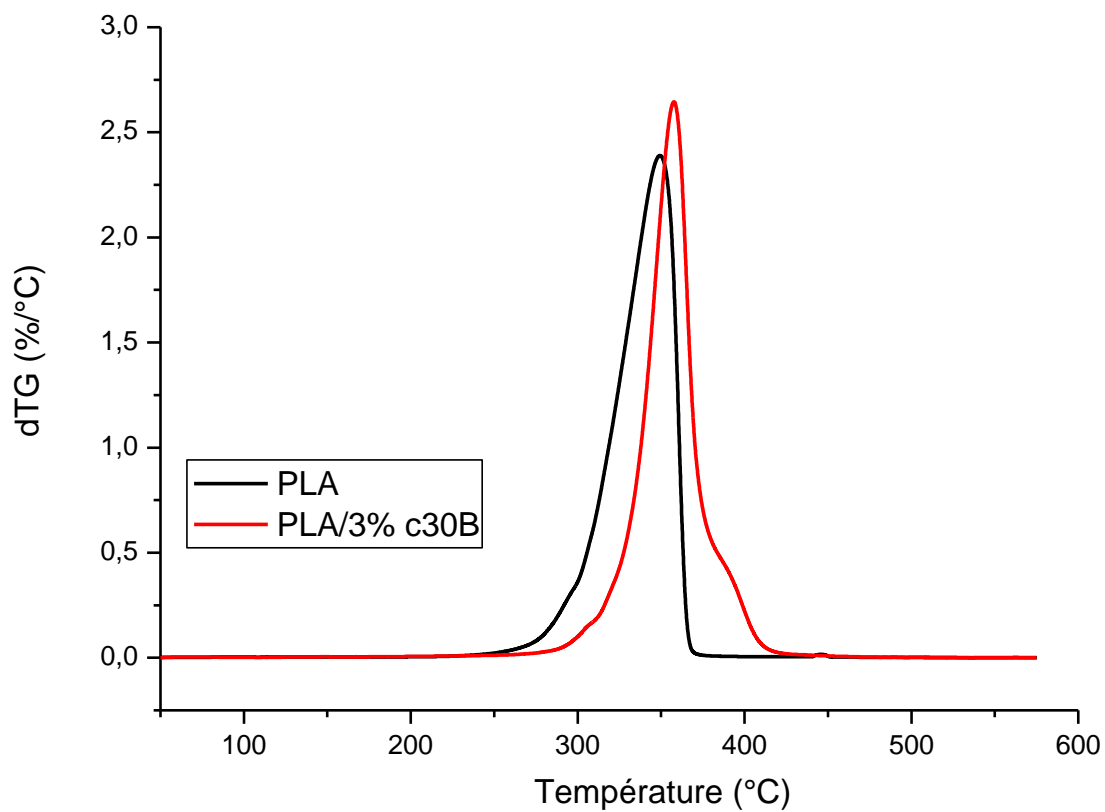
**Figure 39(b) :** Thermogrammes dTG de PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C15A (1, 3 et 5%).

Notons qu'au-delà de 450°C, le résidu obtenu avec la C30B varie très peu en fonction de la composition en C30B, contrairement à la C15A où l'on note un résidu de 16% avec une composition de 5% en C15A.

Concernant le PLA, on remarque une amélioration de la stabilité thermique d'environ de 9°C. Sa  $T_{d\max}$  est situé à 357°C en présence de 3% ce C30B (Figure 40, a et b).



**Figure 40(a)** : Thermogrammes ATG de PLA et du nanobiocomposite PLA/3% C30B.



**Figure 40(b)** : Thermogrammes dTG de PLA et du nanobiocomposite PLA/3% C30B.

Les paramètres thermogravimétriques du PBAT, du PLA et de leurs différents nanocomposites sont consignés dans le tableau 13.

**Tableau 13:** Les résultats ATG et dTG du PBAT et des nanobiocomposites PBAT/C30B et PBAT/C15A.

Echantillons	T <sub>di</sub>	T <sub>d</sub> à 50%	T <sub>d max</sub> °C	Résidu à 574°C (%)
<b>PBAT</b>	370	392	394	8.695
<b>PBAT/1%C30B</b>	369	392	393	9.186
<b>PBAT/3%C30B</b>	377	397	400	5.662
<b>PBAT/5%C30B</b>	375	394	397	7.234
<b>PBAT/1%C15A</b>	372	393	396	3.731
<b>PBAT/3%C15A</b>	369	390	392	7.045
<b>PBAT/5%C15A</b>	370	391	393	16.08
<b>PLA</b>	319	348	350	0.1698
<b>PLA/3%C30B</b>	328	357	358	3.259

Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature, les tableaux 14 et 15 regroupent certains résultats rapportés par Frédéric et al. [1], Fukushima et al. [4] Kumar et al. [9] Smita et al. [27] et Nayak [19]

**Tableau 14:** les différents résultats qui ont été trouvés dans le cadre des travaux similaires pour le PBAT

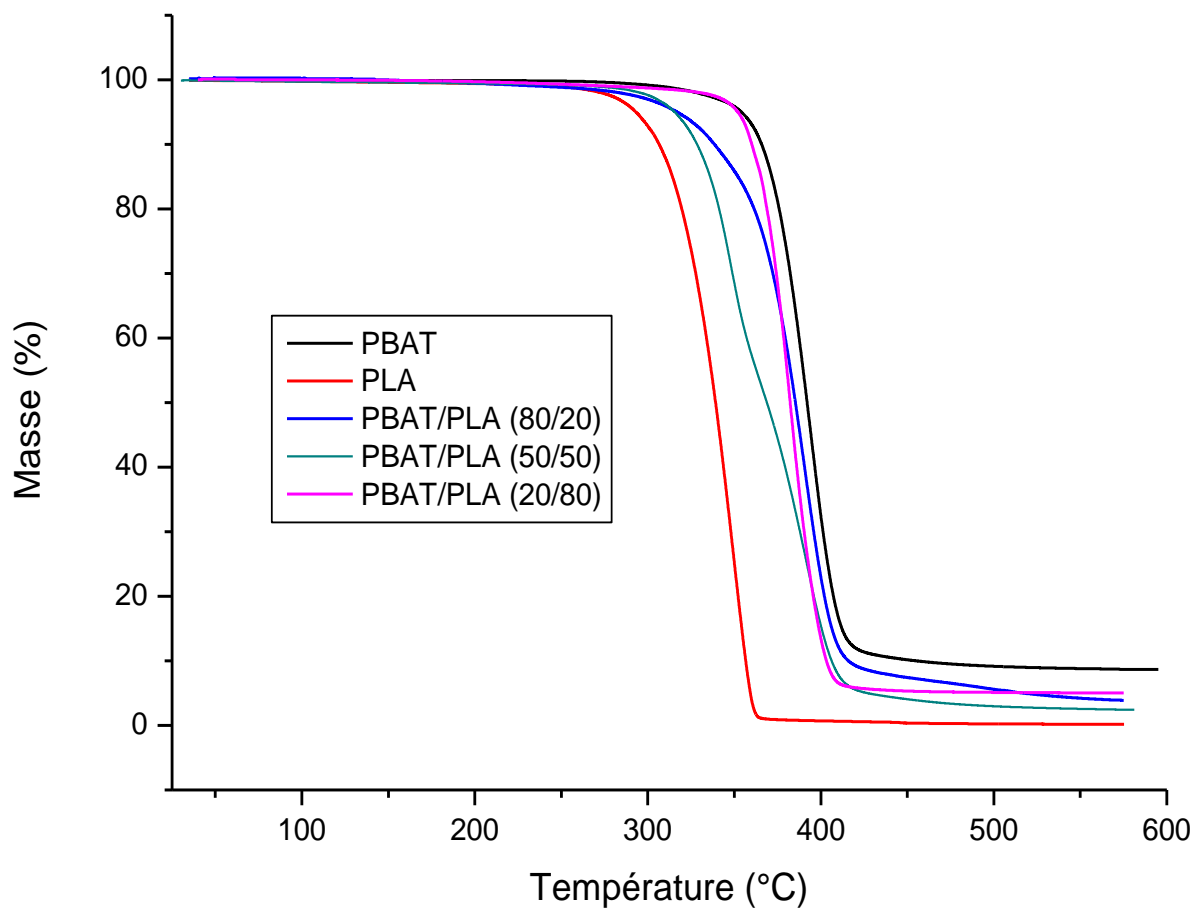
Auteur	T <sub>d</sub> °C	T <sub>max</sub> °C
Kumar et al	341.53	450
Fukushima et al	358	401
Frédéric et al	-	395
Smita et al	310.58	412
NAYAK	340	412

**Tableau 15** : les différents résultats qui ont été trouvés dans le cadre des travaux similaires pour le PBAT à 3%C30B et 3%C15A

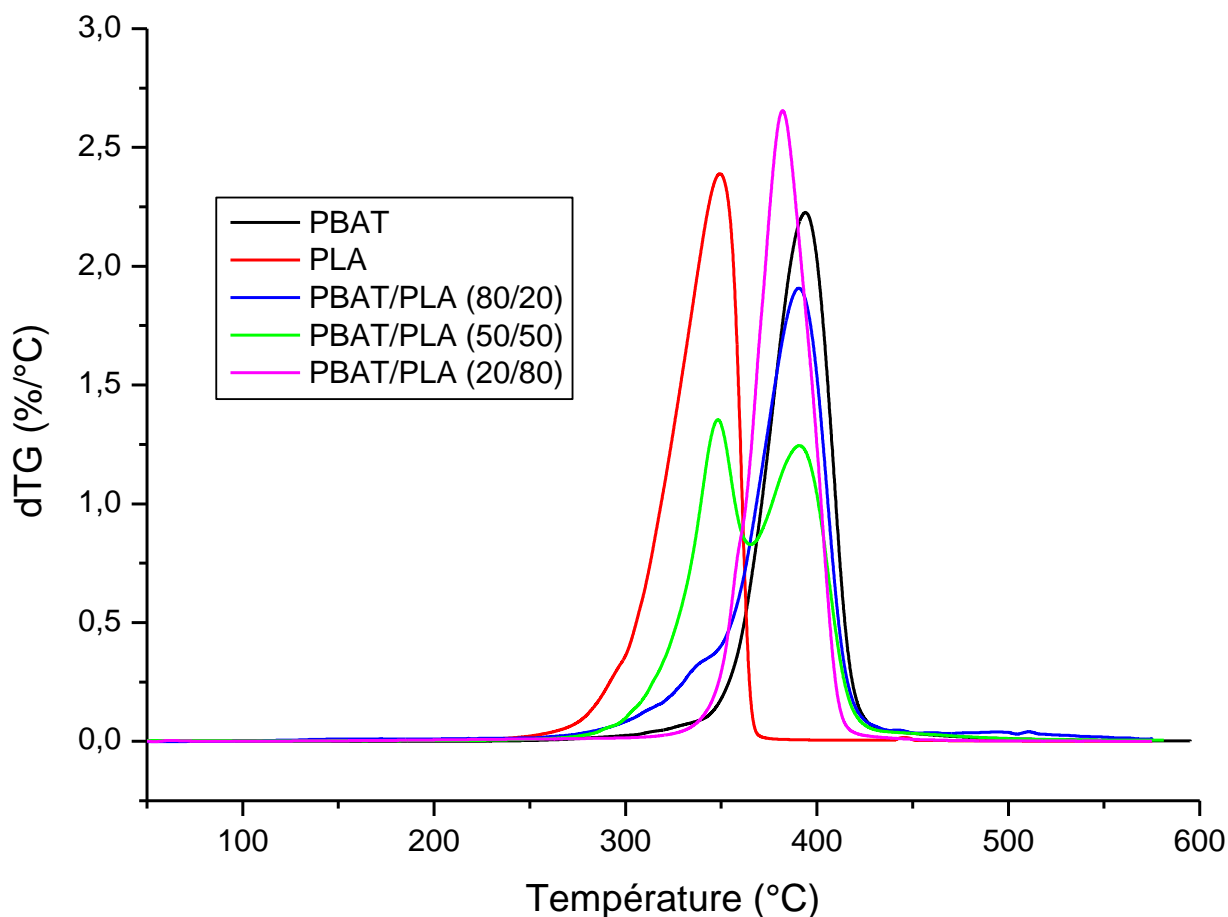
Auteur	Nanocomposite	T <sub>d</sub> °C	T <sub>max</sub> °C
Frédéric et al	PBAT/3%C30B	-	407
	PBAT/3%C15A	-	406
Smita et al	PBAT/3%C30B	322.58	414.38

∞ Etude des mélanges PBAT/PLA

Les figures 41(a) et 41(b), illustrent la variation de la masse et de la vitesse de dégradation en fonction de la température des mélanges PBAT/PLA purs respectivement.



**Figure 41(a)** : Thermogrammes ATG des mélanges PBAT/PLA à différentes compositions (80/20, 50/50, 20/80)



**Figure 41(b) :** Thermogrammes dTG des mélanges PBAT/PLA à différentes compositions (80/20, 50/50, 20/80)

Le PLA ainsi que le PBAT se dégradent selon un processus à une seule étape, avec des  $T_{d\ max}$  350 °C et 394°C respectivement.

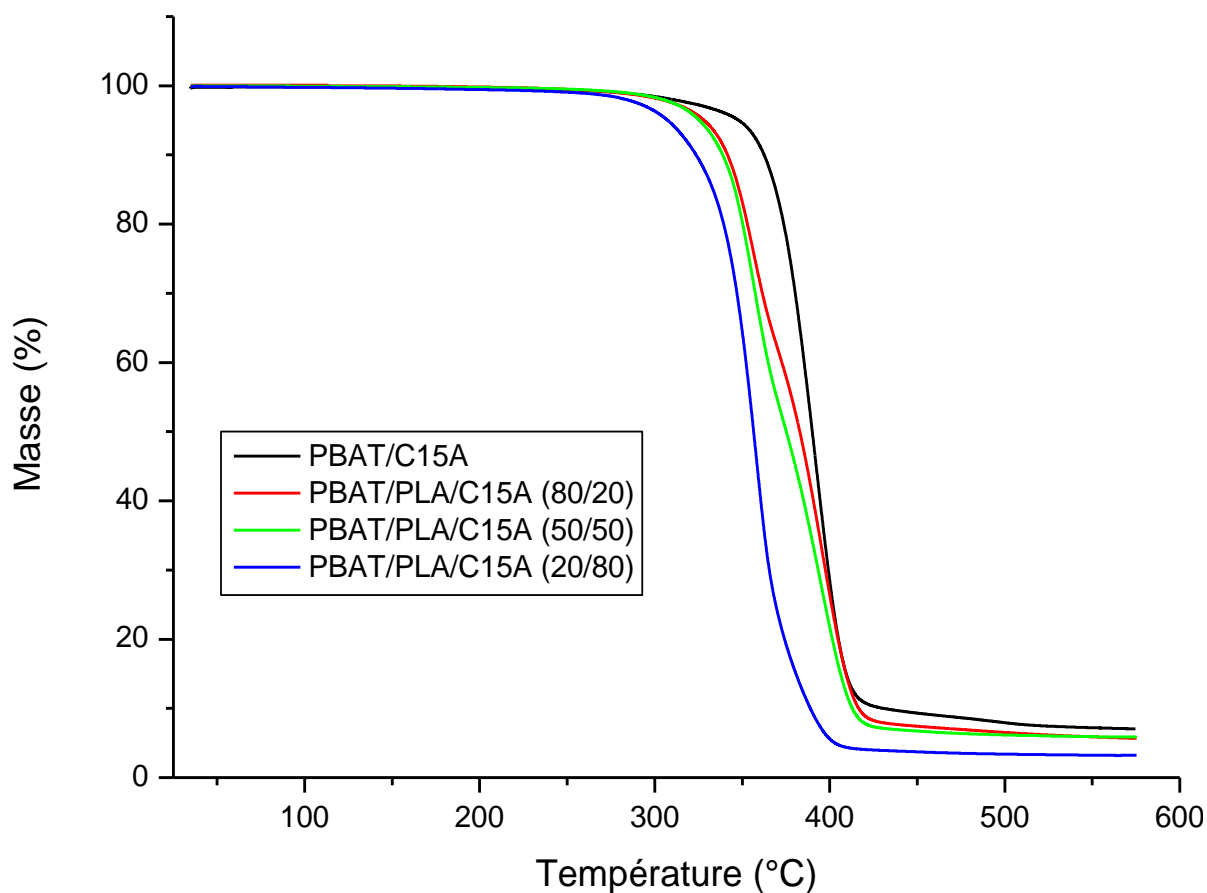
Tous les mélanges montrent une dégradation en une seule étape, intermédiaire à celles des deux constituants, par ailleurs, on remarque que l'apparition de deux pics de dégradation pour les mélanges contenant 80 et 50% en PBAT alors que le mélange de composition 20/80 exhibe une dégradation avec un seul pic.

Ce résultat serai dû à une meilleur compatibilité du mélange PBAT/PLA de composition 20/80 comparé autres mélanges. Kumar et al. [9] ont trouvé un résultat similaire.

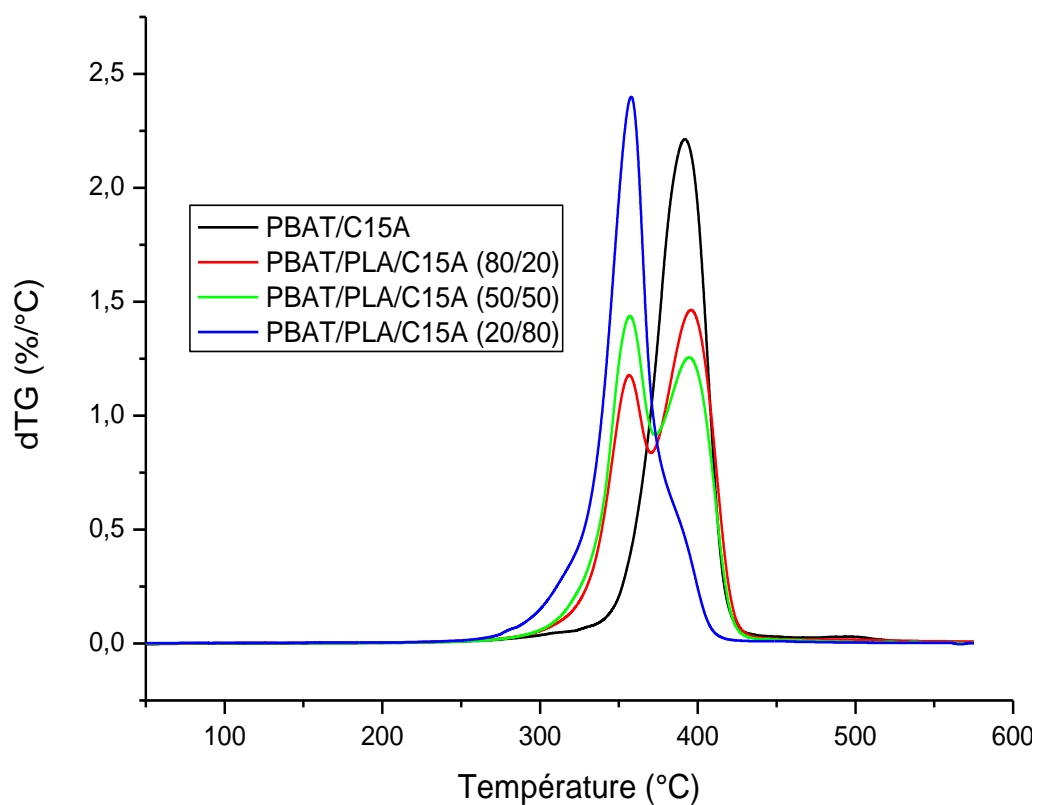
Notons que ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par MEB.

## ∞ Etude des nanocomposites PBAT/PLA/nanocharge

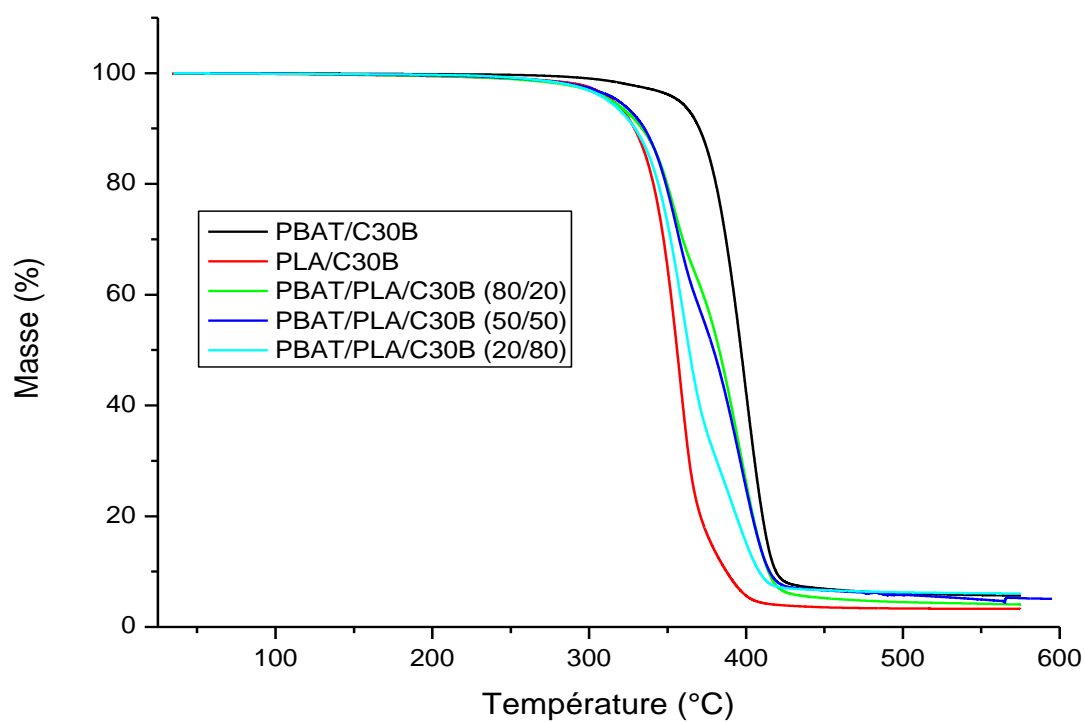
Les mélanges PBAT/PLA chargé avec les Cloisites C15A et C30B montrent une dégradation similaire à celle des mélanges purs. Tous les mélanges se dégradent à une température intermédiaire à celles des deux constituants. (Figure 42 et 43).



**Figure 42(a) :** Thermogrammes ATG des nanocomposites des mélanges ternaire à base de 3% en C15A.

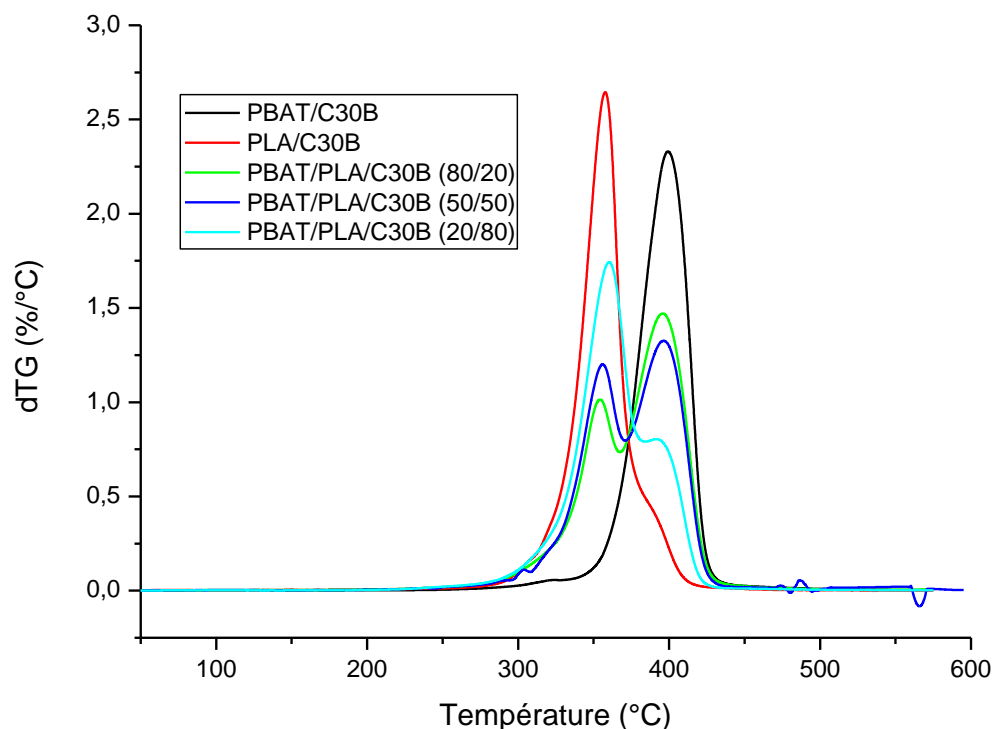


**Figure 42(b) :** Thermogrammes dTG des nanocomposites des mélanges ternaire à base de 3% en C15A.



**Figure 43(a) :** Thermogrammes ATG des nanocomposites des mélanges ternaires à base de 3% en C30B.





**Figure 43(b) :** Thermogrammes dTG des nanocomposites des mélanges ternaires à base de 3% en C30B.

Les paramètres thermogravimétriques de ces mélanges sont dans le tableau 16.

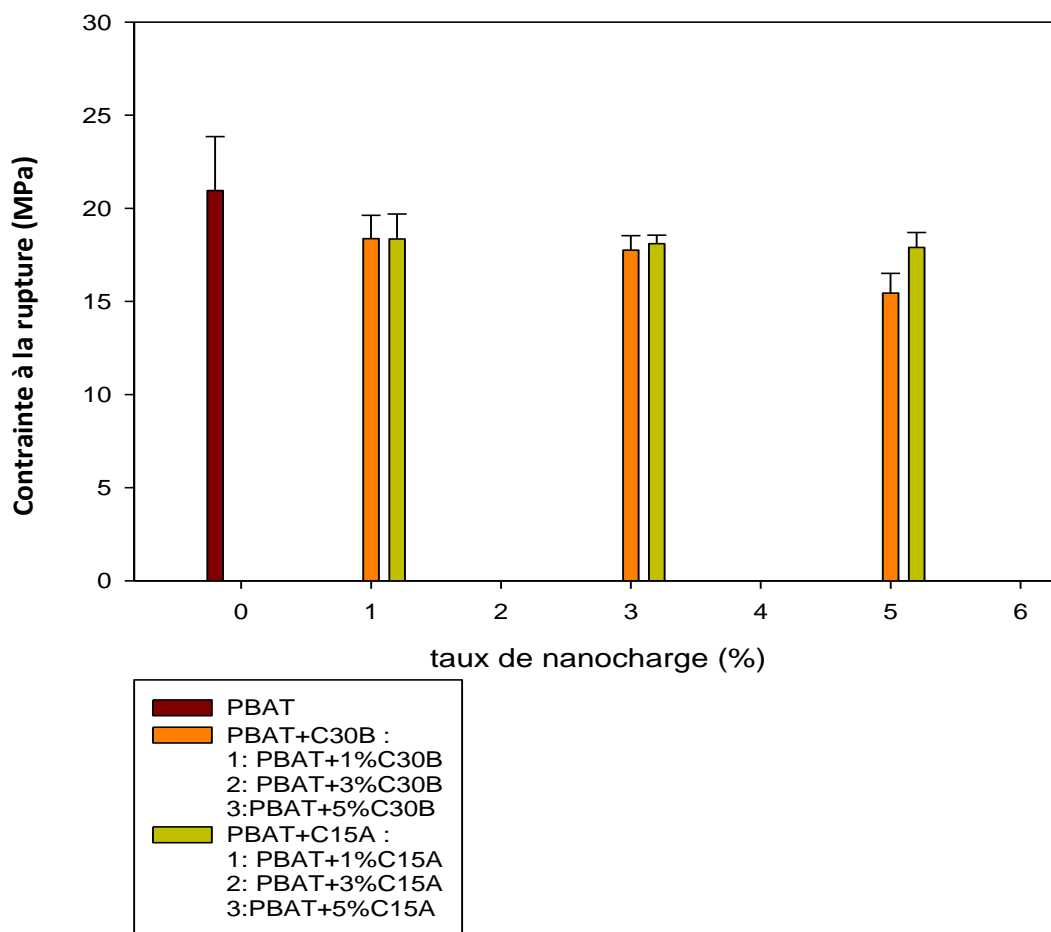
**Tableau 16:** Les paramètres thermogravimétriques du mélange vierge de (PBAT/PLA) et de ces nanobiocomposites.

Echantillons	$T_{di}$ °C	$T_d$ à (50%) °C	$T_{d\ max}$ °C		Résidu à 574°C (%)
			PLA	PBAT	
PBAT/PLA (80/20)	353	385	343	391	3.898
PBAT/PLA (50/50)	360	383	348	392	4.056
PBAT/PLA (20/80)	363	383	-	382	8.676
PBAT/PLA/C15A (80/20)	325	367	357	395	2.442
PBAT/PLA/C15A (50/50)	339	379	357	395	5.211
PBAT/PLA/C15A (20/80)	348	375	357	391	5.859
PBAT/PLA/C30B (80/20)	358	382	355	396	5.013
PBAT/PLA/C30B (50/50)	328	364	356	396	6.036
PBAT/PLA/C30B (20/80)	323	356.52	360	396	3.219

## VI.4. Propriétés mécaniques (tests de traction)

## ☞ PBAT et des nanobiocomposites PBAT/Cloisite 30B et PBAT/Cloisite15A

Les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, Module d'Young et allongement à la rupture) du PBAT et de ses nanobiocomposites ont été déterminées par des tests de tractions.



**Figure 44:** Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de C30B et C15A pour le PBAT et ses nanobiocomposites.

Sur la figure 44, représentant la contrainte à la rupture du PBAT et de ses nanobiocomposites montre une diminution de cette dernière en présence des nanocharges C30B et C15A.

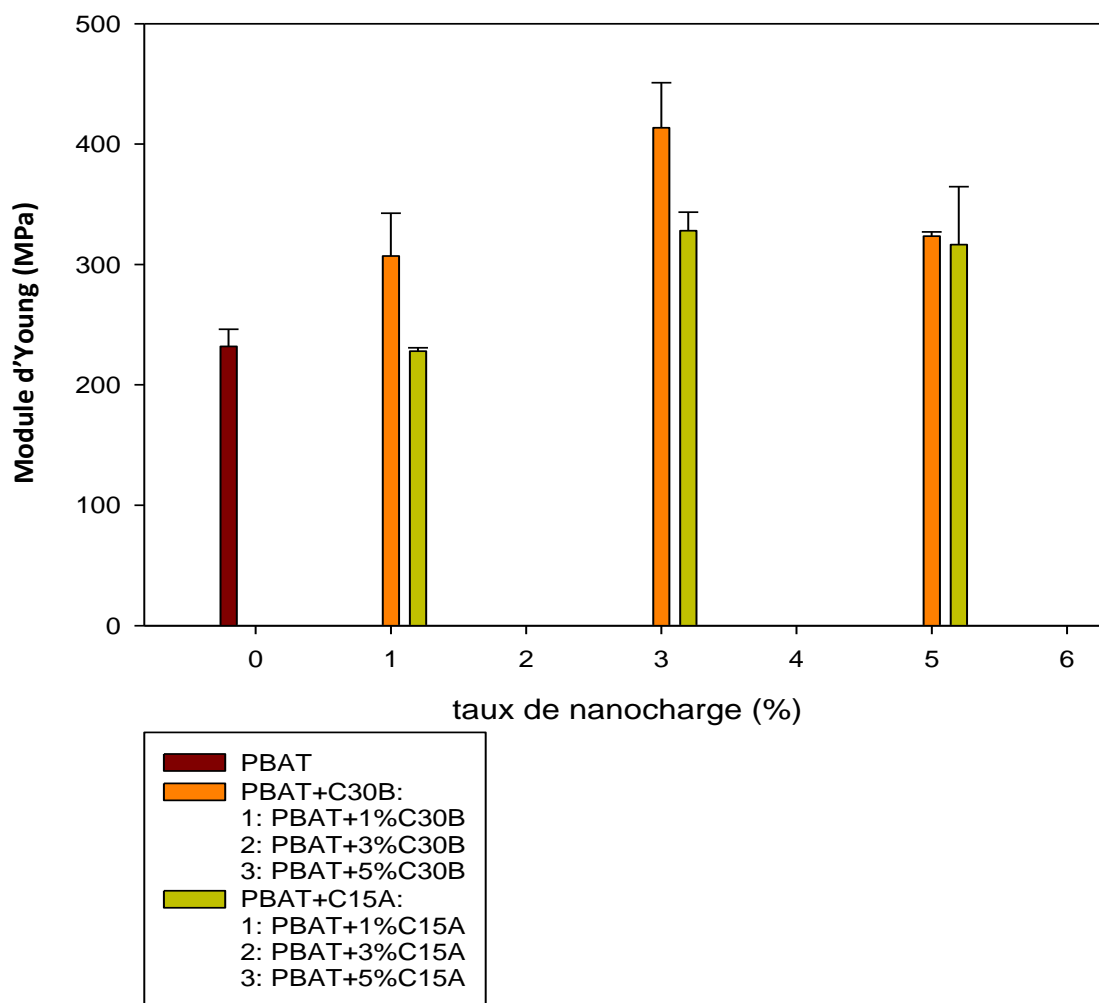
Cette diminution est plus prononcée pour une composition de 5% en poids de C30B.

Généralement, la contrainte à la rupture augmente avec la teneur en nanocharge dans le cas de nombreux nanobiocomposites. [30] Néanmoins, des résultats similaires ont été apportés par Someya et al. [7] sur des nanocomposites poly (butylène succinate) /MMT. Les auteurs ont attribué ce comportement à l'existence de défauts aux interfaces, et par conséquent, à une faible adhésion interrassiale entre la matrice et la nanocharge conduisant à une rupture du matériau.

De même pour Frédéric et al. [1] et Nayak [19] ont également trouvé que la contrainte à la rupture diminue dans le cas des nanocomposites respectivement à base de (PBAT/OMNT-Alk, PBAT/MMT-Na), et PBAT/Strach Nanocomposites.

Concernant le module d'Young, qui exprime la rigidité d'un matériau au début traction, il augmente en générale quand la nanocharge est dispersée d'une manière homogène dans la matrice biopolymères. [59]

L'ajout de la C30B et C15A dans la matrice PBAT induit une amélioration considérable du module d'Young pour l'ensemble des échantillons nanobiocomposites, même à faible taux de nanocharge comme indiqué en figure 45.



**Figure 45 :** Variation du module d'Young en fonction du taux de C30B et C15A pour le PBAT et ses nanobiocomposites PBAT/C30B et PBAT/C15A 0, 1, 3 et 5 % en masse.

A titre d'exemple, le module d'Young augmente de 232 MPa pour le PBAT pur pour atteindre la valeur de 413,5 MPa et 328 MPa respectivement pour les nanobiocomposites contenant 3% de la Cloisite 30B et 3% de la Cloisite 15A, ce qui est équivalent soit à une augmentation d'environ 78% avec 3% Cloisite 30B et 43% en présence de 3% Cloisite 15A.

L'amélioration du module d'Young du PBAT est due à l'incorporation de la nanocharge, qui lui confère une plus grande rigidité et qui a pour rôle de répartir les contraintes sur la matrice Polymère.

Cependant on a eu une meilleure augmentation de la rigidité avec 3% de Cloisite 30B qui est expliquée en partie par la bonne dispersion de l'argile.

Cette augmentation du module est probablement due à la bonne dispersion nanocharges donnant une interaction forte entre la matrice de PBAT et les nanocharges. Les nanobiocomposites PBAT/C30B ont montré des résultats élevés que ceux de PBAT/C15A en raison de la présence des groupements OH qui forment une liaison hydrogène avec les groupements carbonyles de la matrice de PBAT augmentant de ce fait l'interaction à l'interface [60].

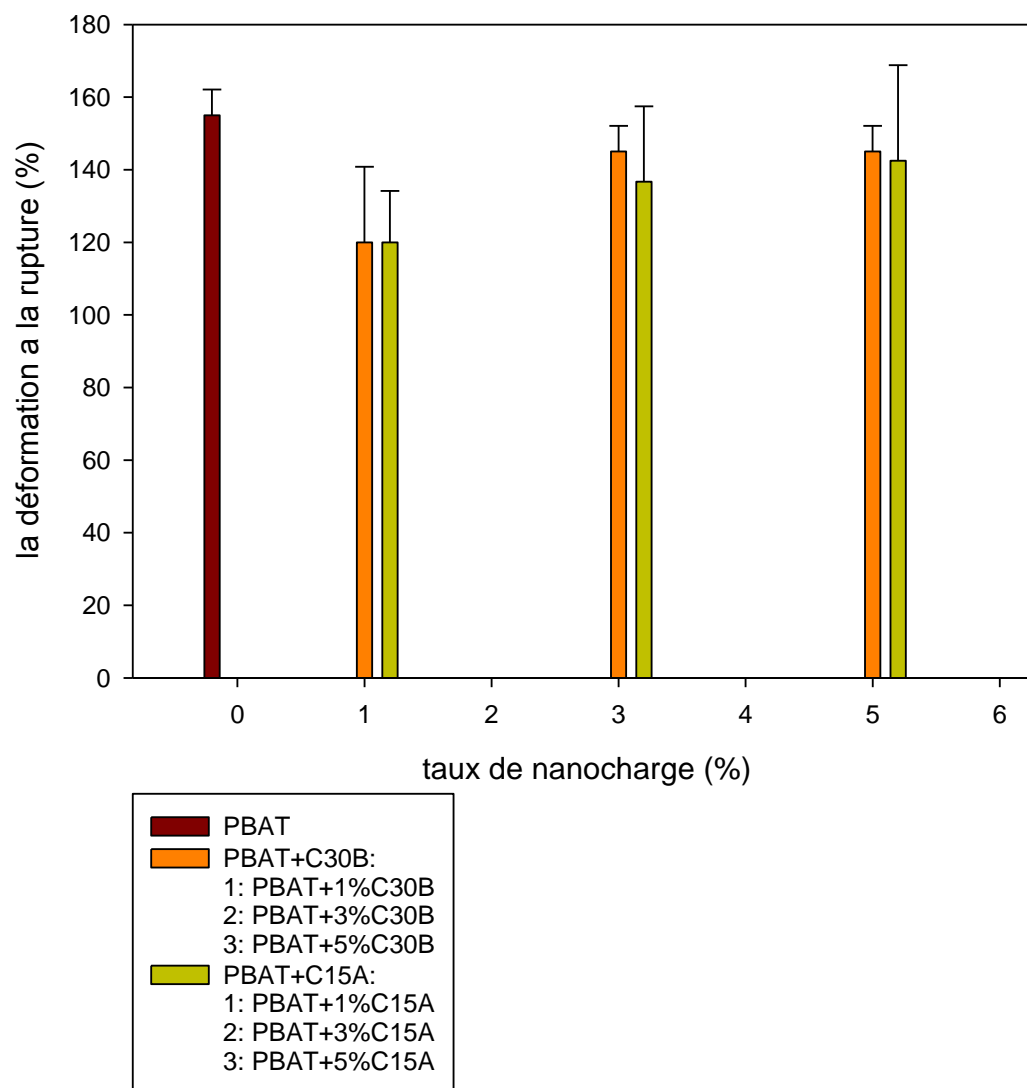
Les propriétés mécaniques du PBAT et des nanobiocomposites à base de PBAT préparés dans les mêmes conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 17.

**Tableau 17:** propriétés mécaniques en traction du PBAT et des nanobiocomposites PBAT/Cloisite 30B et PBAT/Cloisite 15A à différent taux de nanocharge.

Paramètre	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PBAT	232	20.95	155
PBAT/1%C30B	307	18.36	120
PBAT/3%C30B	413.5	17,75	145
PBAT/5%C30B	323.5	15.45	145
PBAT/1%C15A	228	18.35	120
PBAT/3%C15A	328	18.1	136.66
PBAT/5%C15A	316.5	17.9	142.5

L'ajout de la Cloisite 30B et 15A dans la matrice PBAT induit une diminution de l'allongement à la rupture pour l'ensemble des échantillons nanobiocomposites même à faible taux de nanocharge comme indiqué en figure 46.

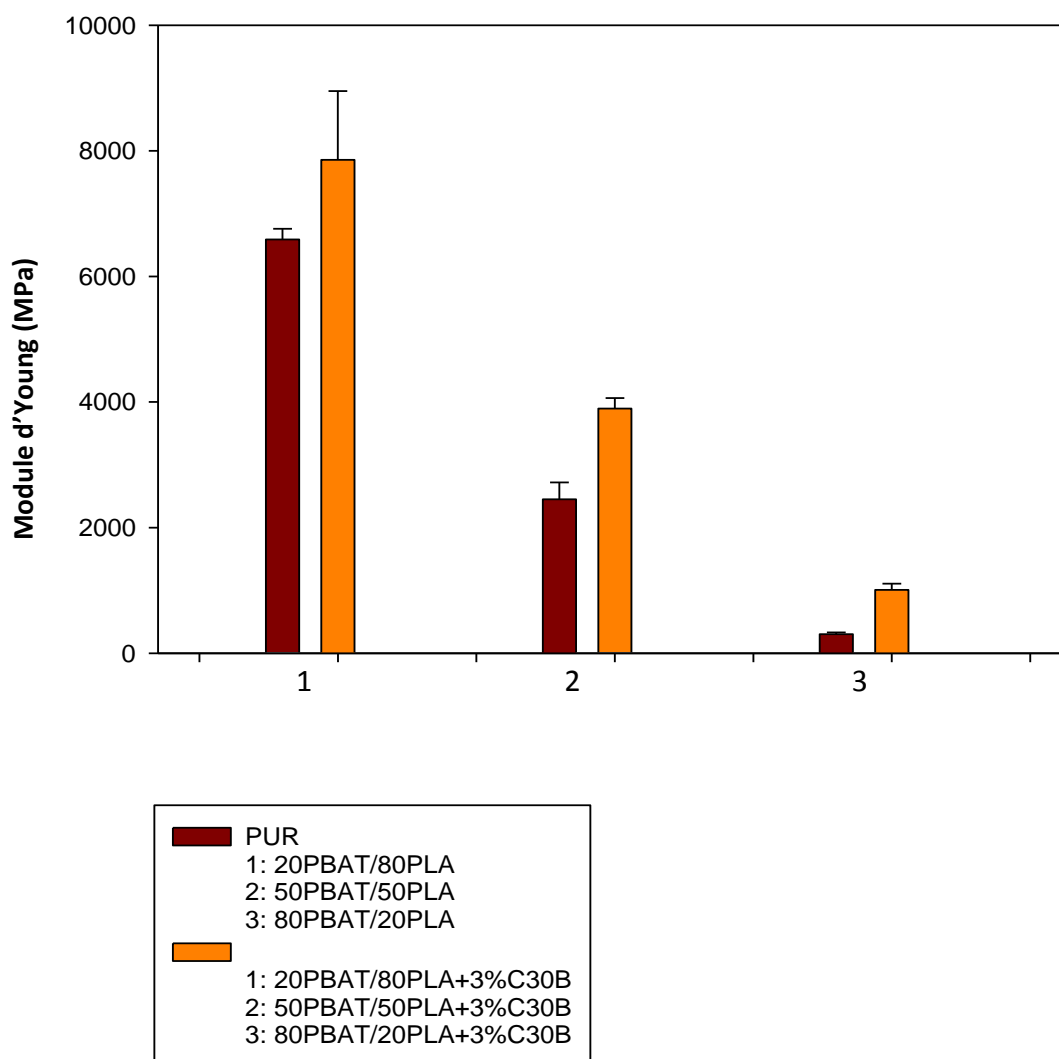
Pour finir, l'allongement à la rupture tend à diminuer pour ce type de matériaux quand l'interaction entre le polymère et la nanocharge devient plus forte et s'accompagne d'une faible mobilité des chaînes macromoléculaires.



**Figure 46 :** Variation de la déformation à la rupture fonction du taux de C30B et C15A pour le PBAT et ses nanobiocomposites PBAT/C30B et PBAT/C15A 0, 1,3 et 5 % en masse.

### ☞ Mélange (PLA/ PBAT) et ces nanobiocomposite

La variation du module d'Young des mélanges PBAT/PLA et des nanocomposites PBAT/PLA/C30B en fonction de la composition est représentée sur la figure 47.



**Figure 47:** Variation du module d'Young des Mélanges PBAT/PLA et des nanobiocomposites des Mélanges à base 3% de la Cloisite 30B.

On note bien que l'ajout de la C30B à la matrice PBAT/PLA augmente sensiblement le module d'Young. Cette augmentation est attribuée à la meilleure adhésion interfaciale au sein des mélanges en présence de C30B. [58]

L'ensemble des Modules d'Young des Mélanges PBAT/PLA et des nanocomposites ternaires des Mélanges à base 3 % de la Cloisite 30B sont représenté dans le tableau 18.

**Tableau 18:** Modules d'Young des Mélanges PBAT/PLA et des nanobiocomposites des Mélanges à base 3% de la Cloisite 30B.

Paramètre	Module d'Young (MPa)
PBAT/PLA (80/20)	304.66
PBAT/PLA (50/50)	2450
PBAT/PLA (20/80)	6590
PBAT/PLA/3%C30 (80/20)	1009.5
PBAT/PLA/3%C30 (50/50)	3896.66
PBAT/PLA/3%C30 (20/80)	7855





*Conclusion générale  
et perspectives*

## *Conclusion générale et perspectives*

Ce travail a permis d'élaborer des nanocomposites binaires PBAT/nanocharge (C30B, C15A) à différents taux (1, 3 et 5% en masse) et les mélanges binaires de PBAT/PLA avec une composition de (80/20), (50/50) et (20/80) ainsi que les nanocomposites ternaires du mélange PBAT/PLA à un taux de nanocharge de 3% en masse de C15A et de C30B par voie fondue en utilisant extrudeuse bis-vis puis de les caractériser par différentes techniques telles que DRX, MEB, DSC, ATG/dTG et les tests mécaniques de traction.

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

☞ La DRX nous indique que les nanocomposites (binaires et ternaires) à base de la C30B ont une structure exfoliée alors que l'ensemble des nanocomposites à base de la C15A présentent une structure intercalée, excepté la composition ayant 1% de C15A qui présente une structure exfoliée.

☞ L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré une morphologie à deux phases, on observe une morphologie nodulaire pour les compositions binaires 50/50 et 80/20 traduisant leur immiscibilité, par contre, le mélange binaire PBAT/PLA de composition 20/80 présente une morphologie co-continue. Ce résultat est dû à une tendance à la miscibilité.

☞ Une meilleure tendance à la miscibilité a été remarquée pour l'ensemble des mélanges ternaires en présence de la nanocharge. Les meilleurs résultats ont été observés dans les mélanges PBAT/PLA de composition 20/80 en présence de 3% en masse de C30B et C15A par les quelles la morphologie co-continue devient de moins en moins prononcée.

☞ L'analyse par DSC a permis de déterminer la  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$ . L'ensemble des résultats ont montré que les paramètres thermiques des mélanges binaire PBAT/PLA et de la matrice PBAT n'ont pas été peu affectés par la présence de la C30B.

☞ L'immiscibilité des mélanges binaires PBAT/PLA a été remarquée clairement avec une formation de deux phases par analyse MEB, confirmée par DSC qui a donné deux température de transition vitreuse.

## *Conclusion générale et perspectives*

---

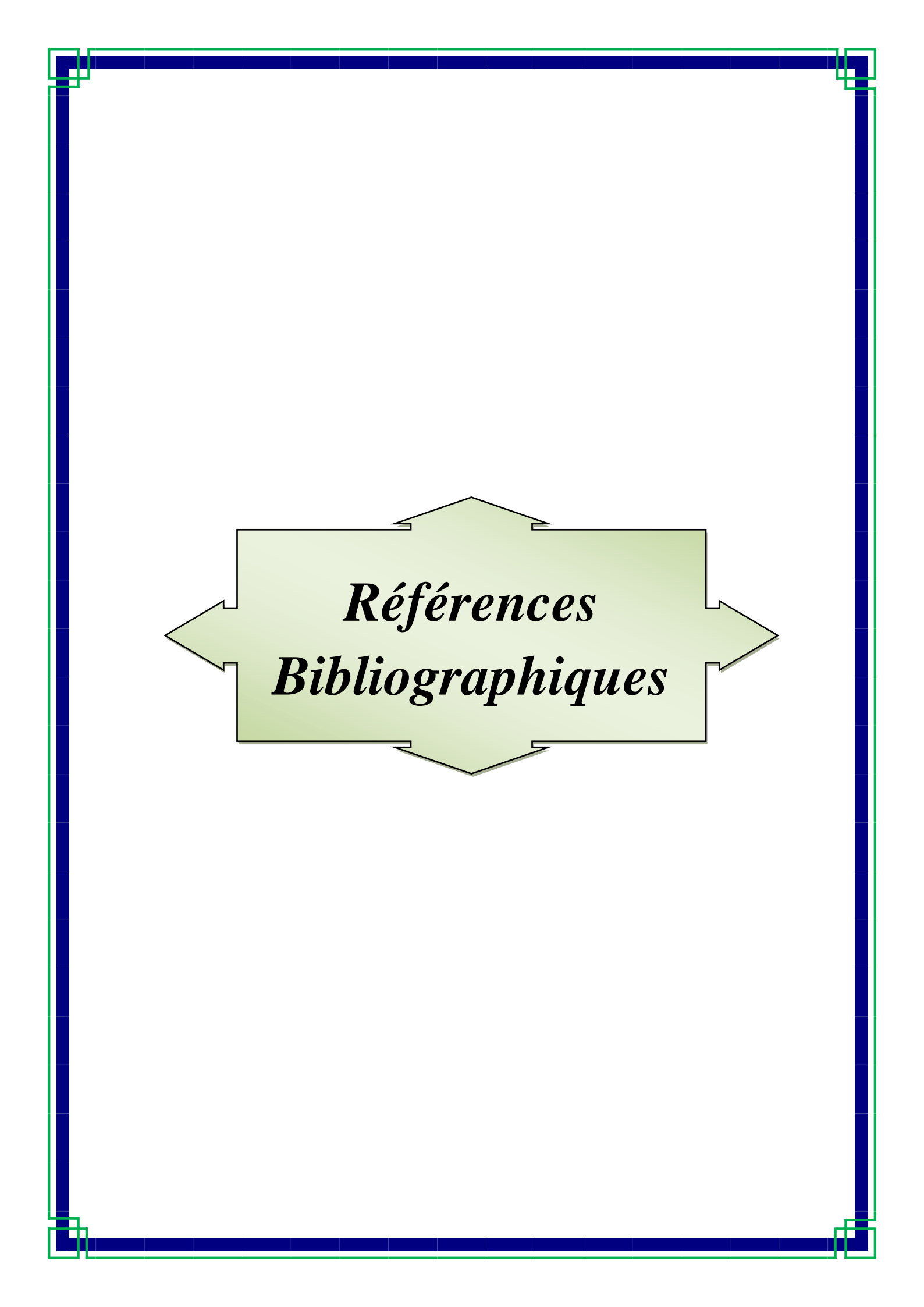
☞ Pour ce qui est de l'analyse thermogravimétrique des nanocomposites binaires PBAT/C30B et PBAT/C15A les résultats obtenus montrent une légère amélioration de la stabilité thermique. Les mélanges ternaires montrent une dégradation en une seule étape avec l'apparition deux pic, le 1<sup>er</sup> correspond à la dégradation du PLA et le 2<sup>ème</sup> à la dégradation du PBAT.

☞ Les propriétés mécaniques ont été améliorées (module d'Young) qui est enregistrée avec l'ajout de la nanocharge dans la matrice PBAT et dans les mélanges binaires PBAT/PLA.

☞ Concernant les nanobiocomposites binaires PBAT/nanocharge, les meilleures propriétés thermiques et mécaniques sont enregistrées avec l'ajout de 3% en masse de la C30B ce qui est forcément lié à la bonne dispersion de cette dernière dans la matrice PBAT, et quand aux mélanges ternaires PBAT/PLA/C30B, les meilleurs propriétés (mécanique, morphologie) ont été observées dans la composition 20/80.

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

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



*Références  
Bibliographiques*

## *Références bibliographiques*

[1] : Frédéric Chivrac, Zuzana Kadlecova, Eric Pollet, Luc Averous, J Polym Environ, 14393–401, (2006)

[2] : F. Démé, E. Peuvrel-Disdier et B. Vergnes, Rhéologie, 19, 31-39, (2011)

[3]: Luc Averous, A review, Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews, 443, 231-274, (2004)

[4]: Kikku Fukushima, Meng-Hsiu Wu, Sergio Bocchini, Amaliya Rasyida, Ming-Chien Yang, Materials Science and Engineering C 32 1331–1351, (2012)

[5]: Yoshihiro Someya, Yuichi Sugahara, Mitsuhiro Shibata, Journal of Applied Polymer Science, 95, 386–392 (2005)

[6]: Jung-Hung Chen, Chin-Chi Chen et Ming-Chien Yang, J Polym Res, 182151–2159, (2011)

[7]: Yoshihiro Someya, Toshiyuki Nakazato, Naozumi Teramoto, Mitsuhiro Shibata, Journal of Applied Polymer Science, 91, 1463–1475 (2004)

[8]: Long Jiang, Michael P. Wolcott et Jinwen Zhang, Biomacromolecules, 7, 199-207, (2006)

[9]: Mukesh Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, et M. Rahail Parvaiz, Bioresource Technology, 101, 8406–8415, (2010)

[10]: Pierre Feuilloley, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture)

<http://www.vegemat.com/fr/archives.htm>

[11]: Claire cerclé, mémoire de maîtrise es sciences appliquées, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, université de Montréal, (10/2009)

## *Références bibliographiques*

---

[12]: BBC Research, use of Bioplastics by Global Region, 2008-2015  
<http://www.oic.co.kr/image/bcc38403.gif>

[13]: Jean Mario Julien, thèse doctorat, développement de polymères et composites alvéolaires bio-sources à base de poly (acide lactique), université de Lille (17/06/2011)

[14]: Gaudin Solene, thèse de doctorat, étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables, université Blaise Pascal, (2008)

[15]: Samir Fodil, les biomatériaux, Pôle Européen Plasturgie, (29/10/2008)

[16]: Subrahmaniyan Kasirajan et Mathieu Ngouajio, A review Springer, 32, 501–529, (2012)

[17]: Zoubida Saadi thèse doctorat, « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation- Etude de l'écotoxicité de ces polymères », université du Maine, (2008)

[18]: Laurent Belard, thèse doctorat, « nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié », Université de Reims, (19/12/2007)

[19]: S. K. Nayak , 4914, 1406-1418, (2010)

[20]: Lynda Zaidi, Mustapha Kaci, Stéphane Bruzard, Alain Bourmaud et Yves Grohens, Polymer Degradation and Stability, 95, 1751-1758, (2010)

[21]: Toshitaka Yamamura, Masaki Omiya, Takenobu Sakai et Philippe VIOT, Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics, Japan, 13-16, ( November 2009)

[22]: Shu-Ying Gu, Ke Zhang, Jie Ren et Hui Zhan, Carbohydrate Polymers, 74, 79–85, (2008)

[23]: Sunggyu Lee et Mahin Shahlari, Department of Chemical and Biological Engineering, Rolla, MO 65409, U.S.A

[24]: Francesca Signori, Maria-Beatrice Coltelli et Simona Bronco, Polymer Degradation and Stability, 94, 74–82, (2009)

[25]: Shan Lin, Weinan Guo, Chunyin Chen, Jianli Ma et Biaobing Wang, Materials and Design, 36, 604–608, (2012)

## *Références bibliographiques*

---

- [26]: S. W. Ko, M. K. Hong, B. J. Park, R. K. Gupta, H. J. Choi et S. N. Bhattacharya, Polym. Bull, 63125–134, (2009)
- [27]: Smita Mohanty et Sanjay Kumar Nayak, Int J Plast Technol, 14(2)192–212, (December 2010)
- [28]: L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology, Hanser Publishers, 1989
- [29]: D. R. Paul, S. Newman, Polymer Blends, Academic, 1 + 2, (1976).
- [30]: Masami Okamoto et Suprakas Sinha Ray, Prog Polym Sci, 28, 1539–1641, (2003).
- [31]: M. Régis SCHACH, thèse de doctorat, Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus, l'université paris VI, 42, (2007).
- [32]: N. E. Suyatma, Thèse de doctorat, « Développement de films biodégradables à BASE de chitosane: Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la Compatibilisation», UNIVERSITE DE REIMS, juin 2006.
- [33]: Marie-Lise BARTHES, thèse de doctorat, Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites, l'université bordeaux 1, 115, (2010).
- [34]: G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt, Chimie macromoléculaire II, édition HRMANN, Paris, 1972.
- [35]: J. L. Halary, F. Lau prêtre de la macromolécule au matériau polymère synthèse et propriétés des chaînes, édition Belin, 2006.
- [36]: Paul C. Painter John F, Graf, et Michael M. Coleman, Macromolecules, 24, 5630-5638, 1991.
- [37]: Nicolas Jouault, Thèse doctorat, nanocomposite silice/polymère, université de Bretagne-sud, 16, (2011)
- [38]: Yoshitsugu Kojima, Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Yoshiaki Fukushima, Toshio Kurauchi et Osami Kamigaito, Journal of Materials Research 8 (5), 1185-1189, (1993)

## Références bibliographiques

---

- [39]: Naoki Hasegawa, Masaya Kawasumi, Makoto Kato, Arimitsu Usuki et Akane Okada, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87–92, (1998)
- [40]: E. Manias, H. Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer, E. J. Kramer et E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 33, 21, (2000)
- [41]: Assassi Fatima, mémoire magister, Synthèses et caractérisations des nanocomposites, université d'Oran, 3, (2010)
- [42]: M.W. Lertwimolnun, thèse doctorat, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivio, école des mines de Paris, 20-21, (2006)
- [43]: Dudley W. Thompson et James T. Butterworth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 151, 1, (June 1992)
- [44]: R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990, 1997
- [45]: Long Yu, *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, 369-386, (2009)
- [46]: Masami Okamoto, *American Scientific Publishers*, 8, 791–843, 2004
- [47]: Fiche technique: Ingeo™ Biopolymer 7001D de NatureWorks LLC, NW7001D\_051112V1
- [48]: Rémi Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, institut français de pétrole, *Matériaux*, (2002)
- [49]: Cloisite® 15A Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc
- [50]: Hernandez Avila Marcel, thèse doctorat, étude de mélanges ternaires epoxyde/PMMA/montmorillonite, élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, institut de Lyon, (2007)
- [51]: Benhacine Fayçal, mémoire de magister, Elaboration de Nanocomposites par Intercalation à l'Etat Fondu, Caractérisation, université USTHB, (2012)
- [52]: 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)
- [53]: Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.



## *Références bibliographiques*

---

- [54]: Khalid Boubekri, Mémoire maîtres sciences (M.Se), propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène, Université Laval, (2006)
- [55]: Do Thi Vi Vi, thèse doctorat, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, (2011)
- [56]: Qingkai Meng, Marie-Claude Heuzey et Pierre J. Carreau, Polymer Degradation and Stability, 97, 2010-2020, (2012), Parakalan Krishnamachari et al, Environmental Science and Technology, 7, (2007)
- [57]: Yan Zhu, Hai-yun MA, Li-fang TONG et Zheng-ping FANG, J Zhejiang Univ Sci A, 9(11), 1614-1620, (2008)
- [58]: Sangmook Lee et Jae Wook Lee, Macromolecular Research, 15, 44-50, (2007)
- [59]: Stéphane Bruzaud, Jean-François Carpentier et Yves Grohens, Macromol Mater Eng, 289, 531–538, (2004)
- [60]: S. Mohanty et S. K. Nayak, J Polym Environ, 20, 195–207, (2012)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## Projet de fin d'étude

### Master II

Spécialité : Polymères et composites

#### Thème :

Etude des nanocomposites PBAT/Nanocharges et PBAT/PLA/Nanocharges :

Elaboration et caractérisation

#### Résumé :

Ce travail de mémoire de fin d'études porte sur l'étude des relations structure/procédés de mise en forme/propriétés finales de matériaux polymères PBAT, de mélanges binaires PBAT/PLA, de nanocomposites binaires PBAT/C30B et PBAT/C15A à différent taux de nanocharges (1, 3 et 5%), ainsi que les nanocomposites ternaires avec un taux de nanochage de 3% en C30B et C15A.

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

Cependant le PLA a certaines limites de processabilité par les technologies de la plasturgie. Le renforcement de ses propriétés à l'état fondu a été obtenu grâce à l'introduction du PBAT en vue de lui conférer une meilleur ductilité.

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

- DRX à fin de poursuivre l'état de la dispersion de la charge dans la matrice.
- MEB pour analyser la morphologie de nos matériaux et examiner la miscibilité des mélanges PLA/PBAT en présence des nanocharges.
- DSC qui permet de déterminer les transitions de phase et étudier la miscibilité des différents mélanges.
- ATG qui va nous indiquer les domaines de la stabilité thermique.
- Des tests mécaniques en traction pour voir l'effet des nanocharges sur les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PBAT.

#### Etudiants

KHENNACHE Mehdi  
FERMAS Walid

#### Encadreurs

Mr: A. HABI

Promotion 2013