

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Abderahmane Mira- Béjaia**

Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



**Mémoire de fin de cycle**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master en Génie des Procédés**  
Option : Génie Chimique

**Thème**

**Elaboration et caractérisation de nanocomposites  
à base de PLA et de différentes nanocharges**

**Présenté par :**

MADI Farouk  
BEHLOUL Salim

**Encadré par :**

Mlle Aida BENHAMIDA  
Mme Cherifa REMILI

*Promotion: Juillet 2011*

## **Pour ceux qui savent écouter**

*« Père qu'est ce que être un homme ? »  
Etre un homme mon fils  
« C'est d'avoir la raison plus lourde que le cœur »  
Sans pour cela qu'elle puisse l'écraser  
C'est avoir le cœur léger  
Et ne pas le laisser s'envoler  
Dire non quand il le faut et ne pas laisser le « Oui »  
Sombrier dans l'oubli  
Etre un homme mon fils  
« C'est aimer sans se noyer dans la passion »  
C'est être dur comme un roc  
Et ne pas casser  
Tendre comme une mère  
Et ne pas se plier  
Ne jamais oublier que la vie  
« N'est ni un éternel jour  
Ni une éternelle nuit »  
« Père est ce qu'un homme se trompe ? »  
« Il se trompe mon fils pour acquérir de l'expérience »  
Et pour quoi l'expérience père ?  
Pour ne plus se tromper fils  
Père qu'est ce que la sagesse ?  
« La sagesse mon fils et une profonde parole »  
Et qu'est ce qu'une profonde parole père ?  
Le silence mon fils  
Père es- tu un homme ?  
« Mon fils cent ans ne suffisent pas pour modeler un homme »  
Alors qu'es tu père ?*

# Remerciements

Nous commençons tout d'abord par remercier Dieu le miséricordieux et le très miséricordieux de nous avoir donné la patience pour pouvoir mener ce travail à terme.

Nous remercions également nos promotrices *M<sup>lle</sup> Aida BENHAMIDA* et *M<sup>me</sup> Cherifa REMILI* pour nous avoir guidés et transmis tout leur savoir faire pour voir ce travail aller à sa fin.

Nous exprimons nos vifs remerciements à *M<sup>me</sup> ZAIDI* pour avoir mis à notre disposition tous les outils et les moyens nécessaires pour réaliser ce travail et pour ses précieux conseils.

Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et de juger notre travail.

Nos remerciements vont également à tous les membres du laboratoire des matériaux organiques, ainsi qu'à toute personne ayant participé de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.

Notre profonde reconnaissance et notre affection vont aussi à nos deux familles, ce mémoire est un peu le leur.

## ABREVIATIONS

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styène.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

CMC : Cellulose microcristalline.

C30B : Cloisite 30B.

*d* : Distance inter-feuillets.

DRX : Diffraction des Rayons X.

DSC: Dynamic Scanning Calorimetry.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

MET : Microscope Electronique à Transmission.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

PET : Polyéthylène Téréphtalate.

PLA : Acide Polylactique ou Polylactide.

PHA : Polyhydroxyalcanoates.

PHV: Polyhydroxyvalérate.

PHBV: 3-Polyhydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate.

PP : Polypropylène.

PMMA : Polyméthacrylate de Méthyle.

PS: Polystyrène.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

Tg : Température de Transition Vitreuse.

Tc : Température de Cristallisation.

Tf : Température de Fusion.

3C30B : Cloisite 30B à trois pourcent de charge (en masse).

5C30B : Cloisite 30B à cinq pourcent de charge (en masse).

3CMC : Cellulose microcristalline à trois pour cent de charge (en masse).

5CMC : Cellulose microcristalline à cinq pour cent de charge (en masse).

## Liste des figures

**Figure 1 :** Organigramme des différentes familles de biopolymères.

**Figure 2:** Croissance du marché des polymères biodégradables.

**Figure 3 :** Voies de synthèse de l'acide polylactique de degré de polymérisation élevé.

**Figure 4 :** Structures chimiques des énantiomères (+) et (-) : D(-) et L(+) de l'acide lactique.

**Figure 5 :** Mécanisme de la dégradation thermique du PLA.

**Figure 6 :** Représentation d'Arrhénius de la conductivité ionique pour un mélange LiBF<sub>4</sub>/POE et un nanocomposite POE/MMT.

**Figure 7 :** Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT.

**Figure 8 :** Nanoparticule de silice.

**Figure 9:** Structure cristallographique de la montmorillonite.

**Figure 10 :** Structure de la Cellulose microcristalline.

**Figure 11 :** Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ.

**Figure 12 :** Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

**Figure 13 :** Schéma définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires.

**Figure 14 :** La structure du Polylactide.

**Figure 15 :** La structure de la Cloisite 30B.

**Figure 16 :** Spectre IRTF du PLA vierge.

**Figure 17 :** Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

**Figure 18 :** Spectre IRTF de la Cellulose (CMC).

**Figure 19 :** Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B.

**Figure 20 :** Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B entre 950-600cm<sup>-1</sup>.

**Figure 21 :** Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B entre 2000-950 cm<sup>-1</sup>.

**Figure 22** : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B entre 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 23** : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3CMC, PLA/5CMC.

**Figure 24** : Diffractogramme de DRX du PLA.

**Figure 25** : Diffractogramme de DRX du PLA vierge, PLA /3C30B et PLA /5C30B.

**Figure 26** : Diffractogramme de DRX du PLA vierge, PLA /3CMC et PLA /5CMC.

**Figure 27** : Micrographie en MEB de la surface fracturée du film de PLA vierge.

**Figure 28** : Micrographie en MEB de la surface fracturée du film de PLA /3C30B.

**Figure 29** : Micrographie en MEB de la surface fracturée du film de PLA /5C30B.

**Figure 30** : Micrographie en MEB de la surface fracturée du film de PLA /3CMC.

**Figure 31** : Micrographie en MEB de la surface fracturée du film de PLA /5CMC.

**Figure 32** : Thermogrammes ATG du PLA vierge et des nanocomposites PLA/3C30B et PLA/5C30B.

**Figure 33** : Thermogrammes DTG du PLA vierge, nanocomposites PLA/3C30B et PLA/5C30B.

**Figure 34** : Thermogrammes de perte de masse du PLA vierge et des nanocomposites PLA/3CMC et PLA/5CMC.

**Figure 35** : Thermogrammes DTG du PLA vierge, nanocomposite PLA/3CMC et PLA/5CMC.

## Liste des tableaux

**Tableau I** : Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

**Tableau II** : Principales caractéristiques du PLA.

**Tableau III** : Codes et compositions des formulations préparées.

**Tableau IV** : Différentes températures de dégradation et le taux de résidu du PLA, du PLA/C30B et du PLA/CMC.

# *INTRODUCTION*

# INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux issus de ressources naturelles et renouvelables suscitent depuis ces dernières années un intérêt considérable en raison principalement de la raréfaction des ressources fossiles et du souci grandissant de la préservation de l'environnement. Ce phénomène s'est accéléré par la mise en place récente de politiques de développement durable qui visent à promouvoir des solutions plus respectueuses de l'environnement dans le domaine des énergies et des matériaux. Les polymères biodégradables ou biopolymères, qui ont fait l'objet de nombreuses recherches, apparaissent comme une alternative de plus en plus crédible pour répondre aux préoccupations environnementales. Les biopolymères se divisent en deux classes : les agro-polymères, tels que l'amidon, les protéines etc., et les biopolyesters (PHA, PLA,...). Certains de ces biopolyesters (polyesters biodégradables) peuvent être produits à partir de ressources renouvelables. Cependant, pour certaines applications, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont notamment l'incorporation de charges de taille nanométrique. Ces matériaux combinant biodégradabilité de la matrice et renfort de la charge sont appelés 'nano-biocomposites' et ont déjà fait l'objet de nombreuses publications.

Dans notre travail nous nous intéressons à l'étude de cette nouvelle classe de matériaux, et plus particulièrement aux nano-biocomposites à base d'une argile et d'une nanocharge organique.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation des nanocomposites en solution. Cette technique revêt un intérêt particulièrement au niveau du laboratoire qu'au niveau industriel.

Notre mémoire se divise en quatre principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui présentera les polymères biodégradables, leur classification et les différents domaines de leur application.

Le second chapitre englobe une présentation de la matrice étudiée, qui est le polyacide lactique ainsi que les structures et les caractéristiques des différentes charges à savoir la Cloisite 30B et la cellulose microcristalline.

Le chapitre III est consacré à la présentation du protocole expérimental suivi dans notre étude. Le mode d'élaboration et les différentes méthodes de caractérisation (IRTF, ATG, MEB et enfin la DRX) sont présentées.

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion et permettra de faire une étude comparative entre les propriétés des nanocomposites à base de nanocharge minérale et organique.

# Chapitre I

## **LES POLYMERES BIODEGRADABLES**

### **I.1. Introduction**

Le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets. Actuellement, diverses solutions sont déjà mises en œuvre pour pallier à ce problème de consommation, avec, par exemple, le recyclage ou l'incinération ; l'innovation la plus prometteuse reste cependant le développement de polymères et « biopolymères » biodégradables. Ces derniers offrent généralement des propriétés au moins égales voire supérieures à leurs homologues non biodégradables, ces nouveaux matériaux présentent en général, l'avantage de se dégrader de manière non toxique dans les conditions environnementales, ceci sans gaspiller les énergies fossiles. Ce phénomène connu sous le terme de « biodégradation » consiste en la dégradation résultant d'une activité biologique (présence de micro-organismes) menant à une modification de la structure chimique d'un matériau.

La voie des matériaux plastiques dits biodégradables permet à la fois de répondre à la question des ressources renouvelables et à celle de la biodégradabilité. La prise de conscience croissante des problèmes liés à l'environnement, la diminution des espaces pouvant être convertis en décharges, associés à la raréfaction du pétrole avec les conséquences économiques que cela entraîne, nous incite à trouver de nouvelles solutions plus judicieuses pour traiter le problème que représentent, aujourd'hui, les matières plastiques. Nous étudierons dans un premier temps les questions sur la biodégradabilité. Qu'est-ce que c'est ? Qu'est-ce qu'un biopolymère ? Nous détaillerons ensuite la classification des polymères biodégradables, leurs propriétés et leurs applications. Enfin, nous nous attarderons sur un exemple de polymère biodégradable, qui est le Polylactide (PLA) [1].

## I.2. Qu'est-ce que la biodégradabilité ?

Un produit est dit biodégradable, si après usage il peut être décomposé (digéré) naturellement par des organismes vivants. La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit organique. Elle est rapportée d'une part à la faculté du produit d'être dégradé, et d'autre part sa vitesse de digestion dans le milieu biologique. Par exemple, une feuille morte est biodégradable à 100% en quelques semaines, alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 4000 ans.

La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire dès lors disponibles pour la synthèse de constituants cellulaires (croissance du vivant).

La biodégradation d'un matériau dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

- **Les paramètres physico-chimiques** du milieu de dégradation. La température favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer. Le pH, la présence d'oxygène et l'action des UV vont également influencer sur le phénomène. On comprend aisément que la dégradation ne sera pas la même dans un désert, en haute montagne ou dans un marécage.
- **Les paramètres microbiologiques** du milieu de dégradation : selon le matériau considéré, la nature et l'abondance des micro-organismes présents sur le site vont avoir un impact sur la vitesse de dégradation.
- **La structure chimique et la morphologie du polymère** constituant le matériau. Un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. Pour être conformes aux normes et respecter les temps de dégradation imposés, certains produits ne peuvent parfois pas dépasser quelques dizaines de microns d'épaisseur. La cristallinité du

polymère, qui dépend de sa structure mais aussi des conditions de mise en œuvre, a également une influence sur sa biodégradabilité. Les plastifiants et autres additifs vont également modifier les caractéristiques du matériau et influencer sur son aptitude à la biodégradation [2].

### **I.3. Définition d'un polymère biodégradable**

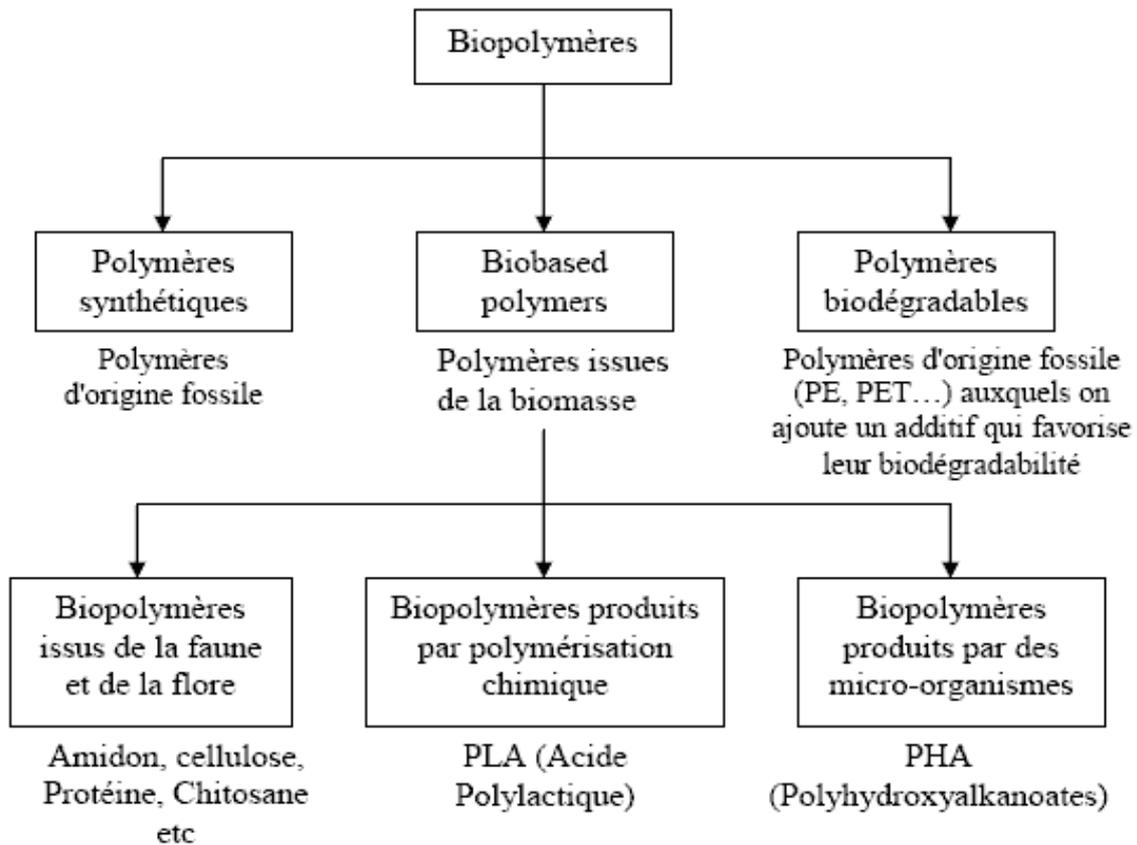
Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. C'est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique (les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible) et qui conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), nouvelle biomasse ou résidus [3].

### **I.4. Classification**

Les polymères issus de la pétrochimie sont considérés comme non biodégradables. Par exemple, plusieurs siècles sont nécessaires pour dégrader totalement le polyéthylène.

Cependant pour être utilisable, un matériau ne doit pas être seulement biodégradable, mais aussi avoir des propriétés mécaniques indispensables à son usage. Les matériaux biodégradables seront donc fabriqués soit à base de polymères naturels modifiés afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, soit à base de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par les microorganismes [4].

On peut diviser les biopolymères en trois familles distinctes, comme le montre la figure 1 :



**Figure 1** : Organigramme des différentes familles de biopolymères [4].

- **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Bio-based polymers** : ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes :
  - Biopolymères issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
  - Biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA (acide polylactique).
  - Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHV, PHBV).

## **I.5. Propriétés**

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des matières plastiques, dont la biodégradabilité est la plus importante.

### **I.5.1. La biodégradabilité des biopolymères**

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{H}_2\text{O}$  [5].

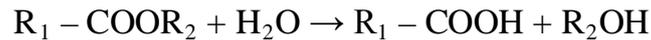
A l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [6].

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues [7].

Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en présence d'oxygène (ou la formation de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en anaérobie) et une nouvelle biomasse (humus).

Grâce aux enzymes qu'ils excrètent, les microorganismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des polymères.

Les polyesters sont des polymères avec des liaisons, facilement clivables par les estérases largement présentes chez les organismes vivants, suivant la réaction :



La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont :

- Utilisation à courte durée de vie et jetable.
- Risque de contamination des matériaux rendant difficile le triage et le recyclage des déchets.
- Application à court terme en contact avec le sol.
- Application qui nécessite des précautions d'hygiène et de stérilisation dans le domaine médical.
- D'une manière générale, pour les applications où il est difficile de contrôler les déchets.

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement [8].

### **I.5.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères**

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène [9], ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver

leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport.

### **I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle [10].

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [11].

En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important.

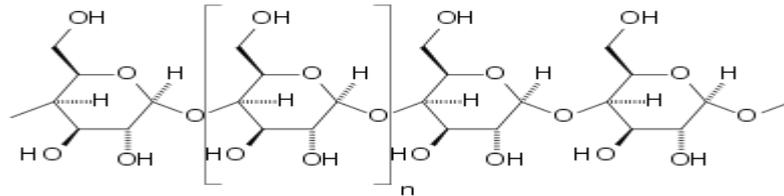
### **I.5.4. Propriétés chimiques**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles et électrophiles [12].

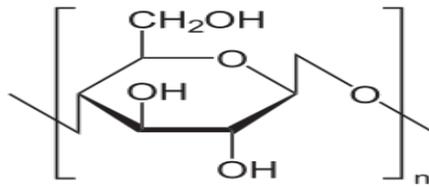
La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [13].

On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les structures chimiques de quelques polymères issus du végétal sont comme suites :

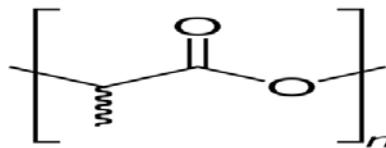
- Amylose



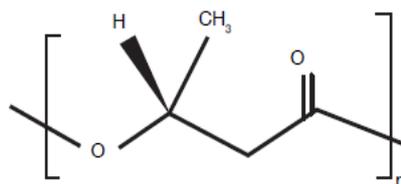
- Cellulose



- Acide polylactique



- Polyhydroxybutyrate



Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères [14].

## **I.6. Applications des polymères biodégradables**

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

### **I.6.1. En médecine et pharmacie**

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifie dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [15].

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [16].

### **I.6.2. En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle [17]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'augmenter la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent *in situ*. Des gains économiques et environnementaux sont alors obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques pour l'environnement et réduit le coût de main-d'œuvre.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [18]. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction.

### **I.6.3. En emballage**

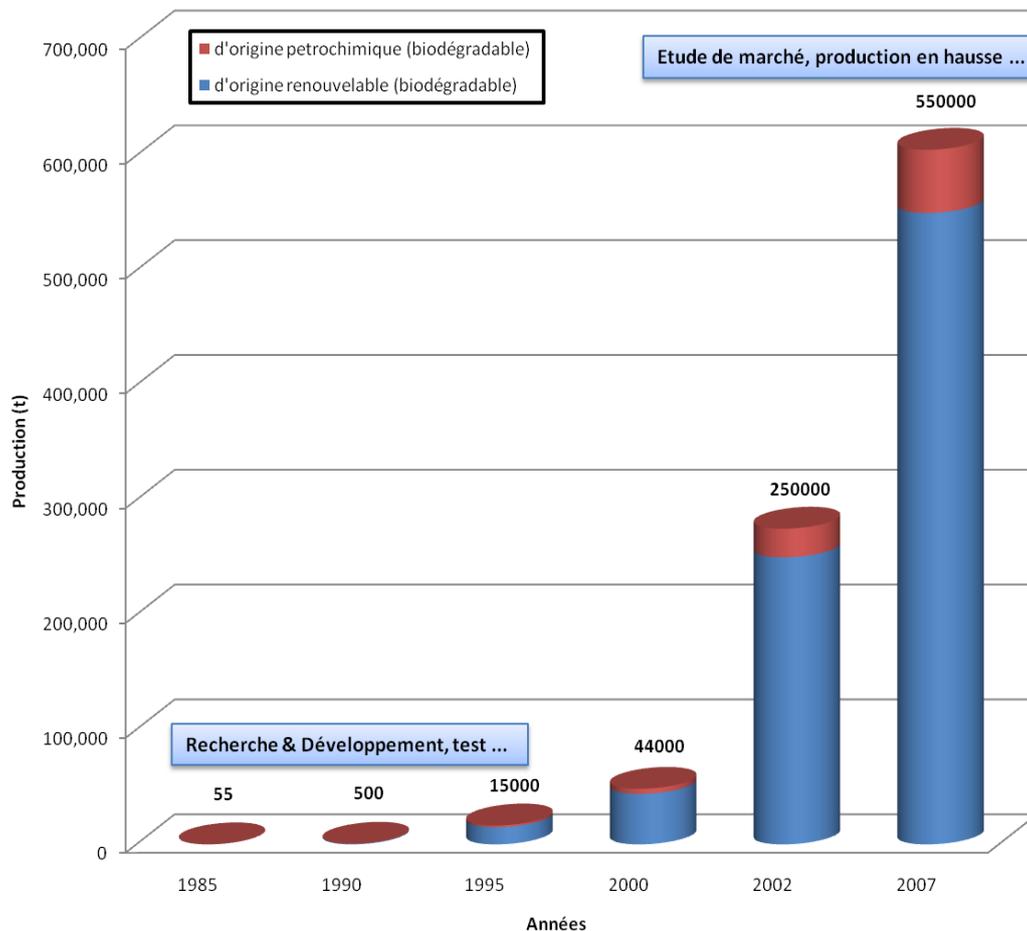
Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [19].

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau, intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [20].

Trois types de biopolymères existent, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur d'emballage.

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive pour des usages courants se sont traduites par l'accumulation de plastique dans notre environnement est d'après la (Figure 2) on peut clairement constater cela, et encore mieux de voir l'avancement de notre nouvelle technologie des « Biopolymères » au cour des dernières vingtaines d'années.



**Figure 2:** Croissance du marché des polymères biodégradables [20].

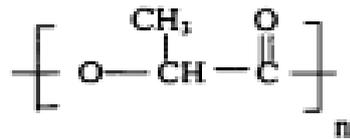
## I.7. Acide polylactique (PLA)

### I.7.1. Historique et définition

Comme son nom l'indique, c'est dans le lait que, en 1780, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) a trouvé un acide qu'il a séparé en cristallisant un sel de calcium. Scheele avait découvert « L'acide lactique » mais il pensait avoir trouvé un composant du lait et non un produit de fermentation du lait. L'acide lactique a été ainsi employé pendant des siècles comme conservateur dans beaucoup de produits alimentaires [21].

Ainsi, le PLA est un polyester aliphatique biodégradable, produit à partir des ressources renouvelables, est qui a suscité beaucoup d'attention dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs. Les monomères d'acide lactique

sont obtenus à partir de la fermentation de féculé de maïs et de sucre.



### Acide polylactique

La polymérisation de l'acide lactique produit un polyester thermoplastique biodégradable possédant une biocompatibilité et des propriétés physiques assez bonnes comparées aux autres biopolymères.

#### I.7.2. Structures

Le PLA est l'un de ces polymères, dans lequel les longues molécules filiformes sont construites par la réaction d'un groupement acide et d'une molécule d'acide lactique sur le groupement hydroxyle d'une autre molécule pour donner une jonction ester. Dans le corps, la réaction se fait en sens inverse et l'acide lactique ainsi libéré est incorporé dans le processus métabolique normal. On obtient un polymère plus résistant en utilisant l'acide glycolique, soit seul, soit combiné à l'acide lactique.

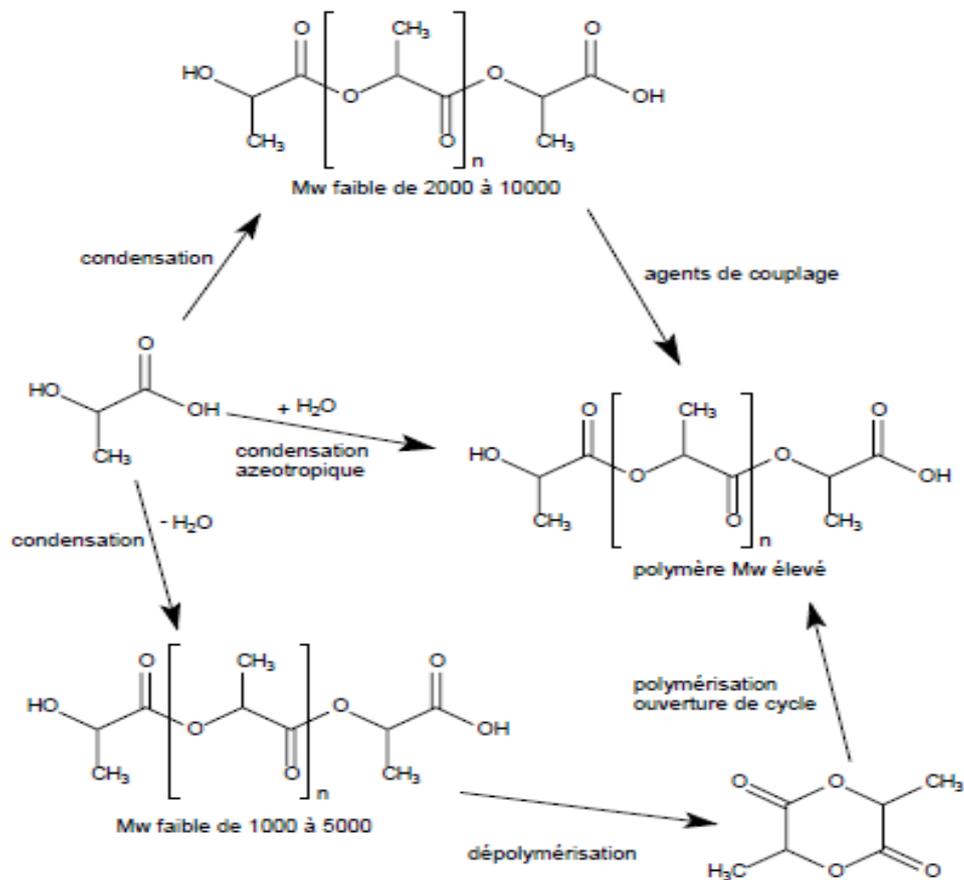
Afin de produire le PLA trois méthodes de synthèse ont été développées :

➤ La première méthode consiste à réaliser une polycondensation directe à partir d'acide lactique. Elle nécessite des temps réactionnels relativement long et fournit des polymères dont la masse molaire reste limitée à 20 000 g/mol. Cette méthode peut causer quelques problèmes comme la formation d'eau susceptible d'hydrolyser les chaînes du PLA ou la présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation qui limite également la polymérisation.

➤ La seconde voie, la plus utilisée, est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide qui permet de synthétiser le PLA en des temps réactionnels beaucoup plus courts avec des masses molaires d'environ 100 000 g/mol. Cette méthode comporte deux étapes. La première étape consiste en la formation du lactide à partir de l'acide lactique et en présence d'un catalyseur organométallique (octanoate

d'étain  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR})_2$ ). Un mélange de L-lactide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puis l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier et séparer les lactides. La deuxième étape consiste en la polymérisation du lactide par ouverture du cycle en présence d'octanoate d'étain. Par cette voie la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 h pour la polycondensation). De plus, cette polymérisation présente l'avantage de se faire en l'absence de solvant.

➤ Une troisième voie innovante consiste à synthétiser de l'acide polylactique par extrusion réactive à partir de l'acide d'octanoate d'étain et de triphényle phosphin, ce procédé ne nécessite que quelques minutes de réaction.

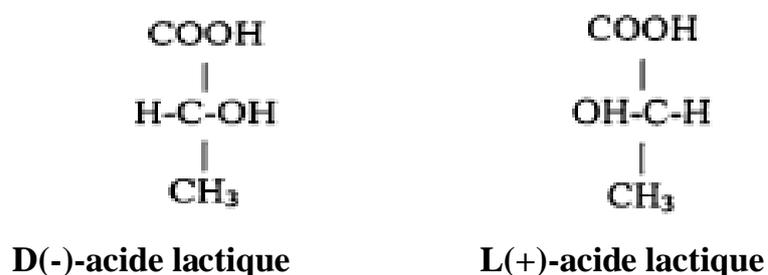


**Figure 3 :** Voies de synthèse d'acide polylactique de degré de polymérisation élevé [21].

La synthèse du PLA est particulièrement intéressante parce qu'il peut être obtenu indirectement à partir de ressources renouvelables. L'acide lactique peut être produit par fermentation du glucose par diverses souches microbiennes du genre Lactobacille en fonction du polysaccharide naturel qui fait office de substrat.

L'acide lactique obtenu par fermentation est neutralisé avec de l'hydroxyde de calcium pour éviter que l'acidification du milieu n'inhibe l'activité microbienne. Une nouvelle acidification avec de l'acide sulfurique permet de précipiter le calcium sous forme de sulfate de calcium et de récupérer l'acide lactique par filtration. Le produit final sera purifié en fonction de l'utilisation que l'on souhaite faire de l'acide lactique. Il peut ensuite être polymérisé en PLA de poids moléculaire élevé en suivant les différentes voies de synthèse présentées dans la figure 3.

L'acide lactique présente deux configurations stéréochimiques : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique. Le PLLA constitué d'acide L-lactique pur est un composé semi-cristallin possédant une température de transition vitreuse de l'ordre de 60°C et une température de fusion qui peut varier entre 159 et 180°C. Le mélange des isomères L et D conduit généralement à un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse varie de 50 à 55°C [22].



**Figure 4** : Structures chimiques des énantiomères (+) et (-) : D(-) et L(+)  
d'acide lactique.

Suite à la nature chirale de l'acide lactique, différentes formes d'acide polylactique existent:

Le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L, L-lactide (connu aussi comme L-lactide). Le PLLA a une cristallinité d'environ 37%, une

température de transition vitreuse entre 50-80 °C et une température de fusion de 173-178 °C. Suivant la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline par exemple tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe.

### **I.7.3. Caractéristiques physico-chimiques du PLA**

- Densité : 1,25.
- Température de transition vitreuse : 55-60°C.
- Température de fusion (ou mélange) : 145-155°C.
- Température de cristallisation : 100-120°C.
- Température de dégradation : 240-250°C.
- Indice de fusion (ou fluidité) : 4-20 g/10 min (190°C / 2,16Kg).
- Module d' Young (élasticité) : 2500-4500 MPa.
- Résistance à la traction : 30-50 MPa.
- Déformation en traction : 3-6 %.
- Limite d'élasticité en traction : 20-70 MPa.
- Résistance au choc (Izod) : 8-32 J/m.
- Cristallinité : 0-1 %.

### **I.7.4. Avantages et inconvénients du PLA**

Le PLA est un polymère semi-cristallin, dont les propriétés optiques (transparence) et mécaniques sont proches de celles du PET. Il présente cependant des points positifs mais aussi négatifs qui sont résumés comme suit :

- **Avantages**
- ✓ Haute rigidité (réduction d'épaisseur possible).
- ✓ Très bonnes propriétés optiques (Brillance/transparence pour le PLA Amorphe).
- ✓ Bonne barrière aux graisses et huiles.
- ✓ Très bonne barrière aux arômes.
- ✓ Haute perméabilité à l'eau (films "respirant").
- ✓ Perméabilité intermédiaire aux CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

- ✓ Très haute énergie de surface (décoration).
- ✓ Facilité de transformation sur outils PO/PS et PVC.
- ✓ Pas ou peu de retrait/gauchissement.
- ✓ Propriétés organoleptiques.
  
- **Inconvénients**
  - ✓ Matériau très fragile (en faible épaisseur).
  - ✓ Perméabilité à l'eau/hydrolyse.
  - ✓ Température d'utilisation limitée à la Tg ~60°C (PLA amorphe).
  - ✓ Pas de tenue à l'état fondu.
  - ✓ Pas de cristallisation à l'état pur du PLA.

### **I.7.5. Domaines d'application du PLA**

Le PLA trouve des applications dans divers domaines, particulièrement dans le domaine biomédical (sutures, sacs de dialyse, dispositif d'administration d'agents actifs...) du fait de sa biocompatibilité. Il est également utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires ou non (barquettes, gobelets, couverts, films, flacons...) ou de produits de consommation courante (badges d'accès, stylos,). Le PLA peut également se présenter sous forme de fibres textiles tissés ou non et est utilisés dans ce cas dans l'habillement, des produits d'hygiène féminine...etc.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux des portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant [23].

Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de

boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux [24].

Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène.

## **I.7.6. Propriétés du PLA**

### **I.7.6.1. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques de ce matériau varient suivant la proportion de stéréo-isomères D ou L (le Poly (L-acide lactique) est pratiquement 100% cristallin), mais le PLA est un polymère plutôt rigide et cassant avec des propriétés mécaniques comparables à celles du polystyrène.

C'est le polymère biodégradable qui a été aujourd'hui le plus développé commercialement et il est produit sous divers noms. Ses propriétés mécaniques en font un matériau avec de nombreuses applications dans le domaine de l'emballage comme film de protection. De plus, il est sans risque pour le contact alimentaire car le monomère dont il est constitué, l'acide lactique, est un composé que l'on retrouve naturellement dans l'organisme humain. Pour cette raison, il est déjà utilisé comme fil de suture qui se résorbe naturellement sans nécessiter d'intervention chirurgicale ou dans diverses autres applications médicales ou pharmaceutiques.

### **I.7.6.2. Propriétés thermiques**

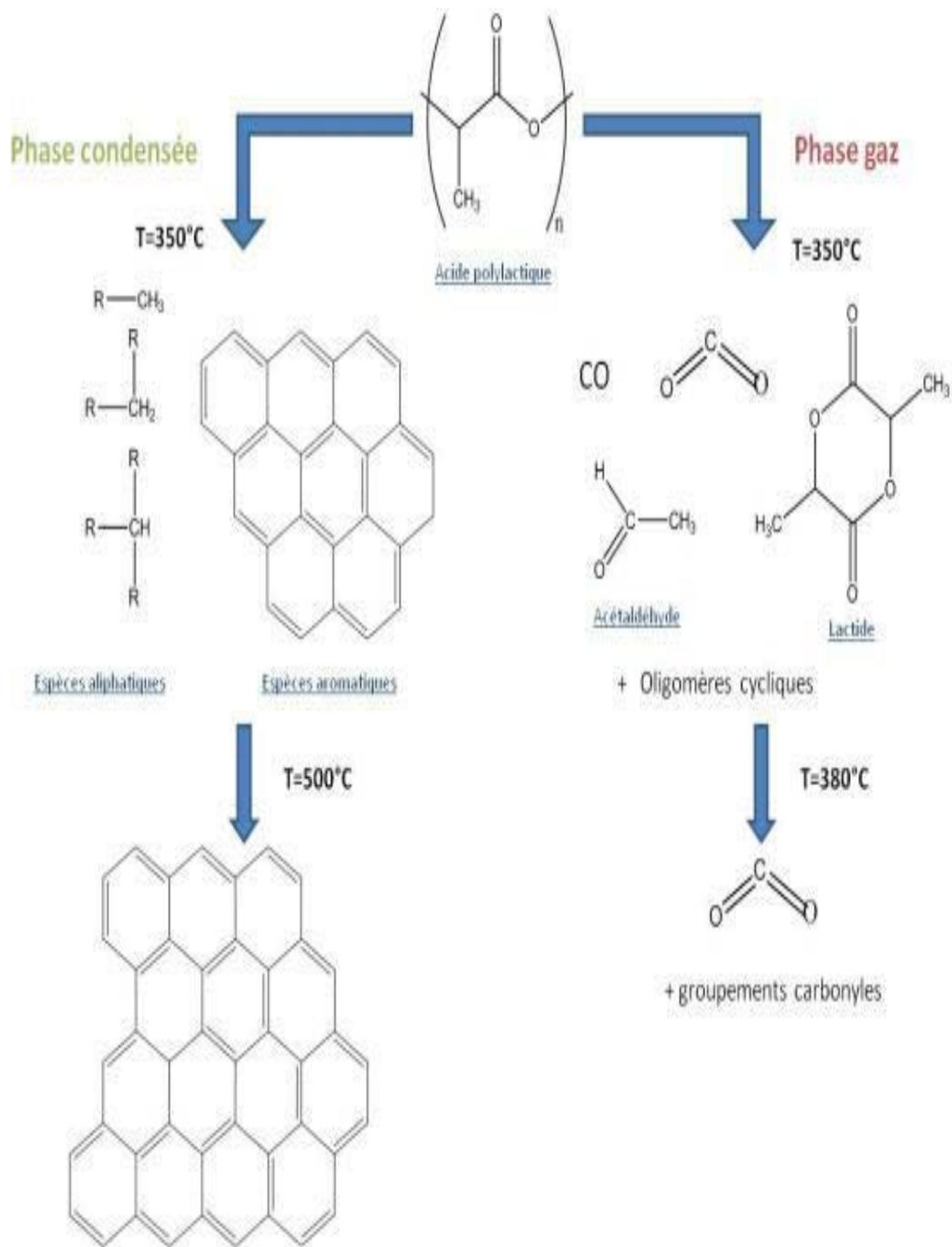
Le PLA est stable thermiquement jusque 300°C. A des températures supérieures, la dégradation du PLA entraîne la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés.

Vers 350°C, l'analyse des effluents gazeux par IRTF a permis de montrer que la décomposition du PLA entraîne la formation d'eau, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'acétaldéhyde et de lactide ou d'oligomères cycliques. Les recherches ont montrées que la présence de lactide ou d'oligomères cycliques est due à la fois aux réactions inter- et intramoléculaires d'échange ester-ester mais aussi à l'homolyse (réaction radicalaire) de la chaîne du polymère [25]. Le dioxyde de

carbone et l'acétaldéhyde sont les principaux produits formés lors de l'homolyse du PLA. Le monoxyde de carbone est obtenu lors des réactions d'échange ester-ester par hydrolyse de la fonction ester du PLA [26].

Par ailleurs, les températures importantes favorisent les réactions radicalaires. Ceci permet d'expliquer qu'avec l'augmentation de la température de pyrolyse, l'acétaldéhyde et le dioxyde carbone sont encore détectables dans les effluents gazeux vers 380°C alors qu'il n'y a plus de monoxyde de carbone à partir de cette température.

L'analyse des résidus obtenus par traitement thermique du PLA par RMN à l'état solide montre que, dès 350°C, la dégradation du polymère entraîne la formation d'espèces aromatiques et des espèces aliphatiques sont maintenues. Le résidu carboné obtenu après un traitement thermique à 500°C est composé de carbones aromatiques.



**Figure 5** : Mécanisme de la dégradation thermique du PLA [26].

# Chapitre II

## LES NANO-BIOCOMPOSITES

### II.1. Les nano-biocomposites

L'utilisation des matières plastiques a connu une grande expansion à la fin du 20ème siècle. Les polymères de synthèse ont remplacé les métaux, les verres, les céramiques et le bois dans diverses applications. Ces matières plastiques sont principalement produites à partir des combustibles fossiles. Une fois utilisées, elles sont jetées dans l'environnement, générant une quantité importante de déchets difficilement assimilables par la nature. De même, leur incinération génère du gaz carbonique, et dans certains cas, des gaz toxiques. Ceci pose des sérieux problèmes pour l'environnement. Les « biopolymères », qui sont des polymères d'origine naturelle, représentent donc une alternative aux polymères de synthèse. Ils présentent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux : ils sont multifonctionnels, biodégradables et biocompatibles. Cependant, les biopolymères présentent de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. La recherche sur ce type de composites est relativement récente, mais elle ouvre de nouvelles applications des biopolymères. L'ajout des nanocharges d'argile est donc un atout pour l'élargissement des applications. De là découle la définition des nano-biocomposites qui sont constitués d'une bio-matrice (polymères biodégradables et biocompatibles) et de nanocharges minérales ou organiques. Ces nano-biocomposites offrent des perspectives prometteuses et font de cette nouvelle classe de matériaux un domaine émergent très prometteur.

Les biopolymères envisageables pour l'élaboration de nanocomposites sont principalement des polyesters et des polysaccharides, la montmorillonite est l'argile la plus utilisée (soit sous forme de montmorillonite sodique ou d'organo-argile). Quelques exemples de biopolymères utilisés jusqu'à présent sont:

- l'acide polylactique.
- le polyhydroxy butyrate.
- l'amidon.
- le chitosane.
- l'acétate de cellulose.
- la gélatine.
- l'huile de soja.

### II.2. Les propriétés des nanocomposites

Les nanocharges permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, le renfort va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites, est la forte d'interaction inter-faciale entre la matrice polymère et les feuillets de la nanocharge.

Vu la multiplicité des nano-charges, nous allons prendre le renfort de type « argile » pour illustrer les propriétés conférées aux nanocomposites.

#### II.2.1. Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant une amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuille/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés. En revanche, le module d'un nanocomposite à base de polyméthylméthacrylate/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction inter faciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par de l'anhydride maléique. En ce qui concerne l'allongement à la rupture des thermoplastiques, l'ajout d'argile a plutôt tendance à le diminuer.

### **II.2.2. Stabilité thermique**

La stabilité thermique des systèmes polymère/argile, mesurée par thermogravimétrie, est généralement supérieure au polymère pur. Blumstein fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. D'autres types d'argiles et de matrices polymères ont ensuite été étudiés. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile, mais aussi par un effet barrière au transport de masse de produits volatils générés lors de la décomposition du matériau.

### **II.2.3. Propriétés feu**

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO<sub>2</sub>. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nano-charge de type argile.

### **II.2.4. Propriétés barrière au gaz**

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère. Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.

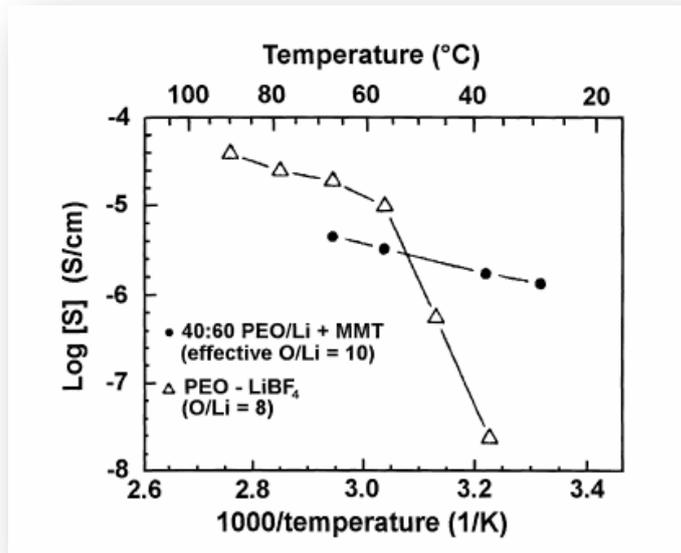
### **II.2.5. Autres propriétés des nanocomposites**

#### **✓ Stabilité dimensionnelle**

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

#### **✓ Conductivité ionique**

Wu et Vaia et al. [28] ont ouvert la voie de l'utilisation des nanocomposites lamellaires pour les électrolytes solides. Vaia et al. Montrent une stabilité de la conductivité ionique dans le cas de mélanges POE/Montmorillonite à température ambiante comparé au POE/LiBF<sub>4</sub> traditionnellement utilisé (figure 6).



**Figure 6** : Représentation d'Arrhénius de la conductivité ionique pour un mélange LiBF<sub>4</sub>/POE et un nanocomposite POE/MMT.

✓ **Influence sur la biodégradabilité**

L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs [29] les charges auraient un rôle catalytique, ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.



**Figure 7** : Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT [30].

✓ **Propriétés optiques**

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al. [31] montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

### II.3. Généralités sur les types de charges

Une des classifications des nanocomposites peut se faire selon la morphologie des nanoparticules qui y sont dispersées, plus particulièrement selon le nombre de leurs dimensions nanométriques (tableau I). Ce paramètre couramment admis peut se décliner sous l'appellation de facteur de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) des charges incorporées.

<b>Tableau I : Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées [32]</b>		
<b>Type de renfort</b>	<b>Forme</b>	<b>Dimensions Typiques</b>
<b>Particules de silice</b>	Sphères	Diamètre : 30 à 150 nm
<b>Whiskers de cellulose</b>	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15nm Longueur : 1µm
<b>Nanotubes de carbone</b>	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm Longueur : 10 à 50 µm
<b>Silicates en feuillets</b>	Disques flexibles	Diamètre : 50 à 500 nm Epaisseur : 50 à 500 µm

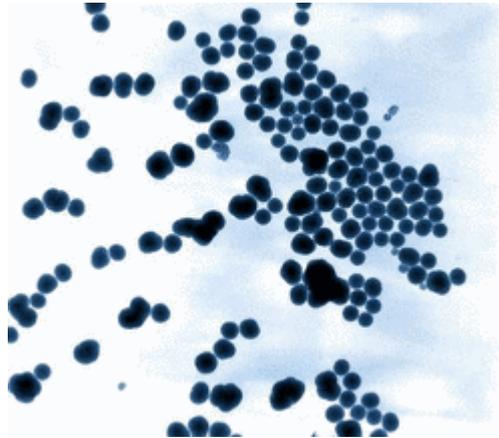
### II.4. Les différents types de renforts ou de charges

#### II.4.1. Les nanoparticules isométriques

Ce sont des renforts ou des charges qui possèdent trois dimensions nanométriques. Elles sont alors isodimensionnelles telles que le sont les billes de silice nanométriques. Cette catégorie regroupe :

- les agrégats d'atomes.
- les nanoparticules métalliques, amorphes ou cristallines : or, platine, argent, fer, etc...
- les fullerènes : variété allotropique sphérique ou pseudo-sphérique du carbone.
- les nanoparticules isométriques dérivées d'oxyde, de sulfure, de séléniure, de carbure etc.

L'incorporation de ce type de nanoparticule n'a pas pour vocation le renforcement mécanique. L'effet recherché se situe plutôt dans l'amélioration des propriétés particulières telles que l'optique, la conductivité, les propriétés magnétiques, etc.



**Figure 8** : nanoparticule de silice

#### **II.4.2. Les nanotubes et nanofibres**

Ce sont des charges qui possèdent deux des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres, la troisième étant beaucoup plus grande. Leur diamètre est inférieur à 100 nm et leur facteur de forme d'au moins 100 (longueur/diamètre). Ces charges sont alors :

- creuses comme les nanotubes : nanotubes de carbone à simple ou multi paroi, nanotubes de nitrure de bore, nanotubes naturels sous formes d'aluminosilicates tubulaire (imogolite).
- pleins comme les nanofibres ou les nanowhiskers : nanofibres de sépiolite (argile), nanowhiskers de cellulose extraites des carapaces de certains crustacés, nanowhiskers de phlogopite (aluminosilicates plein tubulaire).

De tels renforts confèrent aux matériaux résultant des propriétés exceptionnelles en termes de rigidité.

#### **II.4.3. Les plaques, lamelles et feuillets**

Ce sont des nanoparticules qui présentent des couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, les autres dimensions allant d'une dizaine à une centaine de nanomètres. Leur géométrie s'apparente à un feuillet. Cette famille de nanoparticules est issue de matériaux naturellement composés de feuillets. Parmi ce type de matériaux on peut trouver par exemple les nanofeuillets issue :

- des oxydes de carbone ou du graphite.
- des oxydes métalliques.
- des smectites et silicates à feuillets : argiles naturelles comme la montmorillonite.
- d'argile synthétiques : comme la laponite.

Les renfort du type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont actuellement un des systèmes le plus étudié. Les argiles sont peut-être un des renforts

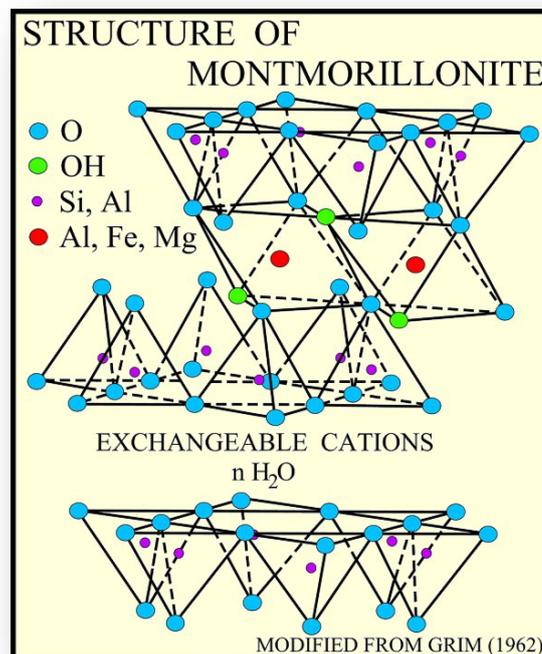
le plus connu et le plus utilisé. Ceci s'explique pour deux raisons : son abondance naturelle et son facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates) ce qui lui confère une grande surface spécifique. La structure des argiles lamellaires est formée de couches superposées. Chaque couche est constituée de deux feuillets de silice chargés négativement et d'un gap entre celles-ci appelé galeries qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silices ensemble. Pour que ces structures soient utilisées pour des nanocomposites, il faut séparer les différentes couches. Les propriétés obtenues par l'incorporation de ces nanoparticules dépendent du type d'argile, du choix du prétraitement de celle-ci, du polymère qui la reçoit et de la méthode utilisée pour incorporer les nanofeuillets d'argile dans le polymère

### ✓ Le cas de la Montmorillonite

La Montmorillonite est une argile à teneur faible en aluminium, sodium, fer et magnésium. Elle fait partie de la famille des smectites et se présente sous forme de feuillets empilés et liés par des forces électrostatiques.

Cette argile est naturellement hydrophile, empêchant sa bonne dispersion dans de nombreuses matrices polymères. Afin de palier à ce problème, l'argile doit subir un traitement chimique avant d'être utilisée comme nano-charge : l'argile naturelle doit être modifiée en organo-argile afin d'augmenter la compatibilité argile/matrice polymère. L'échange d'ions est une méthode de modification de la surface des feuillets permettant d'y parvenir. Les forces liant les feuillets les uns avec les autres étant relativement faibles, l'intercalation de petites molécules entre les feuillets est facile. Ce procédé permet d'améliorer la compatibilité entre les feuillets de la Montmorillonite et une matrice polymère et favorise ainsi la dispersion des feuillets au sein de cette matrice.

La structure cristallographique de la Montmorillonite a été établie en 1933 par Hofmann et al. [33] et améliorée ensuite par Marshall [34] et Hendricks [35]. La structure de base des smectites est celle de la pyrophyllite dont la formule est  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ .

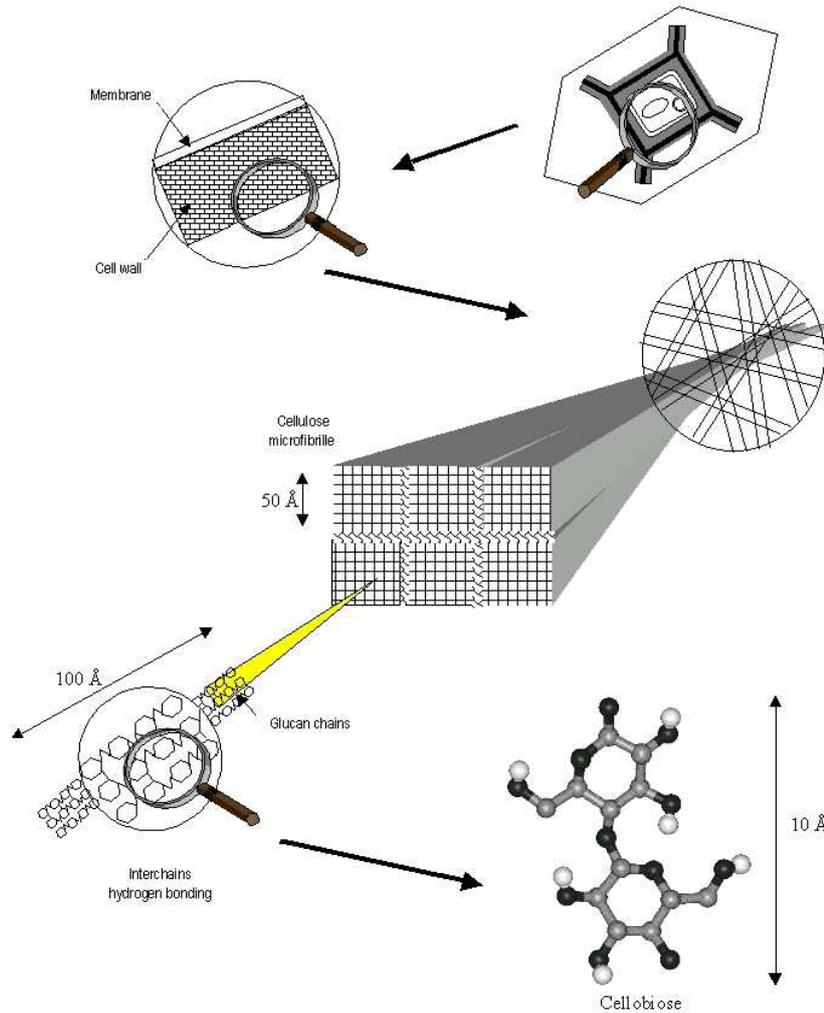


**Figure 9:** Structure cristallographique la montmorillonite[35].

La présence des ions substituables confère une capacité échangeuse cationique (C.E.C) à ces matériaux. La structure cristallographique induit une épaisseur des feuillets constante d'environ 0,95nm, cependant sachant que les feuillets sont superposés parallèlement, on définit une distance de répétition  $d_{001}$  correspondant à l'épaisseur d'un feuillet accompagné de l'espace interfoliaire (appelé aussi espace basal). Cette distance  $d_{001}$  dépend de la nature du cation compensateur, du taux d'hydratation ou du traitement organique que l'argile peut avoir subi. Les smectites peuvent aussi être distinguées selon la morphologie de leurs feuillets. On rencontre principalement dans la littérature : la montmorillonite qui se présente sous forme de plaquettes anisotropes souples ayant une taille pouvant varier de 100 nm à 0,5 mm.. Un élément essentiel ayant encouragé l'utilisation de ces renforts est la considérable surface spécifique développée comprise entre 750 et 800 m<sup>2</sup>/g. La présence d'ions compensateurs entre les feuillets des smectites peut aussi leur conférer la possibilité de « gonfler » en milieu aqueux [36]. On distingue le gonflement cristallin correspondant à la formation d'une monocouche de molécules d'eau se complexant avec les cations, conduisant à une augmentation de l'espace basal de 10 à 20 Å [37]. Ceci a pour effet de diminuer les forces électrostatiques attractives entre les feuillets. Le gonflement des smectites est favorisé par la présence de cations plutôt petits et faiblement chargés [38]. L'espace basal peut s'accroître au delà de 100 Å, grâce au gonflement osmotique, qui apparaît si l'énergie d'hydratation est supérieure aux forces électrostatiques attractives de Van der Waals. Cela débute par une présence d'eau libre qui s'accroît entre les feuillets et conduit à l'obtention de suspensions.

#### ✓ Le cas de la cellulose

La cellulose se présente sous la forme de microfibrilles cristallines présentant des propriétés physiques axiales proches de celles du cristal parfait. Des suspensions aqueuses de nanocristaux peuvent être préparées par hydrolyse acide du substrat. Les nanocristaux résultants se présentent sous forme de particules en bâtonnets ou *whiskers*, dont les dimensions dépendent de la nature du substrat (longueur typique de l'ordre de 100 nm et diamètre entre 5 et 20 nm). Ils peuvent être utilisés pour préparer des nanocomposites à matrice polymère. La formation d'un réseau rigide, résultant d'interactions fortes entre *whiskers*, est gouvernée par un mécanisme de percolation. Ce réseau obtenu par liaisons hydrogène conduit à un effet de renfort exceptionnel et à la stabilisation thermique du composite. Hormis des applications pratiques, l'étude de ces matériaux nanocomposites peut aider à la compréhension de certaines propriétés physiques comme les phénomènes de percolation géométrique et mécanique.



**Figure 10 :** Structure de la Cellulose microcristalline.

## II.5. Modification organophile des phyllosilicates

Les travaux d'Aranda et al. [39] ont montré la possibilité d'intercaler un polymère hydrophile tel que le polyoxyde d'éthylène (POE) entre les feuillets de la Montmorillonite. Cependant, afin de rendre les phyllosilicates organophiles, il est courant aujourd'hui de remplacer les cations de l'espace interfoliaire par un tensioactif cationique. La tête hydrophile de ce cation est généralement un ammonium ou un phosphonium quaternaire. La structure que prennent alors ces tensioactifs ainsi intercalés dépend de la longueur des chaînes alkyles, de la température, et de la densité de tensioactifs. Lagaly et al. [40] proposent à partir de mesures de diffraction de rayons X des organisations structurales monocouches, bicouches, pseudotrimoléculaires ou paraffiniques [41], en se basant sur l'augmentation de l'espace basal.

Cependant Vaia et al. [42] contestent ces résultats en se basant sur des mesures de spectrométrie infrarouge. Contrairement au cas précédent qui ne considère que des conformations *trans* pour établir leurs structures, ici sont étudiées les valeurs des longueurs d'ondes ainsi que leurs variations associées aux vibrations des groupements méthyle qui peuvent être en conformations *gauche* ou *trans*.

Ces travaux permettent de montrer que les chaînes intercalées peuvent être dans des états de gaz, de liquide, de cristal liquide ou de solide en fonction de la longueur des chaînes alkyles. Ils montrent notamment qu'une même distance interfoliaire peut provenir de différentes conformations. Hackett et al. [43] ont confirmé ces interprétations par des simulations de dynamique moléculaire.

Malgré la diversité des travaux effectués, la conformation des chaînes intercalées n'est pas encore totalement établie, mais il est cependant admis qu'une argile modifiée présente une distance interfoliaire augmentée, permettant une meilleure dispersabilité. Ce type d'argile organo-modifiée est d'ailleurs aujourd'hui commercialisé par certains fournisseurs.

Cependant, la stabilité thermique des alkyles ammoniums est diminuée par les interactions avec les aluminosilicates de 15 à 25°C impliquant une température de début de dégradation proche de 155°C [44] (cette diminution est encore plus importante avec un phosphonium mais les organo-silicates à base de phosphonium restent plus stables [45]). Cette stabilité thermique limite ainsi considérablement leur utilisation. Généralement il est préconisé d'utiliser un alkylimidazolium plus stable qu'un alkyl-ammonium dans les mêmes conditions

## **II.6. Elaboration des nanocomposites**

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite soit intercalé, soit exfolié. Trois principales voies d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation in situ et l'intercalation à l'état fondu.

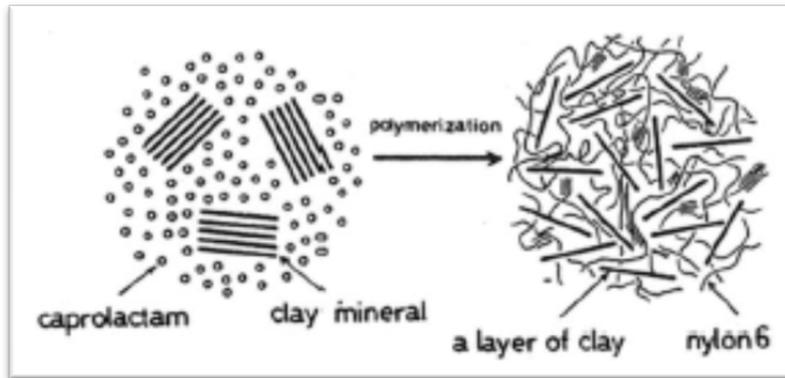
### **II.6.1. Mélange en solution**

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les feuillets de la nano-charge dans un solvant dans lequel le polymère est soluble.

Étant donné les faibles forces mises en jeu dans l'empilement des feuillets, un solvant adéquat disperse aisément les feuillets sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. Par évaporation du solvant, on obtient le nanocomposite. La force motrice de l'intercalation du polymère est le gain entropique apporté par la désorption des molécules de solvant, qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle liée au confinement des chaînes de polymère [46]. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'élaboration de nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

### **II.6.2. Polymérisation in situ**

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota [47], par la polymérisation d' $\epsilon$ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets par exemple d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein [48].



**Figure 11** : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al. [49].

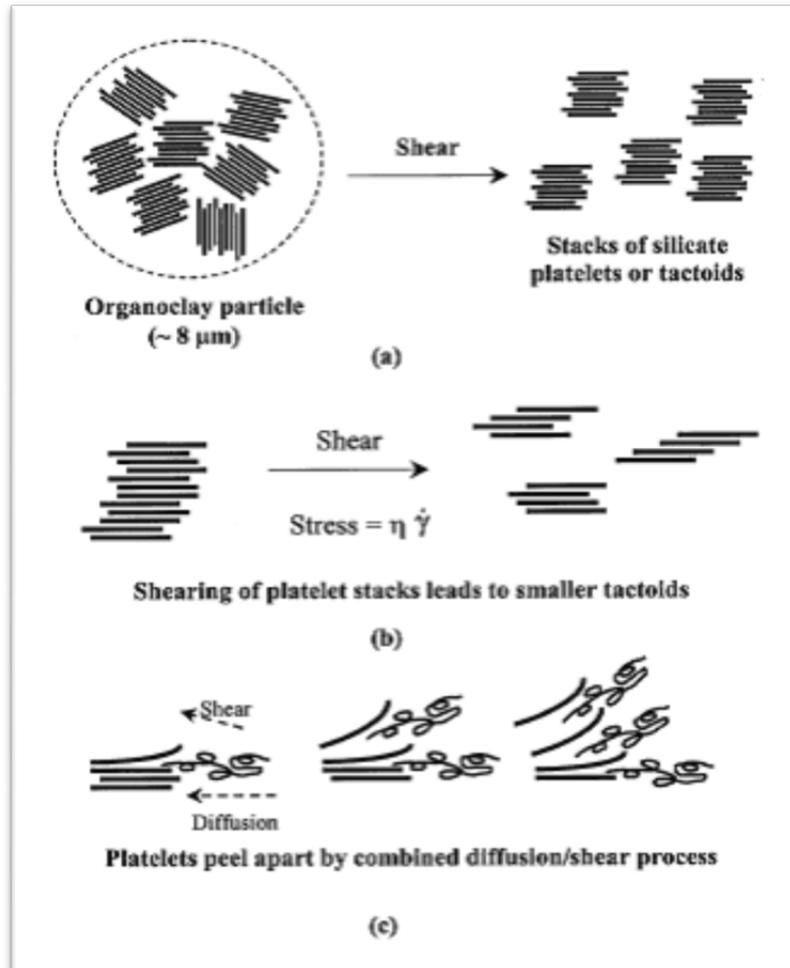
Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (figure 11). Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la Montmorillonite était « gonflée » avec un  $\alpha$ -amino acide ( $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-1-\text{NH}_2$ ) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de  $n$  les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du  $\epsilon$ -caprolactame. Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [50].

Dans les cas les plus favorables, une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation [51]. Lan et al. [52] montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation intra-lamellaire et extra-lamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée.

### II.6.3. Mélange à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993 [53]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec la nanocharge.

Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (figure 12).



**Figure 12** : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [53].

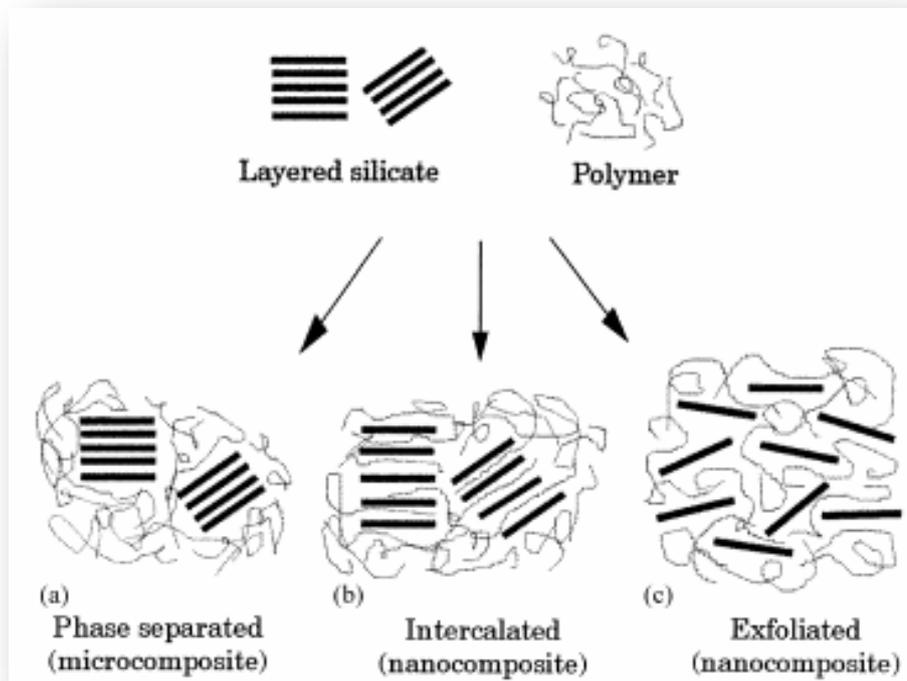
Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

## II.7. Morphologie des nanocomposites

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de la charge utilisée ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes.

- Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (micro-composite), dans lequel la charge n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les particules de la charge.
- La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée. Le plus souvent utilisant une charge lamellaire de type argile, la charge est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée.



**Figure 13** : Schéma définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires, d'après Alexandre et al [54].

## CONCLUSION

La demande du public en matière de matériaux renouvelables devient de plus en plus importante en raison notamment d'une plus grande sensibilisation à la protection de l'environnement. L'engouement pour les matériaux polymères biodégradables est aussi nettement perceptible depuis 3 ans, comme en témoignent les nombreux colloques et symposiums annuels consacrés à ce sujet ou les nombreux brevets déposés et qui rendent compte des stratégies adoptées par les firmes. Il en résulte une croissance sensible du marché des produits à base de polymères biodégradables. De nouveaux secteurs se développent comme les textiles et les non-tissés depuis l'arrivée sur le marché du PLA. Les performances

techniques de certaines applications ont été optimisées pour notamment les films pour fruits et légumes. Toutefois, certaines performances restent à améliorer pour des applications d'emballages ménagers. Les perspectives de développement des matériaux biodégradables sont encourageantes. Une législation harmonisée et internationale voit progressivement le jour. Une production mondiale de près de 5 millions de tonnes par an est prévue à l'horizon 2020. Cependant pour atteindre de telles productions, il reste à lever un certain nombre de verrous :

- le coût des matériaux biodégradables qui reste de 2 à 10 fois supérieur à celui des plastiques traditionnels. Ces coûts peuvent être baissés grâce à de nouvelles technologies ou à de nouveaux concepts.
- les performances techniques de certains matériaux qui sont à améliorer.
- l'absence de filière organisée dédiée à l'élimination et à la valorisation des déchets organiques (filiale de compostage par exemple).
- le manque d'éducation et d'implication du consommateur ou du citoyen en ce qui concerne le tri des déchets.

*Partie*  
*Expérimental*

# Chapitre III

## **PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

Depuis plusieurs années, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites afin d'allier les qualités de chacun de leurs constituants dans un matériau aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrières ...etc.).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des polymères biodégradables car ces derniers représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables pour des applications à durée de vie limitée. Parmi ces polymères, le PLA est l'un des polymères biodégradables qui peuvent être utilisés comme alternative prometteuse aux matériaux issus de ressources fossiles. En effet, le PLA est issu de ressources renouvelables, telles que le maïs, pomme de terre et autres produits agricoles. Par ailleurs, le PLA a de bonnes propriétés mécaniques, une bonne thermoplasticité, un degré de transparence élevé et une biocompatibilité. Toutefois, certaines de ses propriétés, comme les propriétés en flexion, la perméabilité aux gaz et la température de déformation thermique, sont assez faibles pour des applications très répandues. Pour cela, nous nous proposons d'incorporer deux types de nanocharges, une argile minérale et une cellulose microcristalline, afin d'améliorer certaines propriétés.

### **III.1. Protocole expérimental**

Dans cette partie, nous allons présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations de nanocomposites à base de polyacide lactique (PLA) chargé avec une charge minérale (Cloisite 30B) ou bien organique (CMC) est cela à différents pourcentages massiques ( 3% et 5% ).

Les différentes étapes de préparation des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées seront également détaillées, à savoir :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- La diffraction des rayons X (DRX).

- L'analyse thermogravimétrique (ATG).
- La microscopie électrique à balayage (MEB).

### III. 2. Matériaux utilisés

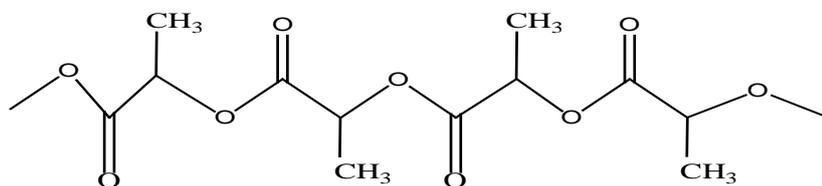
#### III.2.1. Polyacide lactique (PLA)

La matrice utilisée est du type Biomer, commercialisée sous le grade L9000 dont les différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II** : Principales caractéristiques du PLA utilisé.

Propriété	Valeur
Forme	Solide, granulé
Les propriétés optiques	Transparent, incolore
Masse molaire	220 000 g/mol
Point de fusion	155-160°C
Température de transition vitreuse (Tg)	55-60°C
Densité	1,25 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
pH à 20°C	7,0
Quantité d'isomère D	4,3%
Module élastique	1,9- 2,1GPa
Déformation à la rupture	5-6%

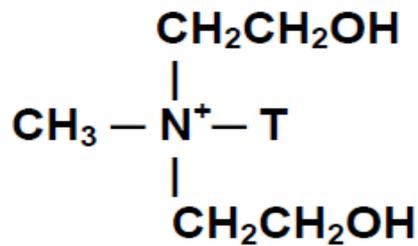
La structure chimique du polyacide lactique est donnée en figure 14.



**Figure 14 :** La structure du Polylactide.

### III.2.2. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). Elle est connue sous le nom de Cloisite 30B (notée C30B). Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel que le polylactide. La structure de la Cloisite 30B est schématisée sur la figure ci-dessous :



**Figure 15 :** La structure de la Cloisite 30B.

T : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

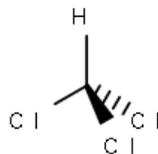
### III.2.3. Cellulose microcristalline (CMC)

La cellulose microcristalline utilisée est une nanocharge organique fournie par Sigma-Aldrich (France). Sa cristallinité est de 60 à 65 %.

### III.2.4. Chloroforme

Le solvant utilisé pour préparer les nanocomposites à base du PLA et de nanocharges, par voie solvant, est le chloroforme, ayant les caractéristiques suivantes :

- Formule générale :  $\text{CHCl}_3$ .



- Masse moléculaire :  $M=119.38$  g/mol.
- Température d'ébullition :  $61.2^{\circ}\text{C}$ .
- Température de fusion :  $-63.5^{\circ}\text{C}$ .
- Densité :  $1,478$  g/cm<sup>3</sup>

### III.3. Mise en œuvre des matériaux

Les nanocomposites PLA/nanocharge sont réalisés en solution. Le polymère ainsi que les deux nanocharges, à savoir la Cloisite 30B et la CMC, sont préalablement étuvés pendant 24h. Le PLA à  $60^{\circ}\text{C}$  et les deux charges (C30B, CMC) à une température de  $80^{\circ}\text{C}$ .

10g du PLA sont dissout dans 80ml de chloroforme. Pour assurer une bonne dissolution du PLA, une agitation en continue avec un barreau magnétique est maintenue pendant 24h. En parallèle, les nanocharges sont mises dans du chloroforme avec des quantités connues comme le montre le tableau ci-dessous, afin de permettre le bon gonflement des charges, d'une part et l'agrandissement des espaces interfoliaires d'une autre, qui permettra ensuite la bonne pénétration (argile-polymère), est cela pour une durée de 24h.

Les formulations PLA/argile sont ensuite disposées dans des boites à pétrie, laissées à l'air libre pour vaporiser le solvant pendant 8h. Afin d'assurer une vaporisation totale de ce dernier, les formulations sont mises dans l'étuve à une température de  $60^{\circ}\text{C}$  pendant 24h.

Le même procédé est suivi soit pour la préparation des formulations des nanocomposites chargés à 3 et 5% en masse.

Des films d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 150 micromètre sont obtenus. Les nanocomposites préparés et la nomenclature établie sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III** : Codes et compositions des formulations préparées

Echantillon	PLA (%)	C30B (%)	CMC (%)
PLA	100	0	0
PLA/3C30B	97	3	0

<b>PLA/5C30B</b>	95	5	0
<b>PLA/3CMC</b>	97	0	3
<b>PLA/5CMC</b>	95	0	5

### III.4. Techniques de caractérisation

#### III.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. Les spectres IR du PLA et des nanocomposites ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S*, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , dans la région  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi que des pastilles (pour les nanocharges qui sont sous forme de poudre) préparées sous une pression de l'ordre de 100 KN d'un mélange constitué de 50mg de KBr et 2 mg de l'échantillon à caractériser. L'absorbance infrarouge suit la loi de Beer Lambert :

$$A = \zeta \cdot L \cdot C$$

- C (en mol.  $\text{m}^{-3}$ ) est la concentration de l'espèce absorbante.
- L (en m) est la longueur du trajet optique.
- $\zeta$  (en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ ) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

#### III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type *X Pert Pro Panalytical* en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre  $0^\circ$  et  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ . La distance interfoliaire est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$d \cdot 2\sin\theta = n \lambda$$

- $d$  = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.
- $\theta$ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- $n$  = ordre de diffraction (nombre entier).
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

### **III.4.3. Caractérisation de la morphologie par MEB**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de visualiser des structures par bombardement d'électrons. Les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon et donneront naissance à des zones lumineuses alors que les creux apparaîtront plus sombres.

Dans notre étude, les mesures ont été réalisées sur des faciès de rupture par un microscope électronique à balayage de marque FEI CONTA 200 à l'université de Béjaia.

L'état de surface analysé, des différents échantillons, est obtenu par fracturation sous azote liquide à la température ambiante.

### **III.4.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Cette analyse sert à évaluer la perte de masse que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type *SETARAM TGA 92*, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de quelques milligrammes (10 à 20 mg) est introduite dans un creuset en platine, la perte de masse est mesurée sous atmosphère inerte d'air, dans un intervalle de température allant de 25 à 600 °C, avec une vitesse de chauffe de 20 °C/mn.

*Chapitre II*  
*Résultats et discussions*

## Chapitre IV

### RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la caractérisation des changements structuraux observés sur les films de PLA vierge et des nanocomposites chargés à 3 et 5% en masse, soit en charge minérale (C30B) ou organique (CMC).

Dans un premier temps nous allons procéder à l'analyser les échantillons par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF), suivi d'une caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). La stabilité thermique des différentes formulations est étudiée par analyse thermogravimétrique et sa dérivée (ATG/DTG).

#### IV.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

##### IV.1.1. Caractérisation de la matrice et des nanocharges

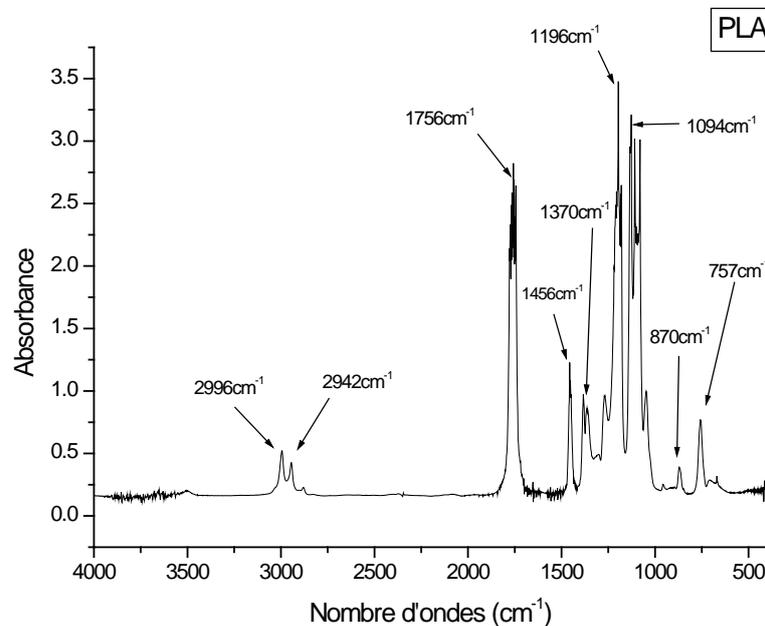
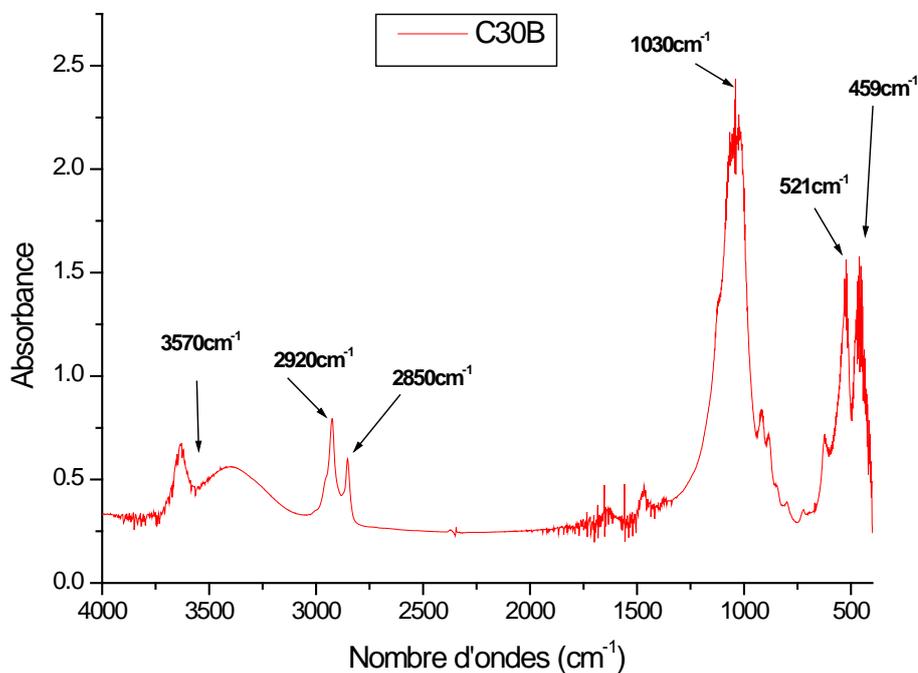


Figure 16 : Spectres IRTF du PLA vierge.

Le PLA et un polyester aliphatique composé essentiellement d'unités subséquentes d' $\alpha$ -hydroxy-acide. Le spectre IRTF présenté sur la figure 16 révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels :

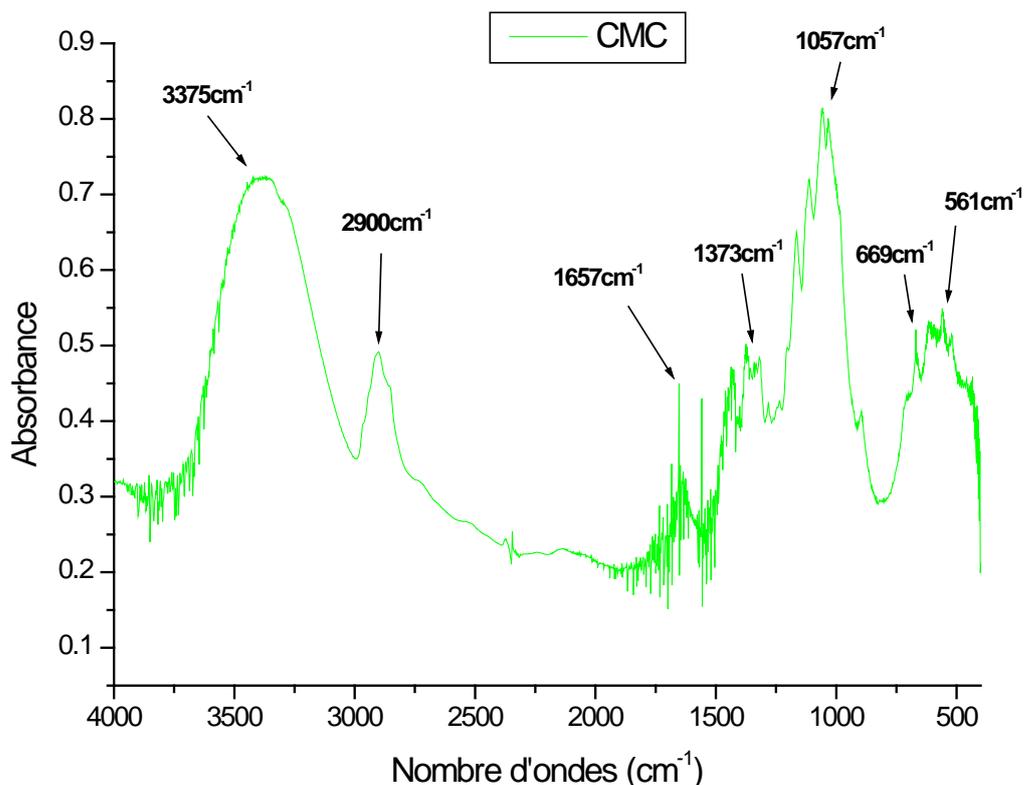
- Une bande d'absorption située entre 3000 et 2800  $\text{cm}^{-1}$  avec deux pics distincts aux alentours de 2996 et 2942  $\text{cm}^{-1}$  et qui ont été attribués aux vibrations d'élongations des groupements  $-\text{CH}$ .
- Entre 1700-1400 $\text{cm}^{-1}$  on note l'apparition de deux pics localisés à 1756 et 1456  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution ainsi que les vibrations de liaisons de l'eau adsorbée.
- Un pic situé à 1370  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements  $-\text{CH}$ .
- Une bande d'absorption située entre 1200 et 900  $\text{cm}^{-1}$  avec deux pics intenses à 1196 et 1094  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation des groupements C-O.
- Deux pics situés à 870 et 757  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la phase amorphe et cristalline du PLA, respectivement [55].



**Figure 17 :** Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

Le spectre IRTF de la Cloisite 30B montre plusieurs bandes d'absorptions enregistrées dans la région spectrale entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  :

- Une large bande d'absorption située entre 3600 et 3360- $\text{cm}^{-1}$  avec un pic centré à 3570  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique dans le groupement Mg-OH-Al et Al-OH-Al.
- Deux bandes d'absorption, localisées à 2920 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement, aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$  et des liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ .
- Une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de 1470  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux groupements C-N de l'alkylammonium.
- Un pic situé à 1030  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations des groupements Si-O-Si.
- Les bandes situées à 521 et 459  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg.



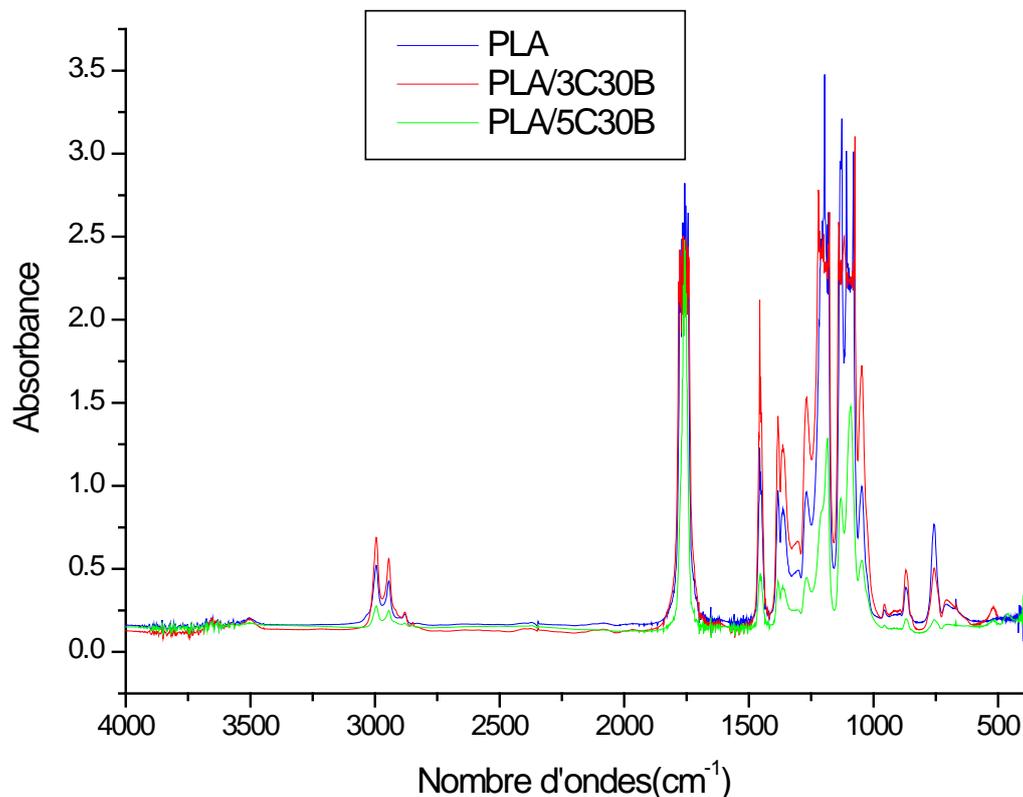
**Figure 18 :** Spectre IRTF de la Cellulose (CMC).

Le spectre IRTF de la Cellulose microcristalline présente plusieurs bandes d'absorption :

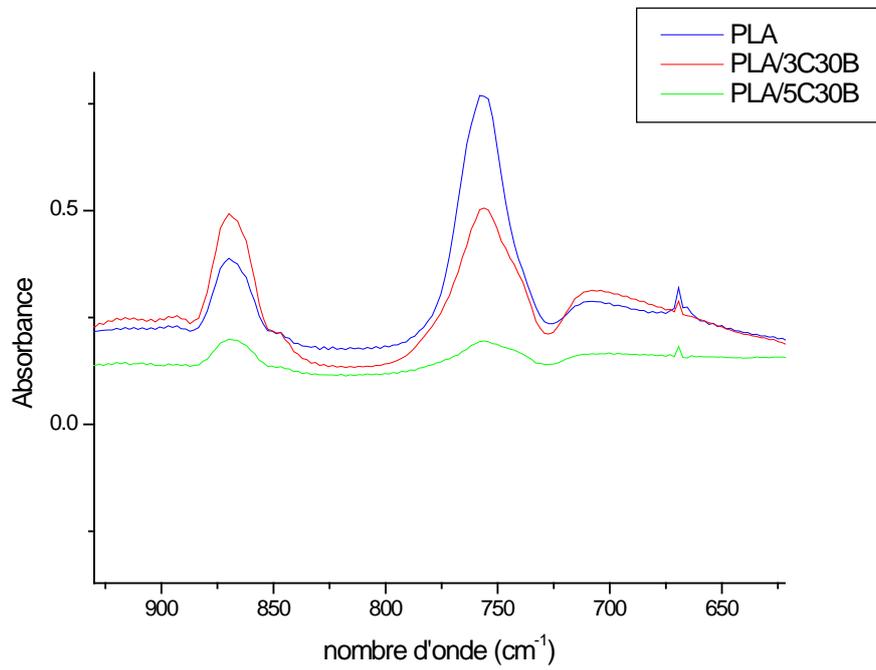
- Une bande d'absorption située aux alentours de  $3375\text{ cm}^{-1}$  et qui est attribuée aux vibrations des groupements hydroxyles (OH) de la cellulose.
- Un pic situé à  $2900\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations d'élongations de la liaison C-H.
- De larges bandes d'absorption centrées à  $1373\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements -CH.
- Un pic intense à  $1057\text{ cm}^{-1}$  (entre  $1200$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux vibrations d'élongation des groupements C-O dans les pons éthers.

#### IV.1.2. Caractérisation des nanocomposites

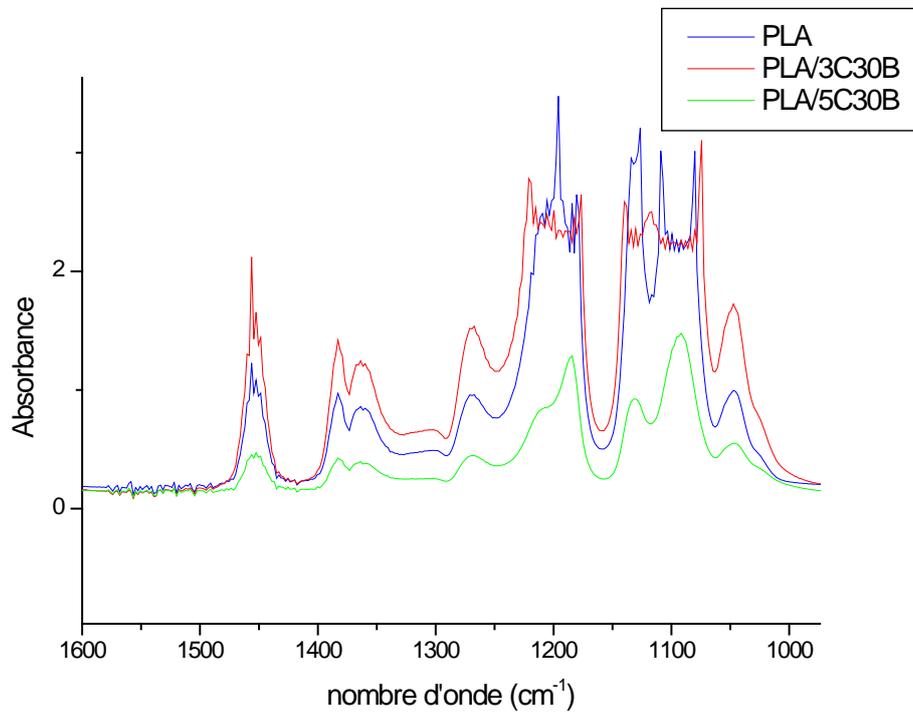
- **Nanocomposites PLA/C30B**



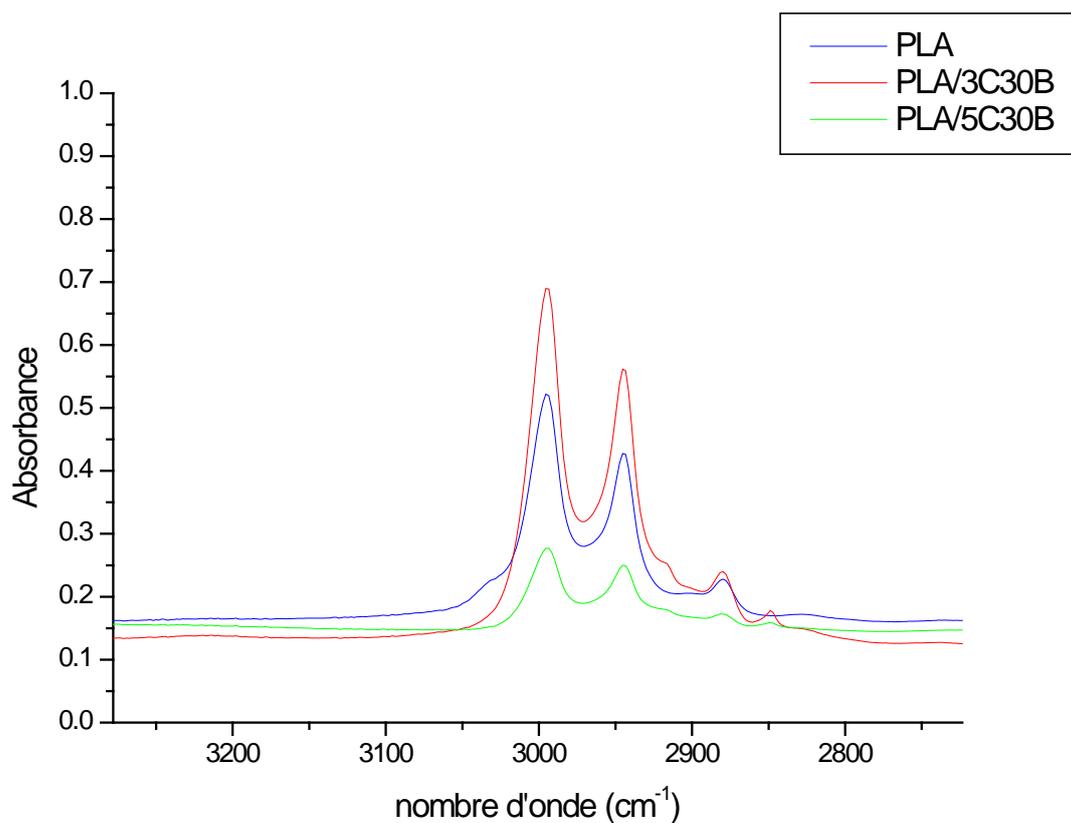
**Figure 19** : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B.



**Figure 20** : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B enregistrés dans la région 950- 600cm<sup>1</sup>.



**Figure 21** : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B enregistrés dans la région  $2000-950\text{ cm}^{-1}$ .

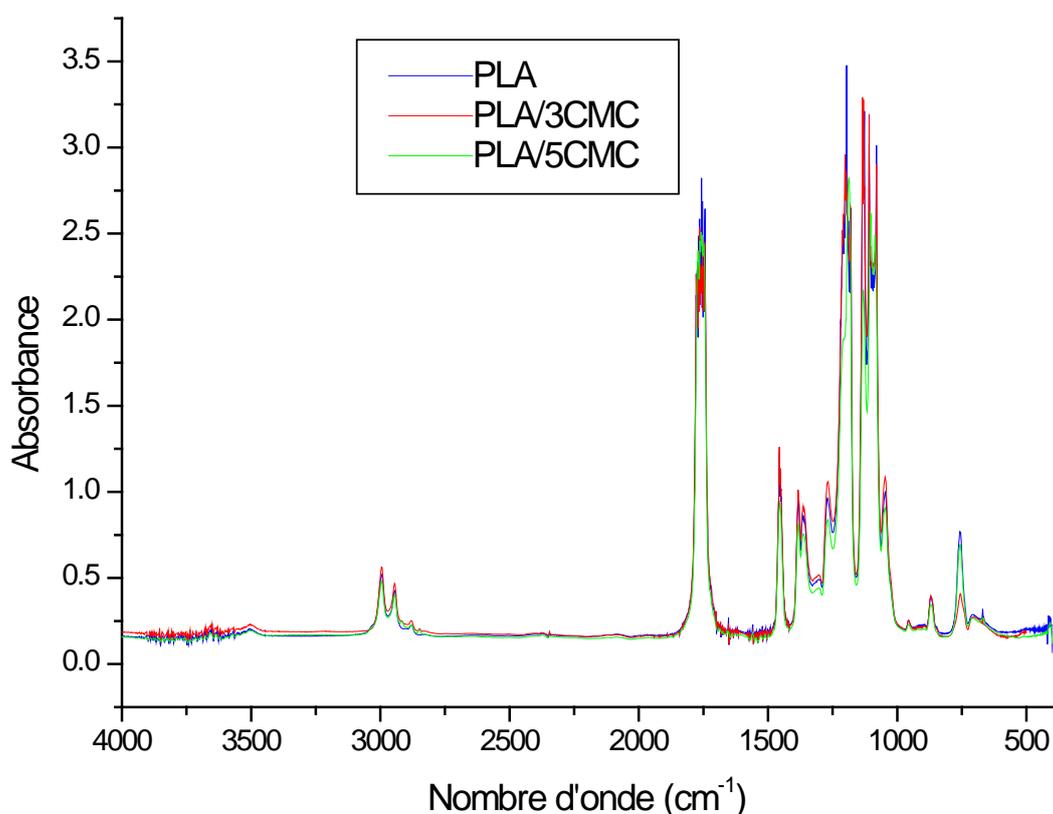


**Figure 22** : Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3C30B, PLA/5C30B enregistrés dans la région  $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ .

La spectroscopie infrarouge est très utile pour examiner la présence de liaisons ou toute autre interaction susceptible d'être établie dans un mélange. Elle permet d'étudier l'impact que présente l'incorporation de deux corps structurés, au départ différemment, sur la morphologie du matériau obtenu. L'établissement de ces liaisons se traduit généralement par la formation d'un nouvel état physique dû au changement des énergies vibratoires et de déformations à l'échelle intra ou inter-atomique. Ces états se manifeste au niveau du spectre soit par l'apparition de nouveaux pics, leurs décalages, changement de la forme des pics ainsi que parfois par leur disparition. Le spectre IR-TF obtenu, nous permet de voir que certaines bandes d'absorption ne sont

pas affectées par l'ajout de la Cloisite 30B, soit à 3 ou 5% en charge. En effet, dans la région des carbonyles caractéristiques au PLA, le pic situé à  $1756\text{ cm}^{-1}$  se trouve décalé vers les hautes fréquences à  $1760\text{ cm}^{-1}$ , ceci peut se traduire par l'établissement d'une liaison hydrogène susceptible d'être formée entre le carbonyle et les groupements esters de la nanocharge. L'analyse des régions situées entre  $1200$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  et celle entre  $3200$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  ont permis également de détecter au niveau du mélange la diminution ou même la dispersion progressive des pics correspondant, à un développement d'un nouvel état physique qui s'est installé au sein du mélange. Le même constat a été porté au niveau des domaines de la phase cristalline à  $757\text{ cm}^{-1}$  et amorphe à  $870\text{ cm}^{-1}$  où ces phases restent seulement décelables pour la formulation à 5% en masse de nanocharge. Le polyacide lactique présente une bonne dispersion avec les particules de la Cloisite 30B, un résultat nettement approuvé par les images du MEB que nous présenterons ultérieurement.

➤ **Nanocomposite PLA/CMC**



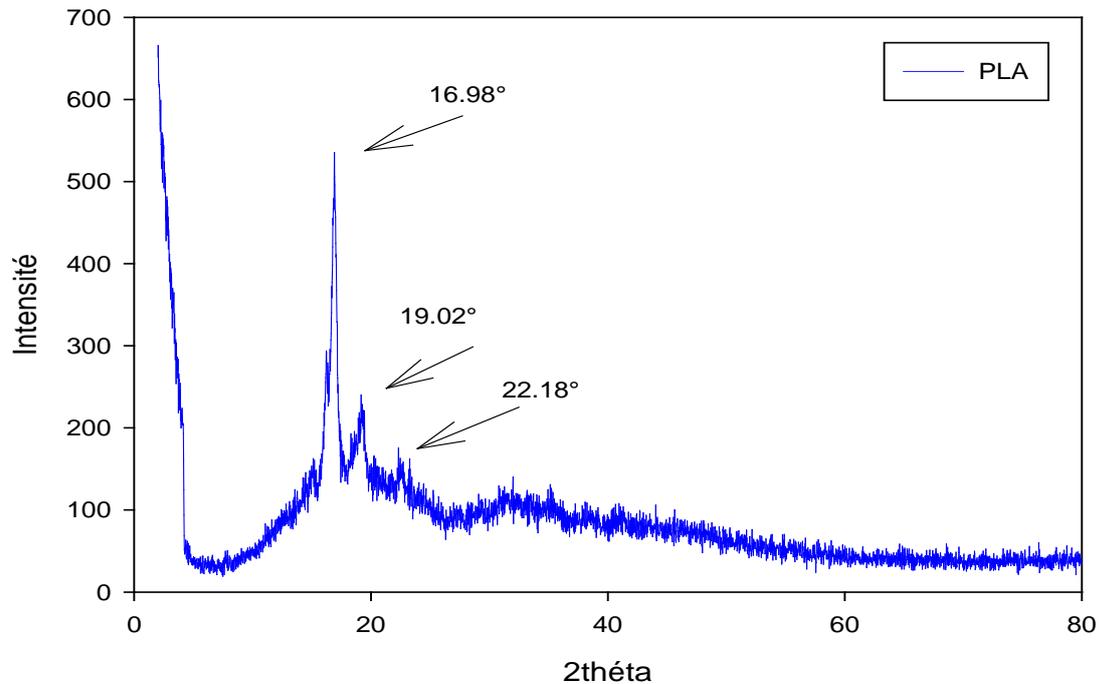
**Figure 23 :** Spectres IRTF du PLA vierge et du PLA/3CMC, PLA/5CMC.

La figure 23 regroupe les spectres du PLA vierge et des nanocomposites PLA/CMC à différents taux de charge (3 et 5 % en masse) enregistrés dans la région 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse des résultats montrent une grande similitude entre les différents spectres. En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présence.

#### **IV.2. Analyse de la structure par DRX**

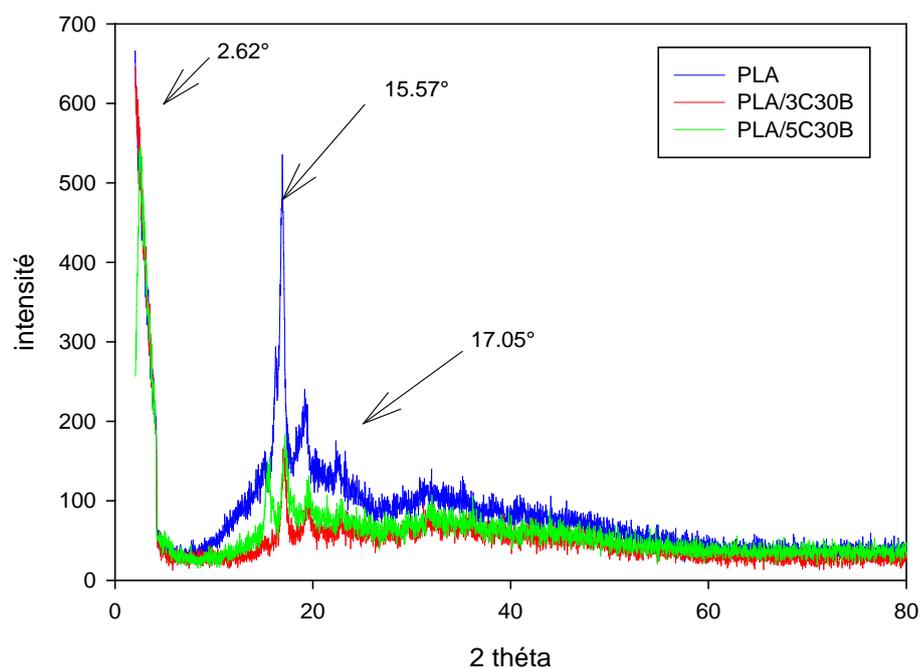
Lors d'un balayage en angle d'incidence du faisceau, la diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillation. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de

diffraction  $\theta$ , équivalent à une distance réticulaire « d » d'après la loi de Bragg. Les courbes de diffraction obtenues sont présentées dans les figures ci-après.



**Figure 24** : Diffractogramme de DRX du le PLA.

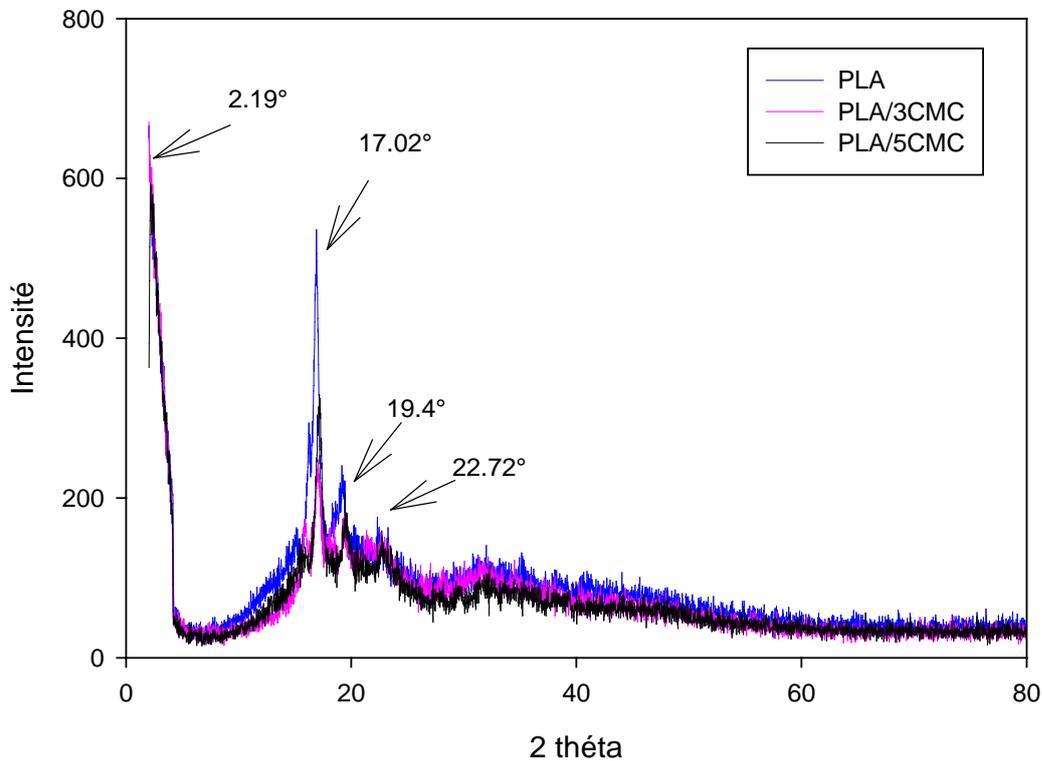
Le spectre de DRX du PLA est illustré en figure 24, met en avant une phase cristalline par la présence de 03 pics cristallins situés à  $16.98^\circ$  et  $22.18^\circ$  correspondant respectivement aux plans de diffraction (014) et (210) de la phase  $\alpha$ - pseudorthorombique et à  $\theta = 16.98^\circ$  attribué au plan de diffraction (200) de la phase  $\beta$  orthorhombique [56]. Par contre on ne voit aucun pic de diffraction dans la région des petits angles ( $0-10^\circ$ ) où l'argile présente généralement un pic de diffraction (Voir figure 1 présentée en annexe).



**Figure 25** : Diffractogramme de DRX pour le PLA vierge, PLA /3C30B et PLA /5C30B.

Les courbes de diffraction des rayons X du mélange PLA /3C30B et du PLA /5C30B ne présentent qu'un très faible pic vers  $2\theta = 2.62^\circ$  (pour le PLA / 5C30B) et deux autres vers  $2\theta = 15.57^\circ$  et  $17.05^\circ$ . On note clairement, la diminution de l'intensité des pics après l'ajout de l'argile (C30B) ainsi que la disparition du pic  $2\theta = 16.98^\circ$  pour le PLA (présenté sur la figure 24).

La DRX ne permet donc pas de conclure quant à la structure du nanocomposite. Soit la structure du nanocomposite est exfoliée, soit elle est désordonnée.



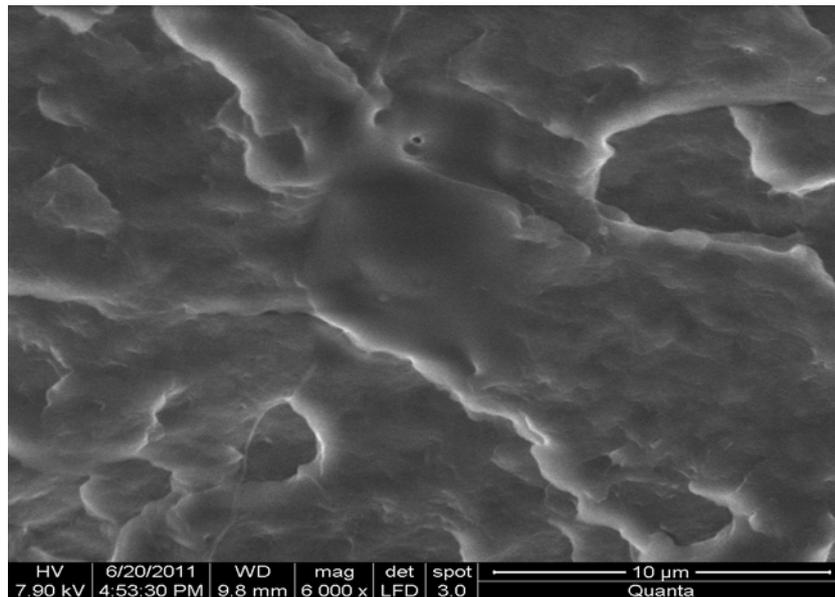
**Figure 26:** Diffractogramme de DRX pour le PLA vierge, PLA /3CMC et PLA /5CMC.

Les mêmes phénomènes sont observés pour les mélanges PLA /3CMC et PLA /5CMC, où on note l'apparition d'un pic à  $2\theta = 2.19^\circ$  et trois autres à  $2\theta = 17.02^\circ, 19.4^\circ$  et  $22.72^\circ$ . On remarque également la disparition du pic du PLA et la diminution de l'intensité des pics par rapport au spectre de ce dernier après l'ajout de la charge organique (CMC).

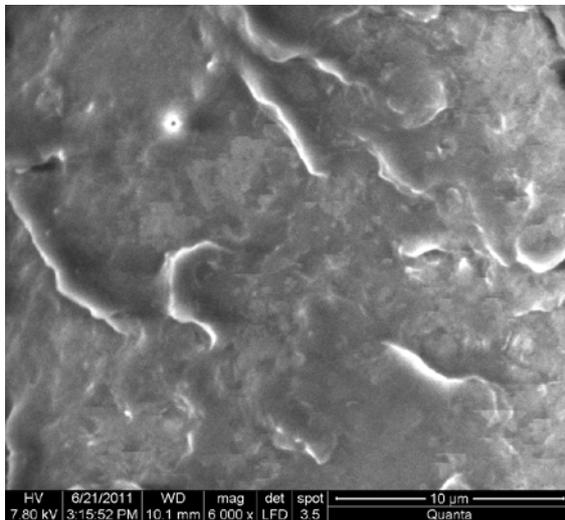
La structure du nanocomposite semble donc être plutôt intercalée/exfoliée. C'est généralement ce type de structure qui est obtenu lors du mélange PLA/nanocharge par voie solution.

### IV.3. Analyse de la morphologie par MEB

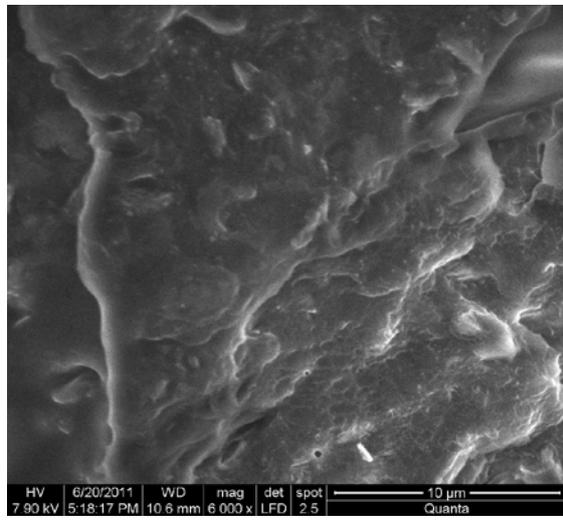
La microscopie électronique à balayage nous permet de voir l'état de dispersion à l'échelle microscopique de la nanocharge au sein de la matrice.



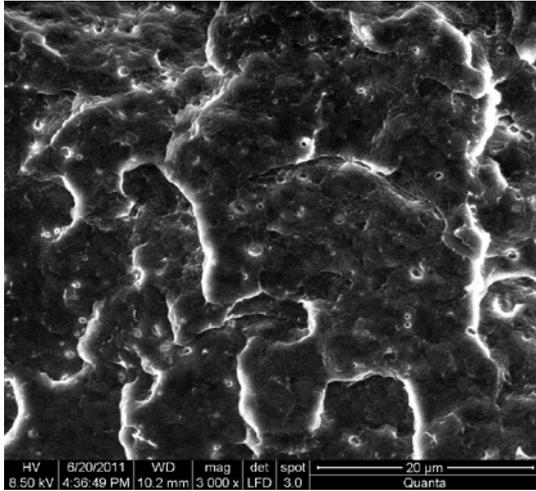
**Figure 27** : Micrographie en MEB de la surface fracturée du film de PLA vierge.



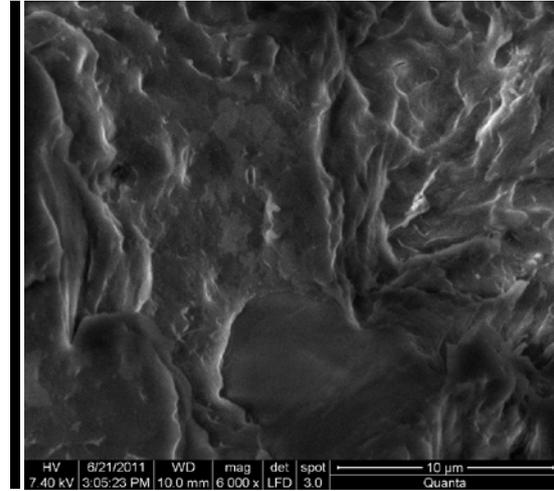
**Figure 28** : Micrographie en MEB du film de PLA /3C30B.



**Figure 29** : Micrographie en MEB du film de PLA/5C30B.



**Figure 30** : Micrographie en MEB du film PLA /3CMC.



**Figure 31** : Micrographie en MEB du film PLA /5CMC.

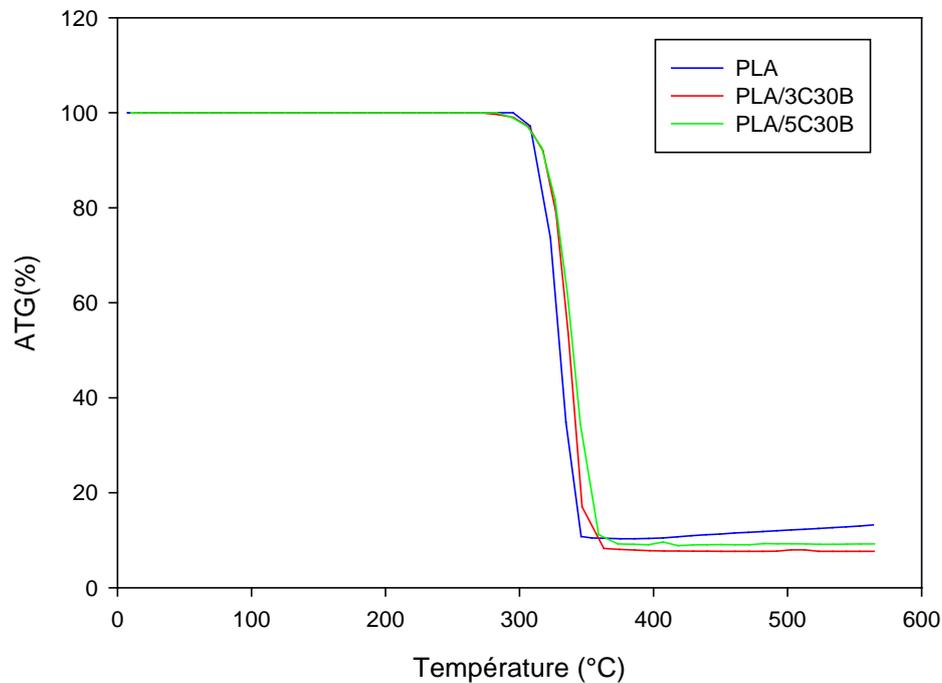
En observant les micrographies des différents échantillons nous pouvons conclure ce qui suit :

- La micrographie en MEB de la surface fracturée du PLA vierge montre une morphologie homogène dans le cas du polymère pur. En revanche, sur celle du nanocomposites PLA/C30B, on observe l'existence de particules d'argiles dispersées d'une manière homogène au sein de la matrice polylactide. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par l'analyse spectroscopique.
- De même pour les nanocomposites PLA/3CMC et PLA/5CMC, on voit clairement une bonne dispersion de la cellulose de façon homogène au sein de la matrice du polylactide. Néanmoins, on note l'apparition de plusieurs lignes de fracture dues à la découpe.

## IV. 4. Etude de la stabilité thermique par ATG/DTG

### IV.4.1. PLA vierge, PLA/3C30B et PLA/5C30B

La figure 32, montre les thermogrammes ATG du PLA et des nanocomposite chargé avec la Cloisite 30B.



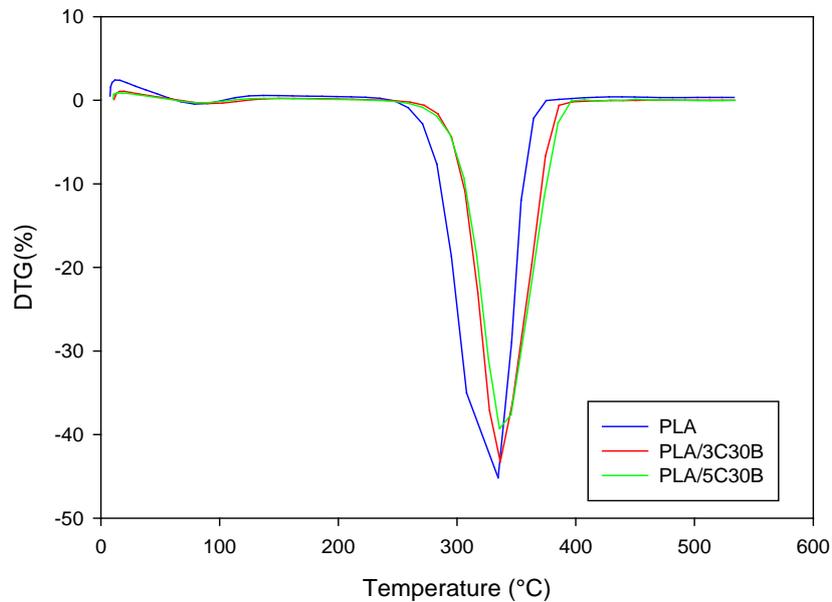
**Figure 32** : Thermogrammes ATG du PLA vierge et des nanocomposites PLA/3C30B et PLA/5C30B.

D'après les thermogrammes du PLA et du nanocomposite PLA/C30B à différents taux de charge, on remarque la présence d'un palier qui s'étale de la température ambiante jusqu'à la température de début de décomposition. L'allure des thermogrammes montre que la dégradation thermique se déroule en une seule étape.

La température à 10% de perte de masse ( $T_{10\%}$ ) est de 313,11 °C pour le PLA et celles du PLA/3C30B et PLA/5C30B sont respectivement de 318.72°C et 319.42°C, indiquant ainsi une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PLA/C30B en comparaison avec le PLA vierge. L'amélioration de la tenue thermique des nanocomposites est attribuée à l'effet barrière joué par les nanoplaquettes d'argile qui empêchent le dégagement et le départ des gaz de volatilisation issus de la

décomposition du polymère, ainsi que la transmission lente de la chaleur du milieu extérieur limitant ainsi la décomposition rapide du matériau.

La figure 33 montre les courbes DTG du PLA et des nanocomposites en présence de la Cloisite 30B.

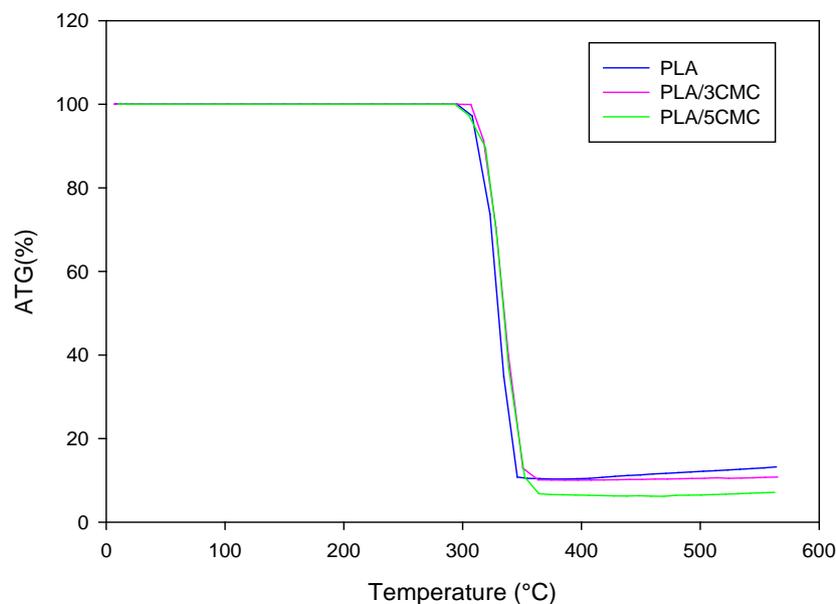


**Figure 33** : Thermogrammes DTG du PLA vierge, nanocomposite PLA/3C30B et PLA/5C30B.

Comme le montre les thermogrammes DTG, la température de décomposition à la vitesse maximale des nanocomposites PLA/3C30B et PLA/5C30B (335,69 et 336,39°C) sont supérieures à celle du PLA (322,86°C). Cela s'explique par l'augmentation de la stabilité thermique de nanocomposite par rapport à celle du PLA. On remarque aussi que l'augmentation du taux de charge permet aussi l'augmentation de la stabilité thermique.

#### IV.4.2. PLA vierge, PLA/3CMC et PLA/5CMC

La figure 34 montre les thermogrammes ATG du PLA et du nanocomposite PLA/CMC.

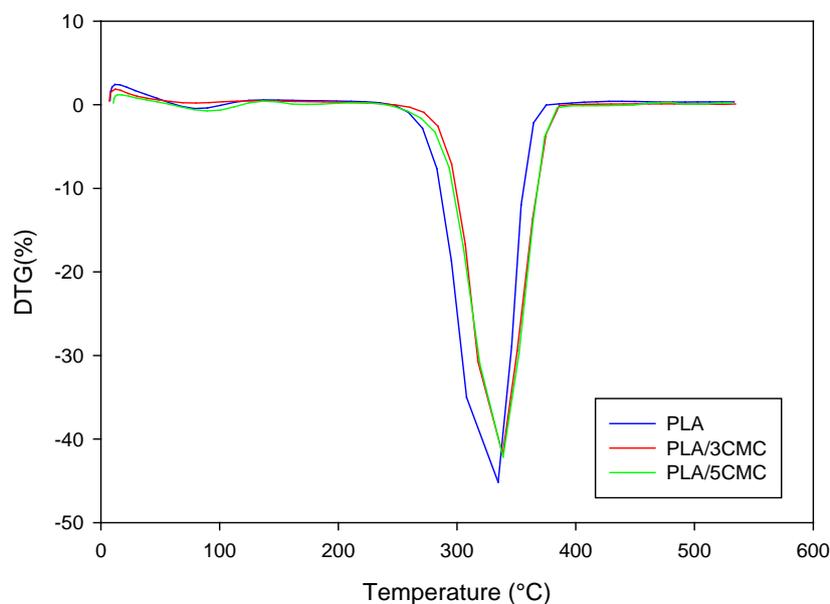


**Figure 34** : Thermogrammes de perte de masse du PLA vierge et des nanocomposites PLA/3CMC et PLA/5CMC.

Comme pour les nanocomposites en présence de nanocharge minérale, on remarque la présence d'une stabilité qui s'étale de la température ambiante jusqu'à la température de décomposition à 10% ( $T_{10\%}$ ) et 50% ( $T_{50\%}$ ) de perte de masse. L'allure des thermogrammes montre que la dégradation thermique se déroule en une seule étape.

La température à 10% de perte de masse ( $T_{10\%}$ ) est de 313,11 °C pour le PLA, celles du PLA/3CMC et PLA/5CMC sont respectivement de 318,44°C et 318,47°C indiquant ainsi une amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite PLA/CMC en comparaison avec celle du PLA vierge.

La figure 35 présente les thermogrammes DTG du PLA et des nanocomposites PLA/CMC.



**Figure 35 :** Thermogrammes DTG du PLA vierge, nanocomposite PLA/3CMC et PLA/5CMC.

On remarque également une augmentation des températures de décomposition à la vitesse maximale du nanocomposite PLA/3CMC et PLA/5CMC (328,22 et 329,02°C) par rapport à celle du PLA (322,86°C). Ce résultat indique une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites par rapport à celle du PLA vierge.

Le tableau IV regroupe les différentes températures de décomposition des différentes formulations, telles que, la température de début de décomposition correspondant à 10% de perte de masse ( $T_{10\%}$ ), la température correspondant à 50% de perte de masse ( $T_{50\%}$ ), la température correspondant à la vitesse de dégradation maximale et le taux de résidu.

**Tableau IV :** Différentes températures de dégradation et le taux de résidu du PLA et du PLA/C30B et du PLA/CMC :

<b>Echantillons</b>	<b>T dégradation 10% (°C)</b>	<b>T dégradation 50% (°C)</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Résidu à 500°C (%)</b>
<b>PLA</b>	313,11	330,64	334.6	12,12
<b>PLA/3C30B</b>	318,72	336,95	336,4	8,12
<b>PLA/5C30B</b>	319,42	339,19	345.5	9,41
<b>PLA/3CMC</b>	318,44	335,13	338.4	10,53
<b>PLA/5CMC</b>	318,47	335,17	338.4	6,53

Le tableau ci-dessus résume les résultats de l'analyse thermogravimétrique.

Les températures de dégradation et la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation augmentent proportionnellement avec l'augmentation du taux des différents renforts, conformément aux résultats escomptés dans la littérature. Ces résultats s'expliquent par la présence des nanocharges, qui confèrent un effet barrière au transport de masse de produits volatils générés lors de la décomposition du matériau, ainsi que par l'effet isolant.

*Conclusion*

## CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'élaboration de nanocomposites à base d'un biopolymère qui est l'acide polylactique (PLA) et de deux nanocharges. La première est une charge minérale qui est la Cloisite 30B, et la seconde est une charge organique qui est la Cellulose microcristalline(CMC). Des films ont été préparés par voie solution.

Le travail s'est articulé autour de deux principaux points. D'abord l'étude de l'influence du taux de charge sur l'état de dispersion dans la matrice polymère et sur les principales propriétés des nanocomposites élaborés. Ensuite, une comparaison entre l'effet de l'argile sur les propriétés des nanocomposites à base de PLA et l'effet de la cellulose microcristalline sur ces mêmes échantillons.

La structure des nanocharges utilisées ainsi que les différents nanocomposites élaborés a été caractérisée par spectroscopie IRTF, l'état de dispersion des charges au sein de la matrice (PLA) par la diffraction des rayons X (DRX), la morphologie par MEB et la stabilité thermique par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Au terme de cette étude et sur la base des différents résultats expérimentaux obtenus, on peut tirer les principales conclusions suivantes :

- L'analyse par spectroscopie IRTF a permis d'une part de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels présents dans le spectre avant et après l'ajout de la charge à différents taux, et la disparition de certaines bandes d'absorption, ainsi que la diminution de l'intensité de certains pics, traduisant la présence d'interactions entre le polymère et les nanocharges.
- L'analyse de la diffraction des rayons X confirme les résultats obtenus par la spectroscopie IRTF. La DRX réalisée sur les nanocomposites à base de C30B et CMC à différents taux de charge a montré que :

- ✓ Les nanocomposites présentent une dispersion intercalée/exfoliée au sein de la matrice PLA et cela en se basant sur la structure qui ne présente aucun ordre confirmé par la disparition des premiers pics de diffraction.
  
- ✓ Une augmentation de la distance interfolière ( $d_{001}$ ), synonyme de l'insertion des chaînes macromoléculaires du PLA entre les feuillets de la charge.
- L'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fracturées, révèle une surface assez homogène, qui s'explique par une bonne dispersion des nanocharges au sein de la matrice PLA.
- Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) montrent une nette amélioration de la stabilité thermique des différents nanocomposites élaborés en comparaison avec le PLA vierge. Cette amélioration est plus prononcée dans le cas des nanocomposites en présence de la nanocharge minérale (C30B) en comparaison avec la charge organique, en particulier pour un taux de 5% en masse.

L'ensemble des résultats a donc permis de mettre en évidence l'effet de l'ajout des différentes nanocharges sur les propriétés, en particulier thermiques, des nanocomposites à base de PLA.

## Références bibliographiques:

- [1]. CARMA, Recherche de mousses plastiques d'origine végétale, mars 2006.
- [2]. Actu Environnement, définition d'un matériau biodégradable.
- [3]. ADEME, Matériaux polymères biodégradables et applications, note de synthèse N°2, 26/06/06.
- [4]. Fiche technique emballage.CCI emballage, mars 2004, p4.
- [5]. Gu JD.2003. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeter. Biodegr.* 52, p. 69–91.
- [6]. Stevens ES.2002. What makes green plastics green.*Biocycle*, march 2003, p.24-27.
- [7].Plastics Europe.Association of Plastics Manufacturers in Europe.2004. *Plastics in Europe. An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe*; Rutot D., Dubois P. Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain.*Chim. Nouv.* 86, p. 66–75.
- [8]. Schroeter J.1997. Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers.standardization, labelling, legislation, biowaste management. *Polym. Degrad. Stab.* 59, p. 377–381.
- [9]. Auras R., Harte B., Selke S.2004. An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.*4, p. 835–864.
- [10]. Middleton JC., Tipton AJ.1998. Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Med. Plast. Biomater. Mag.* march 1998, p. 30–39.
- [11]. Hasirci V., Lewandrowski K., Gresser JD., Wise DL.,Trantolo DJ.2001. Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an *in vivo* application. *J. Biotechnol.* 86, p. 135–150.
- [12]. Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma IK., Mattiason B.2002. Adhesives and plastics based on soy protein products. *Ind. Crop Prod.* 16, p. 155–172.
- [13]. Warwel S., Bruse F., Demes C., Kunz M., Klaas MRG.2001. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere*43, p. 39–48.

- [14]. Södergard A., Stolt M.2002. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* 27, p. 1123–1163.
- [15]. Martin DP. Williams SF.2003. Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial. *Biochem. Eng. J.* 16, p. 97–105.
- [16]. Pillai O., Panchagnula .2001. Polymers in drug delivery. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 5, p. 447–451.
- [17]. Chiellini E., Chiellini F., Cinelli P., Ilieva VI.2003. Biobased polymeric materials for agriculture applications. In Chiellini E., Solaro R.*Biodegradable polymers and plastics*. New-York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 185–220.
- [18]. Asrar, Gruys KJ.2002. Biodegradable Polymer Biopol, In Doi Y., Steinbüchel A. (ed). *Biopolymers. Vol. 4, Polyesters III. Applications and Commercial Products*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p 53–81.
- [19]. Davis G.2003. Characterization and characteristics of degradable polymer sacks. *Mater. Charact.* 51, p. 147–157.
- [20]. Petersen K., Vaeggemose Nielsen P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen MB, Nilsson NH. Mortensen G.1999. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Sci. Technol.* 10, p. 52–68.
- [21]. SCHEELE Carl Wilhelm .1742-1786, Biographie, histoirechimie.free.fr.
- [22]. Vert M.2002. Polymères de fermentation. Les polyacides lactiques et leurs précurseurs, les acides lactiques. *Actual. Chim.* 11-12, p. 79–82.
- [23]. Fiche technique Toyota /environment/recycle/design, juin 2005, p12-13.
- [24]. Fiche technique [Fujitsu/global/ news/pr/archives](http://www.fujitsu-global.com/news/pr/archives). Janvier 2005, p22, 23-24.
- [25]. I. C. McNeill and H. A. Leiper, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-2.Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 1985, 11, p. 309-326.
- [26]. H. Zou, C. Yi, L. Wang, H. Liu and W. Xu, Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, p. 1-7.

- [27]. H. Zou, C. Yi, L. Wang, H. Liu and W. Xu, Thermal degradation of poly(lactic acid) and mechanism of degradation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, p. 13-14.
- [28]. Bhatia, S., J. Barker, and A. Mourchid, Scattering of Disklike Particle Suspensions: Evidence for Repulsive Interactions and Large Length Scale Structure from Static Light Scattering and Ultra-Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir*, 2003, 19 (3): p. 532-535.
- [29]. Sinha Ray, S. and M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 2005, 50 (8): p. 962-1079.
- [30]. Sinha Ray, S., K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Letters*, 2002, 2 (10): p. 1093-1096.
- [31]. Strawhecker, K. and E. Manias, Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 2000, 12 (10): p. 2943-2949.
- [32]. Jean-Michel Gloaguen, Jean-Marc Lefebvre, *Nanocomposites polymères / silicates en feuillets – Techniques de Ingenieur – 2006*.
- [33]. Hofmann, U., K. Endell, et D. Wilm, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Zeitschrift für cristallographie*, 1933, 86: p. 340-348.
- [34]. Marshall, C., Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1935, 91: p. 433-449.
- [35]. Hendricks, S.B., Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays. *J. Geol*, 1942, 50: p. 276-290.
- [36]. Luckham, P.F. and S. Rossi, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82 (1-3): p. 43-92.
- [37]. Norrish, K., The swelling of montmorillonite. *Faraday Discussions*, 1954, 18: p. 120-134.
- [38]. Sposito, G. et D. Grasso, Electrical double layer structure, forces and fields at the clay-water interface. *Surfactant Science Series*, 1999, 85: p. 207-249.

- [39]. Aranda, P. and E. Ruiz-Hitzky, Poly (ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials. *Chemistry of Materials*, 1992, 4 (6): p. 1395-1403.
- [40]. Lagaly, G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 1986, 22 (1): p. 43-51.
- [41]. Vaia, R.A., R.K. Teukolsky, and E.P. Giannelis, Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1994, 6 (7): p. 1017-1022.
- [42]. Vaia, R.A., R.K. Teukolsky, and E.P. Giannelis, Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1994, 6 (7): p. 1017-1022.
- [43]. Hackett, E., E. Manias, and E.P. Giannelis, Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 108 (17): p. 7410-7415.
- [44]. Xie, W., Z. Gao, W.-P. Pan, D.L. Hunter, A. Singh, and R.A. Vaia, Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chemistry of materials*, 2001, 13 (9): p. 2979-2990.
- [45]. Xie, W., R. Xie, W.-P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L.S. Tan, et R.A. Vaia, Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites. *Chemistry of materials*, 2002, 14 (11): p. 4837-4845.
- [46]. B. Theng, Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Amsterdam, p. 133 (1979).
- [47]. Usuki, A., M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 1993, 8 (5): p. 1179-1184.
- [48]. Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965, 3 (7): p. 2665- 2672.
- [49]. Usuki, A., M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J.Mater. Res.*, 1993, 8 (5): p. 1179-1184.
- [50]. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28 (11): p. 1539-1641.

- [51]. Kornmann, X., H. Lindberg, and L.A. Berglund, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 2001, 42 (4): p. 1303-1310.
- [52]. Lan, T., P.D. Kaviratna, et T.J. Pinnavaia, Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy- Clay Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 1995, 7 (11): p. 2144-2150.
- [53]. R-A. Vaia, E-P Giannelis, *Macromolecules*, 30, p. 7990-7999.1997.
- [54]. Dubois, P. and M. Alexandre, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 2000, 28: p. 1-63.
- [55]. D.Cohn and H.Younes, Biodégradable PEO/PLA block copolymers, *J.biomedical Mat.res*, 22,993-1009,1998.
- [56]. W. Hoogsteen et coll.; Cristal structure Conformation, and Morphology of Solution –Spun Poly(L-lactide) Fibers *Macromolecules*, 23, 634-642,1990.

## RESUME

Le secteur des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets. Actuellement, diverses solutions sont déjà mises en œuvre pour pallier à ce problème, avec par exemple, le recyclage ou l'incinération ; l'innovation la plus prometteuse reste cependant le développement de «biopolymères» biodégradables. Mais ces derniers possèdent plusieurs inconvénients, notamment dans les propriétés mécaniques, thermiques et barrières. C'est ici qu'intervient la nécessité d'apporter une solution judicieuse qui consiste en l'ajout de nanocharges aux biopolymères afin d'obtenir des nanocomposites avec des propriétés améliorées.

Dans notre travail nous nous intéressons à l'étude de cette nouvelle classe de matériaux, et plus particulièrement aux nanobiocomposites à base d'une argile et d'une nanocharge organique. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation des nanocomposites en solution. Cette technique revêt un intérêt particulièrement au niveau du laboratoire qu'au niveau industriel.

Notre mémoire se divise en quatre principaux chapitres :

Le premier est consacré à une étude bibliographique, qui présentera les polymères biodégradables, leur classification et les différents domaines de leur application.

Le second chapitre englobe une présentation de la matrice étudiée, qui est le polyacide lactique ainsi que les structures et les caractéristiques des différentes charges à savoir la Cloisite 30B et la cellulose microcristalline.

Les résultats ont montrée une amélioration des propriétés thermiques des nanobiocomposites élaborés, en particulier ceux à base de nanocharge minérale, en comparaison avec le PLA vierge. Ce résultat pourrait s'expliquer par une bonne dispersion de l'argile au sein de la matrice, confirmée par MEB et par DRX.