

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : GENIE CHIMIQUE

**Etude des propriétés mécaniques d'un matériau à  
base d'Amidon, polymère et argile préparé par  
mélange à l'état fondu.**

Présenté par :

**CHENIKHAR Nabil**

**Devant le jury composé de :**

Président : M<sup>me</sup> BOUREMEL Cherifa

Encadreur : M<sup>me</sup> SMAIL Dalila

Examineur : M<sup>me</sup> DJEBABRA Sihem

Co-Encadreur : M<sup>me</sup> LOUCIF Amina

Promotion Juin 2016

# Remerciements

Au premier lieu, nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné le courage volonté pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer, ce travail et en particulier mon encadreur : SMAIL Dalila pour son aide et ces orientations précieuses.

Je tenon également à remercier les membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de juger notre travail. (M<sup>me</sup> BOUREMELM<sup>me</sup> DJEBABRA)

Je Remercie aussi l'ensemble des enseignants du département de chimie industrielle, qui ont contribué à notre formation.

Aussi grand remerciement à M<sup>me</sup>: LOUCIF Amina et à l'ensemble du personnel de laboratoire plastique et physique de l'ENICAB.

# Didécaces

Ce travail est dédié à :

- A mon très cher père
- A ma très chère maman
- A mes chers frères et sœurs
- A toutes mes amies
- A mes collègues
- Et a tous ceux qui me sont chers

# Liste des Figures

<b>Figure I.1.1</b> : Structure de nanocomposite à matrice polymère.....	4
<b>Figure I.1.2</b> : Structure d'un nanocomposite intercalé.....	4
<b>Figure I.1.3</b> : Structure d'un nanocomposite exfolié.....	5
<b>Figure I.1.4</b> : Eprouvette de traction.....	7
<b>Figure I.2.1</b> : Structure de la montmorillonite.....	11
<b>Figure I.2.2</b> : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	12
<b>Figure I.2.3</b> : Elaboration de nanocomposite polymère/argile par voie in situ.....	13
<b>Figure I.2.4</b> : principe de l'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange.. à l'état fondu	14
<b>Figure I.3.1</b> : Structure de l'amylose.....	18
<b>Figure I.3.2</b> : Structure moléculaire de l'amylopectine.....	19
<b>Figure I.3.3</b> : Thermogrammes DSC de l'amidon de pomme de terre obtenus à..... 10°C/min, en fonction de la fraction volumique en eau	21
<b>Figure I.3.4</b> : Image MET d'une granule d'amidon- représentation de la succession des.. lamelles cristallines et amorphes	23
<b>Figure I.3.5</b> : Représentation schématique de la structure d'une granule d'amidon.....	24
<b>Figure I.3.6</b> : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	24
<b>Figure I.3.7</b> : Isothermes de sorption d'eau d'amidon en fonction de la teneur en..... glycérol à différentes humidités relatives	25
<b>Figure 1.4.1</b> : Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de.. polymères non-miscible	28
<b>Figure II.1</b> : Appareil de tamiseur.....	34

<b>Figure II.2</b> : Structure de L'Amidon.....	34
<b>Figure II.3</b> : Structure de Glycerol.....	35
<b>Figure.II .4</b> : Structure du polypropylène greffé par l'anhydride maléique..... (PP-g-MA)	36
<b>Figure.II.5</b> : Description de la méthodologie expérimentale.....	37
<b>Figure.II.6</b> : Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : – (a) chambre de malaxage,..... – (b) Pales contra-rotatives du mélangeur	38
<b>Figure.II.7</b> : Eprouvette altère pour le test de traction.....	39
<b>Figure.II.8</b> : Section de l'éprouvette après le test de traction.....	40
<b>FigureIII.1</b> : Effet de température sur la contrainte à la traction de Polypropylène et..... celui chargé par l'amidon plastifié avant et après vieillissement	41
<b>Figure III.2</b> : Effet de l'addition de l'argile modifiée au laboratoire (C16-Mt) et..... l'industrielle (La Cloisite 20A) et sans agent compatibilisant sur la contraint à la traction des mélanges D et G avant et après vieillissement	42
<b>Figure III.3</b> : Effet de l'addition de l'argile modifiée au laboratoire (C16-Mt) et..... l'industrielle (La Cloisite 20A) et de l'agent compatibilisant sur la contraint à la traction des mélanges A et F avant et après vieillissement	43
<b>Figure III.4</b> : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange A.....	43
<b>Figure III.5</b> : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange B.....	44
<b>Figure III.6</b> : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange C.....	44
<b>Figure III.7</b> : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange D.....	45
<b>Figure III.8</b> : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange F.....	45
<b>Figure III.9</b> : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange G.....	46
<b>Figure III.10</b> : Variation de l'allongement à la rupture pour les mélanges préparés.....	46
<b>Figure III.11</b> : Variation de la dureté des mélanges PP, A et B.....	47

<b>Figure III.12</b> : Variation de la dureté des mélanges B, D, E et F.....	47
<b>Figure III.13</b> : Courbe de la dureté des mélanges C, D, F et G.....	48
<b>Figure III.14</b> : Courbe de la dureté des mélanges PP et G.....	48

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Matériaux biodégradables commerciaux (commercialisé par Eastman chemicals) .....	16
<b>Tableau I.2</b> : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques amidons.....	17
<b>Tableau I.3</b> : Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons .....	19
<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques de la Cloisite 20A.....	32
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques de l'Amidon.....	34
<b>Tableau II.3</b> : Caractéristiques de l'anhydride maléique.....	35
<b>Tableau II. 4</b> : Composition des échantillons.....	36

## **Abréviations**

- PE : Polyéthylène
- PP : Polypropylène
- PP-g-MA : Polypropylène greffé anhydride maléique
- ATG : Analysethermogravimétrique
- MMT : Montmorillonite
- ASTM : American society for testing and materials
- DMSO : di-méthyl sulfoxyde
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
- DRX : Diffraction des rayons X
- $\Delta G_{\text{mel}}$  : Enthalpie libre de mélange
- $\Delta H_{\text{mel}}$  : Enthalpie de mélange
- $\Delta S_{\text{mel}}$  : Entropie de mélange
- TPS : Amidon thermoplastique

# Sommaire

Remerciement .....	I
Didécace.....	II
Liste des Figures .....	III
Liste des tableaux.....	VI
Abréviations.....	VII
Introduction générale .....	1

## Partie théorique

<b>I.1. Les nanocomposites .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1 Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2 Structure des nanocomposites .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2.1 Nanocomposites intercalés.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2.2 Nanocomposites exfoliés ou délaminé.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.3 Propriétés des nanocomposites.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.1 Propriétés thermiques.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.2 Propriétés de barrière .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.3 Comportement mécanique (traction et impact).....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.4 les applications des nanocomposites .....</b>	<b>8</b>
<b>I.2 Les argiles.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1 Généralités sur les argiles .....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.2 Définition de l'argile.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.3 Argiles modifiée .....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.4 Propriétés et intérêt des argiles .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.5 La montmorillonite.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.5.1 Structure de la montmorillonite .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.6 Organisation des feuillets .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.6.1 Le feuillet.....</b>	<b>12</b>

---

<b>I.2.6.2</b> La particule primaire.....	12
<b>I.2.6.3</b> Les agrégats .....	13
<b>I.2.7</b> Méthodes de préparation des nanocomposite à base d'argile.....	13
<b>I.2.7.1</b> Polymérisation in situ .....	13
<b>I.2.7.2</b> Mélange à l'étal fondu.....	14
<b>I.3</b> Les polymères biodégradables .....	15
<b>I.3.1</b> Généralités .....	15
<b>I.3.2</b> Amidon .....	17
<b>I.3.2. 1</b> Définition.....	17
<b>I.3.2. 2</b> Composition et structure moléculaire .....	17
a) Amylose .....	18
b) Amylopectine.....	19
<b>I.3.3</b> Transformations physiques de l'amidon .....	20
<b>I.3.3.1</b> Gélatinisation.....	20
<b>I.3.3.2</b> Rétrogradation .....	21
<b>I.3.3. 3</b> Sorption.....	21
<b>I.3.4</b> Organisation granulaire .....	22
<b>I.3.5</b> Plastification de l'amidon.....	23
<b>I.3.6</b> Les plastifiants de l'amidon.....	24
<b>I.3.7</b> Propriétés de l'amidon plastifié.....	25
<b>I.3.7.1</b> Propriétés physiques et thermiques.....	25
<b>I.3.7.2</b> Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu .....	26
<b>I.4</b> Mélange des polymères .....	27
<b>I.4.1</b> Généralité.....	27
<b>I.4.2</b> Morphologie.....	27
<b>I.4.3</b> Thermodynamique des mélanges de polymères .....	28
<b>I.4.4</b> Mélanges amidon plastifié/biopolyester .....	29
<b>I.4.1.1</b> Physico-chimie des mélanges de polymères.....	30
<b>I.4.5</b> Mélanges polymères biodégradables à base (l'amidon plastifié).....	30
<b>I.4.6</b> Mélange Amidon / Polypropylène.....	31

---

## Partie expérimentale

<b>II.</b>	Partie expérimentale .....	32
<b>II.1</b>	Matériaux utilisés.....	32
<b>II.1.1</b>	Polypropylène.....	32
<b>II.1.2</b>	Argile.....	32
<b>1.</b>	La Cloisite 20A .....	32
<b>2.</b>	Argile modifiée au laboratoire .....	32
<b>A.</b>	Préparation de l'argile sodique .....	33
<b>B.</b>	Organophilisation de l'argile sodique.....	33
<b>II.1.3</b>	Amidon.....	34
<b>II.1.4</b>	Plastifiants .....	35
<b>II.1.5</b>	Agent compatibilisant .....	35
<b>II.2</b>	Préparation de l'amidon plastifié .....	36
<b>II.3</b>	Préparation des mélanges.....	36
<b>II.4</b>	Procédure expérimentale.....	37
<b>II.4.1</b>	Fabrication des plaquettes (Moulage par compression) .....	38
<b>II.5</b>	Comportement mécanique des nanocomposites .....	39
<b>II.5.1</b>	Essai de traction .....	39
<b>II.5.2</b>	Essai de dureté.....	40
<b>III.</b>	Résultats et Discussion .....	41
<b>III.1</b>	Etude Mécanique.....	41
<b>III.1.1</b>	Courbes de traction .....	41
<b>III.1.1.1</b>	Effet du vieillissement sur la contrainte à la rupture.....	41
<b>III.1.1.2</b>	Effet du vieillissement sur l'allongement à la rupture .....	46
<b>III.1.2</b>	Dureté shore A des mélanges étudiés.....	47
	Conclusion générale.....	49

# *Introduction générale*

## Introduction générale

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

La production des polymères synthétiques peut atteindre 200 million tonne par an. Le polypropylène est un polymère issu de source fossile qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques. Il peut être modifié de plusieurs manières et ses grades renforcés par des fibres concurrencent même des polymères de technologie. Il est largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels comme l'emballage alimentaire, le soin médical et l'automobile. Parmi les points faibles du polypropylène et sa résistance thermique. Pour augmenter sa stabilité thermique, les chercheurs ont essayé d'améliorer ses propriétés par le biais de nano renforts.[3]

Les polymères synthétiques sont la cause de la pollution de l'environnement. Pour réduire l'impact environnemental des matières plastiques synthétiques, certaines industries ont commencé à produire des plastiques biodégradables comme substitut.[1]

Depuis de nombreuses années, des efforts sont portés sur la conversion d'amidon en matériaux thermoplastiques. En effet, de par son faible prix et ses excellentes propriétés biodégradables, l'amidon devient un matériau de choix pour les nouveaux plastiques.

Les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique sont relativement limitées. Pour remédier à ces défauts, l'amidon est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles de mise en œuvre, à d'autres polymères, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Les études concernant les mélanges amidon/polypropylène sont beaucoup moins nombreuses dans la littérature.[2]

Cependant, en raison de la différence de polarité entre le polypropylène, l'amidon et l'argile organophile, il est difficile d'obtenir une structure parfaitement exfoliée pendant le

processus de mélange. L'utilisation d'oligomères fonctionnelles comme agent comptabilisant peut être une solution afin d'améliorer la dispersion de l'argile dans le polypropylène. [1]

L'objectif de notre travail est la synthèse et la caractérisation d'un biomatériau constitué de Polypropylène et d'un biopolymère (amidon plastifié). L'argile modifiée et l'agent comptabilisant sont ajoutés au mélange afin d'améliorer les propriétés de ce matériau.

Dans cette étude, plusieurs formulations ont été préparées. Le taux de l'amidon a été fixé à 20%, l'argile organophile vers 5% et le taux de l'agent compatibilisant varie entre 5 et 10%.

L'étude est divisée en deux parties, une théorique et une expérimentale.

La partie théorique est une synthèse bibliographique constituée de deux chapitres.

Dans le chapitre nous décrivons les nanocomposites à base d'argile. Une description de ces matériaux a été visualisée (définition, méthode d'obtention, structure et application. Dans ce chapitre, une analyse a été aussi donnée pour les argiles, une autre partie est consacrée à l'amidon (Définition, structure, modification et quelques applications) et une dernière partie pour l'étude des mélanges.

La partie expérimentale comporte deux chapitres, le premier décrit les matériaux et les techniques de préparation tandis que le deuxième traite les résultats expérimentaux et leurs discussion et on termine par une conclusion générale.

## *Partie théorique*

## **I.1. Les nanocomposites**

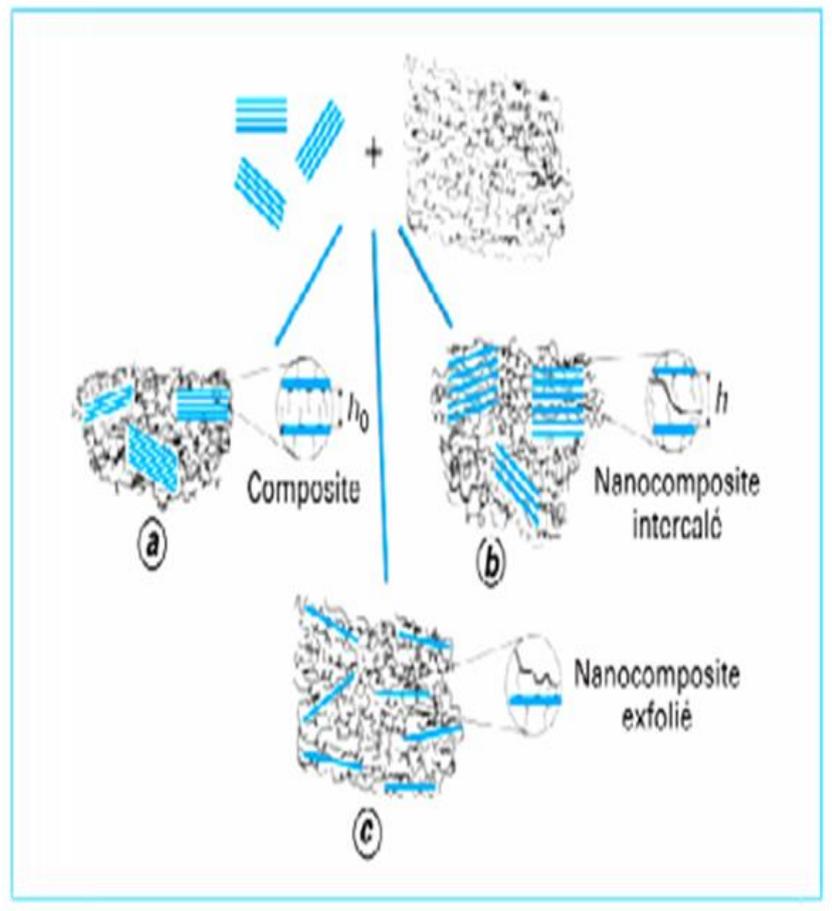
### **I.1.1 Introduction**

Des nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus par mélange d'argile dans un polymère à l'état fondu. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent les propriétés mécaniques ainsi que le niveau d'imperméabilité et la résistance au feu, et ce pour un faible taux de charges. La difficulté réside cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées sont en général modifiées par des surfactants cationiques, tels que l'alkylammonium. L'amélioration des propriétés par addition d'argile sont liées à la morphologie du nanocomposite, qui va de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets) [2].

Il a été montré que dans le cas du polypropylène, il est nécessaire d'ajouter un comptabilisant comme le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène et l'argile. Les caractéristiques nécessaires du PP-g-MA ne sont toutefois pas encore bien définies. Cependant le taux de greffage doit être suffisamment élevé, tout en conservant la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice [2].

### **I.1.2 Structure des nanocomposites**

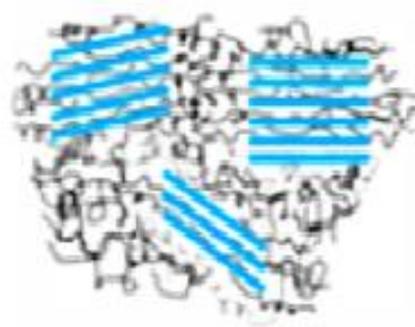
Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère argile et la nature des composés utilisés ( l'argile organiquement modifiée ou non, cation organique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents (figure I.1.1) [3 ].



**Figure I.1.1** : Structure de nanocomposites à matrice polymère [4].

### I.1.2.1 Nanocomposites intercalés

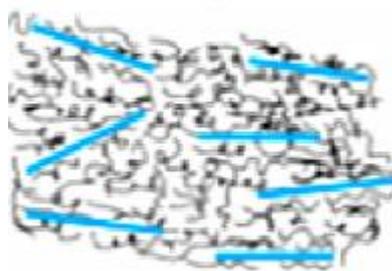
Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Une structure multicouche ordonnée est obtenue avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganiques. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30 Å (figure I.1.2).



**Figure I.1.2:** Structure d'un nanocomposite intercalé [5].

### I.1.2.2 Nanocomposites exfoliés ou délaminé

Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. Dans ce cas, le polymère sépare les couches d'argile de plus de 80 –100 Å. C'est la structure 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 I.1.3)



**Figure I.1.3:** Structure d'un nanocomposite exfolié [5].

L'exfoliation est particulièrement intéressante car elle maximise l'interaction entre le polymère et l'argile rendant toute la surface des couches disponibles pour le polymère. Cela conduit à un changement important dans les propriétés mécaniques et physiques, raison pour laquelle les systèmes exfoliés sont préférés aux systèmes intercalés. La dispersion complète

des nanocouches d'argile dans un polymère optimise le nombre d'éléments de renforcement disponibles pour l'application de forces externes et pour les déflexions de fissures. La combinaison de la grande surface spécifique de l'argile et la matrice de polymère permet de faciliter le transfert des contraintes à la phase de renforcement, ce qui induit l'amélioration des propriétés mécaniques [3].

Notons toutefois, que la majorité des études décrites dans la littérature portent sur les composites de type intercalé ou un mélange intercalé/exfolié [6]. En effet, il n'est pas toujours possible d'accéder à une exfoliation complète des argiles. Ceci est dû principalement au fait que les couches de silicates sont hautement anisotropes avec des dimensions latérales de 100 à 1000 nm. Même séparées par de longues distances (délaminées), elles ne peuvent se placer aléatoirement sur le polymère. De plus, la majorité des chaînes de polymère étant attachée à la surface des couches de silicates, on s'attend à l'existence de domaines, même au-delà de la température de fusion du polymère, où l'ordre à longue distance est préservé et où les couches de silicates sont dirigées vers une direction privilégiée [6].

### **I.1.3 Propriétés des nanocomposites**

#### **I.1.3.1 Propriétés thermiques**

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [7, 8].

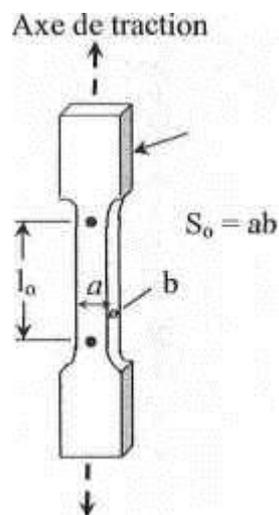
#### **I.1.3.2 Propriétés de barrière**

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières.

L'introduction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et à la vapeur d'eau [9]

### I.1. 3.3 Comportement mécanique (traction et impact)

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



**Figure I.1.4 :** Eprouvette de traction [2].

L'éprouvette comprend une section constante  $S_0$  et la longueur initiale de la section avant étirement est  $L_0$ . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à  $S_0$  ce qui permet de les fixer à la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique à laquelle est fixée l'autre extrémité de l'échantillon. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

La contrainte : 
$$\sigma(Pa) = \frac{F(N)}{S_0(m^2)} \dots\dots\dots I.1.1$$

La déformation 
$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \dots\dots\dots I.1.2$$

Le Module d'Young : 
$$E(Pa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \epsilon} \dots\dots\dots I.1.3$$

Avec :

E : pente de la courbe contrainte/élongation en Pascal (Module d'élasticité),

F : charge maximale appliquée en Newton,

S<sub>0</sub> : section étirée de l'éprouvette en m<sup>2</sup>,

Δl : allongement de l'éprouvette en mètre,

l<sub>0</sub> : longueur de l'éprouvette en mètre.

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesure r l'énergie totale à la rupture [2].

#### I.1.4 les applications des nanocomposites

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peusont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés) [9].

## I.2 Les argiles

### I.2.1 Généralités sur les argiles

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines.

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes.

Ces dernières sont subdivisées en :

- Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- Argiles anioniques, plus rare dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [10].

### I.2.2 Définition de l'argile

Les argiles sont des minerais naturels dont la composition peut varier selon les régions. Leur pureté peut affecter les propriétés finales des nanocomposites. Cependant, beaucoup de variétés d'argiles sont des aluminosilicates avec une structure qui se compose de feuillets tétraédriques de silice  $[SiO_4]^{4-}$  collées sur de l'alumine  $[AlO_6]^{9-}$  octaédrique. Ces feuillets peuvent être arrangés selon une multitude de formes; dans les argiles de types smectiques, on observe un rapport de 2:1 du tétraédrique à l'octaédrique. La montmorillonite (MMT) est la plus commune des smectiques [11].

### I.2.3 Argiles modifiée

La modification de la polarité de l'argile pour fournir un caractère organophile est une condition essentielle pour une intercalation et une exfoliation réussie. Pour augmenter la distance interfoliaire, l'argile doit être traitée au moyen d'un échange ionique avec un cation organique tel que l'ion alkyl ammonium. Les techniques de laboratoire utilisées pour former des ions d'alkyl ammonium dans la couche intercalaire utilisent généralement une réaction d'échange ionique en solution. Évidemment ce traitement s'ajoute au coût de l'argile mais, l'argile est relativement bon marché en tant que matière première. Le traitement chimique externe doit non seulement rendre l'argile organophile en améliorant le mouillage avec le polymère apolaire, mais il doit augmenter la distance interfoliaire entre les lamelles

d'argile de la MMT. En effet l'argile traitée est employée même dans les polymères polaires pour lesquels la modification de la polarité de l'argile n'est pas fondamentale. Clairement, à mesure que la quantité d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée de l'ion d'ammonium augmente, l'argile devient organophile.

L'introduction d'une plus longue molécule organique dans la structure d'argile aide à augmenter la distance entre les couches intercalaires. Pour cette raison l'hexadécyl-triméthyl-ammonium ou dioctadécyl-diméthyl-ammonium peuvent être employés.

Une autre alternative consiste à co-intercaler entre les lamelles d'argile un monomère insaturé et le faire réagir avec le PP par une réaction de greffage radicalaire [12].

#### **I.2.4 Propriétés et intérêt des argiles**

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux applications dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules). Enumérons quelques utilisations :

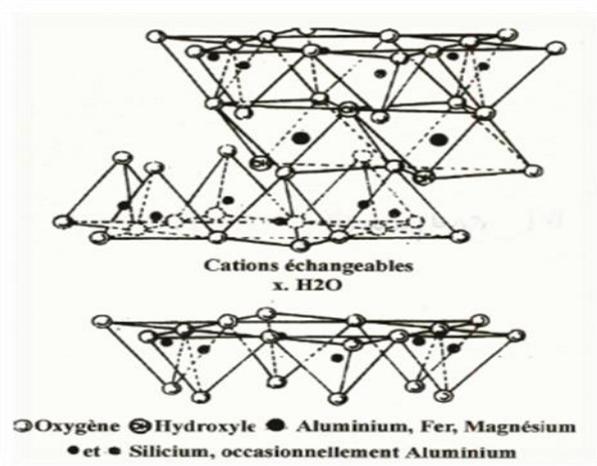
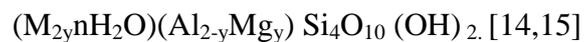
- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques).
- Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants.
- D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques. huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crème dentifrice où elles remplacent les matières grasses [13].

Notons, cependant, que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou l'amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont, sans doute, celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles » [13].

## I.2.5 La montmorillonite

### I.2.5.1 Structure de la montmorillonite

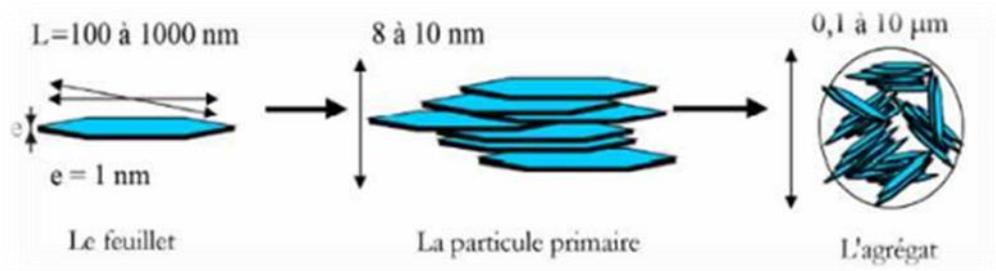
La montmorillonite appartient à la famille des smectites dont les cations compensateurs interfoliaires sont toujours hydratés et facilement échangeables. La C.E.C (capacité d'échange cationique) est de l'ordre de 80 à 100 méq/100g. L'équidistance est de 12 à 15 Å pour une smectite séchée à l'air. La montmorillonite répond à la formule générale :



**Figure I.2.1** : Structure de la montmorillonite [15].

## I.2.6 Organisation des feuillets

La montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle: en feuillet, en particule primaire, ou en agrégat, comme il est schématisé sur la Figure I.2.2[16].



**Figure I.2.2:** Structure multi-échelle de la montmorillonite [16].

### I.2.6.1 Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angstrom d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables [17].

### I.2.6.2 La particule primaire

Plusieurs cristaux peuvent s'associer pour former une particule, l'empilement de feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [17].

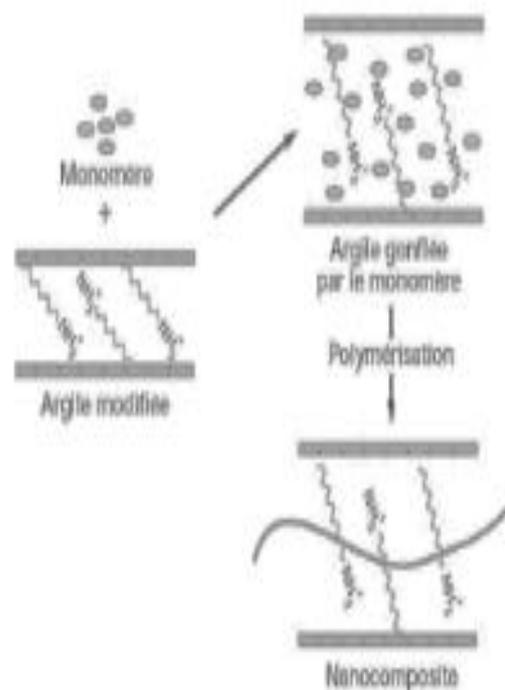
### I.2.6.3 Les agrégats

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns comme il est montré sur la Figure I.2.2 [1].

## I.2.7 Méthodes de préparation des nanocomposites à base d'argile

### I.2.7.1 Polymérisation in situ

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile. Les travaux précurseurs de l'équipe du Toyota Central Research Laboratories sur la synthèse de nanocomposites polymère/argile ont été réalisés à l'aide de cette technique dans le cas de la polymérisation du  $\epsilon$ -caprolactame entre les feuillets d'une montmorillonite organophile.

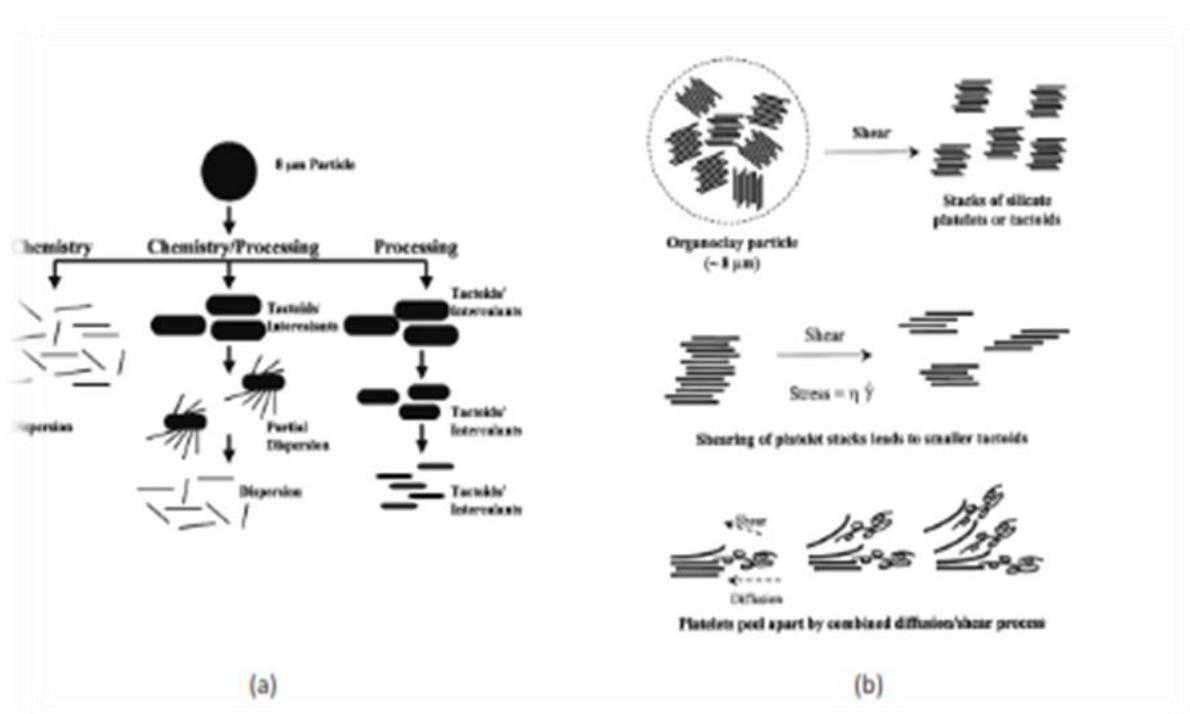


**Figure I.2.3 :** Elaboration de nanocomposites polymère/argile par voie in situ [18].

### I.2.7.2 Mélange à l'état fondu

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à y incorporer l'argile. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Ainsi, la possibilité d'utilisation de procédé continu tel que l'extrusion fait de cette approche la mieux adaptée à la production industrielle. Furent les premiers à affirmer que cette méthode permet l'obtention de matériaux hybrides polymère/argile à morphologie intercalée. En effet, les auteurs ont montré que les cinétiques d'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets d'argile, évaluées par diffraction de rayons X, sont compatibles avec les temps de séjour couramment utilisés en extrusion [18].

Les déformations appliquées par la matrice fondue sur les argiles se font essentiellement par cisaillement. Les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation de l'argile sont à priori le résultat d'une combinaison de deux processus physiques : d'une part, la diffusion des chaînes polymère dans l'espace interfoliaire et l'application de contraintes de cisaillement, qui dépendent de la viscosité de la matrice ainsi que du taux de cisaillement, d'autre part [18].



**Figure I.2.4:** Principe de l'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu [18].

## I.3 Les polymères biodégradables

### I.3.1 Généralités

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée. Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la compostabilité [19]. La norme de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) D-5488-94d définit un matériau biodégradable comme un matériau susceptible de subir une dégradation par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques ou la biomasse. Cette dégradation peut être mesurée par des tests standards sur une période de temps définie. Si la biodégradabilité est mesurée dans les conditions de compost (humidité relative, température et oxygénation contrôlés), on parle alors de compostabilité [20]. La norme européenne EN 13432:2000 est similaire à celle de l'ASTM mais les conditions du compost définies par ces deux normes sont différentes [21]. Malgré l'absence d'une législation internationale concernant la biodégradabilité et la compostabilité, l'établissement de normes a permis la certification puis la commercialisation des matériaux biodégradables. Les produits disponibles sont déjà nombreux. Le tableau I.3.1 regroupe les principaux matériaux biodégradables commerciaux [22].

**Tableau I.3.1.** Matériaux biodégradables commerciaux (\*commercialisé par Eastman chemicals).

Matériau	Producteur	Composition
Mater-Bi	Novamont S.P.A (Italie)	Amidon de maïs
Solanyl	Rodenburg Biopolymers Bas)	PLA à base de féculé de pomme (Pays- de terre
NatureWorks	Cargill (USA)	PLA à partir de maïs
Lacea	Mitsui Chemicals (Japon)	PLA
Biomer	Biomer (Allemagne)	PHB, PLA
Biocycle	PHB Industrial (Brésil)	PHB
Biopol	Metabolix Inc (USA)	PHB-PHV (polyhydroxybutyrate, polyhydroxyvalérate)
CAPA	Solvay Interlox (Belgique)	Polycaprolactone (obtenu par transformation d'huile végétale)
Eastar Bio*	Novamont S.p.A (Italie)	Butanediol, acide adipique, acide téréphtalique, acide gras
Bionolle	Showa Denko (Japon)	Butanediol, acide adipique, acide succinique, acides gras
Ecoflex	BASF (Allemagne)	Butanediol, acide adipique, acide téréphtalique, acides gras
Ecovio	BASF (Allemagne)	PLA+Ecoflex
Bio Par	BIOP Polymer Technologies AG (Allemagne)	Amidon de pomme de terre+Ecoflex
Natureflex	UCB (Allemagne)	Cellulose
Bioceta	Mazzucchelli (Italie)	Diacétate de cellulose

## I.3.2 Amidon

### I.3.2. 1 Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose  $C_6H_{12}O_6$ . Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine [23]. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. [24]. Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biobasées et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence.

### I.3.2. 2 Composition et structure moléculaire

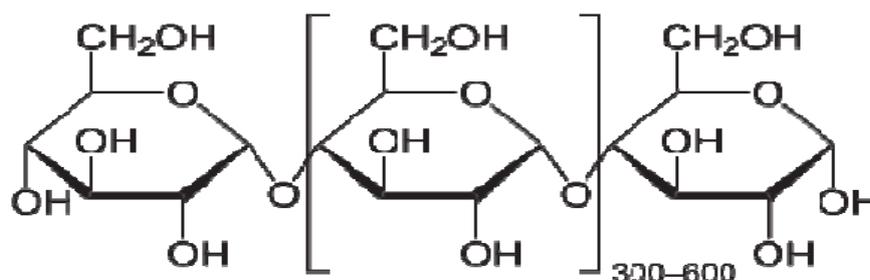
L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons [25]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau I.3.2).

**Tableau I.3.2** : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques amidon.

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

### a) Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (Figure I.3.5). Il est l'analogue  $\alpha$  de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus Dglucopyranose liés par des liaisons  $\beta$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position équatoriale).



**Figure I.3.5** : Structure de l'amylose [26].

Cette seule différence dans la configuration de la liaison entre monomères est à l'origine de structures tridimensionnelles très différentes. La cellulose cristallise généralement sous la forme d'une simple (c.-à-d. à un brin) hélice avec deux résidus par tour (correspondant à un ordre  $n$  de la plus grande symétrie de rotation = 2) tandis que l'amylose native cristallise sous la forme de double hélice. Ici aussi, différentes formes sont connues, qui diffèrent principalement par le contenu en eau des mailles unitaires. Classiquement, les molécules d'amylose forment des hélices gauches de 2,1 nm de pas avec 6 résidus par tour ( $n = 6$ ). Dans la double hélice, les deux brins ont une orientation parallèle (c.-à-d. avec leurs extrémités réductrices orientées dans la même direction) [26].

L'amylose native présente des degrés de polymérisation entre 500 et 6000 qui varient selon l'origine botanique de la molécule. Certaines chaînes d'amylose peuvent être faiblement ramifiées par des liaisons  $\alpha$  1,6. L'existence des chaînes linéaires de l'amylose ainsi que la flexibilité induite par les liaisons  $\alpha$  1,4 lui donne la capacité de complexer de nombreuses molécules hydrophobes telles que le butanol, des acides gras, l'iode moléculaire ou des tensioactifs [25]. Lorsque ce type de molécule et de l'amylose sont mis en solution, il y a instantanément un arrangement en hélice de la chaîne macromoléculaire créant une cavité hébergeant la molécule hydrophobe. En effet tous les hydroxyles équatoriaux des résidus glucose se trouvent à l'extérieur de l'hélice, créant ainsi, au sein de celle-ci, une cavité hydrophobe de 4,5 Å de diamètre

### b) Amylopectine

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ . Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont 1,6 (Figure I.3.6). 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont  $\alpha$  1,6.

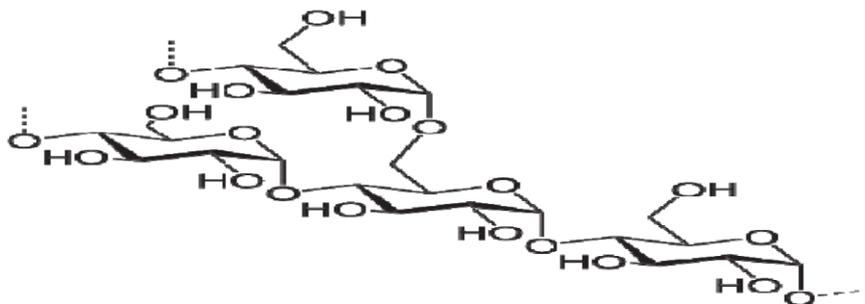


Figure I.3.6 : Structure moléculaire de l'amylopectine [26].

Les masses moléculaires se situent entre 107 et 108 g/mol. Les degrés de polymérisation (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris au Tableau I.3.3

Tableau I.3.3 : Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents Amidons

Céréale ou tubercule	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-
Amylomaïs	690	-

Dans l'amylopectine, on distingue trois types de chaînes :

- des chaînes courtes (S, short ou A) de DP 12 à 20
- des chaînes longues (L, long ou B) de DP 30 à 45
- des chaînes de DP > 60 (chaînes C) [26].

### I.3.3 Transformations physiques de l'amidon

Industriellement, le granule d'amidon est mis en œuvre par chauffage en présence d'eau. L'excès d'eau produit une gélatinisation des granules. Au-dessous d'un intervalle étroit de température, le granule perd sa structure ordonnée. Le gonflement irréversible entraîne une solubilisation préférentielle de l'amylose. Si on réduit la teneur en eau, la température de gélatinisation augmente et la transition devient plus complexe car on introduit une distribution hétérogène de l'eau dans l'échantillon [27].

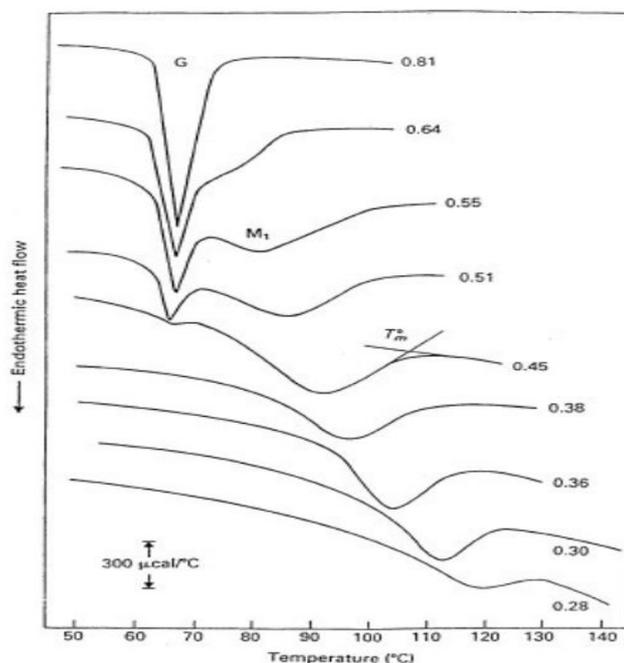
#### I.3.3.1 Gélatinisation

L'amidon est soluble dans des solvants qui sont bons accepteurs de liaisons hydrogène tels que le di-méthylsulfoxyde (DMSO). A température ordinaire et mis en suspension dans l'eau, l'amidon natif, insoluble, peut fixer 40% de son poids en eau. Si on élève la température du milieu, la quantité d'eau fixée augmente. Cette absorption d'eau se manifeste par un gonflement réversible de la phase amorphe et par la formation de nouvelles liaisons hydrogène entre les chaînes. L'eau provoque l'alignement des cristallites après l'extension des zones amorphes. Lorsque la température dépasse 55-65°C, les liaisons hydrogène commencent à se rompre. Les granules d'amidon gonflent et se déstructurent, puis ses constituants macromoléculaires se dispersent et se solubilisent avant de former un empois. Il y a alors une augmentation de la viscosité du milieu aqueux par dispersion colloïdale de l'amidon : l'amidon gélatinise et perd sa cristallinité. Après refroidissement, l'empois forme un gel opaque, souple d'abord, puis rigide et rétracté par élimination de l'eau et réorganisation des chaînes sous forme cristallisée [27].

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X (DRX) sont les deux techniques les plus souvent utilisées pour déterminer la température de gélatinisation. La diffraction des rayons X met en évidence la perte de cristallinité des granules au cours de la gélatinisation [27].

En DSC, cette transition se présente sous forme de pic endothermique et elle est influencée par la teneur en eau. A des teneurs en eau supérieures à 60%, le pic correspondant à la fusion complète des cristallites (gélatinisation) apparaît vers 66°C. Lorsque la teneur en eau du milieu diminue, la température de gélatinisation se déplace vers les hautes températures. L'aire du pic diminue, la fusion des cristallites est partielle et un second pic

correspondant à la fusion du reste des cristallites apparaît. Lorsque la teneur en eau est faible, un seul pic de fusion des cristallites est visible à des températures supérieures à 100°C (Figure I.3.7 [28]).



**Figure I.3.7 :** Thermogrammes DSC de l'amidon de pomme de terre obtenus à 10°C/min, en fonction de la fraction volumique en eau [28] .

### I.3.3.2 Rétrogradation

La rétrogradation de l'amidon est un phénomène important. Elle correspond à la formation de liens interchaînes entre les molécules alignées au cours du refroidissement. Il en résulte un phénomène de synérèse, avec éventuellement exsudation de liquide et chute de la viscosité. L'amidon passe d'un état amorphe, dispersé et solvaté à un état insoluble, agrégé et cristallin. C'est un phénomène réversible. La rétrogradation est d'autant plus rapide que la proportion d'amylose linéaire est plus élevée.

### I.3.3.3 Sorption

Avec l'augmentation de la température, la création d'interaction amidon-eau devient thermodynamiquement favorable. Il y a donc fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Des de l'absorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit un pont par des

liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire [1].

### I.3.4 Organisation granulaire

L'amidon est stocké sous forme de particules blanches semi-cristallines (figure I.3.8). Ces particules sont insolubles dans l'eau mais capables de gonfler légèrement à température ambiante en présence d'un excès d'eau. Ils présentent une grande variété de forme et de taille qui dépendent de l'origine botanique et de la teneur en amylose. Les granules d'amidon sont des entités semi-cristallines, organisées sur une échelle à quatre niveaux : l'échelle moléculaire ( $\sim \text{Å}$ ), l'échelle lamellaire ( $\sim 90\text{Å}$ ), l'échelle dite de croissance radiale ( $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ) et l'échelle granulaire (1 à  $100\mu\text{m}$ ).

Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule est basé sur l'existence de parties dites semi-cristallines et de parties amorphes. La structure en forme de grappe de l'amidon est présentée sur la Figure I.3.9 L'organisation régulière des régions amorphes et cristallines est la cause de sa biréfringence connue sous le nom de croix de Malte. A l'intérieure de cette structure, on note des zones où se trouve la quasi-totalité des points de branchement (liaison  $\alpha$ -1,6 glucosidique) et des zones où se trouve la quasi-totalité des enchaînements par les liaisons  $\alpha$ -1,4 glucosidique. Cette dernière association entraîne une orientation parallèle des chaînes [29].

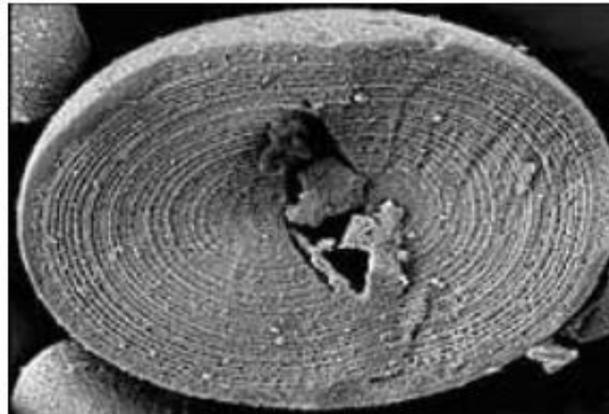
L'analyse de l'amylopectine montre que la zone de ramification est une région amorphe alors que la région renfermant les enchaînements en  $\alpha$ -1,4 présente une structure cristalline. Il existe trois principaux types de chaîne d'amylopectine :

Les chaînes de type A (Degrés de Polymérisation (DP) $\approx 15$ ) qui forment des arborescences terminales, les chaînes de type B (DP $\approx 45$ ) qui forment l'ossature de la molécule,

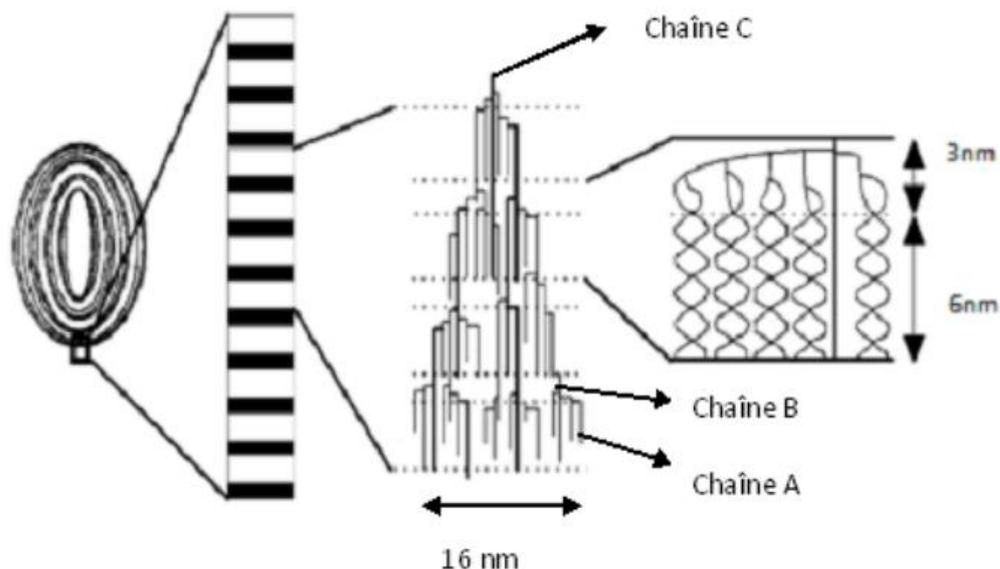
Les chaînes de type C (DP $\approx 60$ ) qui sont les chaînes initialement biosynthétisées et portent une extrémité réductrice.

L'ensemble des chaînes A, appartenant à une même chaîne B, forme un cluster ou grappe élémentaire. Les chaînes A ont la possibilité de s'associer pour former une double hélice gauche à 6 résidus de glucose par spire (Buléon, 1998). Cette propriété permet de

caractériser l'origine des différents types d'amidon et en grande partie leurs propriétés physico-chimiques [27].



**Figure I.3.8:** Image MET d'une granule d'amidon- représentation de la succession des lamelles cristallines et amorphes.

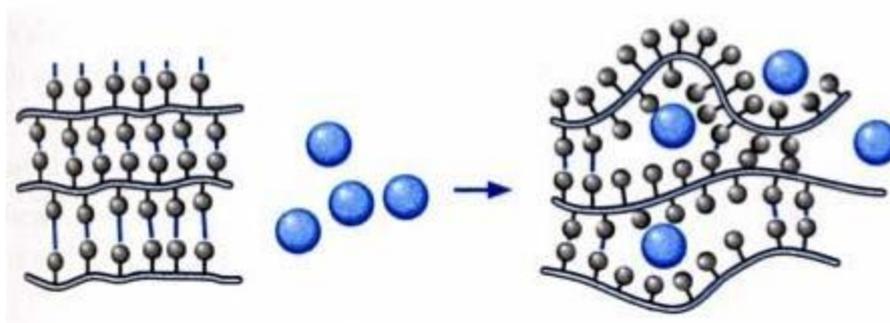


**Figure I.3.9 :** Représentation schématique de la structure d'une granule d'amidon [30].

### I.3.5 Plastification de l'amidon

L'amidon plastifié aussi appelé « amidon thermoplastique, TPS » peut être transformé par des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. A l'état natif, sa température de dégradation est inférieure à sa température de fusion à cause de la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Il est donc nécessaire d'incorporer des plastifiants.

Le plastifiant, généralement de faible masse molaire, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires en accroissant le volume libre et en diminuant la viscosité à l'état fondu (Figure I.3.10). La mobilité accrue se traduit notamment par une diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère, ainsi que par une diminution de sa température de fusion  $T_f$  [30].

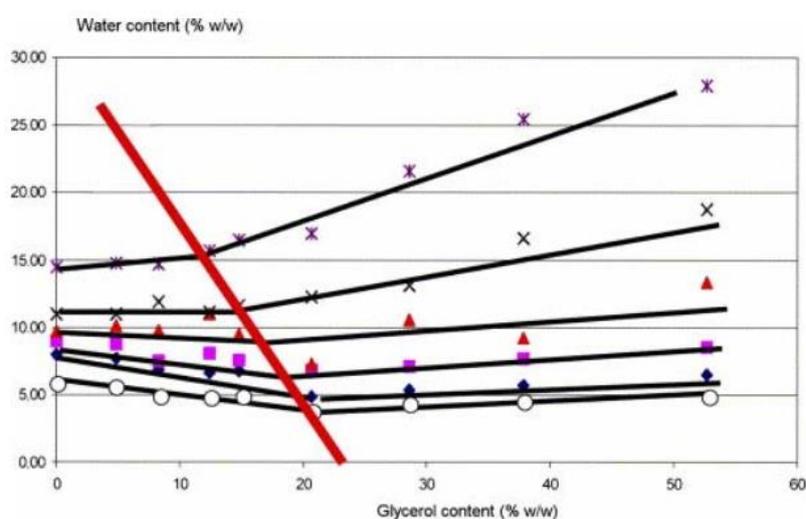


**Figure I.3.10** : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [30].

### I.3.6 Les plastifiants de l'amidon

De nombreux auteurs se sont penchés sur le pouvoir plastifiant de certaines molécules sur l'amidon. Etant donné son caractère hydrophile, l'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon. Cependant l'eau est un plastifiant volatil susceptible de s'évaporer pendant la mise en œuvre ou pendant le stockage ultérieur des matériaux obtenus. La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation des interactions intermoléculaires. Cette reformation se traduit notamment par une réorganisation de chaînes (phénomène de rétrogradation ou de densification). D'autres molécules moins volatiles sont donc utilisées. Il s'agit le plus souvent de composés comportant des groupements hydroxyles (polyols) favorisant la compatibilité avec l'amidon et diminuant l'intensité des interactions hydrogène entre chaînes. Parmi ceux-ci, le plus utilisé dans la littérature est le glycérol. On peut citer d'autres polyols tels que les glycols, sorbitol. Mélanges de plusieurs molécules (éthylène bis formamide et sorbitol, maltose et glycérol sont aussi parfois utilisés. Quel que soit le composé utilisé, l'eau est généralement présente au sein du matériau amylicé et influence ses propriétés. Il s'agit donc d'un système ternaire pouvant présenter différentes phases. Ainsi, à haute teneur en glycérol, certains auteurs notent l'apparition de domaines enrichis ou appauvris en glycérol. Récemment, ont proposé un diagramme de phase pour le

système amidon/eau/glycérol en fonction de la teneur en plastifiants, mettant en évidence les différentes interactions pouvant se produire (Figure I.3.11). En fonction du taux de glycérol et d'humidité relative, le plastifiant se trouverait sous différents états dans la matrice amyliée. Ce plastifiant peut occuper les sites de sorption spécifique de l'amidon à faible teneur en eau et en glycérol, ou au contraire se trouver dans un état libre lorsque ces sites de sorption sont saturés, à forte humidité relative ou à forte concentration en glycérol. Entre ces deux extrêmes, de complexes interactions entre les trois constituants du système peuvent se produire. Le maximum de glycérol susceptible de jouer un rôle de plastifiant en se fixant sur les sites de sorption spécifique de l'amidon serait dépendant de la teneur en eau [30].



**Figure I.3.11** : Isothermes de sorption d'eau d'amidon en fonction de la teneur en glycérol à différentes humidités relatives [30].

### I.3.7 Propriétés de l'amidon plastifié

#### I.3.7.1 Propriétés physiques et thermiques

Comme des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus d'agro ressources se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture et par une augmentation de la déformation [1].

La contrainte et l'allongement à la rupture dans les films d'amidon sont affectés par la teneur en glycérol. La contrainte diminue et la déformation augmente de manière significative avec l'augmentation du glycérol dans tous les films d'amidon. Quand un plastifiant, tel que le glycérol, a été incorporé dans un réseau d'amidon, les interactions directes et la proximité

entre les chaînes d'amidon ont été réduites. Par conséquent, en vertu des forces de traction, les mouvements des chaînes d'amidon sont facilités sur les films plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [31].

### **I.3.7.2 Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu**

Lors de la mise en forme, l'intensité de la transformation subie par l'amidon plastifié est directement dépendante de la température, de la teneur en plastifiant, ainsi que de du traitement mécanique. Ces paramètres influençant la structure moléculaire du matériau, ils modifient également les propriétés d'écoulement du produit. Compte tenu de l'importance du traitement mécanique, les techniques classiques d'analyse rhéologique des thermoplastiques ne sont pas adaptées pour les matériaux amylicés, ceux-ci se comportant principalement comme des matériaux solides dans ces conditions. D'autres méthodes permettant de contrôler ce traitement mécanique ont donc été développées :

- le rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéoplast)
- la filière rhéomètre, permettant des mesures en ligne au cours du procédé [1].

## I.4 Mélange des polymères

### I.4.1 Généralité

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées.

L'optimisation des propriétés difficile à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau. D'une manière générale, deux polymères de natures chimiques différentes sont non miscible entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique [30].

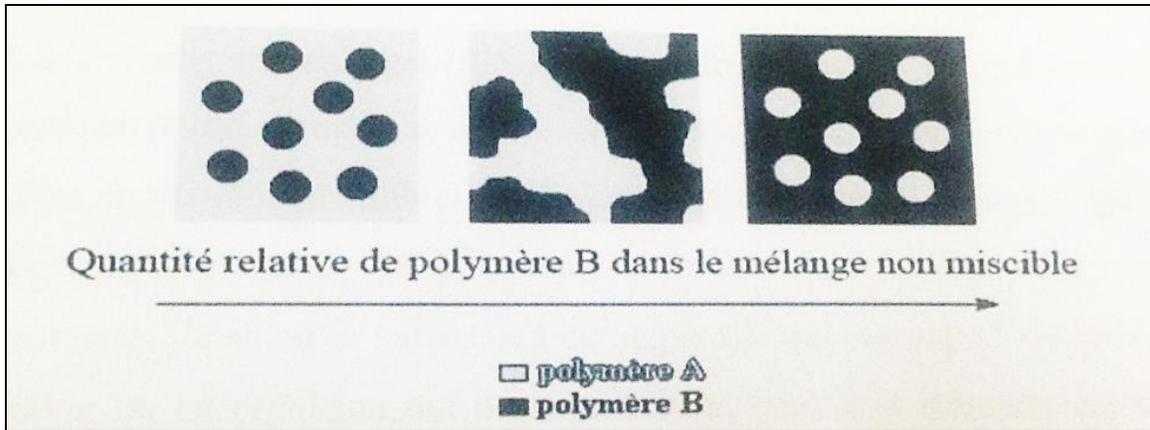
Les mélanges incompatibles ont, au mieux, des propriétés intermédiaires à celle de leurs constituants, mais elles peuvent également être très différentes. Pour étudier la miscibilité de différents polymères, les auteurs se référant à certaines propriétés caractéristiques de la compatibilité des constituants.

### I.4.2 Morphologie

Les mélanges de polymères miscibles ne forment qu'une seule phase et se comportent comme un matériau mono composant. Les mélanges de polymères non-miscibles, en revanche, forment un système multiphasique dont les propriétés physiques sont dépendantes de la répartition des phases. Il est communément admis deux types de morphologie en fonction des quantités de chacun des composants. Quand un des polymères est fortement majoritaire, il forme une phase continue dans laquelle la phase minoritaire est dispersée. A mesure que la quantité de celle-ci augmente, son volume s'accroît jusqu'à ce qu'il y ait percolation les phases dispersées se rejoignent en une seule phase unique et continue. On parle alors de morphologie co-continue. Chaque polymère se trouve chacun dans une phase continue. A ce stade, il peut subsister encore quelques nodules indépendants toujours dispersés. La co-continuité est alors partielle. La co-continuité devient totale lorsque tous les nodules ont fusionné avec la phase continue. La figure I.4.12 illustre les trois morphologies que l'on peut trouver dans le cas du mélange d'un polymère A avec un polymère B.

- une morphologie particulière où le polymère B est dispersé au sein du polymère

- une morphologie co-continue où les deux phases sont interconnectées
- une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère A dans le polymère B [31] .



**Figure I.4.12** : Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de polymères non-miscible [31].

### I.4.3 Thermodynamique des mélanges de polymères

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

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T\Delta S_{mel} \dots\dots\dots I.4.4$$

Avec

$\Delta G_{mel}$  : L'enthalpie libre de mélange

$\Delta H_{mel}$  : L'enthalpie de mélange

$\Delta S_{mel}$  : L'entropie de mélange

T : La température

Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases dès lors que  $\Delta G_{mel}$  est positive. L'entropie de mélange est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisante pour compenser les interactions répulsives qui se manifestent entre les unités de nature chimique différente. Ces interactions répulsives reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par une enthalpie de mélange positive ( $\Delta H_{mel} > 0$ ). Dans ces conditions, l'énergie libre de mélange est positive ce qui est favorable à la démixtion des polymères [32]. D'après les

principes de la thermodynamique, c'est la valeur de  $\Delta G$  qui nous renseigne sur la stabilité du mélange. Si ( $\Delta G < 0$ ), le mélange est stable, mais très rares sont les cas où cette condition est satisfaite entraînant le fait que la grande majorité des mélanges de polymères sont non miscibles. On peut rencontrer ces rares cas lorsqu'il existe des interactions préférentielles entre les polymères mélangés qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable ; ce peut être par exemple des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser dans un pseudo-réseau.

Dans les autres cas, il faut essayer de rendre  $\Delta G$  aussi faible que possible, voire négatif. C'est en général difficile, car  $\Delta G$  étant lié à la structure chimique, les polymères de nature différente ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer. Une autre solution est de placer les polymères dans un état hors équilibre. Pour cela, on peut procéder à un mélange mécanique. On peut ainsi parvenir à disperser des polymères et on peut figer la dispersion par trempe du matériau. On peut aussi jouer sur la valeur de l'enthalpie  $\Delta H$  qui regroupe l'ensemble des forces internes d'attraction ou de répulsion qui peuvent exister, liées à la structure chimique et à la polarité des chaînes. Par rapport à un volume de référence, plus les molécules seront petites, plus le nombre d'arrangements possibles sera grand et plus  $\Delta S$  sera élevé. Donc, plus la longueur des chaînes sera grande, plus  $\Delta S$  sera faible et plus la possibilité d'avoir  $\Delta G < 0$  sera faible. On trouve donc ici l'explication thermodynamique aux problèmes d'immiscibilité de nombreux polymères [30].

#### **I.4.4 Mélanges amidon plastifié/biopolyester**

Mélanger deux polymères permet de combiner leurs propriétés. Cette stratégie, très largement utilisée en milieu industriel, présente l'avantage d'être peu onéreuse et plus facile à mettre en œuvre que la synthèse d'un nouveau polymère. Compte tenu de la diversité des polymères disponibles à l'heure actuelle, il est aisé de générer ainsi de nouveaux matériaux couvrant une large gamme de propriétés mécaniques, thermiques ou autres. Les propriétés du mélange dépendent cependant de la miscibilité entre les différents constituants.

Dans le cas des biomatériaux tels que l'amidon, l'association avec un biopolyester semble intéressante. Le coût élevé des biopolyester est contrebalancé par celui peu élevé de l'amidon, et l'association permet de pallier différentes faiblesses, notamment en termes de propriétés

mécaniques et de barrière à la vapeur d'eau, qui freine le développement de l'amidon dans le domaine des emballages alimentaires, par exemple.

#### **I.4.1.1 Physico-chimie des mélanges de polymères**

Un mélange de polymères peut présenter trois comportements différents en fonction de la compatibilité entre ses éléments constitutifs :

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

Les polymères sont partiellement miscibles: selon les conditions de température et de composition, l'état thermodynamiquement stable correspond soit à une phase unique homogène, soit à deux phases distinctes ou chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

Les polymères sont totalement miscibles en toute proportion, et forment une phase unique dans le mélange.

#### **I.4.5 Mélanges polymères biodégradables à base (l'amidon plastifié)**

L'approche développée ici consiste à mélanger des polyesters biodégradables avec de l'amidon plastifié par du glycérol. Plusieurs auteurs ont alors montré la possibilité de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique après déstructuration et plastification. Cependant, l'amidon plastifié seul n'est pas facilement utilisable comme matériau tel quel à cause d'une trop grande sensibilité à l'eau et de propriétés mécaniques insuffisantes pour des applications telles que l'emballage. Une stratégie consiste à mélanger les polymères afin de combiner les propriétés de chacun des constituants mis en jeu.

Les mélanges à base d'amidon plastifié présentent plusieurs avantages: augmentation de l'hydrophobicité, amélioration de la stabilité dimensionnelle. De plus, cette stratégie permet d'incorporer à ces mélanges une fraction d'amidon plastifié importante sans altérer les performances. Enfin, l'intérêt principal est que le polyester peut pallier en partie aux faiblesses de l'amidon plastifié et que l'addition de l'amidon plastifié permet de diminuer le coût de production du matériau tout en conservant un caractère biodégradable [33].

#### **I.4.6 Mélange Amidon / Polypropylène**

Les études concernant les mélanges amidon/polypropylène (PP) sont beaucoup moins nombreuses dans la littérature comparées à celles des mélanges amidon/PE. La plupart des études ont porté sur des composites, le polypropylène jouant le rôle de matrice et l'amidon non plastifié étant dispersé sous forme de poudre. Dans la première étude, les auteurs ont fait varier la concentration en amidon de 2 à 6 % en poids et ont observé une bonne dispersion des particules dans la matrice après cinq minutes de mélange. Ils ont également relevé une meilleure sensibilité du polypropylène à la dégradation en présence d'amidon comparé au polyéthylène, rendant les échantillons susceptibles à la biodégradation. Dans la deuxième étude, des concentrations plus importantes en amidon ont été incorporées dans la matrice de polypropylène (5 à 20% en masse). Les auteurs ont noté une amélioration du module d'Yong, de la résistance et du module en flexion avec l'ajout de l'amidon. Par contre l'élongation à la rupture aussi bien que la contrainte maximale ou la dureté ont diminué. D'autres se sont intéressés à la cristallisation de polypropylène chargé en amidon de taille de grains différente. Une dispersion homogène a été observée même si le polypropylène et l'amidon ne sont pas compatibles. L'amidon a pour effet de réduire la vitesse et la température de cristallisation de la matrice. D'autres études ont porté sur des mélanges de polypropylène avec un amidon plastifié. Des mélanges polypropylène/ amidon plastifié (20% de glycérol) pour des concentrations en amidon allant de 5 à 30% en masse, ont réalisés et caractérisés mécaniquement et thermiquement. Il a été démontré que l'incorporation d'amidon plastifié sans utilisation d'agent comptabilisant réduisait considérablement les propriétés mécaniques. Une diminution de la stabilité thermique a également été observée. Contrairement à l'étude précédent, ont utilisé l'amidon plastifié (40% de glycérol) en tant qu'une phase continue et l'ont mélangé avec du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-G-MA) (0 à 15%). Ils ont jugé que ces mélanges avaient des applications potentielles en tant qu'élastomère du fait de très faible température de transition vitreuse ( $\approx -50^{\circ}\text{C}$ ) et de la présence d'un plateau caoutchouteux s'étendant de la température ambiante jusqu'à  $170^{\circ}\text{C}$  [9].

## *Partie expérimentale*

## II Partie expérimentale

### II. 1 Matériaux utilisés

#### II.1.1 Polypropylène

Le polypropylène utilisé est un produit commercialisé sous la marque Sabic PP504P, il s'agit d'un homopolymère statistique produit par Saudi Basic qui possède les caractéristiques suivantes :

- Indice de fluidité de 3.2 g/10min à 230 °C ;
- Densité 0.905g/cm<sup>3</sup> à 23 °C ;
- Forme granulaire ;

#### II.1.2 Argile

##### 1. La Cloisite 20A

L'argile commerciale utilisée est la cloisite20A. Le tableau II.1. Regroupe les caractéristiques de cette argile d'après *South Clay Product*.

**Tableau II.1** : Caractéristiques de la Cloisite 20A

Agent modifiant	Diméthyle-dihydrogéné-tallow alkyl
Capacité d'échange cationique	95meq/100g
Masse volumique	1,77g /cm <sup>3</sup>
Taille des particules	10 <2µm, 50 <6µm, 90< 13µm
d <sub>001</sub>	24.2Å

##### 2. Argile modifiée au laboratoire

La modification organique de la Maghnite est réalisée à l'aide d'un alkyl-ammonium de type : Bromure de l'Hexadecyl-trimethylammonium de masse moléculaire 364.46g /mol et de marque Aldrich.

La modification organique de la Maghnite se fait en deux étape :

1. Rendre l'argile brute sodique ;
2. Organophilisation par introduction de l'alkyl-ammonium

### A. Préparation de l'argile sodique

Après un broyage et un tamisage fin et en vue de rendre la bentonite sodique, cette dernière est mise en contact avec une solution de NaCl (1M) sous agitation pendant 24 h. L'échange cationique se fait entre les ions présents au sein de l'argile par les cations  $\text{Na}^+$  de la solution. Cette opération est répétée 03 fois, après l'argile est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (précipitation des ions  $\text{Cl}^-$  par  $\text{AgNO}_3$ ).

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardée à température ambiante pendant 48 heures, puis la suspension est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette afin de récupérer la fraction montmorillonitiques dont la taille des particules est autour de 2  $\mu\text{m}$ .

Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération d'aspiration.

L'opération complète autant de fois que possible et ensuite la montmorillonite récupérée est séchée à 100°C et enfin broyée avec un mortier.

### B. Organophilisation de l'argile sodique

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart. Une solution aqueuse de  $5.10^{-3}$  mol de bromure de l'héxadecyltriméthyl-ammonium est ajoutée goutte à goutte à 5g d'argile sodique, qui a été préalablement gonflée et dispersée dans de l'eau distillée pendant un jour à température ambiante. La réaction d'intercalation a eu lieu pour trois heures, maintenu sous agitation intense et sous une température de l'ordre de 80°C.

Le solide est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau distillée chaude plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un test négatif en chlore par ajout d'une solution d' $\text{AgNO}_3$  et il est ensuite séché dans une étuve pendant 24h à 120°C. La poudre récupérée est une montmorillonite organique modifiée (C16-Mt).

La poudre récupérée qui est une montmorillonite organiquement modifiée a subi un tamisage sur un tamis de type **Retsch** (figure II.1) en employant de tamis avec une seule taille de mailles de type ( $\text{Å}$  : 200) et numéro de série (21 1201014). La poudre possède une granulométrie inférieure ou égale à 100 $\mu\text{m}$ .



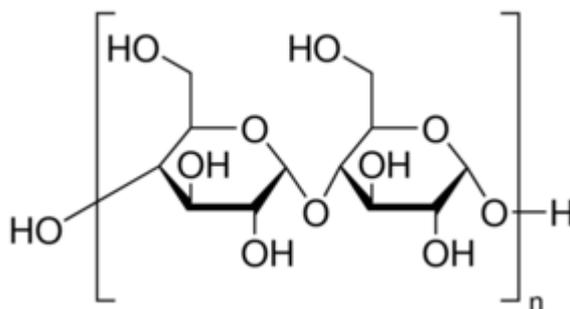
**Figure. II.1** . Appareil de tamiseur.

### II.1.3 Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs commercialisé chez Sigma-Aldrich. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77% respectivement. Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblés dans le tableau III.2.

**Tableau II.2** : Caractéristiques de l'Amidon

Propriétés	Valeurs
grade	ACS réactif
résidu, ign	≤ 0.5%
pH	5-7(25°C, 2% en solution)
Point de Fusion	256-258°C
Solubilité	H <sub>2</sub> O



**Figure. II.2** . Structure de L'Amidon.

### II.1.4 Plastifiants

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont l'eau distillée et le glycerol, ce dernier est commercialisé chez Sigma-Aldrich et qui possède une densité de 1.25g/ml .



**Figure. II .3 .** Structure de Glycerol.

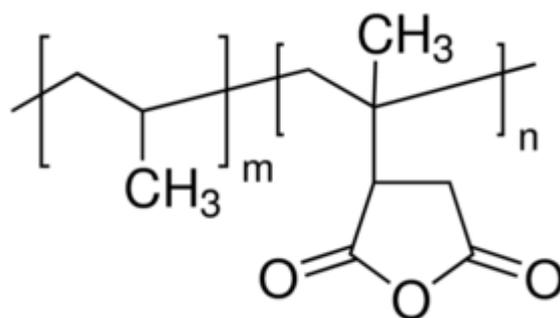
### II.1.5 Agent comptabilisant

Le compatibilisant utilisé est le polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA). Cet agent est largement utilisé lorsqu'il s'agit d'une matrice à base de polypropylène.

A température ambiante, l'anhydride maléique est un solide cristallin, commercialisé le plus souvent sous la forme de pastille blanche (il peut être également livré à l'état solide). Il est soluble dans divers solvants organiques notamment l'acétone, l'acétate d'éthyle et le 1,4-dioxane. Avec l'eau, il s'hydrolyse lentement pour donner une solution acide. Ses principales caractéristiques physico-chimique sont rassemblées dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Caractéristiques de l'anhydride maléique

Propriétés	Valeurs
Poids Moléculaire	$M_n \sim 3,900$ par GPC $M_w \sim 9,100$ par GPC
% d'Anhydride maléique	8- 10 % wt
Viscosité	4 Poise (190°C, Brookfield)
Point de Fusion	156°C
Nombre d'acide	47mg KOH/g
Température de Transition	Point de ramollissement 157°C (bille et anneau)
Densité	0,934g/ml à 25°C



**Figure. II . 4 .** Structure du polypropylène greffé par l’anhydride maléique (PP-g-MA) .

## II.2 Préparation de l’amidon plastifié

La formulation de l’amidon plastifié utilisée contient 23% de glycérol, 23% d’eau et 54% d’amidon. En premier lieu, l’amidon est introduit dans un turbo-mélangeur, ensuite l’eau est ajouté peu à peu avec agitation. En deuxième lieu, le glycérol est ajouté lentement avec agitation. Après l’addition complète du glycérol, la formulation est mélangée à très haute vitesse afin d’obtenir une dispersion homogène. Le mélange obtenu est placée dans une étuve à 170°C pendant 40 minutes pour permettre l’évaporation de l’eau et la diffusion du plastifiant au sein des grains de l’amidon. L’Amidon plastifié est nommé (TPS).

## II.3 Préparation des mélanges

Pour la préparation des mélanges on a utilisé le polypropylène (PP), l’amidon plastifié (TPS), l’argile modifiée au laboratoire(C16-Mt)), la Cloisite(20A) et l’agent comptabilisent (PP-g-MA), Les différentes formulations étudiées sont résumées dans le tableau III.4.

**Tableau II. 4 :** Composition des échantillons

Echantillon	PP (%pds)	TPS (%pds)	C16-Mt (%pds)	Cloisite 20A(%pds)	PP-g-MA ( %pds)
A	65	20	5	-	10
B	70	20	0	-	10
C	75	20	5	-	0
D	75	20	0	-	5
E	80	20	0	0	0
F	65	20	-	5	10
G	75	20	-	5	0

## II.4 Procédure expérimentale

Les mélanges ont été préparés dans un mélangeur interne à une température de 180°C pendant un temps égal à 15 minutes et une vitesse de rotation des palies de 50 tr/min. Les masses obtenues ont été coupées en petits morceaux et broyées afin d'étudier les propriétés de ces mélanges.

Toutes les étapes de ce travail sont regroupées dans l'organigramme suivant :

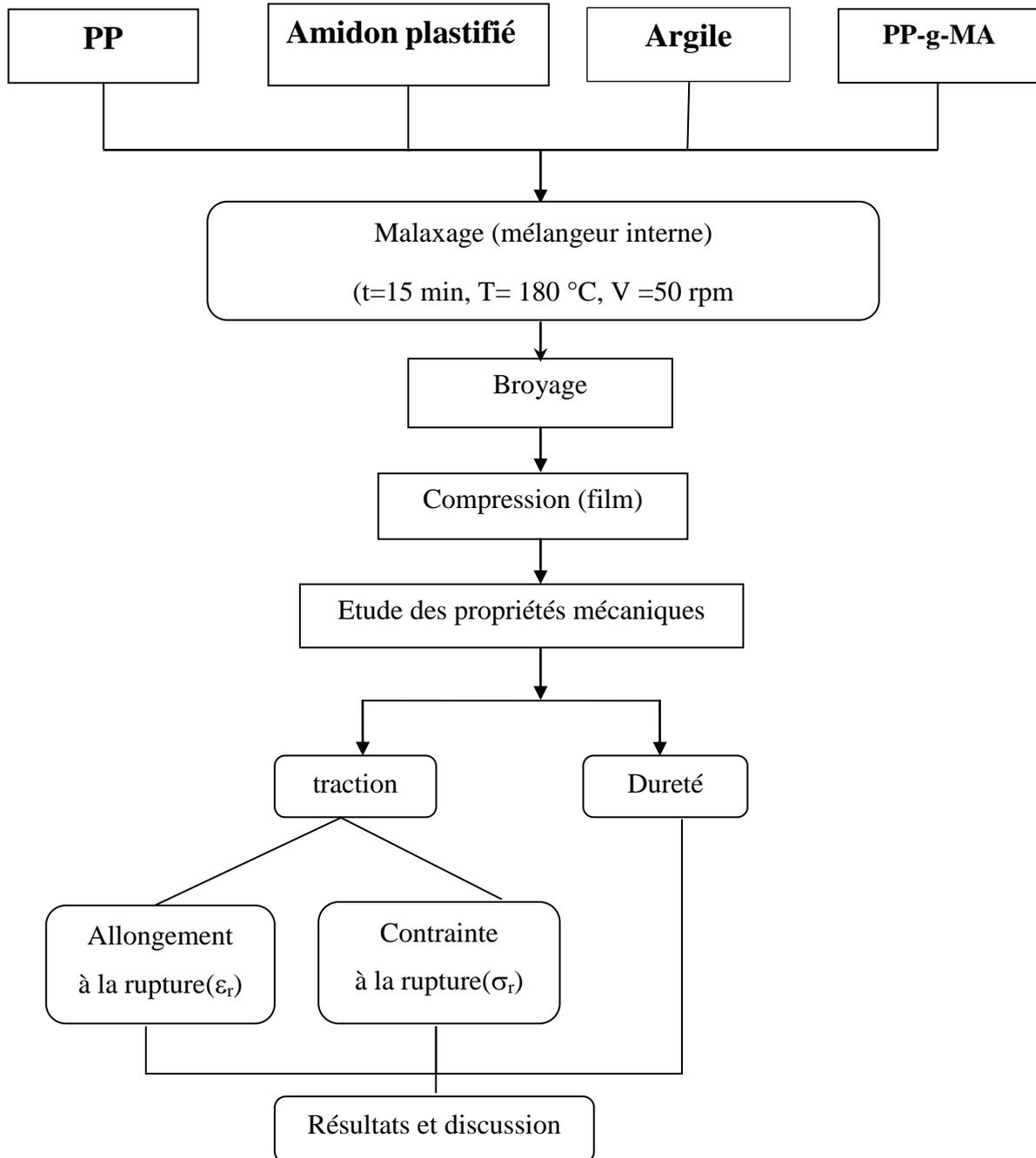
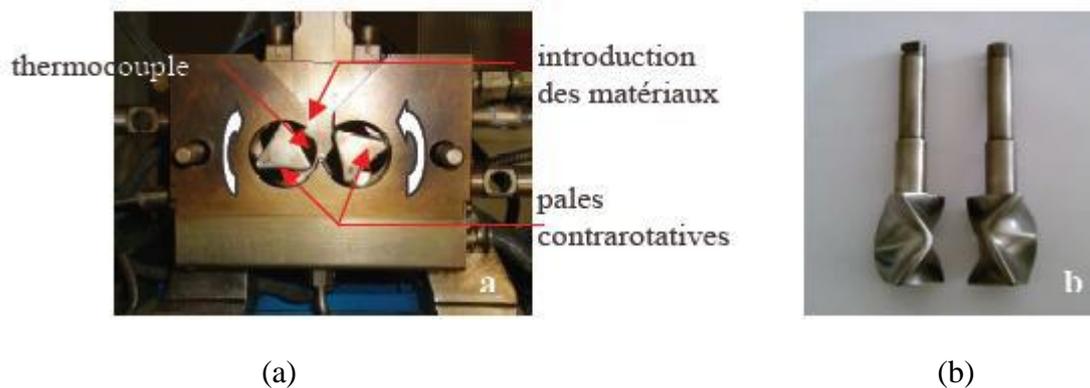


Figure II.5 .Description de la méthodologie expérimentale.

Les mélanges ont été réalisés sur un mélangeur interne de type plastographe. Le plastographe « Brabender » est le plus approprié pour cette étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y'a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés a un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps.

Le Brabender utilisé de type PLASTI-CORDER (figure II.6) est utilisé pour la réalisation des mélanges PP/ amidon plastifié/Argile / PP-g-MA. Le volume de la chambre du mélange est de  $60 \text{ cm}^3$ , qui correspond à une masse à peu près de 44g, les masses sont confondues avec le volume. La température utilisée est de  $180^\circ\text{C}$ , le temps de séjour est de 15 minutes et la vitesse est de 50 rpm, pour toutes les formulations, avec un temps de préchauffage avant chaque formulation.



**Figure. II.6 :** Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : – (a) chambre de malaxage, – (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.

#### II .4.1 Fabrication des plaquettes (Moulage par compression)

Les mélanges ainsi réalisés sont ensuite moulés par compression sur une presse type « POLYSTAT 300 S », de marque « SCHWABENTHAN » à  $180^\circ\text{C}$  sous les conditions suivantes :

- Temps de préchauffage est 7 minutes sous 0 bar ;
- A 100 bars pendant 1 minute ;
- A 200 bars pendant 1 minute ;
- A 300 bars pendant 7 minutes, afin d'obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur.

## II.5 Comportement mécanique des nanocomposites

### II.5.1 Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes obtenues selon la norme ASTM VE 501 (figure II.7) sur une machine type « Zwick / Roell modèle Z100 » assisté par micro-ordinateur. Les éprouvettes sont testés dans les conditions normales de température et de pression à la vitesse d'élongation de 100 mm/min sous une force de 5 KN.

Les essais de traction permettent d'obtenir la contrainte et l'allongement en accord avec les relations suivantes:

$$\sigma_r = F / S \quad \text{N/mm}^2 \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

$$\varepsilon (\%) = (l - l_0) / l_0 \times 100 \quad \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

où :

- F : force appliquée.
- S : la surface partielle de l'éprouvette (mm<sup>2</sup>).
- l : longueur final (mm).
- l<sub>0</sub> : longueur initial (mm), l<sub>0</sub> = G (voir figure III.1).

La surface partielle de l'éprouvette à été calculée comme suit [34] :

$$S = D \cdot e \quad (\text{mm}^2) \quad \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

avec :

- D : largeur de la partie calibrée de l'éprouvette (mm) (voir figure II.7).
- e : épaisseur de l'éprouvette (mm) (figure II.8).

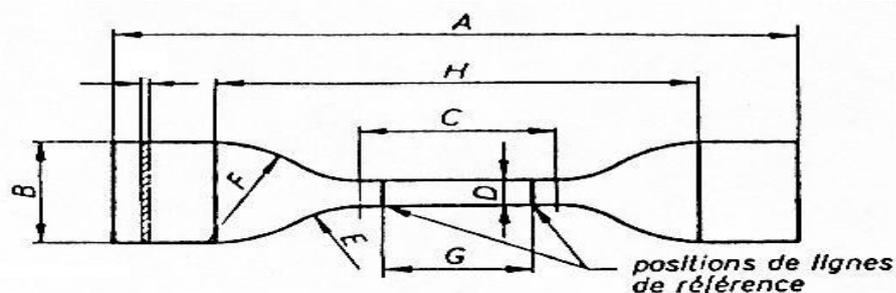


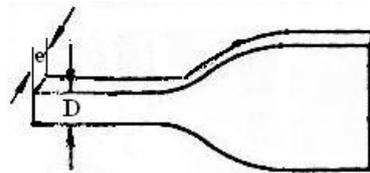
Fig II.7 . Eprouvette altère pour le test de traction .

Dimensions de l'éprouvette :

- A** : Longueur totale minimale ..... 75.00 mm.
- B** : Largeur des extrémités .....  $12.5 \pm 1.0$  mm.
- C** : Longueur de la partie calibrée.....  $25.0 \pm 2.0$  mm.
- D** : Largeur de la partie calibrée.....  $4.00 \pm 0.4$  mm.
- E** : Petit rayon.....  $8.00 \pm 1.0$  mm.
- F** : Grand rayon.....  $12.5 \pm 2.0$  mm.
- G** : Distance entre les lignes de référence.....  $20.0 \pm 1.0$  mm.
- H** : Distance initiale entre mâchoires.....  $62.5 \pm 5.0$  mm.

Le test de traction est aussi réalisé sur des éprouvettes qui ont subi un vieillissement dans une étuve dans le but est d'étudier l'influence de la température sur le comportement mécanique des nanomatériaux. L'étuve utilisée est de type « WSU100 mLw » dont les éprouvettes ont subi sur vieillissement pendant 10 jours sous une température de l'ordre de 90°C.

Avant de prendre les essais de traction, il faut mettre les éprouvettes dans un dessiccateur pendant une journée.



**Fig II.8** . Section de l'éprouvette après le test de traction.

- e : épaisseur de l'éprouvette.....  $2.0 \pm 0.4$  mm.

### II.5.2 Essai de dureté

Les essais de la dureté ont été effectués selon un mode opératoire bien déterminé et selon la norme ISO 868 par un duromètre Schore A de marque « Zwick / Roell HPE » comportant un pied perceur, un pénétrateur de forme et de dimension donnée (bille en acier ou un icône en diamant) et un cadran indicateur permettant de lire directement l'enfoncement. Les mesures sont effectuées sur des éprouvettes en cinq points d'emplacements différents puis une valeur moyenne a été calculée.

## *Résultats et Discussion*

### III Résultats et Discussion

#### III.1 Etude Mécanique

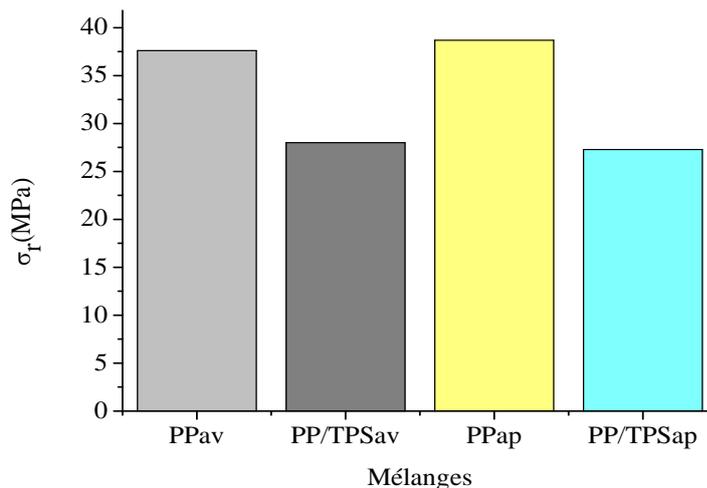
##### III.1.1 Courbes de traction

###### III.1.1.1 Effet du vieillissement sur la contrainte à la rupture.

Les variations des propriétés en traction (Contrainte et allongement à la rupture) de polypropylène avant et après vieillissement et ces mélanges sont présentées dans les figures III.1 à III.9.

###### ➤ Effet de l'addition de TPS sur le polypropylène

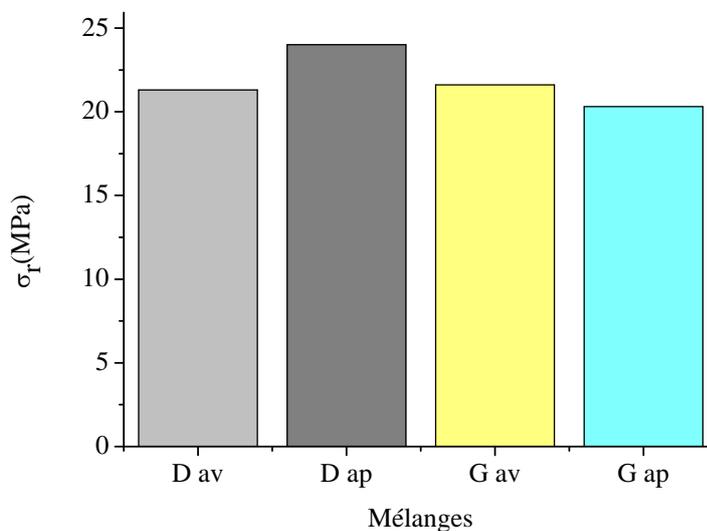
La figure III.1 illustre la variation de la contrainte à la rupture de Polypropylène(PP) vierge et celui chargé par l'amidon thermoplastique (PP/TPS) avant et après vieillissement. L'addition de TPS fait diminuer la contrainte à la rupture de Polypropylène, ceci est dû à la non compatibilité des deux constituants et par conséquence pas de développement d'interaction entre eux avant et après vieillissement. On peut observer une certaine amélioration de la contrainte à la rupture pour les deux types sous vieillissement. Le temps et la température influe largement sur le polyéthylène chargé dont le vieillissement donne un matériau plus rigide.



**Figure III.1 :** Effet de température sur la contrainte à la traction de Polypropylène et celui chargé par l'amidon plastifié avant et après vieillissement.

➤ **Effet de l'addition de l'argile**

Les résultats obtenus à partir du test de traction nos a permis de mieux évaluer le type des interactions créées entre la matrice polymérique, l'argile, amidon thermoplastique et l'agent compatibilisant qui se traduit généralement par une variation de la résistance à la traction. La figure III.2 illustre la variation de la contrainte en traction des mélanges PP/C16-Mt/TPS(D) et PP/Cloisite/TPS(G) avant et après vieillissement. On note une certaine amélioration de la contrainte à la rupture on ajoutant l'argile par rapport au mélange PP/TPS.

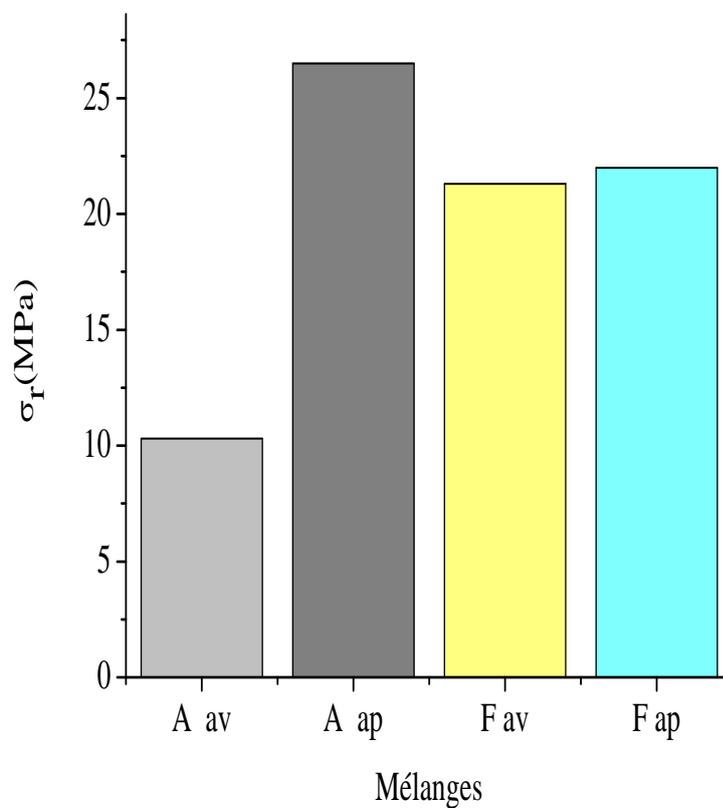


**Figure III.2 :** Effet de l'addition de l'argile modifiée au laboratoire(C16-Mt) et l'industrielle (La Cloisite 20A) et sans agent compatibilisant sur la contrainte à la traction des mélanges D et G avant et après vieillissement.

➤ **Effet du taux de l'agent compatibilisant (PP-g-MA)**

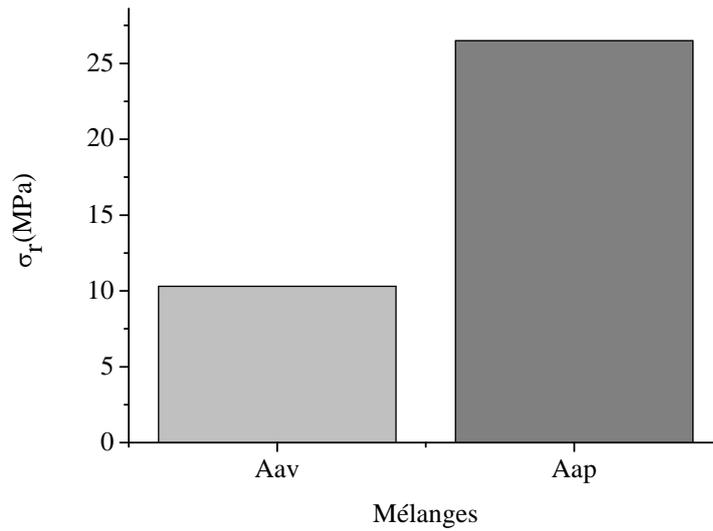
D'une façon générale, les propriétés mécaniques (contrainte, allongement à la rupture,...) des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence et de leurs fractions volumiques, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (compatibilisation), la morphologie des phases en présence (dispersion et distribution de taille des particules dispersées), ... puisque ces propriétés ne suivent pas une loi simple des mélanges en considérant celles des deux constituants seuls.

La figure III.3 montre l'effet de l'addition de l'argile modifiée au laboratoire (C16-Mt) et l'industrielle (La Cloisite 20A) et de l'agent compatibilisant sur la contrainte à la traction des mélanges A et F avant et après vieillissement. L'agent compatibilisant utilisé contient un taux d'anhydride maléique entre 8-10% et l'utilisation d'un pourcentage de 10% a affecté considérablement la contrainte à la rupture.

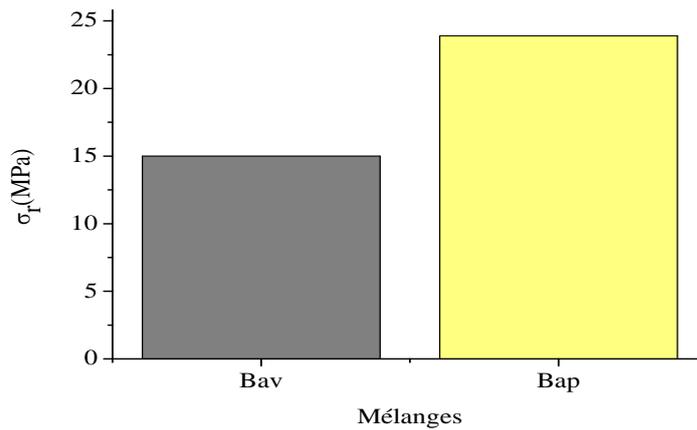


**Figure III.3 :** Effet de l'addition de l'argile modifiée au laboratoire (C16-Mt) et l'industrielle (La Cloisite 20A) et de l'agent compatibilisant sur la contrainte à la traction des mélanges A et F avant et après vieillissement.

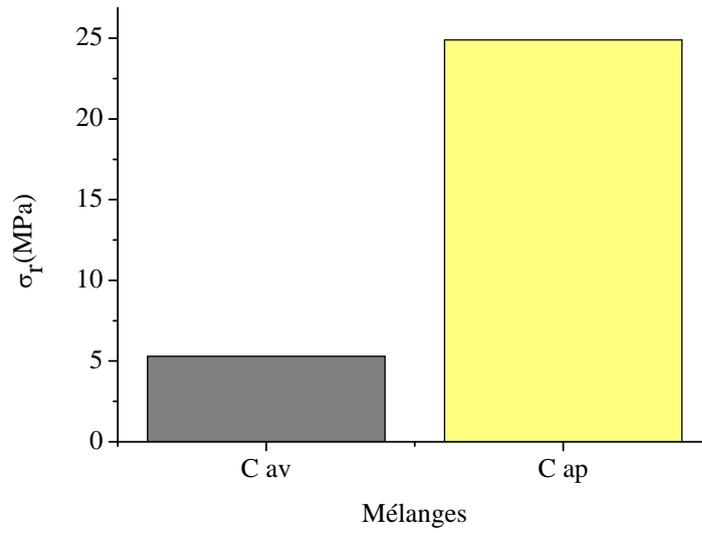
L'allure des courbes (figure III.4- 9) montre que le PP ainsi que tous ces mélanges présentent un comportement fragile avant vieillissement et un caractère ductile après vieillissement.



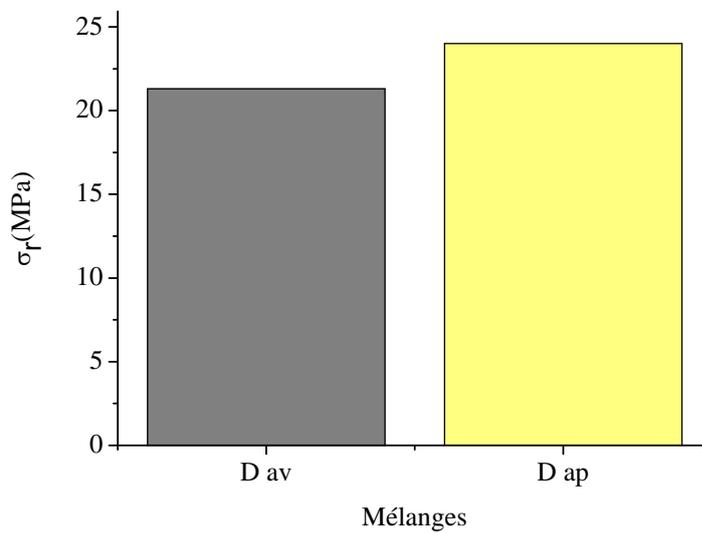
**Figure.III . 4 :** Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange A.



**Figure III.5 :** Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange B.



**Figure III.6 :** Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange C.



**Figure III.7 :** Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange D.

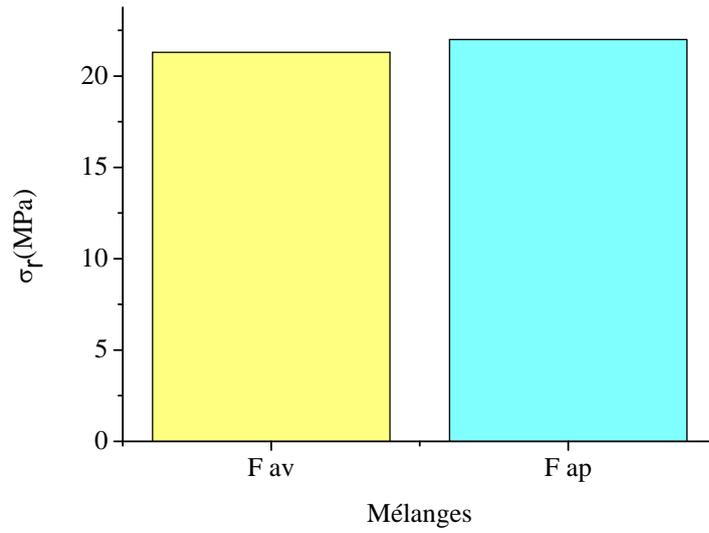


Figure III.8 : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange F

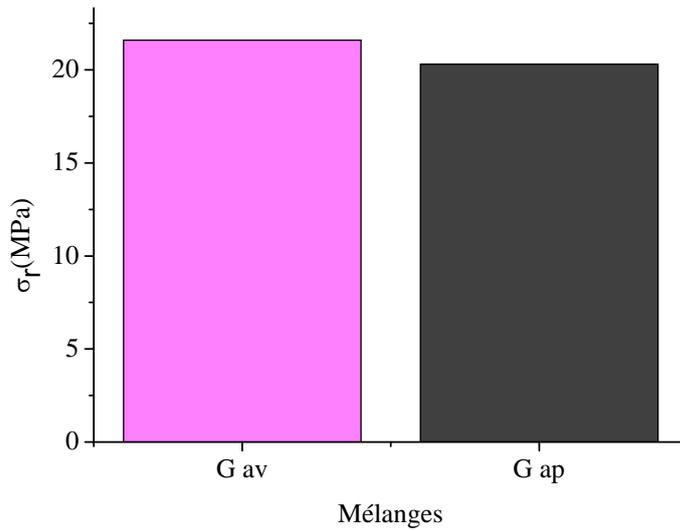
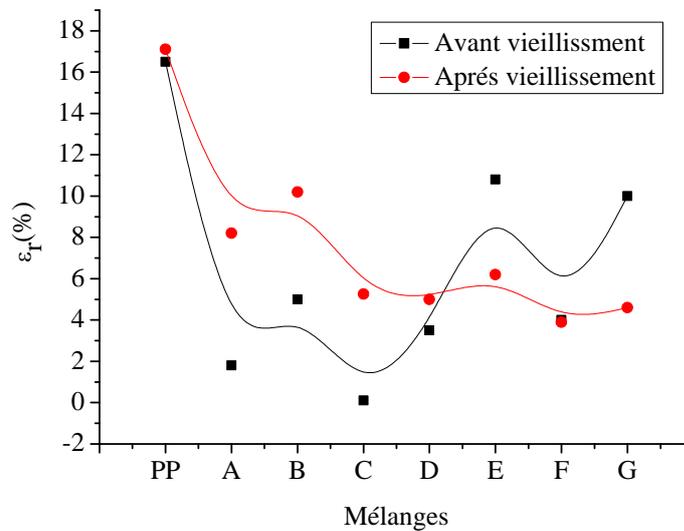


Figure III.9 : Effet de la température sur la contrainte à la traction de mélange G.

### III.1.1.2 Effet du vieillissement sur l'allongement à la rupture.

La figure III.10 montre la variation de l'allongement à la rupture des mélanges préparés avant et après vieillissement, on remarque une diminution ceci signifie une perte du caractère ductile.



**Figure III.10 :** Variation de l'allongement à la rupture pour les mélanges préparés .

### III.1.2 Dureté shore A des mélanges étudiés

Les figures III.11- 14 illustre une étude comparative de la variation de la dureté des matériaux préparés . Dans les différents cas et malgré que la dureté est paramètre mesuré à la surface , on remarque une amélioration de la dureté des matériaux préparés.

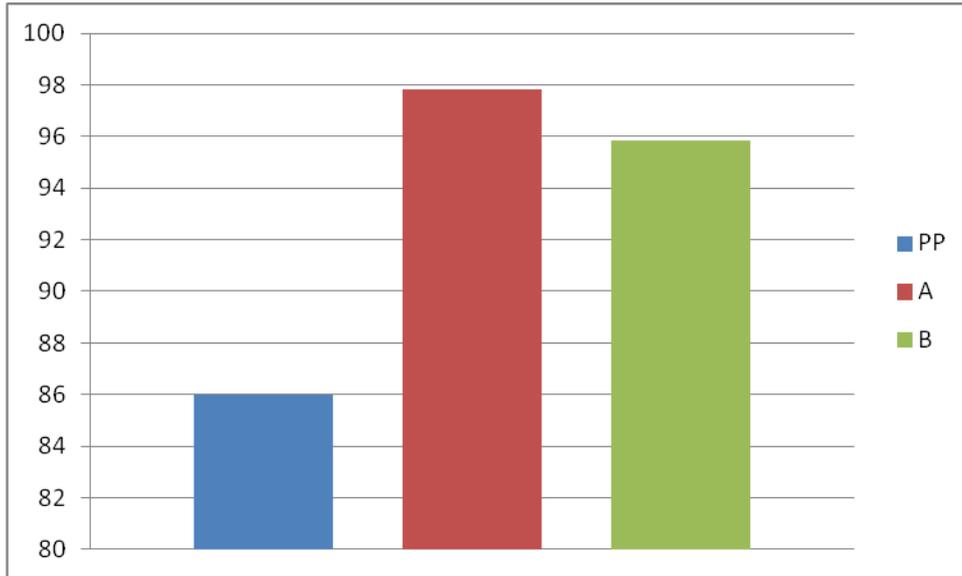


Figure III.11 : Variation de la dureté des mélanges PP, A et B .

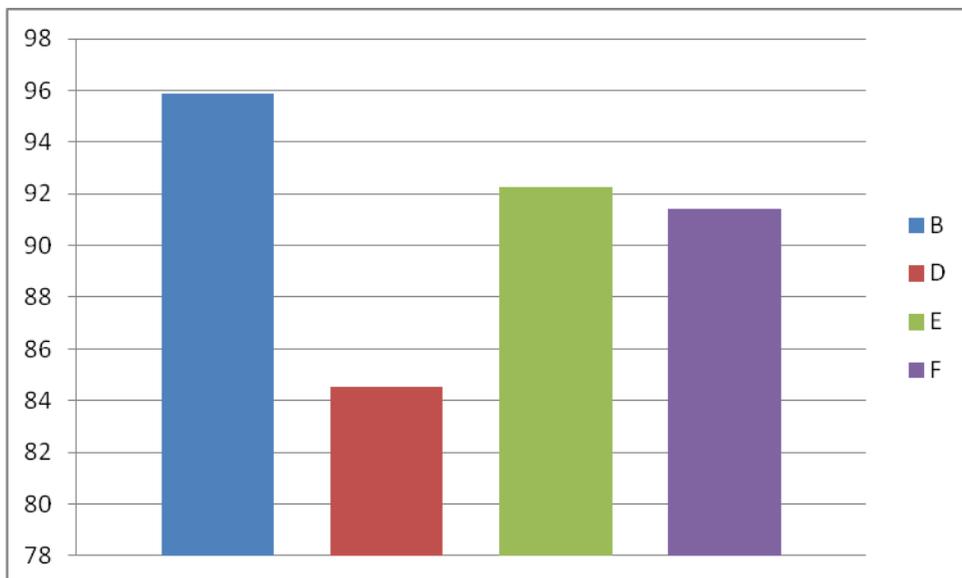
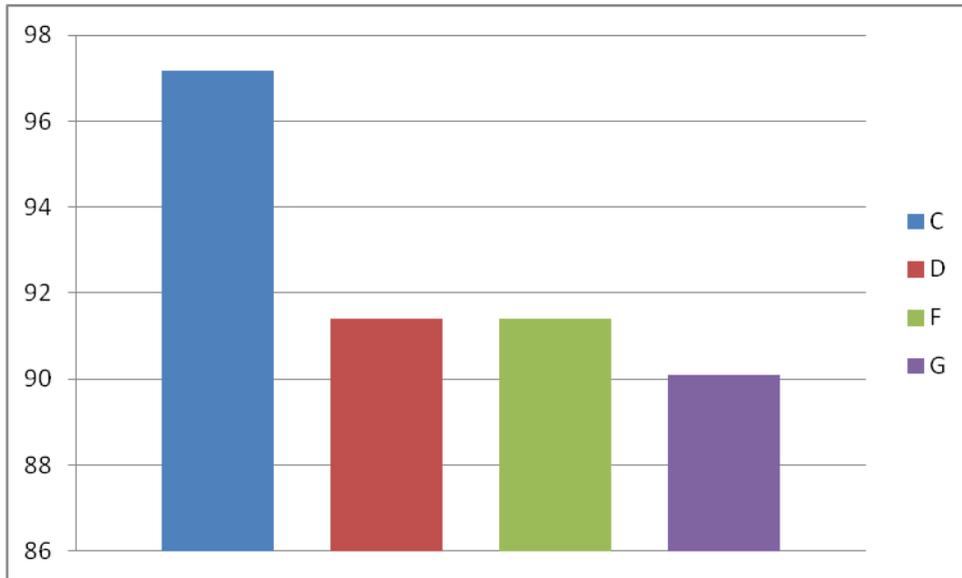
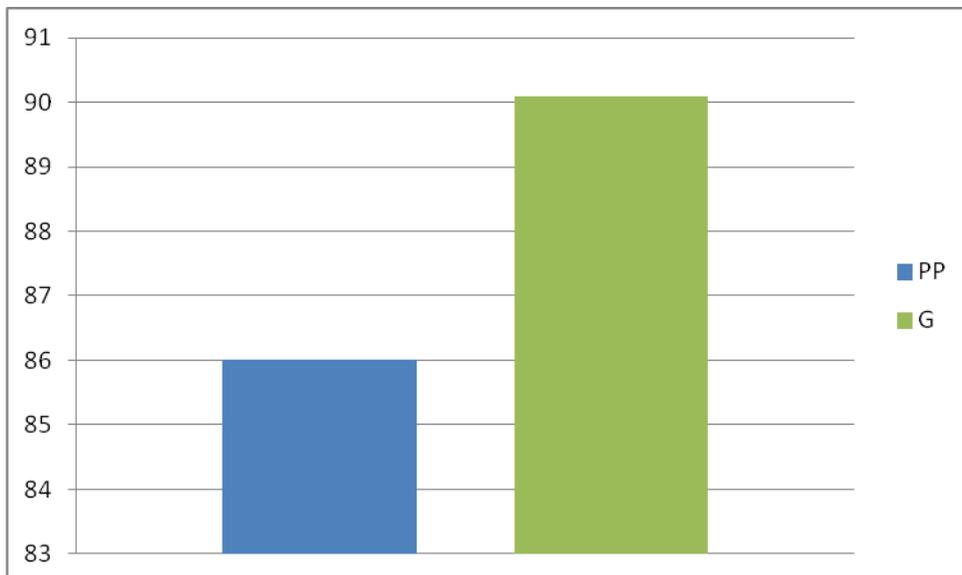


Figure III.12 : Variation de la dureté des mélanges B, D , E et F.



**Figure III.13 :** Courbe de la dureté des mélanges C, D, F et G



**Figure III.14:** Courbe de la dureté des mélanges PP et G.

## **Conclusion Générale**

L'objectif principal de ce travail était la préparation et la caractérisation des nanobiocomposites polypropylène/Amidon plastifié, avec un taux de charge qui est fixe (5%) en présence d'un agent compatibilisant avec un taux qui varie entre 5 et 10% de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA.

D'après le résultat obtenus, il peut être conclu que :

### ➤ **Etude Mécanique**

#### ❖ Essai de traction

- L'évaluation de la dégradation thermomécanique a montré une diminution dans la valeur de la contrainte à la rupture de l'amidon thermoplastique (PP/TPS) que le polypropylène(PP) vierge ;
- L'addition de l'argile provoque une amélioration de la contrainte à la rupture PP/C16-Mt/TPS(D) et PP/Cloisite/TPS(G) par rapport au mélange PP/TPS ;
- L'ajout de l'agent compatibilisant provoque une augmentation de la contrainte à la rupture ;

L'évaluation de la dégradation thermomécanique que le PP ainsi que tous ces mélanges présentent un comportement fragile avant vieillissement et un caractère ductile après vieillissement.

On observe une diminution de l'allongement à la rupture des mélanges préparés avant et après vieillissement ceci signifie une perte du caractère ductile.

### ➤ **Dureté shore A**

- Une amélioration de la dureté shore des matériaux préparés dans les différentes formulations.

La présence d'une grande quantité de PP-g-MA dans les différentes formulations, a amélioré la dispersion mais elle a diminué ces propriétés mécaniques et dans le cas d'un agent compatibilisant fortement polaire, l'utilisation d'une faible quantité est suffisante pour améliorer les propriétés et surtout mécaniques.

## **Références Bibliographiques**

- [1] Y.Hammache , Préparation et caractérisation d'un Nanocomposite Polypropylène/Amidon Plastifié/ Argile, Mémoire de Master, Génie des procédés, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2013.
- [2] K. Boubekri, Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène, Mémoire de Doctorat, Génie chimique, Université LAVAL, Canada, 2006.
- [3] C. Benbayer, Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) synthèse et propriétés, Mémoire de doctorat, Chimie Organique, Université d'Oran, 2014.
- [4] J-M. Gloaguen, J-M. Iefbevre, Technique de l'Ingénieur, L'expertise technique et scientifique de référence. N2615, 2007.
- [5] A. Panwar., V. Choudhary et D. K.Shamia. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 30(5), 446-459. (2001)
- [6] I. J. Chin., T. Thurn-Albrecht., C Kim, T. P. Russell et J. Wang., Polymer, 42 5947-5952. (2001)
- [7] Z.K ,Zhu., Y. Yang., Yin, J., Wang, X.Y., Ke, Y.C et Qi, Z.N. (1999). Préparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials, J. Appl. Polym. Sci, 73, p. 2063-2068.
- [8] Y. Yang., Z.K, Zhu., J. Yin., X.Y, Wang et Z.E, Qi. (1999). Préparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. Polymer ,40, p. 4407-4414.
- [9] D. Belhadji, Synthèse et caractérisations de composites polyethylenedioxyde thiophène/Maghnite-Fe, Mémoire Magister, Chimie des polymères, Université d'Oran, 2010.
- [10] W. D, Kjnigery., H. K, Bowen et Uhlmann, D. R. Introduction to Ceramics', 2nd , John Wiley & Sons, New York, p 77.
- [11] <http://www.nanocor.com/tcch-papers/pliislic-nanocomposites.asp> January' 2004.
- [12] M , Abdou and Z, Xie. Synth. Met, 52, 159. (1992),
- [13] [www.springer.com](http://www.springer.com) Home New & Forthcoming Titles D , Fichou., G, Horowitz and F, Garaier, Springer Series in Solid-State Science. 107, 452, 1991.

- [14] J.C.W, Chien, in Polyacetylene : Chemistry , Physics and Material Science, p. 597, (Ed.), Académie Press, 1984.
- [15] M, Alexandre and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Mater. Sci. and Eng, 28,1-63.
- [16] P ,Sabine., A , Decarreau et Dominique , R . (2003). The use of glass slide clay-deposit for IR spectroscopy, Comptes Rendus Geoscience, 335, 737-741.
- [17] L, Averous. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, Journal of macromolecular science, C44, 231-274.
- [18] [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr) : Etude du marché des matériaux biodégradables
- [19] CCI Emballage info : Les emballages actifs (septembre 2003)
- [20] CCI Emballage info : Les emballages biodégradables (mars 2004)
- [21] B. Boursier, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Techniques de l'Ingénieur,2005.  
disponible sur [http ://www. techniques-ingenieur, fr. base-documentaire/procédés-chimie-bio-agro -th2 agroalimentaire4i70physiquement-f4690nivl0004.html](http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procédés-chimie-bio-agro-th2-agroalimentaire4i70physiquement-f4690nivl0004.html)
- [22] D. Lafargue. Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de Doctorat. Université de Nantes. 2007 Disponible sur [http: \TO^v.irâra.fr.lesjartenariats collaborations\\_et jartenakes entreprises.en\\_direct\\_des\\_labos des gélules\\_pharmaceutiques\\_végétales.](http://www.ira.fr/lesjartenariats_collaborations_et_jartenakes_entreprises.en_direct_des_labos_des_gelules_pharmaceutiques_vegetales)
- [23] D. MONNET, Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylocés par sélection et/ou modifications structurales dirigées. Université de Reims Champagne-Ardenne. 2008 dans [http: ebureau.umv-rem](http://ebureau.umv-rem)
- [24] [www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/amidonpla20111297333283](http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/amidonpla20111297333283) J.Wertz, Amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, 2011.

- [25] A.Stanojlovic-davidovic, physicochimie des polymères, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles-Application à l'emballage alimentaire, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006.
- [26] J. W. Donovan Phase transitions of the starch-water Systems, *Biopolymers*,18, 263-275. (1979).
- [27] S.Ronasi, , Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sources à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur comptabilisation, Thèse Doctorat, Génie des procédés et des produits, Université de Lorraine, 2012.
- [28] L. Belard, Nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux a base d'amidon plastifié, Chimie des matériaux, Thèse de doctorats, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [29] L, Averous,, Moro, L., Dole, P et C, Fringant.*Polymer*, 41, 4157-4167. (2000).
- [30] F, Teyssandier . Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon , Thèse doctorat, Université de Lyon, France, 37-38, (2011).
- [31] E,Landreau. Matériaux issus de ressources renouvelables Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilités , Thèse de doctorat, Université de Reims, France, 2008.
- [32] E, Schwach. Etude de systèmes multiphase biodégradables à base d'amidon de blé plastifié , Thèse Doctorat, Université de Reims, France , 37-50, 2004.
- [33] M. Berabou, Etude thermique d'un bio-nanocomposant PLA/Amidon plastifié/Argile, Mémoire de mastère, Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2013.

## **Résumé**

L'amidon plastifié est un candidat attractif pour la substitution des polymères pétrochimiques traditionnels à cause de l'impact de ces derniers sur l'environnement, son utilisation avec le polypropylène et l'argile reste cependant limitée notamment à cause de sa forte hydrophilie et son incompatibilité vis – vis de la matrice de polymère (PP). Le présent travail s'est attaché à l'élaboration d'un nanocomposite PP/amidon plastifié/argile dont plusieurs formulations ont été préparé avec l'ajout d'un agent compatibilisant pour améliorer la compatibilité et l'adhésion entre les différents composants de ce mélange. Les mélanges ont fait l'objet d'une étude des propriétés mécaniques à savoir la traction et la dureté avant et après vieillissement. Les matériaux montre un caractère fragile avant vieillissement et ductile après vieillissement.

**Mots clés** : Amidon, amidon plastifié, polypropylène, argile organophile, mélange de polymères, nanocomposite.

## **Abstract**

The plasticized starch is an attractive candidate for the replacement of traditional petrochemical polymers due to the impact of these on the environment, using polypropylene with clay and remains limited mainly because of its high hydrophilicity and incompatibility with polymer matrix (PP). The present work has focused the development of a nanocomposite PP/plasticized starch/clay including several formulations was prepared with the addition of counting to improve the compatibility and adhesion between the different components of this agent mixture. The mixtures has been studied the mechanical properties which means the traction and hardness before and after aging. The materials shows a fragile character before the aging and ductile after aging.

**Key words**: starch, plasticized starch, polypropylene, clay, polymer blend, nanocomposite.