

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat ABBAS Sétif-1-

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Domaine : Sciences et Technologie

Option: Matériaux Polymères

Par

Melle CHELGHOUM Nadjat

Caractérisations des mélanges et des nanocomposites à base de poly(acide lactique) et de polycarbonate après les réactions de transestérification catalysées par le samarium acétylacétonate

Soutenue le: / /2017

Jury de soutenance:

Président	BENACHOUR Djafer	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1, Sétif
Rapporteur	GUESSOUM Melia	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1, Sétif
Co-rapporteur	HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1, Sétif
Examineur 1	DJELLALI Souad	M.C.A	Université M. B. El IBRAHIMI, BBA
Examineur 2	NEKKA Sorya	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1, Sétif
Examineur 3	SAFIDINE Zitouni	M.C.A	Ecole Militaire Polytechnique, Bordj El Bahri

Remerciements

Je rends ma profonde gratitude à Dieu qui m'a donné la force, la santé et surtout la patience de mener ce travail à terme sans perdre le courage malgré toutes les difficultés.

Ma gratitude sincère et profonde est adressée à ma directrice de thèse Madame Melia GUESSOUM, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour son assistance durant toute la réalisation de cette thèse, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements. Il lui revient le mérite de m'avoir aidée à réaliser un rêve depuis longtemps enfoui.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à mon co-directeur de thèse Monsieur Nacerddine HADDAOUI, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif1, pour son soutien constant, ses encouragements et sa disponibilité.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Monsieur Djafer BENACHOUR, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier profondément Madame DJELLALI Souad, Maître de conférences, qui a eu l'amabilité d'accepter de juger mon travail et de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Sorya NEKKAA, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour son aide précieuse, ses conseils avisés et surtout pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie de mon jury de soutenance.

Mes vifs remerciements vont aussi à Mr. Safidine ZITOUNI, Maître de conférences à l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj El Bahri, pour avoir accepté avec amabilité de faire partie de mon jury de soutenance.

Un grand merci à Madame Magali Fois, Maître de conférences au Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Système (CERTES EA-3481), Université Paris-Est Créteil, de m'avoir si bien accueillie dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin. Je la remercie aussi pour sa gentillesse et sa disponibilité pendant mes séjours au CERTES.

Mes vifs remerciements vont aussi aux personnels de laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) et du Hall des Polymères, un grand merci à SARROUB Ibtissam.

Je ne saurais oublier de remercier profondément tout le personnel du département de Génie des Procédés.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce que mon travail de thèse avance dans de bonnes conditions et se termine dans les meilleurs délais.

Je ne peux oublier de remercier chaleureusement mes très chers parents pour leur soutien, leur aide, leurs encouragements et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes sœurs (Aida, Nouha), mes frères (Mohamed, Aimen), mes tantes (Sorya, Warda), ma très chère Belsam et à toute ma famille pour leur énorme soutien moral.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Diagramme de phase représentant les variations de l'énergie libre ΔG_m en fonction de la composition d'un mélange de polymères	07
Figure I.2 Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de polymères non-miscibles	09
Figure I.3 Représentation schématique du développement de la morphologie dans un mélange de polymères immiscibles	10
Figure I.4 Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique	12
Figure I.5 Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange	16
Figure I.6 Tonnage de bioplastiques en 2016	20
Figure I.7 Mécanisme de biodégradation des biopolymères	21
Figure I.8 Voies d'obtention des biopolymères	22
Figure I.9 Cycle de vie du PLA	24
Figure I.10 Polycondensation directe de l'acide lactique	25
Figure I.11 Polymérisation par ouverture de cycle du lactide (ROP)	25
Figure I.12 Représentation des trois stéréo-isomères de lactide	26
Figure I.13 Comparaison des propriétés thermiques du PLA et d'autres polymères thermoplastiques	27
Figure I.14 Comparaison des propriétés mécaniques du PLA et d'autres polymères thermoplastiques	28
Figure I.15 Biodégradation des bouteilles en PLA dans les conditions réelles de Compostage.	29
Figure I.16 Réaction de transestérification entre le PLA et le PC	37

Figure I.17 Réactions possibles entre le PLA et le PC en présence des catalyseurs TA et TBATPB	39
---	----

Chapitre II

Figure II.1 Structure générale du PLA	51
Figure II.2 Structure chimique du PC	52
Figure II.3 Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium.....	53

Chapitre III

Figure III.1 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des homopolymères et des mélanges PLA/PC non catalysés.....	61
Figure III.2 Variations du couple de malaxage du PLA en fonction du temps et du taux de Sm-Acac	62
Figure III.3 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac	63
Figure III.4 Variations du couple de mélange en fonction du temps des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac	63
Figure III.5 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des mélanges PLA/PC (50/50) avec et sans Sm-Acac	64
Figure III.6 Thermogrammes DSC des homopolymères PLA et PC avec et sans Sm-Acac.....	66
Figure III.7 Thermogrammes DSC du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC non catalysés	67
Figure III.8 Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac .	69
Figure III.9 Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac ...	70
Figure III.10 Thermogrammes DMA du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC non catalysés: (a) module de conservation et (b) Tan δ	72
Figure III.11 Variations de Tan δ des polymères: (a) PLA et (b) PC avec et sans Sm-Acac	74

Figure III.12 Thermogrammes DMA des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac: (a) module de conservation et (b) Tan δ	76
Figure III.13 Thermogrammes DMA des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac: (a) module de conservation et (b) Tan δ	78
Figure III.14 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC non catalysés.....	81
Figure III.15 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac	83
Figure III.16 Micrographies électroniques des mélanges PLA/ PC non catalysés et catalysés: (a) (90/10), (b) (90/10 / 0,25%), (c) (70/30), (d) (70 / 30 / 0,25%), (e) (50/50), (f) (50/50 / 0,25%)	85
Figure III.17 Variations du pourcentage de la masse résiduelle pour le PLA et les mélanges PLA/PC non catalysés en fonction du temps d'enfouissement dans le sol	87
Figure III.18 Photographies illustrant l'évolution du processus de biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PC non catalysés.....	87
Figure III.19 Variations du pourcentage de la masse résiduelle pour le PLA et les mélanges PLA/PC catalysés en fonction du temps d'enfouissement dans le sol	88

Chapitre IV

Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/MMT en fonction du temps.....	91
Figure IV.2 Diffractogrammes RX de MMT et des nanocomposites PLA/MMT à différents taux de MMT	92
Figure IV.3 Thermogrammes DSC du PLA et des nanocomposites PLA/MMT	93
Figure IV.4 Thermogrammes DMA du PLA et des nanocomposites PLA/MMT: (a) module de conservation et (b) Tan δ	95
Figure IV.5 Variations du couple de malaxage des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction du taux de MMT	96

Figure IV.6 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/PC/MMT en fonction de la composition: (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de MMT.....	97
Figure IV.7 Thermogrammes DSC des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec :(a) 1%, (b) 2% et (c) 5% de MMT	99
Figure IV.8 Thermogrammes DSC des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) et à différents taux de MMT.....	100
Figure IV.9 Variations du module de conservation des nanocomposites PLA/PC/MMT en fonction du taux de MMT : (a) 1%, (b) 3% et (c) 5%.....	102
Figure IV.10 Variations de Tan δ des nanocomposites PLA/PC/MMT en fonction du taux de MMT: (a) 1%, (b) 3% et (c) 5%	103
Figure IV.11 Thermogrammes DMA des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) et à différents taux de MMT: (a) module de conservation et (b) Tan δ	105
Figure IV.12 Micrographies MEB des nanocomposites PLA/PC/MMT : (a) (90/10/3), (b) (70/30/3) et (c) (50/50/3).....	107
Figure IV.13 Variations de la masse résiduelle des nanocomposites à 3% de MMT en fonction du temps d'enfouissement dans le sol	108
Figure IV.14 Photographies illustrant l'évolution de la biodégradation des nanocomposites à matrices PLA et mélanges PLA/PC non catalysés	109
Figure IV.15 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac	110
Figure IV.16 Diffractogrammes RX des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec et sans Sm-Acac	111
Figure IV.17 Thermogrammes DSC des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac	112
Figure IV.18 Thermogrammes DMA des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec 0,25% de Sm-Acac : (a) module de conservation et (b) Tan δ	114

Figure IV.19 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des homopolymères, du mélange PLA/PC (50/50) et de leurs nanocomposites 116

Figure IV.20 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des mélanges PLA/PC (50/50) et des nanocomposites PLA/PC/MMT (50/50/3) préparés avec et sans Sm-Acac..... 117

Figure IV.21 Micrographies MEB des nanocomposites PLA/PC/MMT : (a) (90/10/3), (b) (70/30/3) et (c) (50/50/3) préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac 119

Chapitre V

Figure V.1 Diffractogrammes RX caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac 122

Figure V.2 Thermogrammes DSC caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac..... 123

Figure V.3 Thermogrammes DMA caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac:(a) module de conservation et (b) Tan δ 125

Figure V.4 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac 127

Figure V.5 Micrographies MEB des nanocomposites : (a) PLA/PC/MMT, (b) PLA/PC/MMT/Sm-Acac, (c)PLA/MMT/PC, (d) PLA/MMT/PC/Sm-Acac, (e) PC/MMT/PLA et (f) PC/MMT/PLA/Sma-Acac 129

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Comparaison entre les compatibilisations non réactive et réactive	13
Tableau I.2 Principaux catalyseurs de synthèse du PET	18

Chapitre II

Tableau II.1 Propriétés physiques du PLA	52
Tableau II.2 Caractéristiques générales du PC	53
Tableau II.3 Formulations PLA/PC avec et sans Sm-Acac	54
Tableau II.4 Formulations nanocomposites PLA/PC/MMT préparées avec et sans Sm-Acac ...	55

Chapitre III

Tableau III.1 Propriétés thermiques du PLA pur et de la phase PLA dans les mélanges PLA/PC non catalysés	68
Tableau III.2 Propriétés thermiques du PLA pur et de la phase PLA dans les mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	70
Tableau III.3 Valeurs des Tgs et des hauteurs des pics de Tan δ déterminées à partir des thermogrammes DMA pour le PC et le PLA avant et après l'ajout du catalyseur.....	79
Tableau III.4 Paramètres de décomposition du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC avec et sans catalyseur	80

Chapitre IV

Tableau IV.1 Analyse des thermogrammes DSC pour le PLA dans les nanocomposites PLA/MMT	94
Tableau IV.2 Valeurs des Tgs et des maximums des pics de Tan δ déterminées à partir des variations de Tan δ pour les phases PC et PLA dans les mélanges PLA/PC et leurs nanocomposites	104
Tableau IV.3 Valeurs des Tgs et des maximums des pics de Tan δ déterminées à partir des thermogrammes DMA des nanocomposites avant et après l'ajout du Sm-Acac	113
Tableau IV.4 Paramètres de décomposition des homopolymères, du mélange PLA/PC (50/50) et de leurs nanocomposites avec et sans Sm-Acac	118

Chapitre V

Tableau V.1 Paramètres de décomposition des nanocomposites PLA/MMT/PC, PC/MMT/PLA et PLA/PC/MMT	128
--	-----

Sommaire

Sommaire

	page
Remerciements.....	II
Liste des figures	IV
Liste des tableaux.....	IX
Sommaire	X
Introduction générale.....	1
Références bibliographique	4

Partie théorique

Chapitre I

I. Généralités sur les mélanges de polymères

I.1. Intérêt des mélanges de polymères.....	05
I.2. Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères.....	05
I.3. Facteurs affectant la miscibilité de deux polymères dans un mélange.....	07
I.4. Morphologie des mélanges.....	08
I.5. Compatibilisation des mélanges de polymères.....	09
I.5.1. Objectifs de la compatibilisation.....	09
I.5.2. Principe de la compatibilisation.....	10
I.5.3. Méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères.....	11
I.5.3.1. Compatibilisation non réactive.....	11
I.5.3.2. Compatibilisation réactive (in-situ).....	12
I.6. Procédés de compatibilisation réactive.....	13
I.6.1. Addition de polymères réactifs.....	13
I.6.2. Addition d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires.....	13
I.6.3. Introduction des interactions spécifiques.....	14
I.6.4. Addition d'agents de réticulation et de vulcanisation.....	14
I.6.5. Compatibilisation mécano-chimique.....	14
I.6.6. Addition d'un polymère partiellement miscible avec les composants d'un mélange.....	14
I.6.7. Compatibilisation par les réactions d'inter-échange.....	15
I.7. Transestérification dans les mélanges de polyesters.....	15

Sommaire

I.8. Catalyseurs de transestérification dans les systèmes de polyesters.....	17
--	----

II. les biopolymères

II.1. Intérêts des polymères biodégradables.....	20
II.2. Définition de la biodégradabilité.....	20
II.3. Classification des biopolymères.....	22
II.3.1. Agro-polymères.....	23
II.3.2. Polyesters aliphatiques.....	23
II.4. Polyacide lactique.....	23
II.4.1. Présentation du PLA.....	23
II.4.2. Synthèse du PLA.....	24
II.4.3. Composition structurelle.....	26
II.4.4. Propriétés du PLA.....	26
II.4.4.1. Propriétés thermiques du PLA.....	26
II.4.4.2. Propriétés mécaniques.....	27
II.4.5. Biodégradation du PLA.....	28
II.4.6. Avantages et limitations du PLA.....	29
II.4.6.1. Avantages du PLA.....	29
II.4.6.2. Limitations du PLA.....	30

III. Modifications du PLA

III.1. Plastification du PLA.....	31
III.2. Mélanges de PLA avec d'autres polymères.....	31
III.2.1. Mélanges PLA/polymères biodégradables.....	31
III.2.2. Mélanges PLA/Polymères non biodégradables.....	33
III.2.3. Mélanges PLA/PC.....	34
III.2.3.1. Compatibilisation non réactive du mélange PLA/PC.....	34
III.2.3.2. Compatibilisation du mélange PLA/PC par transestérification.....	36
III.3. Incorporation de nanocharges au PLA.....	39
III.3.1. Intérêt des nanocomposites à base de PLA.....	39
III.3.2. Nanocomposites MMT/PLA.....	40
Références bibliographique.....	43

Sommaire

Partie pratique

Chapitre II

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

II.1. Matériaux utilisés.....	51
II.1.1. Polyacide lactique.....	51
II.1.2. Polycarbonate.....	52
II.1.3. Catalyseur d'inter-échange.....	53
II.1.4. Montmorillonite organophile.....	53
II.1.5. Cyclohexanone.....	53
II.2. Préparation des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	53
II.3. Préparation des nanocomposites PLA/PC/MMT avec et sans Sm-Acac.....	54
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation.....	55
II.4.1. Préparation des échantillons et essais de caractérisation.....	55
II.4.2. Mesure du couple de malaxage.....	56
II.4.3. Analyse calorimétrique différentielle.....	56
II.4.4. Analyse thermogravimétrique.....	56
II.4.5. Analyse thermomécanique dynamique.....	57
II.4.6. Diffraction des rayons X.....	57
II.4.7. Essai de solubilité.....	58
II.4.8. Microscopie électronique à balayage.....	58
II.4.9. Biodégradation par enfouissement dans le sol.....	58
Références bibliographiques.....	60

Chapitre III

Effets des teneurs en PLA et en Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/PC

III.1. Variations du couple de malaxage en fonction de la composition.....	61
III.2. Solubilités des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	64
III.3. Propriétés thermiques des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	65
III.3.1. Effets du Sm-Acac sur les propriétés thermiques des homopolymères PLA et PC.....	65
III.3.2. Propriétés thermiques des mélanges PLA/PC préparés sans Sm-Acac.....	67

Sommaire

III.3.3. Effets du Sm-Acac sur les propriétés thermiques des mélanges PLA/PC.....	68
III.4. Viscoélasticité des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	71
III.4.1. Propriétés viscoélastiques des homopolymères et des mélanges sans Sm-acac..	71
III.4.2. Effets du Sm-Acac sur les propriétés viscoélastiques des mélanges PLA/PC.....	73
III.5. Stabilité thermique des mélanges avec et sans Sm-Acac.....	79
III.5.1. Stabilité thermique des homopolymères et des mélanges sans Sm-Acac.....	79
III.5.2. Effet du Sm-Acac sur la stabilité thermique des mélanges PLA/PC.....	82
III.6. Etude morphologique des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	84
III.7. Biodégradation des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac.....	86
III.7.1. Biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PC non catalysés.....	86
III.7.2. Biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PC en présence du Sm-Acac.....	87
Références bibliographiques.....	89

Chapitre IV

Caractérisations des nanocomposites à matrice (PLA/PC) renforcée par une montmorillonite organophile

IV.1. Caractérisation des nanocomposites PLA/MMT.....	91
IV.1.1. Effets de MMT sur le couple de malaxage du PLA.....	91
IV.1.2. Analyse structurale des nanocomposites PLA/MMT.....	92
IV.1.3. Propriétés thermiques des nanocomposites PLA/MMT.....	93
IV.1.4. Propriétés viscoélastiques des nanocomposites PLA/MMT.....	94
IV.2. Caractérisation des nanocomposites PLA/PC/MMT.....	96
IV.2.1. Caractérisation rhéologique des nanocomposites PLA/PC/MMT.....	96
IV.2.2. Propriétés thermiques des nanocomposites PLA/PC/MMT.....	98
IV.2.3. Propriétés viscoélastiques des nanocomposites PLA/PC/MMT.....	100
IV.2.4. Etude morphologique des nanocomposites PLA/PC.....	106
IV.2.5. Biodégradation des nanocomposites PLA/PC/MMT.....	108
IV.3. Caractérisation des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac	109
IV.3.1. Variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/PC/MMT/Sm-Acac	109
IV.3.2. Analyse DRX des nanocomposites PLA/PC/MMT avec et sans Sm-Acac.....	110
IV.3.3. Propriétés thermiques des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac	111

Sommaire

IV.3.4. Propriétés viscoélastiques des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac	112
IV.3.5. Stabilité thermique des nanocomposites PLA/ PC/MMT avec et sans Sm-Acac	115
IV.3.6. Etude morphologique des mélanges PLA/PC /MMT/Sm-Acac	118
Références bibliographiques.....	120

Chapitre V

Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur les propriétés des nanocomposites PLA/PC/MMT

V.1. Analyse de la structure des nanocomposites par DRX.....	121
V.2. Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur les propriétés thermiques.....	122
V.3. Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés viscoélastiques.....	124
V.4. Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur la stabilité thermique.....	126
V.5. Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur la morphologie.....	128
Références bibliographiques.....	131
Conclusion générale.....	132
Perspective.....	135
Annexes	136

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les matières plastiques ont acquis une position majeure dans notre environnement quotidien. Un tel degré d'intégration est la conséquence des bonnes propriétés que présentent ces matériaux. En revanche, ces matières plastiques ont des défauts inhérents à leurs qualités tels que leur durabilité conduisant à des problèmes écologiques de taille dont la gestion des déchets. Un deuxième problème lié à l'utilisation de ces matériaux est qu'ils soient majoritairement issus du pétrole, ce qui implique qu'ils représentent une source potentielle d'apport de CO₂ dans l'atmosphère. En conséquence, la surexploitation des gisements de pétrole et la forte augmentation de son prix ont poussé au développement d'une nouvelle génération de matériaux polymériques plus respectueux de l'environnement: les biopolymères.

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent des applications intéressantes.

Les biopolymères les plus prometteurs sont les biopolyesters aliphatiques dont les propriétés égalent celles des résines polymères classiques sur certains aspects et sont déjà appliqués à plusieurs domaines tels que l'emballage, ou le médical. Parmi ces biopolymères, le PLA est le polyester aliphatique biodégradable le plus disponible à l'heure actuelle. Cependant ce biopolyester est parfois confronté à des propriétés mécaniques limitées. En effet, les principaux verrous actuels du PLA sont sa résilience, sa tenue à l'eau ainsi que le contrôle de sa fragmentation en fin de vie [1]. Afin de pallier à ces manques, il est donc nécessaire de l'utiliser sous une forme modifiée par l'ajout d'un plastifiant [2], d'un autre polymère [3] ou d'une charge [4], mais tout en conservant ses avantages écologiques.

La stratégie du mélange du PLA avec d'autres polymères constitue une voie efficace et économique qui permet d'obtenir de nouveaux matériaux présentant une combinaison avantageuse des propriétés des polymères mélangés. Dans ce contexte, le PLA a été mélangé avec un grand nombre de polymères, tels que le polystyrène [5], le polyamide [6], le polyéthylène [7-9] et le polyéthylène téréphtalate [10].

Introduction générale

Parmi les polymères d'origine fossile, le polycarbonate (PC) paraît un candidat adéquat dont le mélange au PLA pourrait permettre de remédier à ses défauts inhérents liés à sa fragilité et à sa faible résistance à chaud. Or, l'incompatibilité de ce mélange constitue un handicap majeur qui restreint la possibilité de l'obtention des performances souhaitées. Pour rendre le mélange PLA/PC concurrentiel vis-à-vis des autres matériaux, plusieurs tentatives de compatibilisation réactive [11] et non réactive [12-14] ont été entretenues.

L'objectif de l'étude proposée dans cette thèse est de développer des mélanges et des nanocomposites à base de PLA et de taux variables de PC, notamment 10, 30 et 50%. Vu la structure polyester des deux polymères, on s'est proposé de faire appel aux réactions de transestérification pour compatibiliser le mélange. Pour cela, un catalyseur, le samarium acétylacétonate (Sm-Acac) a été ajouté à des concentrations de 0,25 et 0,5%. Le choix de ce catalyseur est dicté par le fait qu'il présente une activité modérée, rendant possible le contrôle de la viscosité du mélange et la cinétique de la réaction de transfert de chaînes [15,16]. Une montmorillonite organophile comportant un agent surfactant polaire est également incorporée à des taux de 1, 3 et 5% aux mélanges avec et sans catalyseur. Les mélanges et nanocomposites à base du système PLA/PC ont été caractérisés, en fonction de la contribution en PLA et la concentration et la méthode de dispersion de MMT, par différentes techniques expérimentales, notamment, la diffraction des rayons X, les analyses dynamique mécanique (DMA), calorimétrie différentielle (DSC) et thermogravimétrie (TG) et par des observations au microscope électronique à balayage.

La thèse est structurée en cinq chapitres :

- Le **premier chapitre** de ce manuscrit est dédié à une étude bibliographique sur les mélanges de polymères et les principales méthodes de leur compatibilisation. Une attention particulière y est portée sur la compatibilisation réactive par les réactions de transestérification. Les propriétés fondamentales du PLA ainsi que les principales méthodes de sa modification via la plastification et l'incorporation de polymères et de nanochargessont également exposées.
- Le **second chapitre** présente les matériaux utilisés et les différentes techniques expérimentales auxquelles il a été fait appel lors de cette étude.
- Le **troisième chapitre** est consacré aux résultats de l'étude des propriétés des mélanges PLA/PC avant et après leur compatibilisation par l'ajout du catalyseur d'interéchange Sm-Acac.

Introduction générale

- Le **quatrième chapitre** de la thèse expose les résultats obtenus après l'ajout de l'argile aux mélanges avec et sans catalyseur suivis de leur discussions. Cette étude est complétée par l'étude de la biodégradation des mélanges et des nanocomposites dans le but de rendre compte des effets de la composition et de la présence de MMT sur le processus de décomposition biologique du PLA.
- Le **cinquième chapitre** de la thèse traite les résultats se rapportant à l'influence de la méthode de dispersion de la nanocharge sur les performances des nanocomposites PLA/PC/MMT (50/50/3) avec et sans Sm-Acac.
- Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées de ce travail.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Molinaro, M. Cruz. Romer, M. Boaro, A. Sensidoni, C. Lagazio, M. Morris, J. Kerry. *J Food Eng.* Vol 117 (2013) 113.
- [2] M. Maiza, M.T. Benaniba. *Polímeros.* Vol 25 (2015) 581.
- [3] R. M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt. *Prog Polym Sci.* Vol 35 (2010) 338.
- [4] S. M. Lai, S.H. Wu, G. G. Lin, T. Don. *Europ Polym J.* Vol 52 (2014) 193.
- [5] G. Biresaw, C.J. Carriere. *Compos Part A.* Vol 35 (2004) 313.
- [6] R. Khankrua, S. Piva-Art, H. Hiroyuki, S. Suttiruengwong. *Polym Degrad Stab.* Vol 108 (2014) 232.
- [7] S. Djellali, T. Sadoun, N. Haddaoui. *Polym Bull.* Vol 72 (2015) 1177.
- [8] G .Singh, N .Kaur, H. Bhuida, P. K Bajpai, U. K. Mandal. *J Appl Polym Sci.* Vol 124 (2012) 1993.
- [9] Y. F. Kim, C.N. Choi, Y.D .Kim, K.Y. Lee, M.S. Lee. *Fiber polym.* Vol 5 (2004) 270.
- [10] A. M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, M.A. Domínguez. Crespo, D. Del Angel-López, D. *Eur Polym J.* Vol 61 (2014) 285.
- [11] V. T. Phuong, M.B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, A. Lazzeri. *Polymer.* Vol 55 (2014) 4498.
- [12] J. B. Lee, Y.K. Lee, G.D. Choi, S.W. Na, T.S. Park, W.N. Kim. *Polym Degrad Stab.* Vol 96 (2011) 553.
- [13] C. Liu, S. Lin, C. Zhou, W. Yu. *Polymer.* Vol 53 (2013) 313.
- [14] K. Hashima, S. Nishitsuji, T. Inoue, *Polymer.* Vol 51 (2010) 3934.
- [15] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. *Polymer.* Vol 38 (1997) 195.
- [16] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. *Polymer.* Vol 38 (1997) 201.

Partie théorique

Chapitre I

I. Généralités sur les mélanges de polymères

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Généralités sur les mélanges de polymères

I.1. Intérêt des mélanges de polymères

Il existe trois voies principales pour préparer de nouveaux matériaux polymères :

1. Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouvelles méthodes de polymérisation.
2. Copolymérisation d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont liées à sa structure:
 - Copolymère statistique: extension de la fenêtre d'utilisation des homopolymères correspondants,
 - Copolymère à blocs: système hétérogène, propriétés originales (exemple: élastomères thermoplastiques).
3. Mélange de deux polymères ou plus :
 - Mélanges de polymères miscibles : propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent ;
 - Mélanges de polymères immiscibles: systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues [1].

La majorité des perspectives de la science des matériaux macromoléculaires est tournée vers l'étude et l'application des mélanges polymériques. Actuellement, au moins 80% des matériaux à base de polymères sont sous forme de mélanges [2]. En utilisant des techniques physiques ou chimiques de mélange, de nouveaux matériaux peuvent être obtenus. En effet, il est devenu de plus en plus pratique de fabriquer un mélange constitué de deux ou plusieurs homopolymères que de produire et de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficiles 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 [3-6].

I.2. Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase. Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu

homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface. La miscibilité d'un mélange est liée à la variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m d'un système :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Eq.1})$$

Où ΔH_m correspond à l'enthalpie d'interaction ; c'est la partie énergétique liée aux interactions. ΔS_m correspond à l'entropie combinatoire ; c'est la partie liée aux conformations et au désordre.

Pour qu'une combinaison de polymères soit miscible, il faut que l'énergie libre de mélange soit négative ($\Delta G_m < 0$) [7]. L'enthalpie libre ΔG_m est une fonction d'état thermodynamique qui, en tant que telle, rend compte de l'état dans lequel se trouve le système constitué par les deux polymères mélangés. C'est une condition nécessaire mais pas suffisante car le mélange peut être immiscible (séparation de phase) bien que l'enthalpie libre de mélange soit négative dans tout le domaine de composition [8]. Ainsi, un second critère thermodynamique est nécessaire pour qu'un mélange de polymères soit stable :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Eq.2})$$

Avec ϕ est la fraction volumique d'un polymère dans le mélange.

Le diagramme de phase enthalpie-composition d'un mélange de polymères présente trois courbes (figure I.1) :

- **Courbe A**: cas de miscibilité totale.

Quelle que soit la composition du mélange, la variation de l'enthalpie libre du mélange est négative ($\Delta G_m < 0$) et la courbure est positive. Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante. Dans l'équation I.1, ΔS_m permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire et diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximativement : $\Delta G_m \sim \Delta H_m < 0$. Elle n'est valable que dans les cas très rares où l'attraction entre deux polymères différents est plus forte qu'entre deux polymères identiques ; ceci explique que deux polymères différents soient rarement miscibles.

- **Courbe B**: cas de miscibilité partielle.

Le mélange devient partiellement miscible. Dans ce diagramme, la trajectoire de ΔG_m présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion.

- **Courbe C**: cas de non miscibilité/ immiscibilité totale.

Toutes les valeurs de ΔG_m sont positives [9].

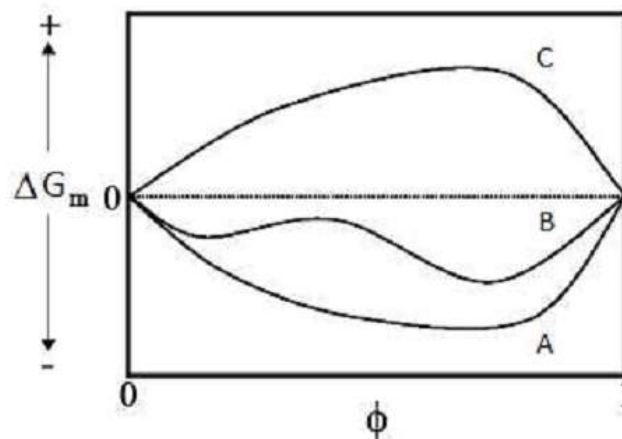


Figure I.1 Diagramme de phase représentant les variations de l'énergie libre ΔG_m en fonction de la composition d'un mélange de polymères [9].

I.3. Facteurs affectant la miscibilité de deux polymères dans un mélange

La miscibilité de deux ou plusieurs polymères formant un mélange dépend de multiples facteurs pouvant être explicités comme suit :

- ✓ **La polarité**: les polymères qui ont des structures ou généralement une polarité similaires sont susceptibles de former des mélanges miscibles. Par contre, une différence de polarité produit généralement l'immiscibilité.
- ✓ **Les attractions spécifiques entre les groupes fonctionnels**: si les interactions de type liaisons hydrogène, acide-base, de transfert de charge, ion-dipôle ou des complexes métalliques existent dans les mélanges de polymères, ceux-ci peuvent être miscibles.
- ✓ **La masse molaire**: une faible masse molaire permet un meilleur mélange. Quand les masses molaires sont similaires, les polymères peuvent être miscibles. Aussi, même si les deux polymères ont la même composition chimique, mais avec des masses molaires différentes, ils peuvent devenir immiscibles.
- ✓ **La quantité d'un polymère par rapport à l'autre dans le mélange**: alors que deux polymères présents en même quantité dans le mélange peuvent être immiscibles, une

faible quantité d'un polymère peut être soluble dans une quantité élevée d'un autre polymère.

✓ **La cristallinité:** quand un polymère cristallise, il forme un système composé de deux phases. Donc, la cristallisation d'un polymère dans un mélange ajoute une troisième phase au mélange. Quand les deux polymères cristallisent, ils forment normalement deux phases cristallines distinctes. Il est très rare que les deux polymères co-cristallisent dans une seule phase cristalline [10].

I.4. Morphologie des mélanges

Quand deux polymères sont immiscibles, les règles de phase expliquent quantitativement dans quelle mesure ils sont immiscibles. Généralement, la phase majoritaire forme la phase continue et contrôle la plupart des propriétés tandis que la phase minoritaire forme les micro-domaines dispersés et donne certaines propriétés spéciales au mélange. Un autre facteur qui peut aussi influencer le système est la rhéologie; la phase la moins visqueuse a tendance à former la matrice continue (même quand elle est minoritaire) et la phase la plus visqueuse forme la phase dispersée [10].

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 multiphasé dont les propriétés physiques sont dépendantes de la répartition des phases. Le développement de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles lors de l'opération de mélange ou de mise en forme est lié à différents paramètres:

- ✓ la composition chimique des composants,
- ✓ l'affinité entre les polymères,
- ✓ la présence d'additifs, les propriétés rhéologiques et les conditions opératoires.

Deux types de morphologies peuvent exister en fonction des quantités de chacun des polymères (figure I.2): la morphologie de type matrice/phase dispersée lorsqu'un polymère est présent en quantité majoritaire et la morphologie co-continue lorsque les polymères ont des proportions relativement équivalentes. La transition entre les deux types de morphologie est appelée inversion de phase. L'inversion de phase est définie comme la concentration pour laquelle la co-continuité est convertie en une morphologie matrice/phase dispersée. La tension interfaciale ainsi que le rapport de viscosité des phases influencent la position de la région de co-continuité des phases [11].

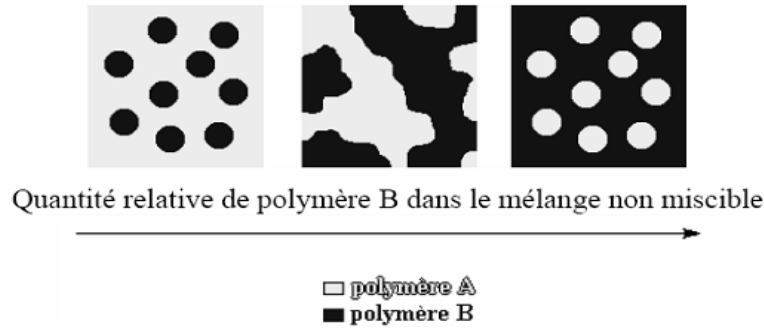


Figure I.2 Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de polymères non-miscibles [11]

I.5. Compatibilisation des mélanges de polymères

La compatibilisation est une notion vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci. Un mélange de polymères est considéré comme compatible lorsqu'il est «homogène macroscopiquement» et dont une ou plusieurs propriétés d'usages sont supérieures ou peu modifiées par rapport aux polymères de départ. Le mélange compatible peut être hétérogène à l'échelle microscopique. En effet, si le mélange de deux polymères immiscibles produit un mélange dont les propriétés sont supérieures à l'un des polymères alors ils seront qualifiés de «compatibles». Dans ce contexte, différents auteurs ont fait le point, à un instant donné, sur les méthodes utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères [12-19].

I.5.1. Objectifs de la compatibilisation

Il y a trois conditions à remplir pour la compatibilisation d'un mélange:

- ✓ La réduction de la tension interfaciale qui facilite une dispersion fine [20],
- ✓ La stabilisation de la morphologie contre les modifications destructrices pendant les procédés avec un cisaillement fort,
- ✓ L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide, ce qui facilite le transfert de la contrainte et améliore les propriétés mécaniques du produit [21-24].

La compatibilisation améliore la dispersion, augmente le volume total apparent de la phase dispersée, rend l'interface plus rigide et augmente les interactions, non seulement, entre les deux phases mais aussi au sein de la phase dispersée. Ces changements augmentent la viscosité du mélange, l'élasticité et la contrainte à l'écoulement. Cependant, il y a deux mécanismes qui peuvent affecter ces comportements:

- le copolymère peut former des micelles à l'intérieur d'une ou des deux phases au lieu de réagir à l'interface,
- l'addition d'un compatibilisant peut augmenter le volume libre et par conséquent, diminuer la viscosité du mélange [25].

I.5.2. Principe de la compatibilisation

Des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes de mélanges de polymères immiscibles doivent être reliées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases [26]. Par conséquent, pour obtenir des mélanges stables avec des propriétés attractives, il est nécessaire de modifier l'interface avec l'ajout d'un troisième composant, l'agent compatibilisant [27]. Celui-ci permet la réduction de la tension interfaciale, la stabilisation de la morphologie et l'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide [28]. En réduisant la tension interfaciale, les copolymères en faible quantité dans les mélanges permettent la formation de morphologies plus stables, plus fines et plus homogènes en taille. La taille caractéristique des morphologies est alors submicronique (figure I.3).

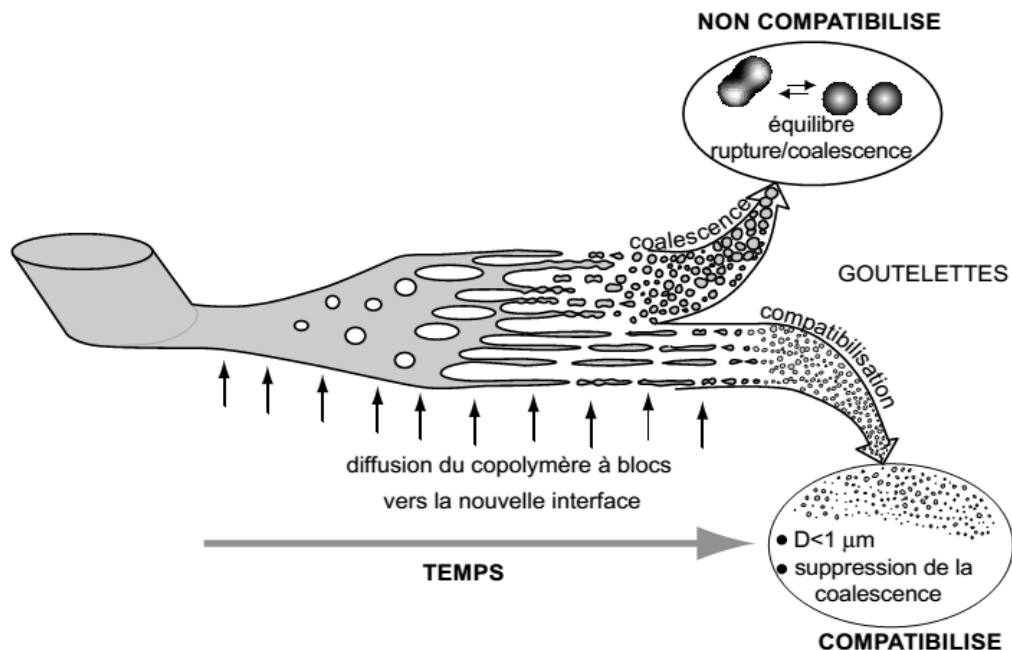


Figure I.3 Représentation schématique du développement de la morphologie dans un mélange de polymères immiscibles [29]

La présence de compatibilisants aux interfaces d'une dispersion de polymères permet aussi de réduire les phénomènes de coalescence [30, 31]. En effet, le copolymère à l'interface crée des interactions stériques répulsives inter-gouttes [21]. Quand chaque bloc du

copolymère pénètre suffisamment la phase homopolymère avec laquelle il est miscible, l'adhésion interfaciale peut être améliorée [31].

I.5.3. Méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères

Les méthodes de compatibilisation peuvent être réparties en deux catégories :

1. Compatibilisation non réactive par ajout d'un copolymère de nature et de structure adaptée capable d'interagir avec chacune des phases présentes dans le mélange (rôle de tensio-actifs).
2. Compatibilisation réactive par l'ajout d'un copolymère ou polymère possédant des fonctions réactives qui, lors de l'extrusion, réagissent chimiquement avec les composés des phases du mélange [32-35]. Selon le type de compatibilisant utilisé et la méthode de compatibilisation choisie, les différents mécanismes précédents sont plus ou moins bien atteints.

I.5.3.1. Compatibilisation non réactive

La première méthode de compatibilisation consiste à ajouter un copolymère à blocs ou greffé, pendant le mélange des deux polymères fondus. Ce copolymère doit venir se placer à l'interface des deux polymères pour jouer le rôle d'agrafe entre les deux phases (figure I.4). Il existe plusieurs contraintes dans cette compatibilisation. D'abord, tous les copolymères, utiles à la compatibilisation d'un mélange de polymères, n'existent pas forcément ou ne sont pas facilement synthétisables. De plus, pour des chaînes de copolymères très longues, l'efficacité de cette compatibilisation peut être limitée par la diffusion du copolymère vers l'interface. Quand la concentration micellaire critique de ces chaînes est en plus très faible, les copolymères préféreront thermodynamiquement et cinétiquement former des micelles. Par ailleurs, des chaînes de copolymères moins enchevêtrées peuvent ne pas inhiber la coalescence du mélange pendant un recuit [29].

Théoriquement, Leibler [36, 37] a établi la supériorité de l'effet compatibilisant des copolymères diblocs symétriques. Avec ce type de copolymère, les contraintes conformationnelles à l'interface sont moindres et l'interdiffusion possible des blocs constitutifs dans chacune des phases est plus importante [36]. Aussi, il a pu être montré que l'efficacité des copolymères diblocs et statistiques était identique vis-à-vis des propriétés mécaniques. En revanche, leur effet sur la morphologie est différent [38, 39]. Un copolymère dibloc stabilise mieux la morphologie qu'un copolymère statistique. La dispersion est également meilleure, surtout aux forts taux de compatibilisant. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface. Le copolymère à bloc

s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules de copolymère statistique se positionnent de façon désordonnée.

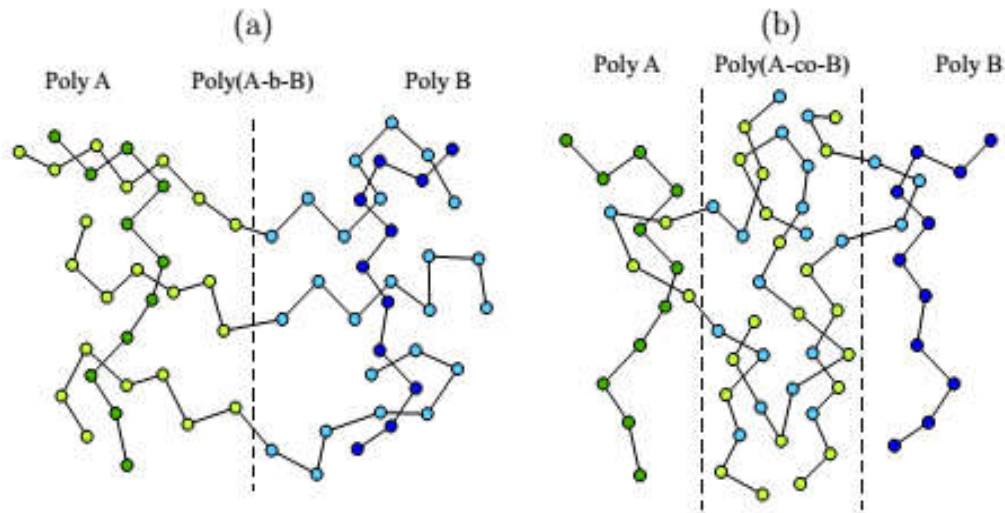


Figure I.4 Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique [40]

I.5.3.2. Compatibilisation réactive (in-situ)

Une seconde méthode de compatibilisation, appelée aussi extrusion réactive, consiste à synthétiser in-situ un copolymère, pendant le mélange à l'état fondu des deux polymères fonctionnalisés [41]. Les deux polymères sont fonctionnalisés par des groupes réactifs, choisis pour être complémentaires et réagir rapidement à l'interface. La synthèse in-situ de copolymères compatibilise plus efficacement les mélanges de polymères immiscibles que le simple ajout de copolymères. Les avantages et les inconvénients des méthodes de compatibilisation réactive et non réactive sont donnés dans le tableau I.1.

Aujourd'hui, l'extrusion réactive est largement utilisée dans l'industrie car elle présente l'avantage économique de compatibiliser des polymères immiscibles, sans avoir à élaborer la synthèse, souvent compliquée, du compatibilisant. La synthèse de copolymères, de nature et d'architecture complexes, se fait, à l'interface des deux polymères, et cela sans solvant.

Tableau I.1 Comparaison entre les compatibilisations non réactive et réactive [42, 43]

	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle du taux ajouté dans le milieu - Maitrise de la structure du copolymère 	<ul style="list-style-type: none"> - Formulation du copolymère l'interface - Nombreuses structure possibles - Une seule étape de mise en œuvre
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -Diffusion du copolymère vers l'interface -Formation de micelles de copolymère -Préparation du copolymère 	<ul style="list-style-type: none"> -Diffusion des espèces réactives vers l'interface -Taux de réactions faible -Présence d'un excès de réactif

I.6. Procédés de compatibilisation réactive

I.6.1. Addition de polymères réactifs

L'addition d'un polymère miscible avec l'un des composants du système et réactif avec les groupes fonctionnels portés par le second composant résulte en la formation in-situ d'un copolymère greffé ou à bloc. L'avantage de cette méthode est que souvent les polymères réactifs peuvent être générés par une copolymérisation par les radicaux libres ou par le greffage d'un polymère par des groupements réactifs. De plus, ces polymères réactifs peuvent générer des copolymères greffés directement à l'interface du mélange immiscible ce qui permet de diminuer la probabilité de formation de micelles [44].

I.6.2. Addition d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires

Une autre stratégie pour la compatibilisation d'un système de polymères suggère l'addition d'un ou de plusieurs composés à bas poids moléculaires. Le copolymère branché, à bloc ou greffé est formé durant le malaxage réactif. Dans ce cas, plusieurs procédures peuvent être distinguées, notamment l'ajout d'un peroxyde qui permet, par un malaxage intensifié, la génération de radicaux libres puis la formation in-situ d'un compatibilisant. Cependant, le manque de sélectivité des produits et l'occurrence d'une compétition entre la compatibilisation, la dégradation et la réticulation limitent l'emploi de ce procédé [44]. Par ailleurs, les composés chimiques bifonctionnels permettent de former des ponts entre les chaînes des polymères résultant aussi en la formation d'un copolymère à bloc. De plus, la compatibilisation peut également être achevée par l'addition d'ionomères, qui sont des polymères porteurs d'un nombre relativement faible de groupes ioniques par macromolécule (groupements acide carboxylique ou sulfonique) [45].

I.6.3. Introduction des interactions spécifiques

Les interactions spécifiques sont introduites dans le mélange par la modification chimique de ces constituants par des groupements fonctionnels adéquats. Ces interactions qu'elles soient électroniques ou des liaisons hydrogène, constituent la force motrice de la miscibilité et sont susceptibles de changer l'enthalpie du mélange entraînant ainsi la diminution de la tension interfaciale et l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase. Les interactions potentielles varient des interactions ioniques très fortes aux interactions dispersives assez faibles et sont classées en fonction de l'énergie impliquée selon l'ordre suivant: Van Der Waals < Dipôle-Dipôle < Donneur-Accepteur d'électron = Liaison Hydrogène \approx Interaction Ion- Dipôle < Interaction Ion- Ion [44].

I.6.4. Addition d'agents de réticulation et de vulcanisation

La vulcanisation dynamique est généralement appliquée pour la compatibilisation des mélanges contenant un caoutchouc comme constituant principal combiné à un thermoplastique. Quand l'agent de réticulation est ajouté, la viscosité du caoutchouc augmente et il se produit alors une inversion de phase. Les couches fines du thermoplastique se trouvant entre les particules du caoutchouc réticulé sont élastiques et agissent comme une colle entre les domaines caoutchouteux. La compatibilisation peut également être réalisée par la création de liaisons covalentes entre les composants d'un mélange par réticulation afin d'aboutir à un réseau interpénétré (IPN) [44, 46].

I.6.5. Compatibilisation mécano-chimique

Durant le malaxage à l'état fondu dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse et sous de grandes forces de cisaillement, la dégradation mécano-chimique peut se produire par des scissions de chaînes résultant en la formation de chaînes de polymères avec des radicaux en leurs extrémités. De plus, des macro-radicaux peuvent se former sous l'effet des hautes températures en présence ou non de l'oxygène ce qui se traduit par la dégradation thermique ou encore thermo-oxydative. Ces radicaux formés peuvent se recombinaisonner ou s'additionner aux insaturations si elles sont présentes [44].

I.6.6. Addition d'un polymère partiellement miscible avec les composants d'un mélange

Elle concerne le cas où un polymère C est partiellement miscible avec les deux phases d'un mélange binaire A/B. C constitue un solvant commun pour A et B et permet de promouvoir la miscibilité partielle ou totale des polymères initialement immiscibles.

Cette stratégie est un moyen convenable pour produire une variété de mélanges potentiels [44].

I.6.7. Compatibilisation par les réactions d'inter-échange

Ce type de compatibilisation est utilisé pour les systèmes de polycondensats tels que les polyesters et les polyamides. Il repose sur l'occurrence de réactions spécifiques entre les différents groupements fonctionnels constituant ces polymères tels que les groupements amine, amide, ester, carbonate, uréthane, ...etc [47]. On peut donc observer des réactions d'échange par acidolyse, par alcoololyse, par transestérification, par transamidation, par aminolyse ou encore par un échange ester-amide [48]. **La transestérification** est un terme général que l'on emploie souvent pour désigner l'ensemble des réactions que l'on peut rencontrer lorsqu'on mélange dans des conditions très rigoureuses deux polyesters. Ce terme englobe aussi l'acidolyse et l'alcoololyse. Mais la réaction d'échange ester-ester, qui est la transestérification prédomine dans ce type de système, ce qui rend l'utilisation de ce terme plus courante [49].

I.7. Transestérification dans les mélanges de polyesters

Quand deux polyesters sont mélangés à l'état fondu, des réactions d'échange peuvent se produire à des taux qui dépendent étroitement du type des polymères mélangés et des conditions opératoires adoptées. Ces réactions peuvent être mises à profit pour leur compatibilisation et ce, par la synthèse de minces couches de copolymères à l'interface entre les deux polymères [44].

Généralement, les réactions d'échange peuvent se produire selon un processus inter- ou intramoléculaire par l'intermédiaire des groupements fonctionnels. Ces réactions ont été schématisées par Montaudo et al. G. Montaudo [50], qui ont aussi mis l'accent sur l'ensemble des réactions susceptibles d'induire des modifications structurales au sein de ces systèmes. La figure I.5 montre que selon les alternatives **I** et **II**, l'échange direct est possible entre les groupements fonctionnels internes localisés dans les chaînes de polymères alors que selon les alternatives **III** et **IV**, il peut également se produire par l'attaque des groupements fonctionnels se trouvant en bouts de chaînes par les groupements internes. Dans les polymères de polycondensation et plus particulièrement les systèmes polycarbonate (PC)/polyalkylène téréphtalate (PAT), les réactions d'échange peuvent se produire par plusieurs mécanismes réactionnels, notamment, le transfert ester/ester ou des réactions d'alcoololyse ou d'acidolyse entre les groupements hydroxyle et carboxyle des deux polymères.

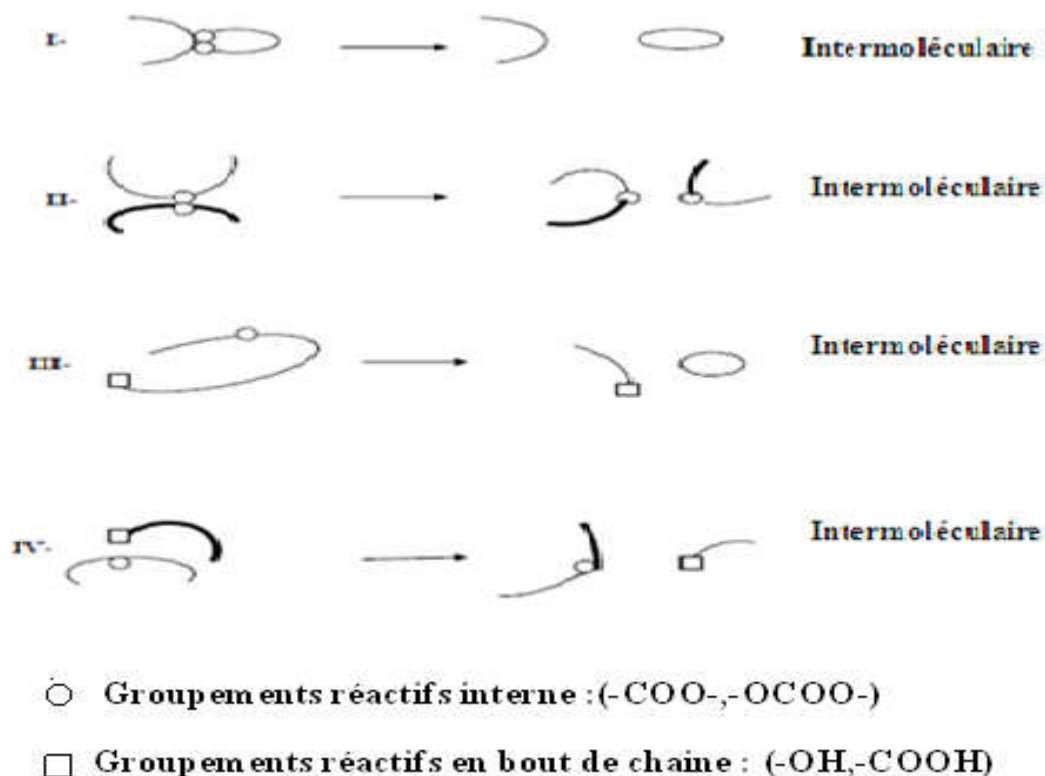
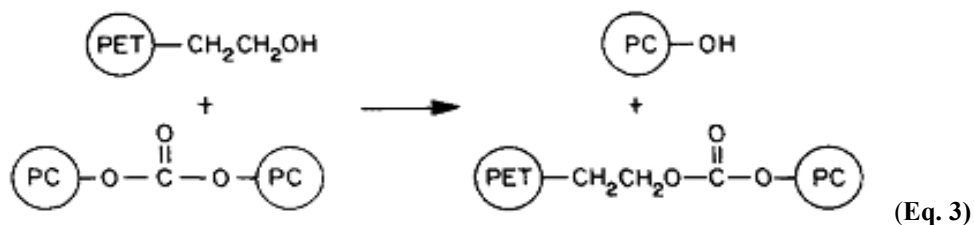


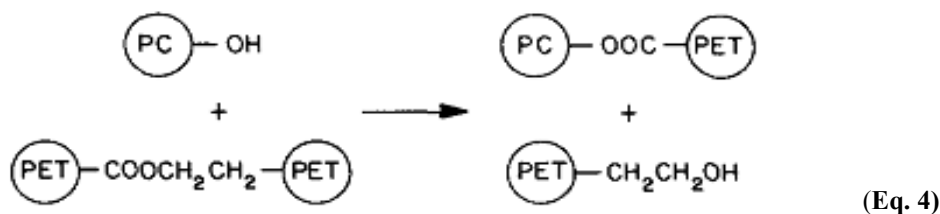
Figure I.5 Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange [51].

En s'appuyant sur les schémas réactionnels décrits par Montaudo et al. [51], Pilati et al. [52] ont proposé, que dans le cas du système PC/polyéthylène téréphtalate (PET), les réactions d'échange se produisent selon des mêmes processus inter et intramoléculaires et se font également par l'intermédiaire des groupements ester, carbonate, hydroxyle et carboxyle. Or, Devaux et al. [53] ont conclu que dans ce cas, le mécanisme réactionnel le plus probable est celui du transfert ester/ester. Les échanges dans le cas du système PC/PET sont décrits par Kotliar [54] par les réactions suivantes :

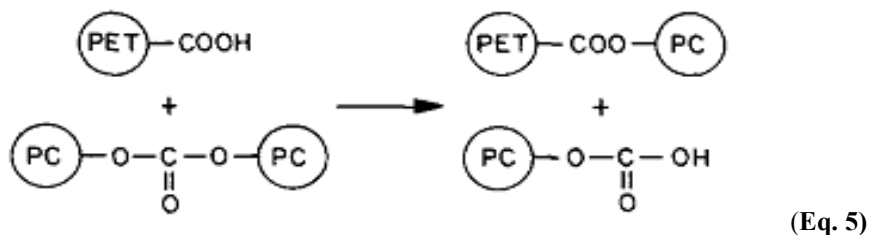
- Réactions d'alcoololyse entre les groupes hydroxyle terminaux du PET et carbonate du PC :



Et entre les phénols du PC et les groupes ester du PET :



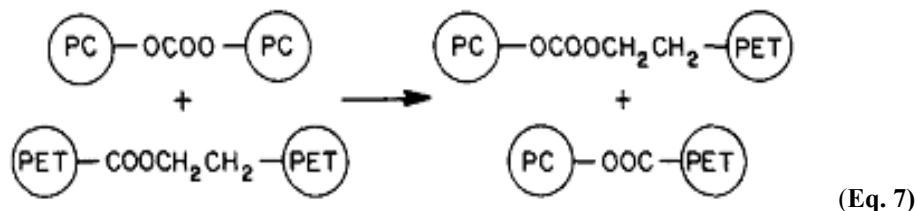
- Réactions d'acidolyse entre les groupes carboxyle terminaux du PET et les groupes carbonate du PC



- Les groupes terminaux -OCOOH formés dans cette réaction peuvent subir une dégradation selon la réaction:



- La transestérification se produit entre les groupes ester du PET et carbonate du PC :



I.8. Catalyseurs de transestérification dans les systèmes de polyesters

Souvent, les résidus du catalyseur utilisé pour la polymérisation des polyesters restent actifs envers beaucoup de réactions. Fiorini et al. [52, 55] ont reporté une série de catalyseur pouvant être utilisés pour la synthèse du PET et qui sont susceptibles de catalyser les échanges par transestérification lors de son mélange avec un autre polyester. Ces composés sont reportés dans le tableau I.2. La comparaison de l'activité catalytique de ces composés a montré que le tétrabutylorthotitanate (TBOT) de structure chimique $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ est le plus efficace. Son efficacité dans la promotion des échanges ester-carbonate a été confirmée, lors de l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN), après la visualisation de pics très intenses des groupements ester aromatique-aliphatique et aromatique-aromatique et par le changement des signaux caractéristiques des groupements bisphénol-A. L'analyse RMN a également permis de mettre en évidence la formation d'unités éther aromatique-aliphatique et carbonate d'éthylène

cycliques. Pour les autres catalyseurs, les spectres RMN des mélanges étaient très similaires à ceux du système non catalysé [52].

Tableau I.2 Principaux catalyseurs de synthèse du PET [52].

$\text{Ca}(\text{Ac})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	
$\text{Mn}(\text{Ac})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	
$\text{Ti}(\text{OBu})_4 + \text{Ca}(\text{Ac})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	
$\text{Ti}(\text{OBu})_4 + \text{Mn}(\text{Ac})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	
$\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{Mn}(\text{Co})_2$	OBu: oxyde de butyle
$\text{Sm}(\text{Ac})_3, \text{Sm}(\text{Acac})_3, \text{Sm}(\text{L})_3$	Sm: Samarium, Acac: acétylacétonate
$\text{La}(\text{Ac})_3$	La: Lanthane
$\text{Eu}(\text{L})_3$	Eu: Europium
$\text{Eu}(\text{Acac})_3$	
$\text{Ph Ce}(\text{Ac})_3$	Ph: Phenoxy, Ac: acétate, Ce: Cérium
$\text{Tb}(\text{Ac})_3$	Tb: Terbium

Afin d'accélérer les échanges et les rendre compatibles avec le temps de malaxage relativement court, un catalyseur d'interéchange est souvent ajouté juste avant le malaxage à l'état fondu. Fiorini et al. [56] ont accentué leurs travaux sur le changement des métaux constituant le catalyseur de synthèse. Aussi, du fait que l'efficacité de ce dernier est fortement liée à sa miscibilité dans les domaines polymériques différents et du renouvellement continu de l'interface, ils ont utilisé des catalyseurs à base d'un même métal mais lié à différents ligands et employé divers procédés de malaxage. Au terme de leurs travaux, ils ont établi une comparaison qualitative des activités catalytiques des résidus des catalyseurs à base de lanthanides et de ces mêmes composés dispersés sur les granulés de PET avant le malaxage. Le catalyseur $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ ($\text{Sm}-(\text{Acac})$) a montré une efficacité similaire à celle du titanate résiduel. Ces deux catalyseurs, le premier fraîchement dispersé sur les granulés avant la réalisation du mélange et le second sous forme de résidus dans le PET, ont montré des activités catalytiques identiques à l'égard des réactions de transestérification mais ils ont par contre conduit à la formation de copolymères avec des structures chimiques différentes. La mesure de la viscosité intrinsèque du PET dans les deux mélanges a montré que, dans le cas du $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ résiduel, la forte décroissance de la viscosité témoigne du déroulement d'un mécanisme réactionnel différent de celui se produisant en présence de $\text{Sm}-\text{Acac}$ [57, 58]. L'étude des activités des différents métaux utilisés a montré que les catalyseurs à base de

terbium, de samarium et de lanthane sont assez efficaces alors que celui à base de calcium n'a révélé aucune activité dans la promotion des échanges entre les deux polymères [59].

Par ailleurs, Hopfe et al. [60] ont caractérisé les réactions de transestérification dans le mélange de polycarbonate (PC) et de poly (butylène téréphtalate) (PBT) et ont noté la dépendance du taux de transestérification de la concentration résiduelle du catalyseur tétraisopropyltitanate utilisé dans la synthèse du PBT. La teneur en copolyester a atteint une valeur maximale de 23% en moles dans la phase riche en PBT. Après un temps de recuit suffisamment long, le groupe carbonyle de la liaison carbonate aliphatique-aliphatique révélé vers 1760 cm^{-1} a été observé dans le mélange riche en PBT, suggérant l'homogénéisation du mélange. Wozniak-Braszak et al. [61] se sont intéressés aux réactions de transestérification dans le système poly(éthylène 2,6-naphtalate) PEN/PC (50/50) préparé par mélange à l'état fondu avec et sans samarium acétylacétonate. Pour le système sans catalyseur, l'analyse des résultats de l'analyse dynamique mécanique (DMA) a montré l'existence de deux relaxations principales et deux autres secondaires (β et γ). Or, ils n'ont observé qu'une seule relaxation primaire α et deux relaxations secondaires pour le mélange préparé en présence du Sm-Acac.

Chapitre I

II. les biopolymères

II. Les biopolymères

II.1. Intérêts des polymères biodégradables

Le recours généralisé aux matériaux polymères classiques tels que les polyoléfines a donné lieu à une grave pollution environnementale due à l'accumulation de leurs déchets. En effet, les plastiques dérivés du pétrole ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Ceci a contribué à la stimulation de l'intérêt pour les polymères biodégradables qui grâce à cette caractéristique pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. Leur utilisation procure ainsi des solutions pour atténuer les problèmes liés à l'élimination des déchets et à réduire la dépendance à l'égard du pétrole [62-66]. En conséquence, depuis 1995, la capacité de la production mondiale de matériaux biodégradables a constamment augmenté, de 20 000 tonnes à 226 000 tonnes en 2009, avec une prévision de 776 000 tonnes en 2016. Un des principaux contributeurs de cette croissance est le poly(acide lactique) PLA, qui a atteint 298 000 tonnes en 2016 (figure I.6) [67].

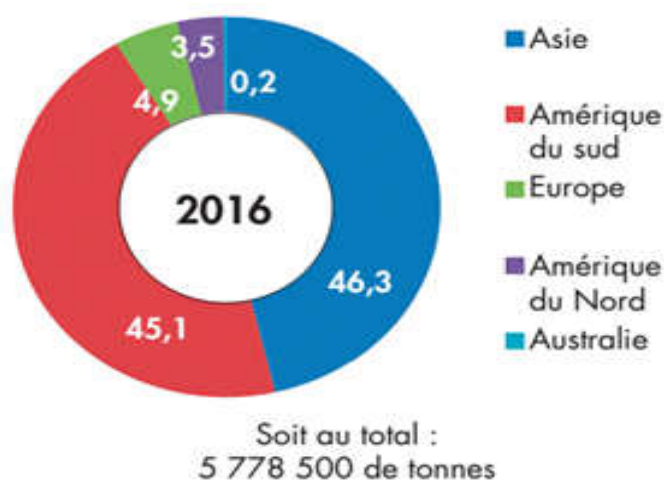


Figure I.6 Tonnage de bioplastiques en 2016 [67]

II.2. Définition de la biodégradabilité

Le qualificatif « biodégradable » est attribué aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de dioxyde de carbone (CO_2) et d'eau (H_2O) en présence d'oxygène (ou à la formation de méthane (CH_4), CO_2 et d' H_2O en milieu anaérobie), plus une nouvelle biomasse (humus)

(figure I.7). Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l' H_2O [68]. A l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [69-70].

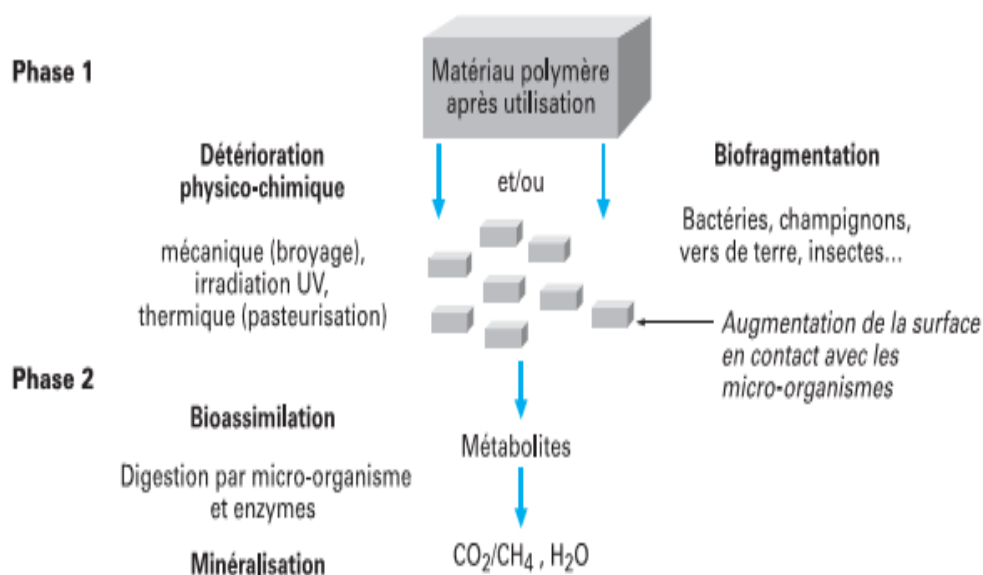


Figure I.7 Mécanisme de biodégradation des biopolymères [71]

La biodégradabilité dépend non seulement de l'origine du polymère, mais aussi de sa structure chimique et des conditions dégradantes de l'environnement [72]. D'une manière générale, la dégradation du polymère a lieu par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales des polymères. Les mécanismes de dégradation chimique ou biologique peuvent être impliqués dans la biodégradation des polymères biodégradables. Il y a également plusieurs facteurs importants qui influent sur la biodégradabilité des polymères. Ce sont: (1) les facteurs associés à la structure du premier ordre (structure chimique, le poids moléculaire et la distribution de poids moléculaire); (2) les facteurs associés à l'ordre supérieur (Température de transition vitreuse (T_g), Température de fusion (T_f), cristallinité); et (3) les facteurs liés à la surface (conditions de surface hydrophiles et hydrophobes, propriétés) [73].

II.3. Classification des biopolymères

Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine [74, 75]. Ils servent également de réserves aux plantes en vue de leur croissance [76]. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules [77]. Par polymérisation de ces monomères, des polymères que l'on décrit issus du végétal sont obtenus. Les microorganismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères [78]. La figure I.8 résume les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétale.

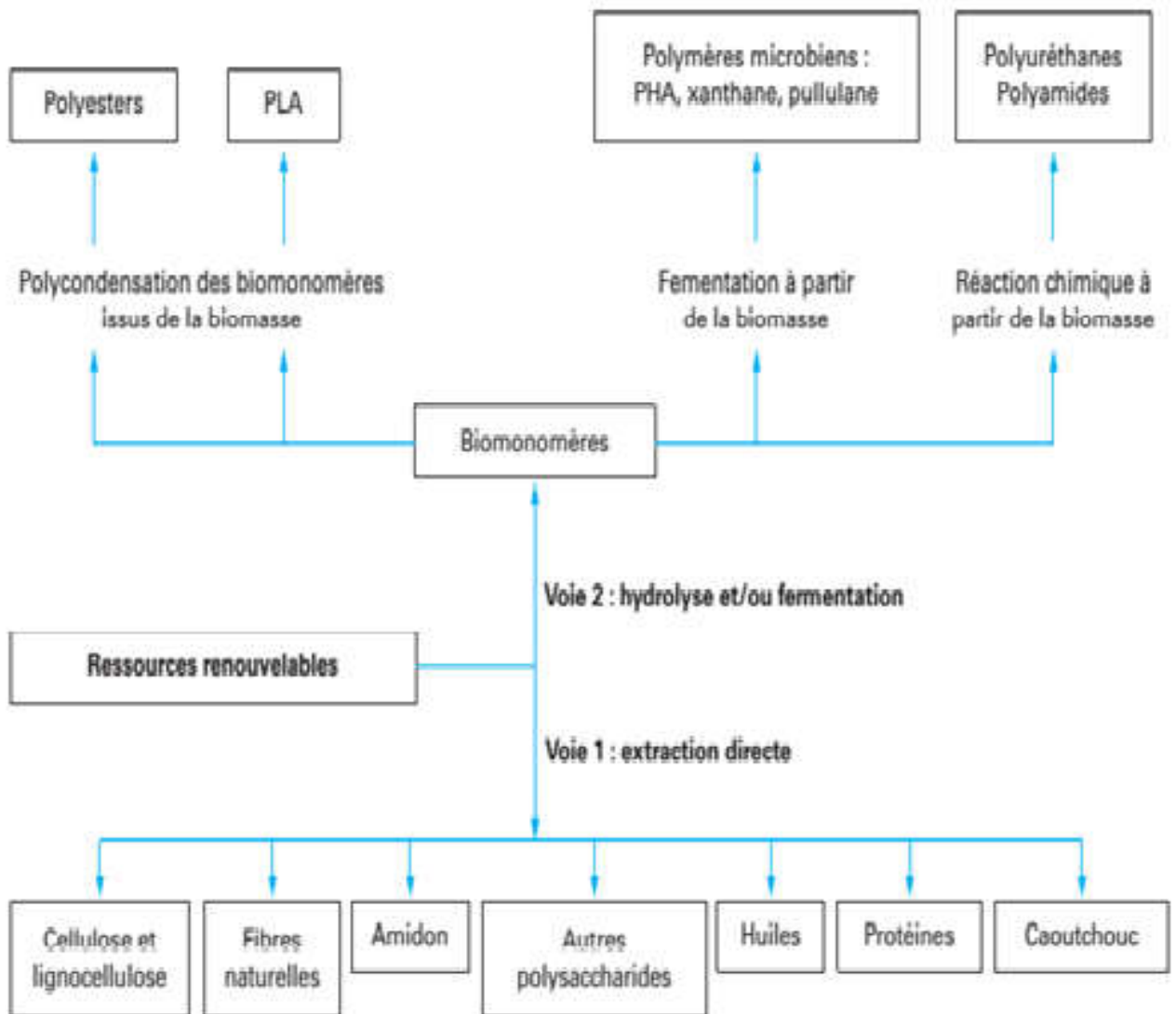


Figure I.8 Voies d'obtention des biopolymères [79]

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables que l'on peut classer de différentes manières en fonction de leurs origines, de leur nature chimique ou encore de leur processus de biodégradation. En général, on distingue deux grandes familles de polymères biodégradables : les agropolymères et les polyesters biodégradables [80].

II.3.1. Agro-polymères

Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles renouvelables et compostables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro-composés tels que les hydrocolloïdes (protéines et polysaccharides) et les lipides/acides gras. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié ou en association avec d'autres polymères. Ils sont utilisés en tant que film ou enrobage et pour élaborer des matériaux multiphasés. Cette classe de polymères englobe les polysaccharides comme l'amidon et la cellulose, la chitine, le chitosane et les protéines.

II.3.2. Polyesters aliphatiques

Une grande majorité des polymères biodégradables étudiés appartiennent à la famille des polyesters. Les polymères de cette classe ont toujours constitué la majeure partie du matériel publié sur les matériaux biodégradables et ont une longue histoire d'utilisation comme biomatériaux dans des applications médicales [81]. Au fait, les polyesters ont été utilisés comme fils de suture biorésorbables [82], plaques et accessoires pour les appareils de fixation en cas de fracture [83] et échafauds pour la transplantation de cellules [84].

II.4. Polyacide lactique

II.4.1. Présentation du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, présentant des avantages remarquables par rapport aux autres polymères. Quatre de ses avantages les plus attractifs sont renouvelabilité, biocompatibilité, ouvrabilité, et économies d'énergie [85]. Le PLA est un dérivé des ressources renouvelables et dégradables tels que le maïs et le riz, qui peuvent aider à atténuer la crise énergétique ainsi que de réduire la dépendance des combustibles fossiles (figure I.9). Le PLA et ses produits de dégradation, à savoir H₂O et CO₂, ne sont ni toxiques ni cancérogènes pour le corps humain, ce qui en fait un excellent matériau pour des applications biomédicales.

Les propriétés thermiques du PLA contribuent à son application dans multiples industries telles que les textiles et les emballages alimentaires. Aussi, la production du PLA consomme 25-55% moins d'énergie que les polymères à base de pétrole [86]. Ainsi, les

emballages jetables, jusqu'il y a peu d'origine pétrochimique et essentiellement fabriqués en polyéthylène, polypropylène, polystyrène ou en polychlorure de vinyle, sont maintenant disponibles en version végétale, soit à base de biopolymères biodégradables.

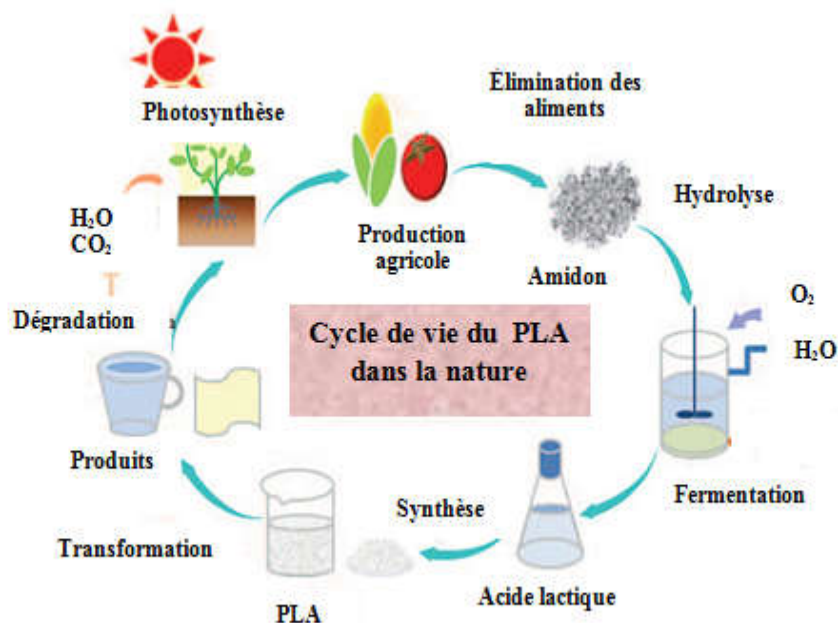


Figure I.9 Cycle de vie du PLA [87]

II.4.2. Synthèse du PLA

Le PLA est une chaîne linéaire poly-aliphatique (un ester) ou un polyester dérivé de l'acide 2-hydroxy propanoïque. On confond souvent l'acide polylactique et le polylactide, car ils possèdent la même unité répétitive. La différence entre les deux termes vient du fait que l'acide polylactique est synthétisé directement à partir d'acide lactique alors que le polylactide est produit à partir de lactide. La première synthèse de PLA fut réalisée par le chimiste français Pelouze. L'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire [88]. Les premières synthèses de PLA de hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1932 grâce à Carothers [89].

Deux principales méthodes de synthèse sont utilisées pour obtenir du PLA: la polycondensation directe de l'acide lactique effectuée par Carothers [90] et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) [91]. Dans la première méthode, le PLA est synthétisé par polycondensation directe de l'acide lactique à l'aide des groupes hydroxyle et carboxyle, en présence d'un catalyseur et à pression réduite (figure I.10). Cependant, comme toute polymérisation par étape, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps

réactionnels relativement longs et fournit des polymères de faibles masses molaires en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [92].

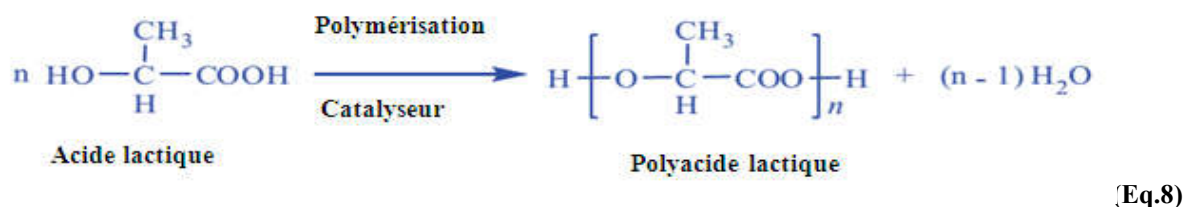


Figure I.10 Polycondensation directe de l'acide lactique [87]

La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [93]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide. Les différents pourcentages des isomères de lactide formés dépendent de l'isomère d'acide lactique, de la température et du catalyseur utilisé [94].

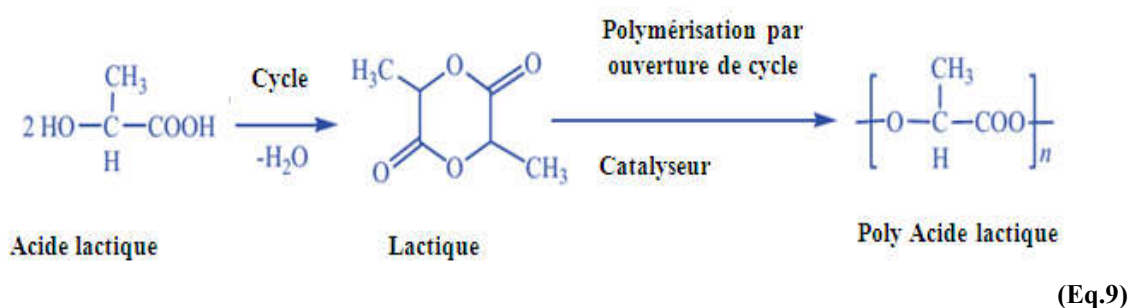


Figure I.11 Polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du lactide [87]

Après purification, le lactide est utilisé pour la production du PLA de haute masse molaire par polymérisation par ouverture de cycle catalysée (figure I.11). Un grand nombre de catalyseurs peuvent être utilisés : on peut citer notamment les complexes à base d'étain [95]. En contrôlant le temps de séjour, la température et le type de catalyseur, il est possible de contrôler le rapport des unités D- et L-lactique dans le polymère final [94].

II.4.3. Composition structurale

La mise en œuvre, la cristallisation et la dégradation du PLA dépendent de la structure et de la composition des chaînes et en particulier du ratio des énantiomères L et D de l'acide lactique. En effet, l'acide lactique est l'une des plus petites molécules chimiques possédant un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréoisomères: la forme L(+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme D(-) qui est très rare dans la nature. Etant donné qu'il y a deux formes actives de l'acide lactique, le lactide peut exister sous la forme de trois stéréoisomères : le L-lactide (L-LA), le D-lactide (D-LA) et le mésolactide (figure I.12). On trouve fréquemment le mélange racémique composé de 50 % de L-LA et de 50 % de D-LA, souvent dénommé D,L-lactide [96].

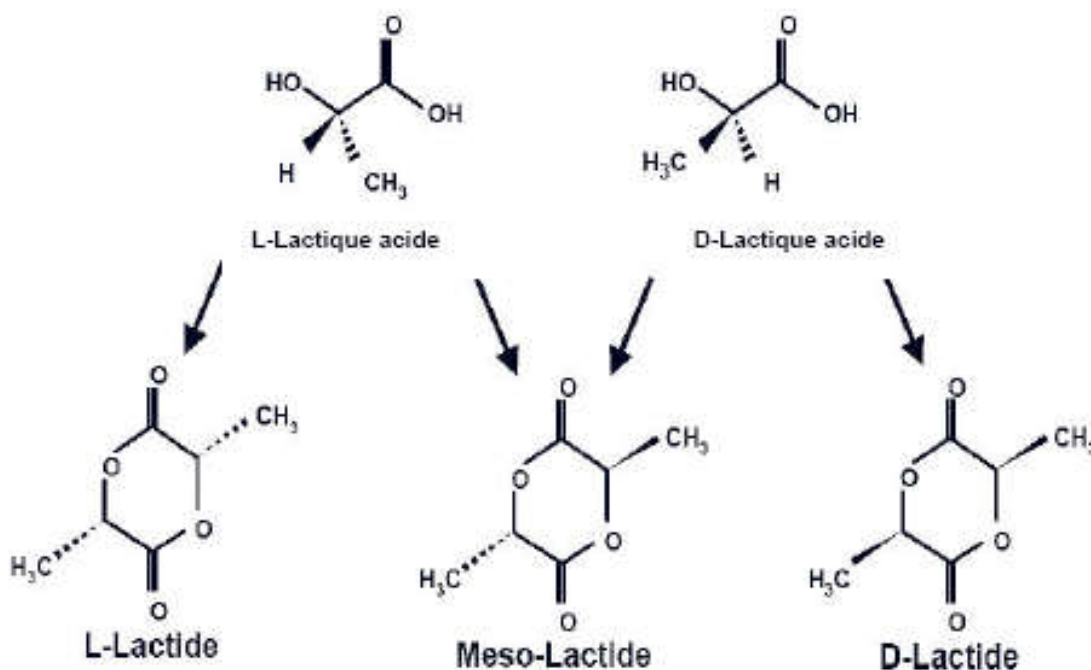


Figure I.12 Représentation des trois stéréo-isomères de lactide [96]

II.4.4. Propriétés du PLA

II.4.4.1. Propriétés thermiques du PLA

La T_g du PLA dépend de l'histoire de l'échantillon, le poids moléculaire, la présence de plastifiants, l'architecture du polymère, la tacticité du squelette PLA, et du degré de cristallinité pour les polymères stéréoréguliers. La température de transition vitreuse est également déterminée par la proportion de différents isomères lactides présents. Le PLA semi-cristallin présente une zone de transition vitreuse allant de 60-70°C et une température de fusion comprise entre 150 et 170°C. Au-dessus de T_g , le PLA est caoutchouteux, tandis

qu'en dessous de T_g , il devient vitreux et cassant [97]. La figure. I.13 compare les caractéristiques thermiques du PLA à celles d'autres thermoplastiques et montre que le PLA a relativement une T_g élevée et une T_f faible par rapport aux autres polymères [98]. Par contre, un polymère amorphe présente une T_g de l'ordre de 55°C , et est obtenu par polymérisation du mélange racémique D, L-PLA. Le D, L-PLA amorphe, biodégradable, est aussi biocompatible, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques [99].

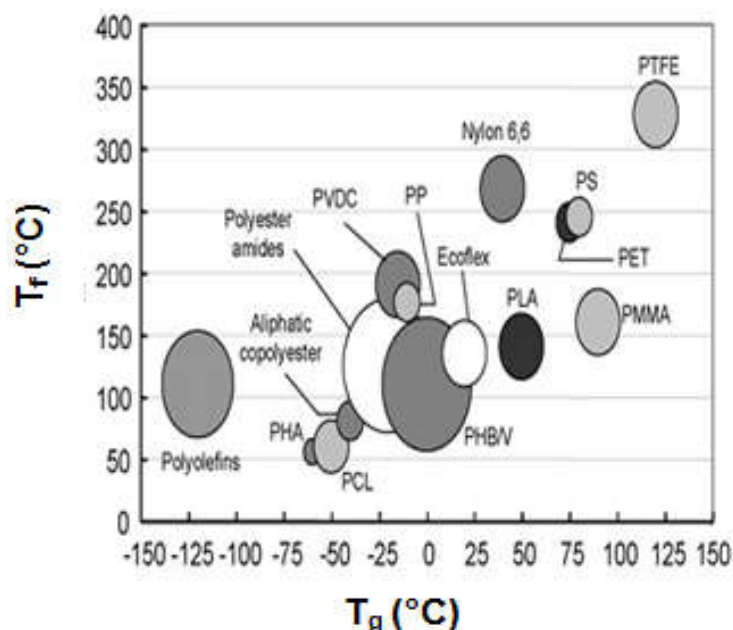


Figure I.13 Comparaison des propriétés thermiques du PLA et d'autres polymères thermoplastiques [98]

Le PLA peut révéler trois formes cristallines, notamment α , β et γ . La forme cristalline α présente une structure orthorhombique et est la plus stable. Elle est obtenue lors de la cristallisation du L-PLA à partir de la masse fondue ou d'une solution dans des conditions bien déterminées. La forme β a été produite par étirage de la forme α à un rapport d'étirage très élevé et à une haute température. La forme γ est formée par une cristallisation épitaxiale [100]. Il a été très récemment signalé qu'à basse température de cristallisation, le PLA est susceptible de produire une forme désordonnée α' [101].

II.4.4.2. Propriétés mécaniques

Certaines propriétés du PLA lui ont permis de rivaliser avec d'autres matières plastiques d'origine fossile. L'étude de ses propriétés mécaniques par Jacobsen et al. [102] a montré le grand potentiel du PLA à être un polymère de substitution aux polymères conventionnels. Aussi, la comparaison de ses propriétés en traction [103] à celles des matières plastiques telles

que le polypropylène (PP) [104], le polystyrène (PS) [105], le polyéthylène haute densité (PEHD) [106] et le polyamide (PA6) [107] a montré que le PLA est un polymère relativement rigide et présente une bonne résistance à la traction mais son allongement à la rupture est très faible (figure I.14).

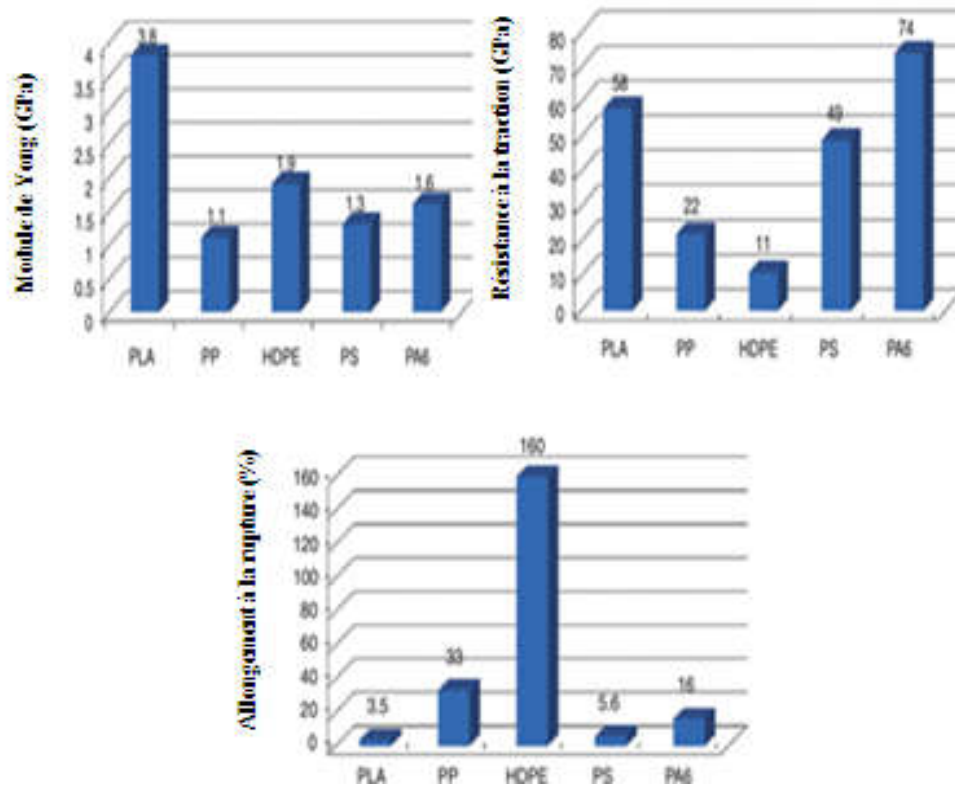


Figure I.14 Comparaison des propriétés mécaniques du PLA et d'autres polymères thermoplastiques [108]

II.4.5. Biodégradation du PLA

La biodégradation du PLA a été étudiée depuis plusieurs années, mais le mécanisme par lequel elle opère n'est pas encore élucidé. Ceci est clairement démontré par le manque d'informations sur les réactions impliquées et les micro-organismes associés à la dégradation. La majorité des chercheurs a conclu que la dégradation du PLA a lieu strictement par hydrolyse sans intervention enzymatique [109]. A l'opposé, d'autres chercheurs suggèrent que les enzymes ont un rôle important dans la dégradation du PLA [110]. Récemment, plusieurs micro-organismes capables de dégrader le PLA ont été découverts [111].

En outre, les conditions environnementales, telles que la température et la disponibilité de l'eau ont une forte influence sur le temps de biodégradation. La biodégradation du PLA a été étudiée dans différents environnements. Sans l'activation du sol, le temps peut être très long. Par exemple, dans une étude, aucune dégradation n'a été observée dans les 6 semaines.

Dans une autre étude, une perte de poids comprise entre 20 et 75% en fonction de la stéréochimie du PLA a été constatée au bout de 20 semaines [112]. Tsuji et al. [113] ont étudié la dégradation des polyesters aliphatiques dans l'eau de mer. Dans des conditions statiques, aucune perte de poids du L-PLA n'a été observée dans 10 semaines. Par ailleurs, la perte de poids a été accélérée après immersion dans l'eau de mer. De nombreuses études sur la biodégradation du PLA dans les composts ont également été réalisées. Ghorpade et al. [114] ont montré la biodégradation totale du PLA dans le compost mélangé avec les déchets de jardin dans les 30 jours à 52°C, et ont conclu que la diminution du pH retarde la biodégradation. La figure I.15 montre la biodégradation de bouteilles de PLA dans les conditions réelles de compost [115]. Les bouteilles ont présenté une perte de masse de 80% en 58 jours à 58°C [116]. En outre, les structures biocomposites à matrice PLA ont montré une accélération de la biodégradation. Ceci a été observé dans les cas des structures PLA/paille de blé, PLA/paille de soja [117] et PLA/silicate [118]. Des études ont montré que la partie cristalline du PLA était plus résistante à la dégradation que la partie amorphe; la vitesse de biodégradation diminue avec augmentation de la cristallinité [119].

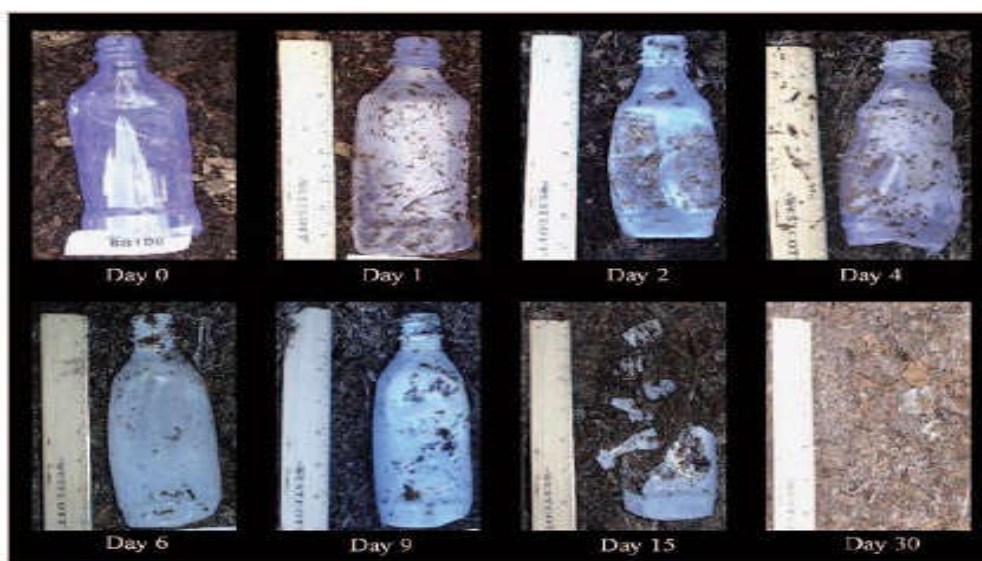


Figure I.15 Biodégradation des bouteilles en PLA dans les conditions réelles de compostage [115]

II.4.6. Avantages et limitations du PLA

II.4.6.1. Avantages du PLA

Le PLA s'est prouvé comme étant le polymère le plus attrayant et utile des polyesters biodégradables. Ce rôle de premier plan a plusieurs raisons. L'acide lactique peut être facilement obtenu par un procédé biotechnologique à partir de matières premières du marché

[120]. Le PLA a une résistance et un module élevés et peut être aisément traité par les techniques de transformation conventionnelles utilisées pour les thermoplastiques telles que les moulages par injection et par soufflage, le thermoformage et l'extrusion. En conséquence, le PLA a d'abord été introduit dans le domaine du biomédical comme matériau pour implants médicaux résorbables, en formes de tige, plaque, vis, fibre, perles pour os et l'ingénierie tissulaire, microsphère pour le système de délivrance de médicament, de films ou feuilles pour le traitement des plaies [121]. Par la suite, les applications du PLA se sont multipliées, comme matériau pour emballage [122] et dans l'agriculture comme films de paillage et de libération lente de pesticides et d'engrais [123].

II.4.6.2. Limitations du PLA

Le PLA est un biomatériau écologique ayant de bonnes propriétés. Or, il a également de nombreux inconvénients évidents qui limitent son accès à certaines applications, telles que :

- ✓ Le taux de dégradation par hydrolyse des groupes ester du squelette est trop lent. Ce processus prend parfois plusieurs années, ce qui peut entraver son utilisation dans le domaine de l'emballage biomédicale et alimentaire [124];
- ✓ Le PLA est très cassant et présente un allongement à la rupture de moins de 10%. Il ne convient pas pour les applications exigeantes de performance mécanique sauf s'il est modifié de façon appropriée [125];
- ✓ Le PLA est fortement hydrophobe et peut provoquer une réponse inflammatoire dans les tissus des êtres vivants, en raison de sa faible affinité pour les cellules quand il est utilisé comme matériau d'ingénierie tissulaire;
- ✓ Une autre limitation du PLA vers sa plus large application industrielle est ses propriétés limitées de barrière aux gaz qui empêchent son accès à des secteurs dont l'emballage [126];
- ✓ La grande tendance du PLA à la déformation sous l'effet de la chaleur

Toutes ces limitations ont restreint l'utilisation du PLA et a contraint à faire appel à des méthodes de modification, par la plastification, par l'incorporation de charges et le mélange avec d'autres polymères.

Chapitre I

III. Modifications du PLA

III. Modifications du PLA

III.1. Plastification du PLA

Une amélioration de la flexibilité du PLA est obtenue après l'addition de plastifiants. Jacobsen et Fritz [103] ont étudié les effets du polyéthylène glycol (PEG) et des esters d'acides gras sur le comportement mécanique du PLA et ont montré que l'allongement à la rupture a augmenté de 3,3 à 40% et 10%, respectivement. Les auteurs ont aussi constaté que l'ajout de 2,5% en poids de PEG conduit à une diminution de la résistance au choc, mais avec 10% de PEG, l'effet plastifiant devient l'aspect dominant et la résistance au choc augmente de manière significative. Aussi, Baiardo et al. [127] ont plastifié le PLA par l'acétyle de tri-n-butylecitrale (ATBC) et le PEG. En conséquence, la diminution du module et de la résistance à la traction s'est trouvée accompagnée d'une amélioration significative de l'allongement à la rupture. L'étude des propriétés thermiques du PLA plastifié a révélé la diminution de la T_g jusqu'à 35°C. Kulinski et Piorkowska [128] ont étudié la cristallisation, la structure et les propriétés du PLA plastifié par le PEG. L'étude des propriétés en traction a démontré que le plastifiant améliore la mobilité segmentaire des chaînes et accroît la capacité de la phase amorphe à la déformation plastique, ce qui augmente l'allongement à la rupture du PLA. Ils ont également constaté que l'extensibilité des échantillons de PLA semi-cristallins plastifiés s'est accrue d'environ 20% après l'ajout de 10% de PEG.

III.2. Mélanges de PLA avec d'autres polymères

III.2.1. Mélanges PLA/polymères biodégradables

Coltelli et al. [129] ont utilisé le $Ti(OBu)_4$ en tant que catalyseur pour compatibiliser le mélange de PLA et de poly(butylène-co-adipate téréphtalate) (PBAT) grâce aux échanges par transestérification au cours du mélange à l'état fondu. Des évidences sur la formation de copolymères PBAT-PLA ont été obtenues sur la base des améliorations notées sur l'ensemble des propriétés étudiées et des mesures des poids moléculaires moyens en nombre et en poids. En effet, après l'ajout du catalyseur, il a été constaté une réduction évidente de la taille des domaines de la phase dispersée PBAT. Aussi, l'essai de traction a révélé une diminution de la rigidité des mélanges et l'augmentation de la déformation à la rupture, synonymes d'une meilleure compatibilité entre les deux polymères. Ces améliorations sont d'autant plus prononcées que le temps de malaxage est plus long. Après un temps de mélange de 40 minutes, un taux de copolymères PBAT-PLA de l'ordre de 0,65% en masse du mélange est

obtenu. Malgré ce faible taux de conversion, les améliorations notées sur les performances mécaniques et la morphologie n'ont pas été négligeables.

L'immiscibilité du mélange PLA/PCL a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dont celui de Takayama et Todo [130] qui ont utilisé la lysine triisocyanate (LTI) comme additif pour améliorer la compatibilité entre le PLA et le PCL. Ils ont reporté que les énergies dissipées dans les phases d'initiation et de propagation de la fracture sont notablement augmentées en présence de LTI. La miscibilité et la déformation ductile du mélange PLA/PCL sont nettement améliorées à cause de la réticulation des deux polymères survenant par suite aux réactions chimiques entre les groupements hydroxyyles du PLA et du PCL et des groupements isocyanates de l'additif LTI. Par la suite, Takayama et al. [131] ont constaté que le module et la résistance à la flexion du système PLA/PCL/LTI sont aussi améliorés à cause de la réaction de réticulation en présence de LTI. La cristallisation contribue également au renforcement du mélange et à l'augmentation de sa résistance à l'impact. Dans le même contexte, Semba et al. [132] ont étudié l'effet du peroxyde de dicumyle (DCP), agissant en tant qu'agent de réticulation, sur la compatibilisation réactive du système PLA/PCL. Ils ont conclu que l'ajout de 0.2pcrde DCP induit un effet synergétique sur la composition PLA/PCL (70/30), en augmentant la déformation à la rupture.

D'autre part, Jiang et al. [133] ont utilisé le PBAT pour améliorer les propriétés du PLA sans, toutefois, compromettre sa biodégradabilité. Ils ont montré que la fracture changeait du comportement fragile caractéristique du PLA pur à un comportement plus ductile pour les mélanges. Après l'ajout de seulement 5 % de PBAT, la déformation à la rupture augmente à des valeurs supérieures à 200% et continue à s'accroître avec le taux de PBAT. De même, Li et Shimizu, [134] ont étudié le mélange de PLA avec le polyuréthane biodégradable (PU) et ont constaté qu'à seulement 10% de PU, la résistance au choc augmente de 75 %, alors que la déformation à la rupture s'accroît de 4 à 220% et montre une croissance constante avec l'augmentation du taux de PU pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 363% à 30% de PU. D'autre part, Liu et al. [135] ont étudié le mélange de PLA avec le poly(tetraméthylèneadipate-co-téréphthalate) (PTAT) et ont conclu que le système PLA/PTAT (75/25) montre une amélioration significative des caractéristiques en traction; la résistance à la traction diminue de 28 à 25 MPa alors que la déformation à la rupture augmente de 19 à 97 %.

Yokohara et Yamaguchi [136] ont étudié les propriétés du mélange binaire PLA/poly(butylène succinate) (PBS) et ont montré que ce dernier accélère la cristallisation du PLA du fait que les gouttelettes du PBS agissent comme des sites de nucléation. Huneault et al.

[137] ont étudié le mélange à base de PLA et d'amidon thermoplastique (TPS). En absence de compatibilisant, le mélange TPS/PLA a montré une morphologie grossière où la taille des domaines de TPS varie de 5 à 30 μm . Après le greffage de l'anhydride maléique sur le PLA, une morphologie plus fine est obtenue; la taille des domaines de TPS est de 1–3 μm . En conséquence, une amélioration notable des performances mécaniques du mélange est obtenue. Arboleda et al. [138] ont proposé une composition optimale pour un film flexible biodégradable consistant à mélanger au TPS 28% de PLA et 0,87% d'anhydride maléique.

III.2.2. Mélanges PLA/Polymères non biodégradables

Djellali et al. [139] ont étudié les propriétés morphologiques et mécaniques du mélange PLA/polyéthylène basse densité (PEBD) avant et après l'ajout du copolymère éthylène-co-méthacrylate de glycidyle (EGMA) comme compatibilisant. Ils ont constaté que la compatibilisation résulte de la réaction entre les groupements époxy d'EGMA et les fonctions portées par les chaînes du PLA. A un taux d'EGMA égal à 15pcr, une amélioration significative des performances du mélange PLA/PEBD (60/40) est notée. Au-delà de cette concentration, le compatibilisant forme des micelles dans les deux phases du mélange. Djellali et al. [140] ont aussi étudié les propriétés rhéologiques et viscoélastiques du système PEBD/PLA et ont noté que l'indice de fluidité dépend du taux de PLA dans les mélanges qui montrent un comportement pseudoplastique pour toutes les compositions. L'analyse dynamique mécanique a permis de conclure que la composition du mélange n'affecte pas la température de transition vitreuse des phases homopolymères dans les mélanges, malgré l'effet plastifiant exercé par le PEBD sur la phase amorphe du PLA.

Anderson et al. [141] ont aussi tenté de renforcer le PLA par l'ajout du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) en présence de compatibilisants. Pour le PLA amorphe, le renforcement a été obtenu seulement quand un copolymère séquencé PE-PLA a été utilisé, alors que le PLA semi cristallin a montré des propriétés satisfaisantes même en absence de compatibilisant. Singh et al. [142] ont étudié les propriétés du mélange PLA/PEBDL (20/80) et ont constaté, à partir de l'analyse morphologique, qu'une meilleure dispersion du PLA dans la matrice PEBDL est obtenue avec l'addition du PEBD greffé par l'anhydride maléique PEB-g-MA jusqu'à 4 pcr.

Jiang et al. [143] ont concentré leur étude sur l'effet de l'intensité de malaxage sur la morphologie du mélange PLA/PEBDL. Ils ont constaté qu'une morphologie co-continue du mélange PLA/PEBDL (70/30) est obtenue quand le cisaillement est suffisamment intense. Cependant, la caractérisation des propriétés thermique sa montré que la cristallinité du

mélange diminue avec l'intensification du cisaillement en raison des fortes interactions entre les deux phases et la structure interpénétrée du mélange.

Ployetchara et al. [144] ont étudié les propriétés du système PLA/polypropylène (PP) compatibilisé par le PP greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA). La morphologie du mélange a montré une structure à deux phases mettant en évidence l'immiscibilité du mélange. L'augmentation du taux de PLA de 40 à 60% a provoqué la diminution de la température de fusion de 158 à 154°C et de la cristallinité de 38% à 31%. Aussi, le module d'élasticité et la résistance à la traction ont augmenté avec le taux de PLA, alors que la déformation à la rupture a diminué de 500% (PP) à presque 50% pour les mélanges. Les propriétés barrière des mélanges ont montré que l'incorporation du PLA au PP tend à augmenter sa perméabilité à la vapeur d'eau mais diminue la perméabilité à l'oxygène.

Vano-Herrera et al. [145] et Hao et al. [146] ont conclu que le système PLA/poly(méthacrylate de méthyl) (PMMA) est miscible et ne montre qu'une seule T_g . La cristallinité des mélanges diminue et une transition de la structure semi-cristalline à la structure amorphe se produit pour les taux de PMMA supérieurs à 50%. Par ailleurs, Feng et al. [147] ont étudié le système PLA/polyamide (PA) et ont mis en évidence deux T_g à des températures légèrement déplacées relativement à celles des deux homopolymères. Ceci a été expliqué par la miscibilité partielle du mélange du fait de la formation de ponts hydrogène entre les groupements du PLA et du PA, responsables aussi des bonnes propriétés mécaniques du mélange. Le taux de cristallinité du PA augmente avec le taux de PA, alors que celui du PLA diminue.

Feng et al. [148] se sont intéressés à l'étude du système PLA/polyuréthane thermoplastique (TPU) et ont constaté la semi-compatibilité du mélange en raison des interactions du type ponts hydrogène entre les deux polymères. Les courbes contrainte-déformation ont révélé la zone de seuil d'écoulement, ce qui indique la transition des mélanges à un comportement plus ductile. A 20% de TPU, la déformation à la rupture et la résilience ont atteint, respectivement, 350% and 25 KJ/m².

III.2.3. Mélanges PLA/PC

III.2.3.1. Compatibilisation non réactive du mélange PLA/PC

Hashima et al. [149] ont essayé de compatibiliser le système PLA/PC par les copolymères styrène-éthylène-butadiène-styrène(SEBS) et EGMA. Ils ont déduit que la ténacité exceptionnelle et la résistance au vieillissement du mélange résultent de l'effet du SEBS qui augmente la déformation plastique et améliore les mouvements des segments de

chaînes de PLA. Par ailleurs, Lee et al. [150] se sont intéressés aux propriétés mécaniques, morphologiques et rhéologiques du mélange PLA/PC réalisés en présence de trois types d'agents compatibilisants, notamment les copolymères (styrène-acrylonitrile) et (éthylène-octène) greffés par l'anhydride maléique, respectivement, (SAN-g-MA) et (EOR-g-MA) et EGMA. Les meilleures propriétés mécaniques du mélange PLA/PC (30/70) ont été notées quand un taux de 5 pcr de SAN-g-MA a été ajouté et ce par suite à la diminution de la tension interfaciale entre le PC et le PLA jusqu'à une valeur très faible et qui est de l'ordre de 0,08 mN/m. A cette composition, la dimension des domaines de la phase dispersée PLA ont montré une valeur minimale de 0,19 μ m.

D'autre part, Chen et al. [151] ont tenté de renforcer le système PLA/PC en lui alliant de l'ABS et de l'ABS greffé par l'anhydride maléique ABS-g-MA. Ils ont observé qu'un taux de 30% d'ABS augmente notablement la résilience du mélange. En outre, l'ABS-g-MAH a contribué à l'amélioration de la compatibilité et des propriétés mécaniques. Avec l'augmentation du taux d'ABS, l'aptitude du PLA à la cristallisation dans le mélange est améliorée contrairement à la stabilité thermique qui a légèrement diminué.

De leur côté, Wang et al. [152] ont utilisé le procédé d'extrusion bi-vis pour incorporer l'époxyde et le poly(butylène succinate-co-lactate) (PBSL) et compatibiliser le système PLA/PC (50/50). L'étude des propriétés thermiques des mélanges binaires PLA/PBSL et PC/PBSL a montré leur immiscibilité. Les observations microscopiques ont révélé que la taille des domaines de PBSL était de l'ordre de 0,5-1 μ m dans le système PLA/PBSL et d'environ 0,1 μ m dans le mélange PC/PBSL. La résistance au choc Izod des échantillons entaillés du système ternaire PLA/PC/PBSL a augmenté jusqu'à une teneur de 10 pcr en raison des interactions favorables à l'interface et la taille des domaines de la phase dispersée. La température de fléchissement sous charge (HDT) a montré un maximum pour 5 pcr de PBSL, puis elle diminue avec l'augmentation de la teneur en PBSL. Cependant, la HDT du système ternaire PLA/PC/époxyde a augmenté considérablement avec 10 pcr d'époxyde à cause de la formation d'une interphase rigide entre les deux polymères.

Lin et al. [153] ont caractérisé le mélange PLA/PC (70/30) en présence d'un agent compatibilisant et après un recuit effectué pour améliorer la cristallisation de la phase PLA. Sur la base des résultats des essais mécaniques et morphologiques, il a été noté que la principale raison de l'amélioration significative de la résistance à l'impact et en traction pour les mélanges recuits est due à un changement dans le comportement de déformation du système du mécanisme de craquèlement à l'écoulement par cisaillement. Par ailleurs,

l'augmentation de la HDT a résulté de la formation d'un réseau tridimensionnel composé de particules rigides de PC et de cristaux de PLA.

Enfin, Srithep et al. [154] ont tenté de pallier à la faible résistance à la chaleur du PLA en le mélangeant au PC et ce en présence d'un extenseur de chaînes. En conséquence, une augmentation de plus de 40°C sur la température de fléchissement sous charge a été obtenue. La chromatographie par perméation de gel a montré qu'un copolymère PLA-PC a résulté de la réaction d'allongement des chaînes et a permis la compatibilité entre les phases PLA et PC du mélange. En outre, la réaction induite par l'allongeur de chaînes a également affecté le comportement de cristallisation de la phase PLA car une diminution de l'enthalpie de fusion a été observée avec l'augmentation de la teneur en extenseur de chaînes. Ainsi, l'amélioration considérable de la HDT pourrait être due à la fois à l'augmentation du poids moléculaire, l'amélioration de la compatibilité et la diminution de la cristallinité.

III.2.3.2. Compatibilisation du mélange PLA/PC par transestérification

Chen et al. [155] ont préparé le mélange PLA/PC en présence d'un copolymère éthylènevinyle acétate (EVA) avec différentes concentrations. En même temps, la transestérification entre le PC et l'EVA a été favorisée par l'ajout de l'oxyde de dibutylétain (DBTO) au cours du processus de mélange à l'état fondu. Les résultats ont montré que les mélanges PLA/EVA/PC ont présenté un comportement ductile lors de la rupture contrairement au système PLA/PC très fragile. La résistance au choc et l'allongement à la rupture des mélanges compatibilisés ont augmenté avec la teneur en EVA, tandis que la contrainte à la rupture a diminué. En outre, il a été constaté que l'addition de DBTO comme catalyseur de transestérification augmentait les propriétés mécaniques des mélanges en raison de l'amélioration de la compatibilité entre les trois composants.

Dans le même contexte, Zhou et al. [156] ont ajouté du TPU comme agent modificateur de choc et du DBTO pour catalyser la transestérification et promouvoir la compatibilité du mélange. Ils ont constaté que le TPU améliore, de manière significative, la ténacité du mélange PLA/PC. L'augmentation de la teneur en TPU augmente considérablement l'allongement à la rupture et la résistance à l'impact qui diminue par la suite pour les taux élevés de TPU. Aussi, la résistance à la traction diminue notablement et les mélanges présentent un comportement de fracture plastique. Par ailleurs, la présence du TPU favorise la cristallinité du PLA dans des mélanges, contrairement au PC qui a induit un effet inhibiteur très prononcé. En outre, la transestérification entre les composants a amélioré la compatibilité du mélange PLA/PC de manière significative.

Par ailleurs, Liu et al. [157] ont comparé l'efficacité de trois composés, notamment le borate de zinc, les pigments de titane et le tétrabutyle de titane dans la catalyse des réactions de transestérification dans le système PLA/PC. Les analyses chromatographiques et structurales ont montré que les échanges ester-ester sont possibles en absence de catalyseurs qui ont pour rôle de les accélérer. Or, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et la chromatographie par perméation de gel ont montré que les structures des copolymères dans les mélanges avec et sans catalyseurs ne sont pas identiques. Pour les mélanges purs, la plupart du copolymère a un poids moléculaire relativement élevé avec une faible teneur en PC, ce qui implique que la transestérification se produit probablement une seule fois entre une chaîne de PLA et une chaîne de PC au cours du processus de mélange et peu de réactions multiples se produisent. Cependant, pour les systèmes avec catalyseurs, ces derniers induisent beaucoup plus de réactions multiples qui provoquent la diminution du poids moléculaire des copolymères ayant une teneur en PC plus élevée.

En outre, ces mêmes auteurs ont constaté que les catalyseurs n'affectent pas seulement la composition de la chaîne de copolymère, mais aussi la quantité de polymères impliqués dans la réaction. En effet, il a été conclu que le $Ti(OBu)_4$ est le catalyseur le plus efficace car la quantité de polycarbonate qu'il fait réagir est 4 fois supérieure à celle mise en jeu dans un mélange pur. Aussi, les segments PLA du copolymère sont facilement alignés sur l'interface ce qui augmente la probabilité de leur contact avec ceux de la phase PC. La synthèse de la conformation adéquate au cours du temps de la réaction de transestérification interfaciale est la clé de la compatibilisation de ce mélange. Les structures copolymères les plus probablement produites à partir des réactions de transestérification entre le PC et le PLA sont données par la réaction reportée sur la figure I.16.

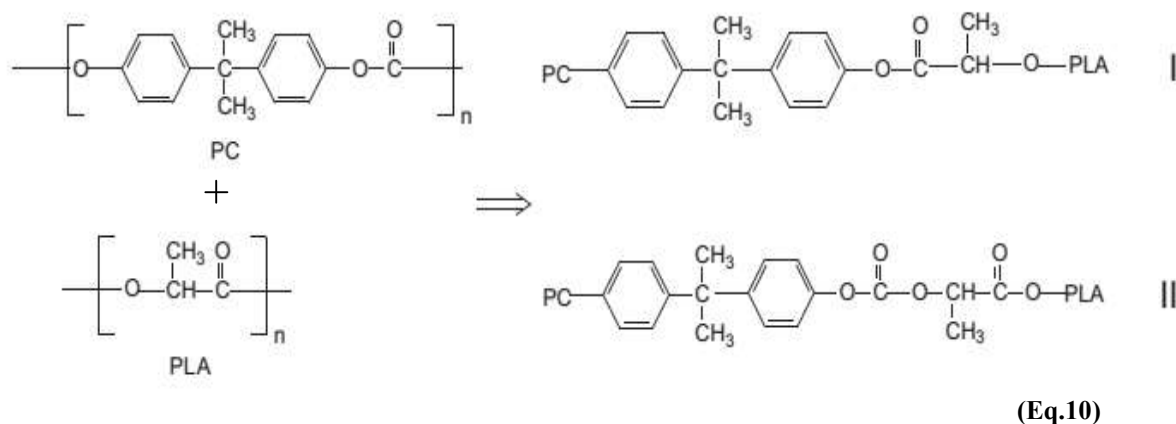
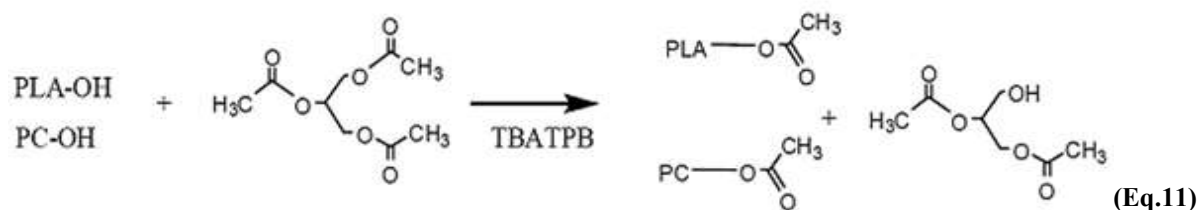


Figure I.16 Réaction de transestérification entre le PLA et le PC [157]

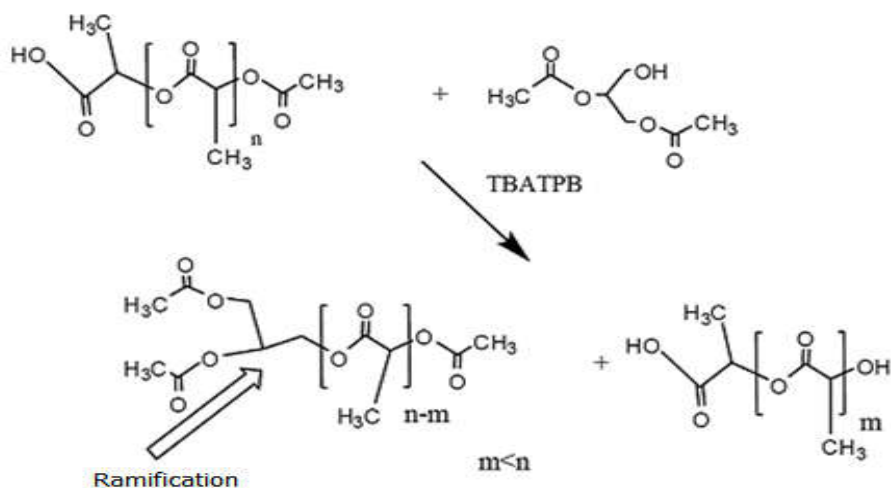
Phuong et al. [158] ont tenté de mettre en évidence l'efficacité du tétrabutyl ammonium tétraphénylborate (TBATPB) et du triacétine (TA) comme catalyseurs des réactions d'échange entre le PLA et le PC lors de l'extrusion réactive à l'état fondu. L'analyse dynamique mécanique a révélé un nouveau pic attribuable à la T_g du copolymère PLA-PC, à une température intermédiaire entre les T_g du PC et du PLA. La caractérisation du mélange sans catalyseur a montré que le module d'élasticité augmente avec le taux de PLA. Aussi, la déformation à la rupture optimale est obtenue quand le taux de PC atteint la concentration nécessaire à la formation d'une morphologie co-continue. Après l'ajout du catalyseur, le module d'Young augmente à cause de l'amélioration de la compatibilité et de la scission de chaînes du PLA, permettant la formation d'une morphologie co-continue pour des taux plus faibles de PC. Les analyses thermomécaniques ont confirmé que lorsque la teneur en PC augmente, la fraction cristalline diminue.

En particulier, le mélange PLA/PC (40/60) n'a pas montré de pallier de cristallisation froide ce qui suggère le maintien des propriétés mécaniques jusqu'à des températures supérieures à la T_g du PLA. Ce comportement a été interprété par la formation de liaisons entre le PC et le PLA réduisant ainsi la mobilité des chaînes de PLA. L'étude des réactions qui se sont produites au cours de l'extrusion par RMN et par la chromatographie d'exclusion stérique supporte d'une part, la scission de chaînes du PLA et d'autre part, la formation d'une faible quantité de copolymère à bloc PLA-PC. La présence du TA a permis la formation rapide du copolymère PLA-PC ce qui favorise la compatibilisation du mélange sous les conditions d'extrusion du laboratoire (60 secondes). Les observations microscopiques ont, en effet, confirmé la meilleure de l'adhésion à l'interface entre les deux polymères. Cependant, la taille des domaines de la phase dispersée ont montré une augmentation du fait de la tendance du mélange à former un système co-continu par suite à la scission des chaînes du PLA qui apparait, également, comme promotrice de la biodégradation des mélanges compatibilisés. Le schéma réactionnel des échanges par transestérification lors de l'extrusion réactive du système PLA/PC en présence de triacétine et de TBATPB est illustré par la figure I.17.

1- Estérification des hydroxyles du PLA et du PC



2- Scission des chaînes de PLA



3- Transestérification entre le PC et le PLA



Figure I.17 Réactions possibles entre le PLA et le PC en présence des catalyseurs TA et TBATPB [158]

III.3. Incorporation de nanocharges au PLA

III.3.1. Intérêt des nanocomposites à base de PLA

Les nanocomposites à base de PLA détiennent un avenir très prometteur parmi les nanocomposites des biopolymères en accordance avec le développement de la technologie «verte» à partir de ressources durables et renouvelables. La conception des nanocomposites permettant l'incorporation de nanocharges organiques et inorganiques a permis d'apporter des améliorations considérables sur les performances du PLA. Parmi les nanomatériaux à base de

PLA, les plus explorés sont ceux à base d'argile. En effet, la montmorillonite (MMT) est couramment utilisée comme matériau de renforcement à cause de la taille nanométrique de ses feuillets et de la possibilité de son intercalation et son exfoliation. Dans sa forme primitive, la MMT est hydrophile ce qui rend très difficile sa dispersion dans le PLA. La stratégie la plus commune pour surmonter cette difficulté consiste à remplacer les cations interfoliaires de la MMT par des cations d'ammonium quaternaires, de préférence avec de longues chaînes alkyles, permettant aux chaînes de PLA de diffuser dans la MMT et de provoquer son exfoliation en feuillets. Ceci est à l'origine de nanocomposites verts et biodégradables ayant de nouvelles performances en termes de propriétés mécaniques, ignifuges, rhéologiques, barrière aux gaz et optiques [159].

III.3.2. Nanocomposites PLA/MMT

Ogata et al. [160] ont préparé des matériaux nanocomposites en présence d'une MMT modifiée par le diméthyl-distéaryl ammonium (2C18MMT). L'analyse structurale a montré que l'intercalation de la MMT en solution n'est pas possible. Dans la matrice PLA, l'argile se présente sous forme de tactoïdes formés de plusieurs lamelles rassemblées les unes avec les autres par des interactions et qui sont responsables de l'augmentation du module d'élasticité. Par ailleurs, Pluta et al. [161] ont développé par mélange à l'état fondu un nanocomposite à 3% de MMT organo-modifiée et un microcomposite à 3% de MMT sodique. Les propriétés morphologiques et thermo-mécaniques ont été étudiées puis comparées à celles du PLA non chargé. Ils ont observé que le microcomposite montre une séparation de phases très évidente due à l'absence d'interactions. Cependant, les interactions entre le PLA et la MMT modifiée par le diméthyl 2-éthylhexyl tallowalkyl hydrogené permet la formation d'au moins une structure intercalée. L'étude des propriétés thermiques a montré l'amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite comparé au PLA non chargé et au microcomposite. Ray et al. [162] ont également préparé des nanocomposites PLA/MMT par une simple extrusion où les lamelles de la MMT sont intercalées et distribuées d'une manière désordonnée dans la matrice. Ils ont aussi observé que l'incorporation de faibles concentrations d'oligomères de ϵ -caprolactone comme compatibilisant a permis une organisation parallèle des lamelles de l'argile et de fortes floculations dues aux interactions entre les groupements hydroxyles des feuillets, provoquant une amélioration significative des propriétés.

D'autre part, Maiti et al. [163] ont concentré leur étude sur l'effet du type de l'agent surfactant organique utilisé pour modifier la smectite, la MMT et le mica sur leur degré de dispersion dans la matrice PLA. Ils ont observé que les nanocomposites chargés de MMT et

de mica sont intercalés et montrent une meilleure dispersion que celui à base de smectite. En utilisant le même modificateur, le mica a montré un espace basal supérieur à celui de la smectite, du fait de sa capacité d'échange cationique élevée. Cependant, pour la même teneur en renfort, le module du nanocomposite à smectite est supérieur à ceux des nanocomposites contenant le mica et la MMT en raison de sa meilleure dispersion. Par ailleurs, Nam et al. [164] ont étudié la morphologie et le comportement de cristallisation du PLA en présence d'une MMT modifiée par un surfactant dont la chaîne alkyle comporte 18 carbones (C18-MMT). Ils ont conclu que le taux de cristallisation du PLA augmente dans le nanocomposite ce qui met en évidence le rôle d'agent de nucléation de la MMT. Dans le même contexte, Lee et al. [165] ont reporté que la température de cristallisation du PLA trempé diminue après l'ajout de MMT dont les feuillets constituent des sites favorables à la formation des cristaux de PLA.

De leur côté, Di et al. [166] ont conclu que l'exfoliation de la MMT dans la matrice PLA pourrait être obtenue du fait des fortes interactions PLA-MMT, qui d'autre part, diminuent la mobilité des chaînes du PLA. En contrepartie, lorsque la MMT est ajouté en faible taux, les feuillets exfoliés agissent comme des sites de nucléation pour la cristallisation du PLA, ce qui augmente notablement le module de conservation en cisaillement. Or, pour des taux plus élevés, les particules de MMT interviennent comme des sites inhibiteurs de la cristallisation car la mobilité des chaînes devient très limitée en raison du nombre élevé des sites d'interaction PLA-MMT. Pluta [167] a étudié la structure et les propriétés des nanocomposites PLA/MMT et a conclu qu'une amélioration effective de la dispersion de la MMT est obtenue en prolongeant le temps de malaxage de 6 à 30 min permettant l'exfoliation de l'argile. En conséquence, la cristallisation et la stabilité thermique du PLA ont été notablement améliorées. D'autre part, Pluta et al. [168] ont aussi constaté que le degré d'exfoliation de l'argile est amélioré par les interactions entre le PLA et les groupements portés par le surfactant. Or, quand le taux de MMT augmente, un mélange de nanostructures exfoliées et intercalées et un accroissement de la viscosité sont obtenus. L'étude des propriétés viscoélastiques a montré une augmentation graduelle des modules de conservation et de perte d'une manière proportionnelle au taux de MMT et au degré de dispersion. La caractérisation des propriétés diélectriques a montré la faible influence de la MMT sur les relaxations locales et les mouvements des segments de chaînes du PLA, excepté pour des taux élevés de MMT. Pour cela, les auteurs ont liés les propriétés diélectriques des nanocomposites aux espèces ioniques présentes dans la MMT. Wu et Wu [169] ont préparé des nanocomposites via l'insertion en solution de chaînes de PLA dans une MMT préalablement

modifiée par le bromure de n-hexadecyl trimethyl ammonium (CTAB) et ajouté le chitosane comme compatibilisant. Ils ont observé que le module de conservation a augmenté et que la dégradation thermique du système PLA/MMT est devenue plus lente que celle du PLA pur.

Salehiyan et al. [170] ont étudié les caractéristiques mécaniques, thermiques et morphologiques du nanocomposite PLA/PCL/MMT renforcé par le PEBDL. Ils ont noté que l'ajout du PEBDL diminue la rigidité de ces matériaux provoquant ainsi la réduction du module d'élasticité et de la résilience des nanocomposites. En outre, l'incorporation de l'argile a augmenté de manière significative la stabilité thermique des nanocomposites. Les microscopies électroniques à balayage et à transmission ont prouvé que la MMT agit comme un agent de compatibilité en réduisant la taille des domaines de la phase dispersée. L'amélioration des propriétés mécaniques a été attribuée à la bonne dispersion de l'argile dans la matrice pour des taux de MMT allant jusqu'à 2 pcr, dû à la formation de structures intercalées. Au-delà de cette concentration, les propriétés diminuent. Meng et al. [171] ont étudié les propriétés du PLA renforcé par différents taux d'argile organo-modifié cloisite 30B. Le PLA a subi une dégradation thermique sévère due à la décomposition de l'agent modificateur de l'argile lors de la transformation. L'effet accélérateur du modificateur est d'autant plus important que le taux d'exfoliation de l'argile est élevé. Afin de pallier à ce problème, des extenseurs de chaînes, notamment l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), le dianhydride pyroméllitique (PMDA) et le Joncryl ADR-4368 ont été ajoutés au cours de la transformation. Il a été constaté que le Joncryl et HDI présentent une plus grande réactivité dans l'extension des chaînes de PLA que le PMDA. Ainsi, à 0,5% en poids de Joncryl, la viscosité complexe du PLA a notablement augmenté. Le HDI est un allongeur de chaîne bifonctionnel, ce qui permet d'obtenir des chaînes de PLA de plus haut poids moléculaires et à structure essentiellement linéaire. Or, le Joncryl est un polymère multi-fonctionnel et sa réaction avec le PLA aboutit à une structure réticulée dépendamment du taux de Joncryl et de la température de transformation. Le Joncryl a aussi provoqué une meilleure stabilité thermique du nanocomposite contenant jusqu'à 6% en poids de cloisite 30B.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. J. Walsh, J. S. Higgins, Maconnachie A. Polymer blends and mixtures. Martinus Nijhoff Publishers. Dordrecht. 1985.
- [2] N. St-Pierre, B. D. Favis, B. A. Ramsay, J. A. Ramsay, H. Verhoogt .Polymer. Vol 38 (1997) 647.
- [3] L. M. Robeson. Polymer blends. A comprehensive review. Hanser publishers. Munich. 2007.
- [4] C. Harrats, S. Thomas, G. Groeninckx. Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interface. CRC Press. Taylor and Francis. Boca Raton. 2006.
- [5] L. A. Utracki. Polymer blends handbook. Kluwer academic publishers. Dordrecht. 2002.
- [6] W. E. Baker, C. Scott, G.H. Hu. Reactive polymer blending. Hanser publishers. Munich. 2001.
- [7] B. P. Livengood, B.W. Baird, G.P. Marshall. Reactive compatibilization of polymeric components such as siloxane polymers with toner resins. Lexington. 2003.
- [8] F. S .Bates. Science. Vol 251 (1991) 898.
- [9] G. D. Merefeld, D.R. Paul. Polymer-polymer interactions based on mean field. John Wiley. New York. 2000.
- [10] G. O. Shonaike .Polymer blends and alloys. Marcel Dekker. New York. 1999.
- [11] G. M. Jordhamo, J.A .Mansen, L.H .Sperling, Polym Eng Sci. Vol 26 (1986) 517.
- [12] L. Robeson. Polym Eng Sci. Vol 24 (1984) 587.
- [13] M. Xanthos, Polym Eng Sci .Vol 28 (1988) 1392.
- [14] R. Fayt, R. Jérôme, P. Teyssié, J Polym Sci .Vol 19 (1981)79.
- [15] M. Lambla, R. Yu, Lorek S. Coreactive Polymer Alloys In Multiphase Polymer. Blends and Alloys. L.A. Utracki et R.A. Weiss, Washington. 1989.
- [16] M. Xanthos, S. Dagli. Polym Eng Sci. Vol 31(1991)13
- [17] A. Aji, L. Utracki. Polym Eng Sci. Vol 36 (1996) 1574
- [18] S. Hudson, A. Jamieson. Morphology and Properties of Blends Containing Block Copolymers In Polymer Blends. Wiley-Inter science. New York. 2000.
- [19] B. Majumdar, D. Paul. Reactive Compatibilization In Polymer Blends. Wiley-Inter science. New York. 2000.

Références Bibliographiques

- [20] C. Koning, M. van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Prog Polym Sci.* Vol 23 (1998) 707.
- [21] L. Leibler. *Macromol.* Vol 13 (1980) 1602.
- [22] S. P. Lyu. *Macromol.* Vol 36 (2003) 10052.
- [23] S. Hudson, A Jamieson. *Morphology and Properties of Blends containing Block Copolymers In Polymer Blends.* Wiley Inter-science. New York. 2000.
- [24] B. Majumdar, D. Paul, *Reactive Compatibilization In Polymer Blends.* Wiley Inter-science. New York. 2000.
- [25] L. Utracki. *Introduction to Polymer Blends.* Hanser GmbH & Company. Munich. 1990.
- [26] L. A. Utracki. *Polymer Blends Handbook.* London. Kluwer Academic. Dordrecht. 2002.
- [27] L. Utracki. *Commercial Polymer Blends.* Chapam & Hall. London. 1998.
- [28] E. Boucher, J. P. Folkers, H. Hervet, L. Leger, C. Creton. *Macromol,* Vol 29 (1996) 774.
- [29] C. W. Macosko, P. Guegan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, T. Inoue. *Macromol.* Vol 29 (1996) 5590.
- [30] U. Sundararaj, C.W. Macosko, *Macromol.* Vol 28 (1995) 2647.
- [31] S. P. Lyu. *Macromol.* Vol 36 (2003) 10052.
- [32] A. Colbeaux, F. Fennouillot, L. David, J. F. Gerard, M. Taha, H Wautier. *J Appl Polym Sci.* Vol 105 (2007) 2605.
- [33] S. Lyu, T. D. Jones, F. S. Bates, C. W. Macosko. *Macromol.* Vol 35 (202) 7845.
- [34] T. Sadik, V. Massardier, F. Becquart, M. Taha. *J Appl Polym Sci.* Vol 127 (2013) 1148.
- [35] Y. Zhao, F. Becuart, Y. Chalamet, J. D. Chen, M. Taha. *Macromolr Mater Eng.* Vol 294 (2009) 643.
- [36] C. Hu, G. H .Baker, W. Scott. *Reactive polymer blending.* Munich. 2001.
- [37] K. J. Hyun, J. Zhang, W. M. Christopher. *Polymer.* Vol 46 (2005) 12422.
- [38] G. Hellmann, M. Dietz. *Macromol Symp.* Vol 170 (2001) 1.
- [39] M. Lee, T. Lodge, C. Macosko. *J Polym Sci : Part B : Polym Phys.* Vol 35 (1997) 2835
- [40] L. A. Utracki. *J Chem Eng.* Vol 80 (2002) 1008.
- [41] A. I. Isayev, C.K. Hong. *Polym Eng Sci.* Vol 43 (2003) 91.

Références Bibliographiques

- [42] M. Saleem, W. Baker. *J Appl Polym Sci*. Vol 39 (1990) 655
- [43] A. Nakayama, T. Inoue, P. Guegan. *Polym Prepr*. Vol 34 (1996) 840.
- [44] C. Koning, V. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jérôme, *Prog Polym Sci*. Vol 23 (1998) 707.
- [45] L. A. Utracki. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*. Hanser Gardner Publications. Munich .1989.
- [46] J. O. Olabisi, L. M. Robeson, M.T. Shaw. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press. New York .1979.
- [47] G. Groeninckx, M. Sarkissova, S. Thomas. *Chemical Reactions in Blends Based on Condensation Polymers*. New York.2000.
- [48] B. Majumdar, D.R. Paul, *Reactive Compatibilization*. New York .2000.
- [49] S. C. E. Backsona, R. W. Richards, S. M. King. *Polymer*. Vol 40 (1999) 4205
- [50] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Macromol*. Vol 31 (1998) 650.
- [51] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi. *Copolymer Composition. a Key to Mechanisms of Exchange in Reactive Polymer Blending*. New York .1999.
- [52] F. Pilati, M. Fiorini, C. Berti. *Effects of Catalysts in the reactive Blending of Bisphenol- A Polycarbonate with poly (alkyleneterephthalate)*. New York .1999.
- [53] J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, *J Polym Phys*. Vol 20 (1982) 1895.
- [54] A. M. J. Kotliar, *Polym Sci Macromol*. Vol 16 (1981) 367.
- [55] M. Fiorini, C. Berti, V. N. Ignatov , M. Toselli, F. Pilati. *J Appl Polym Sci*. Vol 55 (1995) 1157.
- [56] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini, *Polymer*, Vol 37 (1996) 5883.
- [57] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. *Polymer*. Vol 38 (1997) 195.
- [58] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Torelli, M. Fiorini, *Polymer*. Vol 38 (1997) 201.
- [59] F. Pilati, E. Marrriannucci, C. Berti, *J Appl Polym Sci*. Vol 30 (1985) 1267.
- [60] I. Hopfe, G. Pompe, K. J. Eichhorn. *Polymer*. Vol 38 (1997) 2321.
- [61] A. Woz'niak-Braszak, K. Jurga, G. Nowaczyk, M. Dobies, M. Szostak, J. Jurga, S. Jurga. *Europ Polym J*. Vol 64 (2015) 62.
- [62] R. Chandra, R. Rustgi *Prog. Polym Sci*. Vol 23 (1998) 1273.
- [63] J. Lorcks. *Polym Degrad Stab*. Vol 59 (1998) 245.

Références Bibliographiques

- [64] G. Scott. *Polymers Polym Degrad Stab.* Vol 68 (2000) 1.
- [65] A. G. Richard, K. Bharu. *Science.* Vol 297 (2002) 803.
- [66] R.N .Tharanathan. *Trends Food Sci.* Vol 14 (2003) 71.
- [67] D. Wyart. *Les Polymères biodegradable polyacide lactique (PLA) et polyvinyliques alcools (PVA) : Transformation, façonnage, recyclage.* Techniques de l'Ingénieur. 1311. 2015.
- [68] J. D. Gu. *Int Biodeter Biodegr.* Vol 52 (2003) 69.
- [69] E. S. Stevens. *Biocycle.* March. Vol 80 (2003) 24.
- [70] D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt. *Bio Syst Eng.* Vol 88 (2004) 131.
- [71] G. Castelan. *Polymère Biodégradable.* Techniques de l'Ingénieur. BIO 4 150 . 2010.
- [72] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo. *J. Appl Polym Sci.* Vol 73 (2008) 429.
- [73] H. Nishida, Y. Tokiwa. *J Appl Polym Sci.* Vol 46 (1992) 1467.
- [74] D. C. Washington, K. Petersen, P. V .Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M. B. Olsen. N.H. Nilsson, G. Mortensen. *Sci Technol.* Vol 10 (1999) 52.
- [75] F. Chakar, A. J Ragauskas. *Ind Crop.* Vol 20 (2004) 131.
- [76] E. J. Vandamme, S. D. Baets, A. Steinbüchel. *Biopolymers.* Vol 6 (2002) 381.
- [77] O. Masahiko. *Prog Polym Sci.* Vol 27 (2002) 87.
- [78] M. Akiyama, T. Tsuge, Y. Doi *Polym. Degrad Stab.* Vol 80 (2003) 183.
- [79] H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois .*Biotechnol Agron Soc Environ.* Vol 10 (2006) 185.
- [80] L. Vérois. *J macromol Sci Part C.* Vol C4 (2004) 231.
- [81] J. Kohn, R. Langer. *Bioresorb bioerod.* Vol 58 (1997) 65.
- [82] D. Cutright, J. Beasley, B.Perez. *Oral Surg.* Vol 32 (1971) 165.
- [83] M. H. Mayer, J.O. Hollinger *Biodegradable bone fixation devices.* In: *Biomedical Applications of Synthetic Biodegradable Polymers.* Boca Raton. 1995.
- [84] R. C. Thomson, M. C Wake, M. J Yaszemski, A. G Mikos. *J Biomater Sci Polym.* Vol 7 (1995b) 23.
- [85] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, D. E. Hirt. *Prog Polym Sci.* Vol 35 (2010) 338.
- [86] E. T. H. Vink. *Polym Degrad Stab.* Vol 80 (2003) 403.
- [87] L. Xiao, B. Wang, G. Yangand, M. Gauthier. *Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials. Synthesis, Modification and Applications.* Canada. 2012.

Références Bibliographiques

- [88] D. Wyart. Les polymère biodegradable. Techniques de l'ingénieur. AM3579. 2007.
- [89] M. Okada. Prog Polym scien. Vol 27 (2002) 87.
- [90] C. Bastioli. Handbook of Biodegradable Polymers .United Kingdom. 2005.
- [91] J. W. Leenslag, S. Gogolewski, A. J. Pennings. J Appl Polym Sci. Vol 29 (1984) 2829.
- [92] D. Garlotta. J Polym Environ.Vol 9 (2001) 63.
- [93] M. Ajioka. J Polym Environ.Vol 3 (1995) 225.
- [94] J. Lunt. Polym Degrad and Stab. Vol 59 (1998) 145.
- [95] W. Groot, J .Van. Krieken, O .Sliekersl. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken. New Jersey. 2011.
- [96] D. Garlotta. J Polym Environ. Vol 9 (2001) 63.
- [97] A. P. Gupta, V. Kumar. Europ Polym J. Vol 43 (2007) 4053.
- [98] L. T. Lim, R. Auras, M. Rubino. Progr Polym Scie 33 (2008) 820.
- [99] I. L. Shih, M. H. Shen, Y.T Van. Bioresour Techol. Vol 97 (2006) 1148.
- [100] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz. Polymer. Vol 41 (2000) 8909.
- [101] J. M. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, Y. Ozaki. Macromol .Vol 38 (2005) 8012.
- [102] J. S. acobsen, P. Degeé, H.G Fritz, P. Dubois, R. Jerome. Polym Eng Sci. Vol 39 (1999) 1311.
- [103] J. S. acobsen, P. Degeé, H.G Fritz, P. Dubois, R. Jerome. Polym Eng Sci. Vol 39 (1999) 1301.
- [104] J. W. Lim, A. Hassan, A. R. Rahmat, M.U Wahit .Polym Int. Vol 55 (2006) 204.
- [105] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki. J Appl Polym Sci. Vol 74 (1999) 3359.
- [106] K. Gupta, S. K. Rana, B. Deopura. J Appl Polym Sci. Vol 46 (1992) 99.
- [107] M. U. Wahit. Appl Polym Sci. Vol 99 (2006) 3441.
- [108] H. Azman, B. Harintharavimal, A. Abozar. Advan Struct Mater. Vol 18 (2013) 361.
- [109] R. Chandra, R. Rustgi. Prog. Polym. Sci. Vol 23 (1998) 1273.
- [110] K. Nakamura, T. Tomita, N. Abe, Y. Kamio. Appl Environ Microbiol. Vol 67 (2001) 345.
- [111] H. Pranamuda, Y. Tokiwa. Biotech Lett. Vol 21 (1999) 901.
- [112] H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura. Macromol Mater Eng. Vol 286 (2001) 705.

Références Bibliographiques

- [113] H. Tsuji, K. Suzuyoshi. Polym Degrad Stab. Vol 75 (2002) 347.
- [114] V. M. Ghorpade, A. Gennadios, M. A. Hanna. Biores Technol. Vol 76 (2001) 57.
- [115] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, S. P. Singh. Macromol Biosci. Vol 7 (2007b) 255.
- [116] G. Kale, R. Auras, S. P. Singh, R. Narayan. Polym Test. Vol 26 (2007a) 1049.
- [117] R. Pradhan, M. Misra, L. Erickson, A. Mohanty. Biores Technol. Vol 101 (2010) 8489.
- [118] S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda. Polymer. Vol 44 (2003c) 857.
- [119] R. T. McDonald, S. McCarthy, R. A Gross. Macromol. Vol 29 (1996).
- [120] N. Narayanan, P. K. Roychoudhury, A. srivastava. Electron J Biochem. Vol 7 (2004) 167.
- [121] R. Duncan, J. Kopecek. Adv Polym Sci. Vol 57 (1984) 51.
- [122] G. Davis, Mater Charact. Vol 51 (2003) 147.
- [123] E. Chiellini, F. Chiellini, P. Cinelli, V.I. Ilieva. New-York. Kluwer Academic. Plenum Publishers. 2003.
- [124] J. E. Bergsma. et al. (1995). Biomater. Vol 16 (1995) 25.
- [125] R. M. Rasal, D. E. Hirt. J Biomed Mater Rese Part A. Vol 88A (2009) 1079.
- [126] R. P. Singh .et al. (2003). Carboh Rese. Vol 338 (2003) 1759.
- [127] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux. J Appl Polym Sci. Vol 90 (2003) 1731.
- [128] Z. Kulinski, E. Piorkowska. Polymer. Vol 46 (2005) 10290.
- [129] C. Maria-Beatrice, T. Claudio, C. Francesco, B. Simona. Polym Degrad Stab. Vol 96 (2011) 982.
- [130] T. Takayama, M. Todo. J Mater Sci. Vol 41 (2006) 4989.
- [131] T. Takayama, M. Todo, H. Tsuji. Biomed Mater. Vol 4 (2011) 255.
- [132] T. Semba, K. Kitagawa, U. S. Ishiaku, H. Hamada. J Appl Polym Sci. Vol 101 (2006) 1816.
- [133] L. Jiang, M.P. Wolcott. Zhang. J Biomacromol. Vol 7 (2006) 199.
- [134] Y. Li, H. Shimizu. Macromol Biosci. Vol 7 (2007) 921.
- [135] T.Y. Liu, W.C. Lin, M. C. Yang, S. Y. Chen. Polymer. Vol 46 (2005) 12586.
- [136] T. Yokohara, M. Yamaguchi. Europ Polym J . Vol 44 (2008) 67.
- [137] M. A. Huneault. Polymer. Vol 48 (2007) 270.

Références Bibliographiques

- [138] A. Germán. Arboleda, E. Camilo. Montilla, S.Héctor. Villada, A.Giovanni .Varona . Inter J Polym Scie. Vol 2015 (2015) 9.
- [139] S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun, A. Bergeret, Y. Grohens. Iran Polym J. Vol 22 (2013) 245.
- [140] S. Djellali, T. Sadoun, N. Haddaoui, A. Polym Bull. Vol 72 (2015) 1177.
- [141] S. Anderson, H. Lim. Shawn, A. Mark .J Appl Polym Scie. Vol 89 (2003) 3757.
- [142] G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, R. N. Jana, V. Choudhary. J Appl Polym Sci, Vol 118 (2010) 496.
- [143] G. Jiang, H. X. Huang, Z. K. Chen .Polym Plast Techn Engin. Vol 50 (2011) 1035.
- [144] P. C. Nalin, S .Panuwat, D.A Duang, P.Chiravoot. Ener Proc. Vol 56 (2014) 201.
- [145] V. Herrera, A. Misiun, C. Vogt .J Ram Spectr. Vol 46 (2015) 273.
- [146] J. Kaschta, X. Liu, Y. Pan, D. W. Schubert. Polymer. Vol 80 (2015) 38.
- [147] F. Feng , L. Ye. J Macromol Scie Part B: Physics. Vol 49 (2010) 6.
- [148] F. Feng , L. Ye. J appl polym scie. Vol 119 (2011) 2778.
- [149] K. Hashima, S. Nishitsuji, T. Inoue. Polymer. Vol 51 (2010) 3934.
- [150] J. B. Lee a, Y. K. Lee, G. D. Choi, S. Wook, T. Sung Park, W. N. Kim, Polym Degrad and Stab. Vol 96 (2011) 553.
- [151] G. S. Chen, P. Zeng, X. G. Li, Y. G. Huang, Appl Mech Mater, Vol 66. (2011) 1902.
- [152] S. M. Chiao, T. F. Hunget, S.Y. Yang. J Membr Sci .Vol 125 (2012) 402
- [153] L. Lin, C. Deng , G. P. Lin, Y. Z. Wang. Ind Eng Chem. Vol 54 (2015) 5643.
- [154] Y. Srithep , W.Rung , B. Hararak , K. Suchiva. J Polym Engin. Vol 34 (2014) 665.
- [155] Y. Zeng, G. Li, X.Y. Huang. Adv Sci Let. Vol 10 (2012) 238.
- [156] Y. Zhou, L. Luo, W. Liu, G. Zeng, Y. Chen. Adv Mater Sci Eng. Vol 2015 (2015) 393582.
- [157] C. Liu, S. Lin, C. Zhou, W. Yu .Polymer. Vol 54 (2013) 310.
- [158] V. T. Phuong, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli,S. Verstichel, A. Lazzeri. Polymer. Vol 55 (2014) 4498.
- [159] S. Bandyopadhyay, R. Chen, E. P. Giannelis. Polym Mater Sci Eng. Vol 81(1997) 159.
- [160] N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T.Ogihara .J Polym Sci .Vol 35 (1997) 389.
- [161] M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M. A. Paul, P. Dubois. J Appl Polym Sci. Vol 86 (2002) 1497.

Références Bibliographiques

- [162] S. S. Ray, P.Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda. *Macromolecules*. Vol 35 (2002) 3104.
- [163] P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, K. Okamoto. *Chem. Mater.* Vol 14 (2002) 4654.
- [164] J. Y. Nam, S.S. Ray, M. Okamoto. *Macromolecules*. Vol 36 (2003) 7126.
- [165] H. J. Lee, T. G. Park, H. S. Park, D. S. Lee, Y. K. Lee, S .C. Yoon. *Biomaterials*. Vol 24 (2003) 2773.
- [166] Y. Di, S. Iannace, E.D. Maio, L. Nicolais. *J Polym Sci*. Vol 43 (2005) 689.
- [167] M. Pluta, *J Polym Sci*. Vol 44 (2006) 3392.
- [168] M. Pluta, J. K. Jeszka, G. Boiteux. *Eur Polym J*. Vol 43 (2007) 2819.
- [169] T. M. Wu, C. Y. Wu. *Polym Degrad Stab*. Vol 91 (2006) 2198.
- [170] R. Salehiyan, A. A. Yussuf, N. Hanani, A. Hassan, A. Akbari. *J Elast Plas*. Vol 47 (2013) 1.
- [171] M. C. Heuzey, J. C. Pierre. *Polym Degrad Stab*. Vol 97 (2012) 2010.

Partie Pratique

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Le principal objectif de cette étude consiste en l'élaboration et caractérisation de matériaux biodégradables à base d'un bioplastique qui est le PLA et d'un polymère synthétique dérivant du pétrole, le PC. Du fait de l'immiscibilité des deux polymères pouvant engendrer un système ayant des propriétés fragiles, nous avons tenté de le compatibiliser par voie réactive en favorisant des réactions de transestérification entre les deux polyesters et ce par l'ajout d'un catalyseur d'inter-échange qui est le samarium acétylacétonate Sm-Acac avec des concentrations de 0,25 et 0,5 %. Nous avons aussi essayé de renforcer les propriétés thermo-mécaniques du mélange PLA/PC avec une argile nanométrique commerciale en l'incorporant avec des taux de 1,3 et 5%.

Le but de ce chapitre est, en premier lieu, de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des mélanges et des nanocomposites PLA/PC et PLA/PC/MMT avec et sans Sm-Acac. En second lieu, le mode opératoire suivi pour l'élaboration de ces matériaux ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées sont soigneusement décrites.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Polyacide lactique

Le poly(acide lactique) utilisé dans cette étude porte le nom commercial PLI 005 et est fourni par la firme NaturePlast. C'est une résine thermoplastique issue de ressources végétales annuellement renouvelables certifiées d'origine non génétiquement modifiées. Le PLI 005 est recyclable, compostable industriellement selon la norme NF EN 13432:2000 et est spécifiquement élaboré pour les applications d'injection (moulage, soufflage...)[1]. La structure du PLA est donnée par la figure II.1.

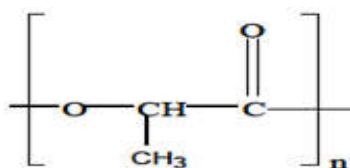


Figure II.1 Structure générale du PLA

Les propriétés physiques du PLA, telles qu'elles sont données par le fournisseur, sont récapitulées dans le tableau II.1

Tableau II.1 Propriétés physiques du PLA [1]

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	ISO 1183	/	1,25
Indice de fluidité (MFI) (190°C, 2,16 kg)	ISO 1133	g/10min	10 - 30
Propriétés optiques	/	/	Transparent
Propriétés Thermiques			
Température de fusion	/	°C	155 - 160
Propriétés Mécaniques			
Contrainte de traction maximale	ISO 527	MPa	63
Allongement en traction à contrainte maximale	ISO 527	%	4
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	59
Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	4,5
Module d'Young	ISO 527	MPa	3 500
Choc Charpy (non entaillé, marteau 2 J)	ISO 179	kJ/m ²	22

II.1.2. Polycarbonate

Les polycarbonates sont, par définition, des polyesters linéaires thermoplastiques de l'acide carbonique, c'est-à-dire des chaînes macromoléculaires de masse moléculaire élevée, dont la structure est caractérisée par la présence de groupements carbonate. Sa structure est donnée par la figure II.2.

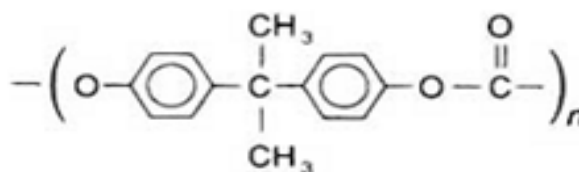


Figure II.2 Structure chimique du PC

Le PC utilisé dans ce travail est du type Makrolon 2805 fabriqué par la firme Bayer. Les propriétés générales du PC, telles qu'elles sont données par le fournisseur, sont reportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Caractéristiques générales du PC [2]

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	ISO R183 e DIN 53479	g/cm ³	1,2
Résistance à la rupture	ISO R133 e DIN 53479	MPa	65
Allongement à la rupture	ISO R179 e DIN 53453	%	>110
Résistance au choc entaillé à + 23°C	/	KJ/m ²	25
Dureté à l’empreinte H30	ISO 2039 e DIN 53456	N/mm ²	110
MFI (300°C, 1,2Kg)	ISO 1133 e DIN 53735	g/10min	7-10

II.1.3. Catalyseur d'inter-échange

Le catalyseur d’inter-échange employé dans cette étude est le samarium (III) acétylacétonate hydrate ($\text{Sm}(\text{acac})_3$), ayant la structure chimique $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)₃Sm.x H₂O et qui est fourni par Sigma-Aldrich.

II.1.4. Montmorillonite organophile

L’argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom commercial Nanomer 1.34TCN fabriquée par la firme Nanocor. C'est une montmorillonite (MMT) organophile car elle est modifiée par un alkylammonium du type méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium dont la structure est donnée par la figure II. 3.

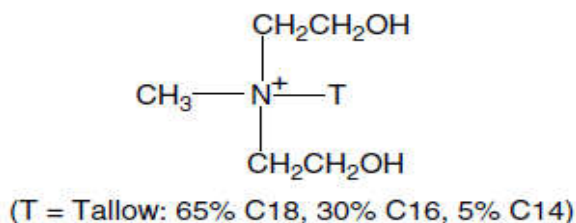


Figure II.3 Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium [3]

II.1.5. Cyclohexanone

La cyclohexanone est un composé organique de formule brute C₆H₁₀O. La molécule est formée d'un cycle à six carbones ainsi que d'une fonction cétone. Elle se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore. Ce solvant a été fourni par la firme Sigma-Aldrich.

II.2. Préparation des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

Afin d’effectuer les études relatives aux influences des concentrations du Sm-Acac et du PLA sur le taux des réactions de transestérification, des mélanges PLA/PC avec des taux

variables de PLA allant de 50, 70 et 90% ont été préparés d'abord sans catalyseur puis en présence de 0,25 et 0,5% de Sm-Acac. Pour cela, des masses soigneusement pesées correspondant aux formulations indiquées sont étuvées à 40°C pendant 24 heures puis malaxées dans un mélangeur interne à une température de 220°C et à une vitesse de 30 trs/min et ce pendant une durée de malaxage 15 minutes. Le catalyseur est introduit dans la chambre de malaxage deux minutes après l'introduction des deux polymères et leur fusion totale. Le plastographe utilisé est du type Brabender, assisté par un ordinateur pour la programmation des paramètres opératoires (température et vitesse de rotation des palettes de malaxage) et l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps. Après leur élaboration, les formulations sont broyées dans un broyeur Controlab pour réaliser les essais de caractérisation. Les formulations réalisées sont décrites par le tableau II.3.

Tableau II.3 Formulations PLA/PC avec et sans Sm-Acac

0% Sm-Acac					
PLA (%)	100	90	70	50	0
PC (%)	0	10	30	50	100
0,25% Sm-Acac					
PLA	100	90	70	50	0
PC	0	10	30	50	100
0,5% Sm-Acac					
PLA	100	90	70	50	0
PC	0	10	30	50	100

II.3. Préparation des nanocomposites PLA/PC/MMT avec et sans Sm-Acac

Les nanocomposites PLA/PC/MMT avec et sans Sm-Acac ont été réalisés dans le plastographe en incorporant aux formulations PLA/PC ayant les compositions précédemment citées des taux de MMT de 1, 3 et 5% et ce sans l'ajout de Sm-Acac. Des nanocomposites à matrice contenant différents taux de PLA et compatibilisée par l'ajout de 0,25% de Sm-Acac ont aussi été préparés en présence de 3% de MMT. Les matériaux ainsi élaborés ont été, par la suite, broyés puis caractérisés. Les formulations nanocomposites sont données par le tableau II.4.

Tableau II.4 Formulations nanocomposites PLA/PC/MMT préparées avec et sans Sm-Acac

0% Sm-Acac					
PLA (%)	100	90	70	50	0
PC (%)	0	10	30	50	100
MMT (%)	1	1	1	1	-
MMT (%)	3	3	3	3	-
MMT (%)	5	5	5	5	-
0,25% Sm-Acac					
PLA	100	90	70	50	0
PC	0	10	30	50	100
MMT (%)	3	3	3	3	3

Dans le but d'étudier l'effet de la dispersion sélective de la MMT dans une phase bien déterminée de la matrice, quatre nanocomposites différents sont aussi préparés en dispersant 3% d'argile soit dans la phase PLA ou dans la phase PC et ce en absence de Sm-Acac puis en présence de 0,25% du catalyseur.

II.4. Techniques expérimentales de caractérisation

II.4.1. Préparation des échantillons et essais de caractérisation

Après l'étuvage des mélanges et nanocomposites à 40°C pendant une durée de 24 heures, des éprouvettes pour l'analyse dynamique mécanique, ainsi que des films pour l'analyse structurale de diffraction des rayons X (DRX) et de biodégradation ont été préparés par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque Carver. Ces différents échantillons ont été réalisés sous les conditions de travail suivantes :

- Température des plateaux : 220°C ;
- Temps de préchauffage : 4 min ;
- Temps de dégazage : 1 min;
- Temps de compression : 4-5 min ;
- Une pression maximale : 150 kg/cm² ;

Les mélanges et nanocomposites réalisés ont été soumis à différents essais de caractérisation, notamment :

- ✓ la mesure du couple de malaxage ;
- ✓ l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC);

- ✓ la thermogravimétrie (ATG);
- ✓ la caractérisation viscoélastique par l'analyse mécanique dynamique (DMA);
- ✓ la biodégradation ;
- ✓ l'analyse structurale par la DRX ;
- ✓ les observations morphologiques par la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.4.2. Mesure du couple de malaxage

Au cours de la préparation des formulations, nous avons procédé à l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps, afin d'avoir une idée sur les effets de l'incorporation du PC, du Sm-Acac et de la MMT sur la viscosité des mélanges et les nanocomposites.

II.4.3. Analyse calorimétrique différentielle

Les propriétés thermiques des mélanges et nanocomposites ont été étudiées par DSC et ce par l'enregistrement des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température dans un appareil du type Perkin-Elmer. Un échantillon, dont la masse est de l'ordre de 10 mg est mis dans un creuset en aluminium, scellé puis placé dans le four où il subit le programme en trois étapes qui suit: chauffage de 25 à 250°C à une vitesse de 10°C/min, le maintien de l'échantillon à cette dernière température pendant 2 min, refroidissement jusqu'à 25°C et enfin chauffage jusqu'à 250°C à la même vitesse. Les essais ont été réalisés dans un environnement d'azote.

Les propriétés thermiques dont la température de transition vitreuse, la température et l'enthalpie de cristallisation, respectivement T_c et ΔH_c ainsi que la température et l'enthalpie de fusion, respectivement T_f et ΔH_f ont été déterminés à partir des différents thermogrammes.

II.4.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à enregistrer les variations de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset et est ensuite introduit dans un four permettant de le soumettre à des cycles de température sous atmosphère contrôlée tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

L'appareil utilisé est de marque Perkin Elmer TGA 4000. Les échantillons que nous avons caractérisés ont été soumis à une rampe de température de 25°C à 700°C réalisée à une vitesse de 10°C/min. A partir des thermogrammes TG et DTG donnant, respectivement, les variations de la perte de masse et de la dérivé de la perte de masse par rapport au temps en

fonction de la température, nous avons déterminé de début et de fin de décomposition, respectivement T_{dd} et T_{fd} ainsi que la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale notée T_{dmax} . Nous avons aussi calculé la perte de masse correspondant à T_{dmax} ainsi que la vitesse de décomposition.

II.4.5. Analyse thermomécanique dynamique

Les matériaux polymères présentent, sur une large gamme de températures un comportement viscoélastique. On entend par là que leur réponse à une sollicitation mécanique est intermédiaire entre celle d'un solide élastique parfait et visqueux parfait. L'analyse mécanique dynamique d'un matériau polymère a pour but de déterminer les composantes élastique et visqueuse du matériau lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale, à une fréquence et une température données. L'analyse des échantillons des mélanges et nanocomposites catalysés et non catalysés, ayant les dimensions (50×10×1) mm³ a été effectuée sur un appareil de marque Discovery HR-2 fabriqué par TA instruments. Les mesures ont été réalisées en mode cisaillement et les propriétés viscoélastiques correspondantes ont été déterminées en fonction de la température en effectuant un chauffage de 25 à 180°C avec une vitesse de 3°C/min. Les échantillons ont été analysés à une fréquence fixe de 1 Hertz et sous une contrainte de 0,05%.

II.4.6. Diffraction des rayons X

C'est l'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines. Dans le cas des argiles, elle est utilisée essentiellement pour identifier les distances interlamellaires par mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon et à analyser ensuite le signal diffracté.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil XPERT, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 45 kV et une intensité de 30 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,02° et un temps de mesure de 5,8153 secondes/pas. Les échantillons ont été analysés sous forme de disques, de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. La distance basale de l'argile est évaluée au moyen de la formule de Bragg donnée comme suit [4]:

$$K\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq.13})$$

Où :

d: distance basale;

θ : angle d'incidence du faisceau;

λ : longueur d'onde du rayonnement X utilisé;

K: ordre de diffraction (nombre entier positif).

II.4.7. Essai de solubilité

Une masse égale à 100mg (m_0) des mélanges PLA/PC (50/50) non catalysé et catalysés avec 0,25 et 0,5% de Sm-Acac est plongée dans un bécher contenant 30ml de cyclohexanone. Après une durée de 24 heures sous agitation continue à 300 rpm et sous une température de 30°C, la solution est versée sur un papier filtre qui permet de récupérer la fraction insoluble du mélange alors que la fraction soluble, emportée par la cyclohexanone restante est recueillie dans une boîte de pétrie. La fraction soluble du mélange est ensuite obtenue sous forme d'un film très fin après l'évaporation totale de la cyclohexanone. La fraction insoluble est convenablement séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 heures puis pesée dans une balance de haute précision pour évaluer sa masse m et calculer le pourcentage de solubilité selon la relation donnée comme suit [5, 6] :

$$\text{Solubilité (\%)} = \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.14})$$

II.4.8. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie. Ainsi, dans le but de mettre en évidence les effets de la composition sur la morphologie des mélanges et des nanocomposites, nous avons effectué des observations microscopiques grâce à un microscope électronique à balayage du type JSM-6301F. Pour cela, des échantillons des mélanges avec et sans catalyseur et des nanocomposites à 3% de MMT avec et sans Sm-Acac, ont été fracturés dans l'azote liquide puis collés sur des électrodes en carbone grâce à une solution de laque d'argent. Les surfaces de fracture ont été ensuite métallisées par une couche conductrice d'or puis observées.

II.4.9. Biodégradation par enfouissement dans le sol

La biodégradabilité a été étudiée par la méthode d'enfouissement dans le sol et la perte de poids contrôlée sur un période d'environ 12 mois. Des échantillons de (80×30) mm² et d'une masse initiale m_0 ont été enterrés à une distance de 10 cm sous terre et irrigués

périodiquement par la boue activée fournie par une station municipale de traitement des eaux usées. L'utilisation de la boue activée est justifiée par le fait que celle-ci est riche en bactéries ce qui peut rendre le processus de biodégradation plus rapide. Aussi, le compost est maintenu humide par aspersion d'eau à des intervalles de temps réguliers pour éviter son assèchement et maintenir un taux d'humidité favorable à l'activité des bactéries. Ensuite, les échantillons enterrés sont périodiquement déterrés, lavés avec de l'eau distillée, séchés jusqu'à un poids constant, et enfin pesés pour obtenir leurs masses finales m_t . Les résultats de biodégradabilité ont été donnés en termes de variations du pourcentage du poids résiduel (R_m), calculées selon l'équation suivante en fonction du temps d'enfouissement [7]:

$$R_m(\%) = \left(\frac{m_o - m_t}{m_o} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.15})$$

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fiche technique de Polyacide lactique (PLA), fourni par la firme NaturePlast. France
- [2] Fiche technique de Polycarbonate (PC) ,2805 fabriqué par la firme Bayer.
- [3] G. Maluceli, S. Ronchetti, N. Lak, A. Priolo, N. T. Dintcheva, F. P. L. Mantia. Europ Polym J. Vol 43 (2007) 328.
- [4] S. Etienne, L. David. Introduction à la Physique des Polymères. Paris. Dunod, 2002.
- [5] X. Y. Chen, A. W. Birley. Br Polym J. Vol 17 (1985) 347.
- [6] N. Gautam, I. Kaur. J Environ Chem Ecotoxicol. Vol 5 (2013) 147.

Chapitre III

***Effets des teneurs en PLA et en Sm-Acac sur les propriétés du mélange
PLA/PC***

Chapitre III

Effets des teneurs en PLA et en Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/PC

III.1. Variations du couple de malaxage en fonction de la composition

Les variations du couple de malaxage par rapport au temps montrent, initialement, une augmentation résultant de la résistance du polymère qui n'a pas encore atteint la fusion. Après, le couple diminue lorsque le polymère prend l'état d'une masse fondue et que toutes les interactions inter-chaînes sont détruites, pour atteindre une valeur constante sous forme d'un palier qui exprime le couple de stabilité.

La figure III.1 montre que PC présente un couple de stabilité élevé qui est évalué à presque 30 N.m. Par ailleurs, le PLA révèle le plus faible couple et qui est d'environ 1,07 N.m. Les mélanges PLA/PC non catalysés présentent des valeurs de couple intermédiaires entre ceux du PC et du PLA et qui varient d'une manière proportionnelle au taux de PC ; le couple est d'autant plus élevé que le taux de PC dans le mélange augmente.

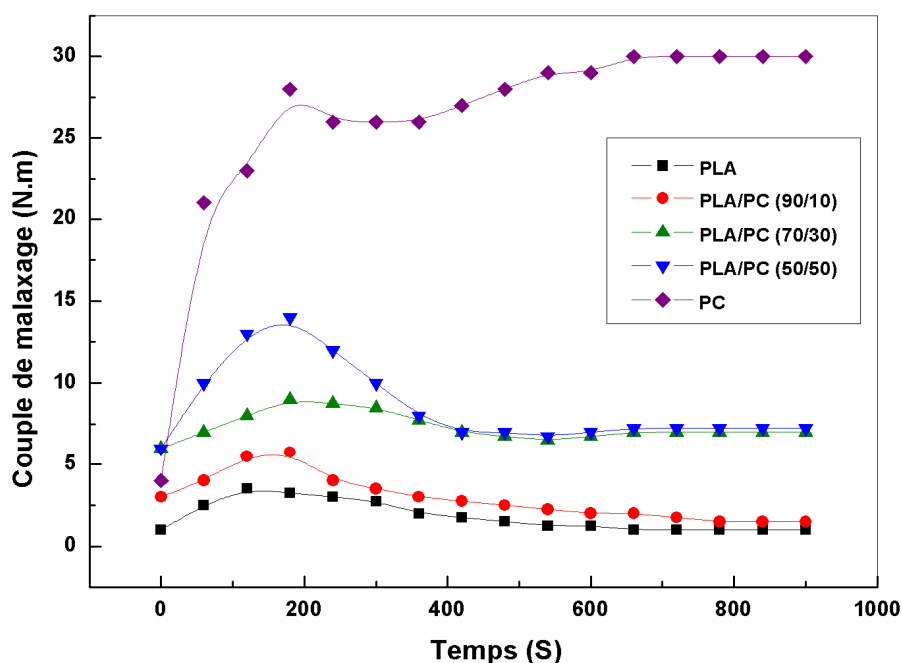


Figure III.1 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des homopolymères et des mélanges PLA/PC non catalysés

Les variations du couple de malaxage du PLA en fonction du taux du Sm-Acac montrent que la viscosité de ce polymère décroît avec l'ajout du catalyseur de transestérification, ce qui traduit soit une réduction de la masse moléculaire soit une action plastifiante du Sm-Acac. Ceci est particulièrement important dans le cas du système à 0,5% de Sm-Acac dont le couple de malaxage continue à décroître en fonction du temps, comme c'est illustré par la figure III.2.

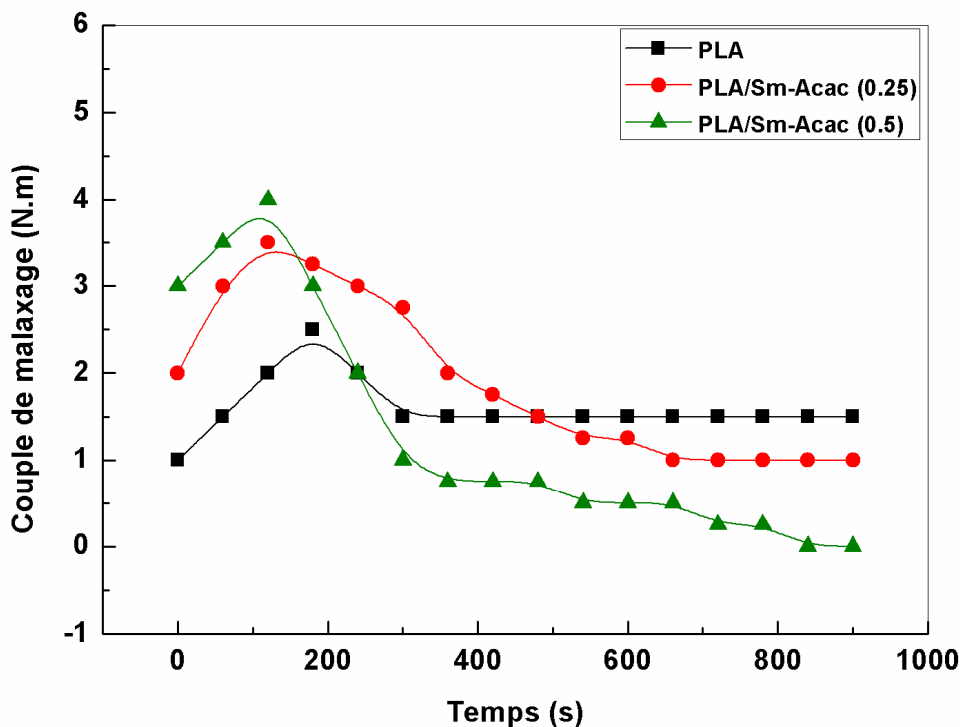


Figure III.2 Variations du couple de malaxage du PLA en fonction du temps et du taux de Sm-Acac

Après l'ajout du Sm-Acac aux mélanges PLA/PC, une diminution des valeurs du couple de malaxage est enregistrée, relativement aux mélanges sans catalyseur (figure III.3). Ceci pourrait provenir soit de la probabilité d'un effet plastifiant induit par le Sm-Acac ou de la contribution des réactions d'inter-échange dans la réduction des masses moléculaires des deux polymères. Aussi, la diminution de la viscosité est d'autant plus accrue que les taux de Sm-Acac et de PLA augmentent dans le mélange. Ce résultat est tout à fait prévisible à cause des contributions plus importantes des deux effets qui auraient pu engendrer cette diminution des couples de malaxage, comme le montre la figure III.4.

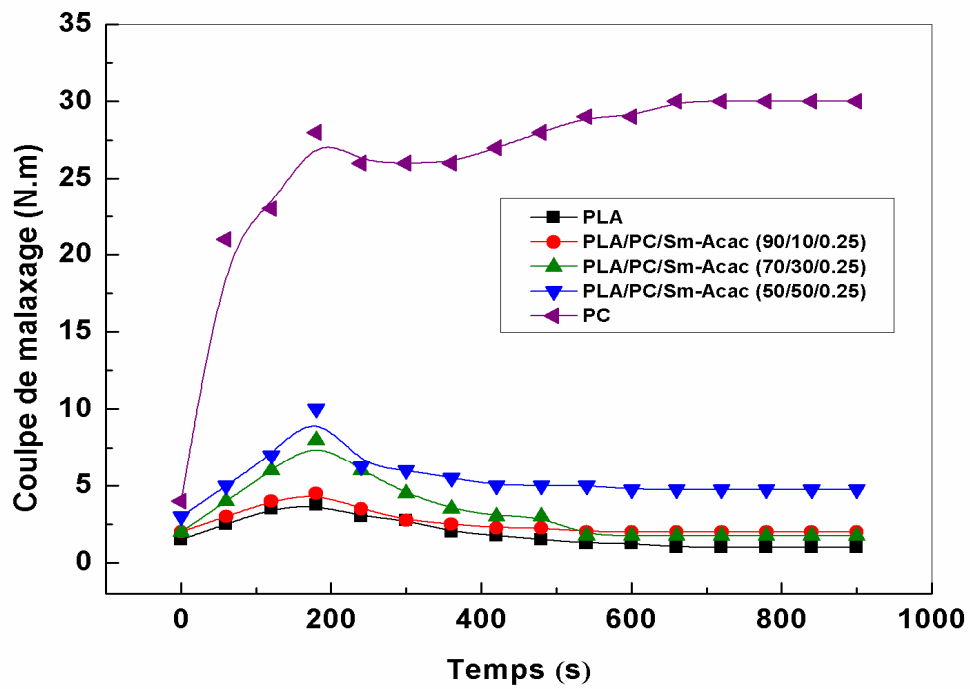


Figure III.3 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac

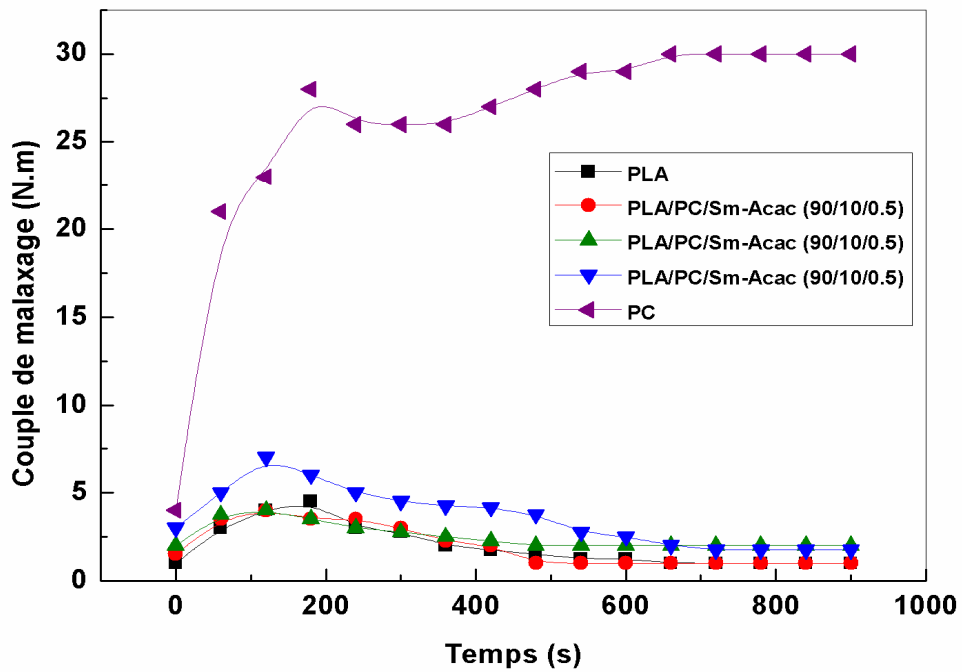


Figure III.4 Variations du couple de mélange en fonction du temps des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac

Aussi, nous avons remarqué qu'en présence de 0,5% de Sm-Acac, le mélange PLA/PC (50/50) exhibe une chute significative de la viscosité au bout de 11 minutes de malaxage, alors que le système sans catalyseur et celui contenant seulement 0,25% de Sm-Acac montrent une stabilisation du couple jusqu'à la fin du malaxage, tel qu'il est illustré par la figure III.5. Ceci nous amène à penser que soit que les phases du mélange ont été le siège à d'importants changements structuraux ou qu'après la plastification, le Sm-Acac a subi une dégradation qui aurait à son tour favorisé la décomposition des polymères.

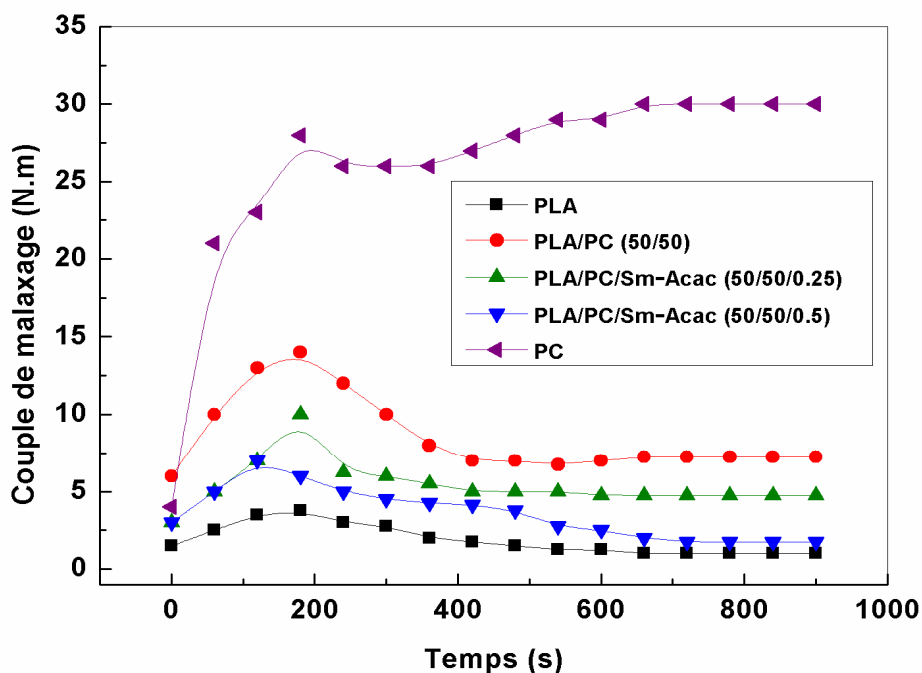


Figure III.5 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des mélanges PLA/PC (50/50) avec et sans Sm-Acac

III.2. Solubilités des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

Pour obtenir plus d'informations sur la composition des mélanges et apporter des interprétations quant à l'origine de la diminution du couple de malaxage après l'ajout du catalyseur, nous avons effectué l'essai de solubilité. Cet essai fournit une approche assez précise du taux de changements de structures qui se produisent dans un système.

L'essai de solubilité est basé sur la solubilité sélective de l'un des composants d'un mélange dans un solvant et sur le changement de comportement de ce composant par rapport au même solvant après les changements structurels résultant par exemple de la transestérification. Par conséquent, les mesures de solubilité peuvent fournir des

renseignements très utiles sur le taux des réactions d'échange et sur la structure du copolymère formé (structures à bloc ou statistique). Dans cet essai, nous avons utilisé la cyclohexanone qui dissout le PC et pas le PLA.

La mesure de la solubilité du système PLA/PC (50/50) non catalysé a conduit à une solubilité d'environ 52% ce qui stipule que la fraction insoluble contient exclusivement la contribution du PLA dans l'échantillon. Cependant, le mélange préparé avec 0,25% de Sm-Acac montre une diminution de la solubilité jusqu'à une valeur de 28%, due à la conversion des homopolymères à l'interface à un copolymère séquencé constitué de longs segments d'unités PLA et PC et présentant alors une solubilité limitée. Ainsi, la diminution de la solubilité serait due au passage d'unités de PLA dans les chaînes de PC ce qui empêche leur solubilisation dans la cyclohexanone. Enfin, le mélange PLA/PC préparé avec 0,5% de Sm-Acac se dissout totalement dans la cyclohexanone, ce qui suggère que dans ce cas, les échanges entre les chaînes des deux polymères ont été très actifs et ont par conséquent abouti à un nouveau matériau ayant la structure d'un copolymère statistique, tel que vont le montrer les résultats de DMA et de DSC.

A la lumière des résultats de l'essai de solubilité, nous pouvons suggérer que les variations notables montrées par le couple de malaxage des mélanges soient, en partie, provoquées par les importantes réactions d'inter-échanges qui se sont produites dans la région interfaciale entre les phases PC et PLA. Aussi, il semblerait que la diminution du couple à la stabilité du mélange PLA/PC (50/50) préparé en présence de Sm-Acac soit due au fait que la phase PC qui procurait aux mélanges une viscosité plus élevée, a subi un changement important de structure, se résumant en un transfert de ses unités vers la phase PLA et l'insertion d'unités de PLA au sein des chaînes de la phase PC. Ainsi, le mélange, n'ayant plus sa structure initiale en se présentant sous forme d'un copolymère statistique, n'a plus une viscosité équivalente à celle du mélange de même composition et préparé en absence de catalyseur.

III.3. Propriétés thermiques des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

III.3.1 Effets du Sm-Acac sur les propriétés thermiques des homopolymères PLA et PC

Les thermogrammes DSC des homopolymères PLA et PC avant et après l'incorporation du Sm-Acac sont représentés sur la figure III.6. Durant le premier cycle de chauffage du PLA, un pic associé au vieillissement physique est superposé à la zone de transition vitreuse. Ce pic disparaît du second cycle de chauffage permettant de mesurer la T_g du PLA aux environs de 59°C. Le pic de cristallisation froide apparaît entre 80 et 135°C avec une température de

crystallisation prise au début de la formation du pic vers 99°C. Le comportement de fusion du PLA pur s'exprime sous forme de deux pics présentant des températures notées T_{f1} et T_{f2} proches de 150°C et 156°C. Ces pics indiquent la présence de deux types de populations cristallines à différents degrés de perfection dans le PLA. Dans ce contexte, plusieurs études ont indiqué que le PLA peut révéler plusieurs types de structures cristallines et ce en fonction de la température et des conditions de cristallisation [1-4]. Aussi, il a été reporté que les phases cristallines pseudo-orthorhombique désordonnée α' et orthorhombique ordonnée α sont formées à des températures de cristallisation inférieure à 100°C et supérieure à 120°C, respectivement [5].

D'autre part, la faible différence entre les valeurs des enthalpies de cristallisation froide et de fusion indique que le PLA utilisé présente une faible cristallinité à la température ambiante. En effet, le calcul de la cristallinité du PLA en utilisant le pic de cristallisation pendant le refroidissement et une enthalpie d'un cristal pur ΔH_f° de 93 J/g [5] a donné une valeur approximative de 3%. Le PC présente une température de transition vitreuse aux environs de 145°C.

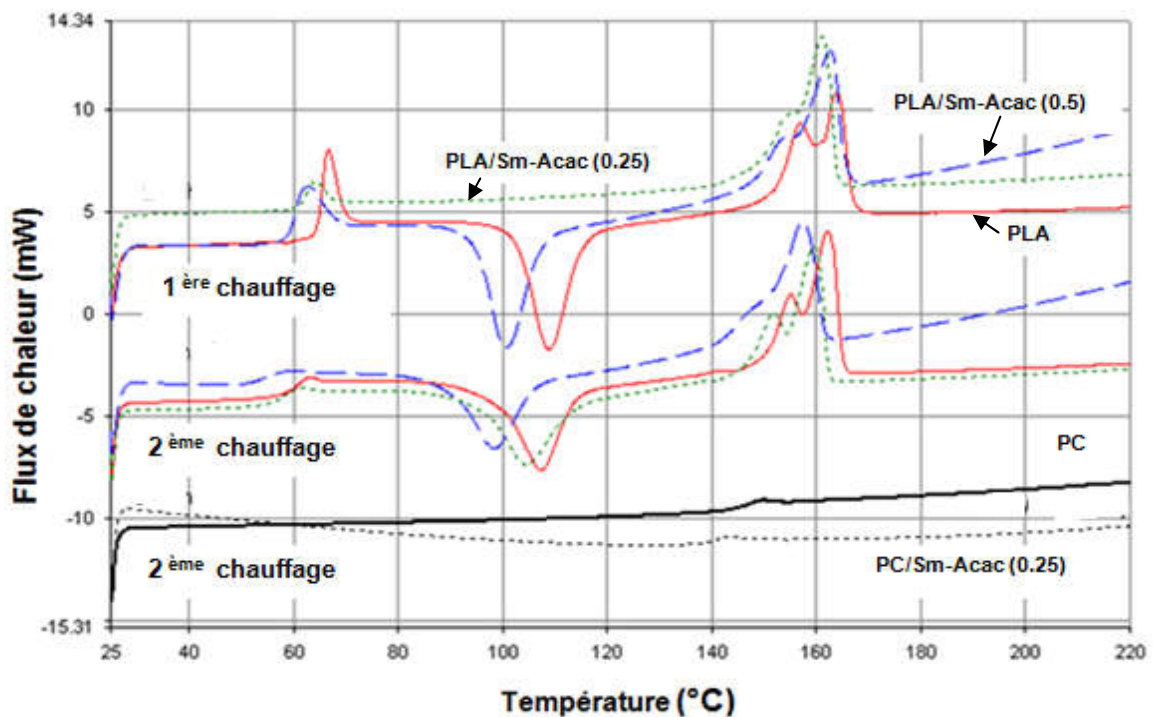


Figure III.6 Thermogrammes DSC des homopolymères PLA et PC avec et sans Sm-Acac

Après le mélange avec des taux de 0,25 et 0,5% de Sm-Acac, la T_g du PLA passe de 59 à 57 et 55°C, respectivement. En même temps, les températures de cristallisation froide et de fusion diminuent. En outre, le comportement de fusion du PLA mélangé avec 0,5% de Sm-

Acac indique que l'amplitude du pic correspondant à la phase désordonnée α' diminue en faveur de celui de la phase ordonnée α ce qui semble dire que la formation de la population cristalline ordonnée est favorisée par suite à l'augmentation de la mobilité des chaînes de PLA. L'homopolymère PC montre également des variations identiques; sa T_g diminue de 145 à 139°C après le malaxage avec 0,25% de Sm-Acac. La diminution des T_g s des deux polymères prouve que le catalyseur Sm-Acac joue aussi le rôle de plastifiant.

III.3.2. Propriétés thermiques des mélanges PLA/PC préparés sans Sm-Acac

La figure III.7, représentant les thermogrammes DSC des mélanges PLA/PC malaxés sans catalyseur, montre que la T_g du PLA est restée constante car elle est détectée à la même température que celle du PLA pur. Cependant la T_g de la phase PC ne peut être observée du fait qu'elle se trouve dans l'intervalle de températures dans lequel apparaît le pic de cristallisation du PLA. Le fait que la T_g de la phase PLA n'ait subi aucun glissement permet de déduire le caractère totalement immiscible du mélange et ce pour toutes les compositions étudiées. De plus, les thermogrammes des mélanges révèlent que la température de cristallisation du PLA est déplacée à des valeurs plus élevées à mesure que la concentration du PC augmente. Ceci est expliqué par le fait que la phase PC qui se trouve à l'état vitreux, perturbe la réorganisation des chaînes de PLA lors de la cristallisation.

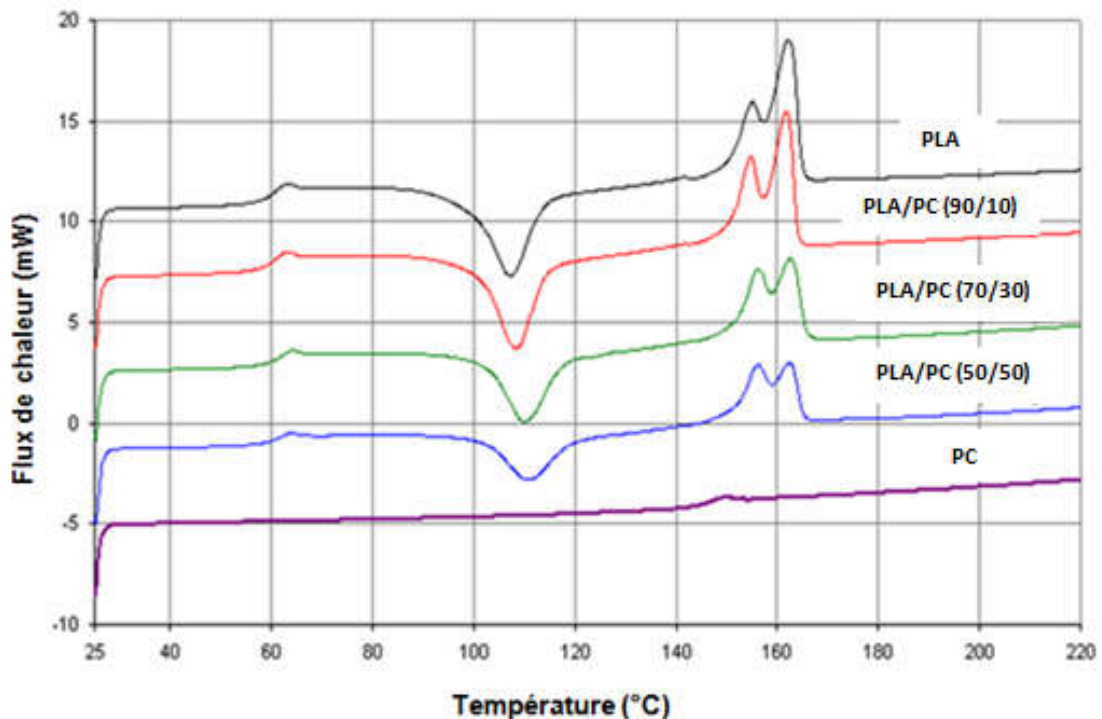


Figure III.7 Thermogrammes DSC du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC non catalysés

D'autre part, la transition vitreuse du PC se produit au début de la fusion du PLA, ce qui empêche l'évaluation correcte de l'enthalpie de fusion. Néanmoins, celle-ci a été calculée en négligeant le faible saut produit par cette transition (0,2 mW) devant le pic de fusion de la phase PLA. Les propriétés thermiques du PLA pur et de la phase PLA dans les mélanges PLA/PC non catalysés sont reportées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Propriétés thermiques du PLA pur et de la phase PLA dans les mélanges PLA/PC non catalysés

PLA/PC	Transition vitreuse (50°C à 67°C)			Cristallisation Froide (80°C à 135°C)			Fusion (135°C à 170°C)			
	T _g (°C)	ΔC _p (J/g.°C)	Fraction massique (%)	T _c (°C)	Aire du pic (mJ)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	Aire du pic (mJ)	ΔH _f (J/g)
100/0	59	0,51	100	99	334	33,4	150	156	363	36,3
90/10	59	0,43	83	101	324	31,2	151	156	331	31,9
70/30	60	0,35	68	102	257	24,6	151	159	267	25,5
50/50	60	0,26	51	102	186	17,9	151	159	201	19,4

III.3.3. Effets du Sm-Acac sur les propriétés thermiques des mélanges PLA/PC

Les thermogrammes DSC de mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac sont présentés sur la figure.III.8. Comme pour l'homopolymère, les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion de la phase PLA au sein des systèmes (90/10/0,25) et (70/30/0,25) diminuent confirmant l'effet plastifiant du catalyseur. Le mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,25) montre également une diminution de la température de transition vitreuse en raison de la plastification par le Sm-Acac, mais révèle une température de cristallisation plus élevée par rapport aux premières compositions. Le pic de cristallisation diminue d'intensité, d'une manière notable, et glisse vers des températures plus élevées en raison de la faible aptitude des chaînes de PLA à la cristallisation. En même temps, les deux pics de fusion se déplacent à des températures plus basses. Les comportements de cristallisation et de fusion de la phase PLA dans le système (50/50/0,25) pourraient être expliqués par le transfert d'unités PC dans la phase PLA. Les chaînes de copolymères résultantes présentent une

tendance relativement faible à la cristallisation en raison des unités PC volumineuses et donc encombrantes qui empêchent leur organisation en cristaux.

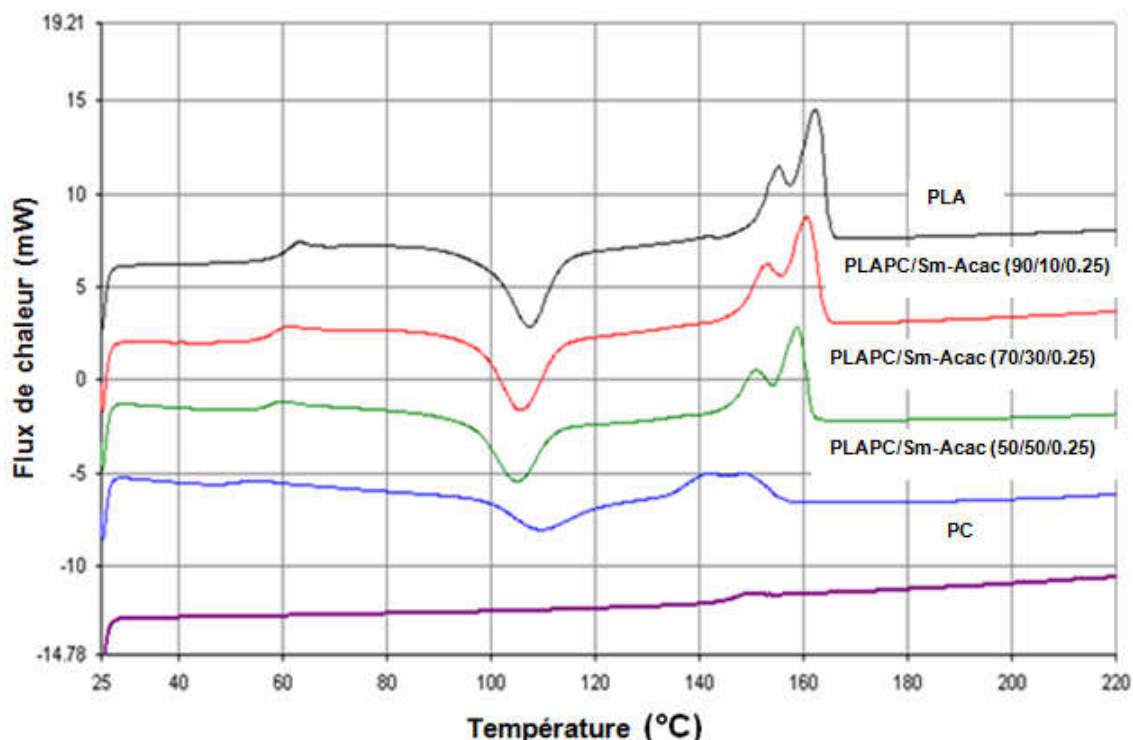


Figure III.8 Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac

Des changements supplémentaires et significatifs confirmant l'efficacité du Sm-Acac comme catalyseur des réactions de transestérification entre le PLA et le PC sont fournis par la figure III.9 qui représente les thermogrammes DSC des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac. Le thermogramme du mélange PLA/PC/Sm-Acac (90/10/0,5) révèle une diminution notable des températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion de la phase PLA due à l'effet de plastification plus important du Sm-Acac. Le comportement de fusion de la phase PLA y est similaire à celui du PLA pur malaxé avec 0,5% de catalyseur. La phase PLA du mélange PLA/PC/Sm-Acac (70/30/0,5) montre une T_g plus faible, mais en contrepartie, le pic de cristallisation glisse vers des températures plus élevées. Ceci est un résultat contradictoire parce que plus la concentration du Sm-Acac est élevée et plus l'effet plastifiant et la mobilité des chaînes sont plus importants. En conséquence, et comme il a été signalé pour le mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,25), ceci suggère que des chaînes de copolymères résultant des réactions de transestérification entre le PLA et le PC se sont formées. Les unités rigides du PC limitent fortement la mobilité moléculaire et entravent le processus de cristallisation du PLA. Enfin, un nouveau copolymère amorphe PLA-PC de

nature statistique résulte du mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,50) et présente une valeur de T_g intermédiaire de l'ordre de 80°C telle qu'évaluée à partir du second cycle de chauffage. Ce résultat est extrêmement important étant donné les propriétés intéressantes que ce copolymère devrait présenter en combinant les caractéristiques des deux polymères, en particulier la biodégradabilité du PLA et les bonnes performances thermiques du PC.

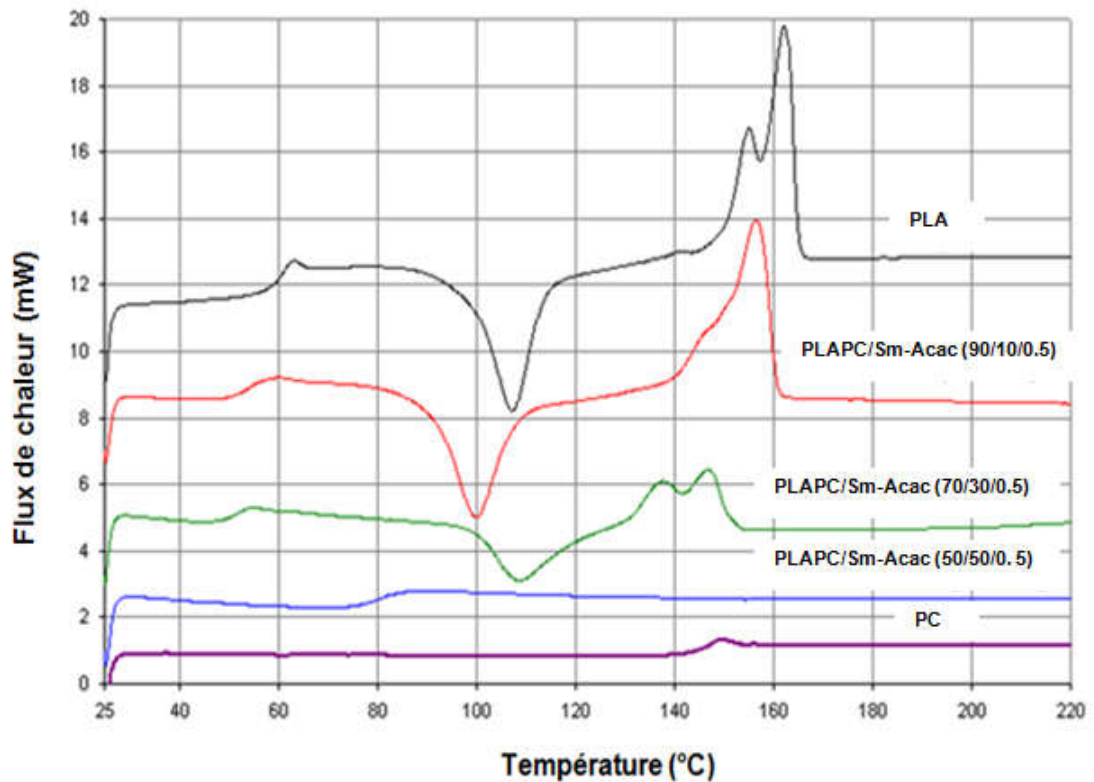


Figure III.9 Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac

Tableau III.2 Propriétés thermiques du PLA pur et de la phase PLA dans les mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

Sm-Acac	0	0,25	0,5	0	0,25	0,5	0	0,25	0,5	0	0,25	0,5
PLA/PC	T_g (°C)			T_c (°C)			T_{f1} (°C)			T_{f2} (°C)		
100/0	59	57	55	99	97	89	150	141	140	156	153	149
90/10	59	57	54	101	97	91	150	146	139	156	154	148
70/30	60	56	51	102	96	99	151	145	130	159	158	136
50/50	60	50	-	102	99	-	151	132	-	160	145	-
0/100	145	139	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

En résumé, le comportement thermique des mélanges PLA/PC/Sm-Acac est régi par deux processus antagonistes résultant du fait que le catalyseur Sm-Acac n'est pas seulement impliqué dans la catalyse des réactions de transestérification entre le PLA et le PC, mais il agit également comme plastifiant. D'une part, l'effet plastifiant du catalyseur Sm-Acac diminue les T_g s des phases PLA et PC. D'autre part, son action sur le procédé de cristallisation froide est équilibrée par le transfert d'unités PC volumineuses dans la phase PLA, ce qui explique l'augmentation de la température de cristallisation pour certaines compositions. De plus, il semblerait que la diminution importante de la T_g de la phase PC ne résulte pas seulement de la plastification par le Sm-Acac mais aussi de l'insertion d'unités de PLA relativement plus mobiles dans les chaînes de PC par suite aux réactions d'échange. Un résultat similaire a été observé pour le système PC/PET, où on a conclu que le déplacement vers des températures plus basses de la T_g de la phase PC est dû au transfert des unités PET par transestérification catalysée par le TBOT [6].

III.4. Viscoélasticité des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

III.4.1. Propriétés viscoélastiques des homopolymères et des mélanges sans Sm-Acac

L'analyse dynamique mécanique a été réalisée dans l'intervalle de température s'étendant de 25°C à 180°C. Les figures III.10 (a) et (b) représentent, respectivement, les variations du module de conservation G' et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les homopolymères PLA et PC et les mélanges PLA/PC non catalysés. Dans la région vitreuse, le PLA présente un module de conservation d'environ 1141 MPa, qui chute brutalement autour de 63°C, température attribuée à la transition vitreuse et correspondant également au maximum du pic du PLA dans les variations de $\tan \delta$ (figure III.10 (b)). Ensuite, le module de conservation s'accroît à nouveau en raison du processus de cristallisation froide qui augmente la rigidité du PLA par suite à la promotion de la capacité des régions amorphes de se réorganiser en cristallites lors du chauffage [7-9]. Par ailleurs, à la température ambiante, le PC présente un module de conservation d'environ 544 MPa qui chute autour de 145°C indiquant la T_g du polymère. Ceci correspond également à un pic visible sur les variations de $\tan \delta$ et qui présente un maximum vers 151°C. A la température ambiante, les modules de conservation des mélanges PLA/PC non catalysés sont intermédiaires entre ceux des homopolymères. Après une première chute autour de la T_g de la phase PLA, les modules de conservation augmentent à nouveau en raison de la cristallisation froide et forment un plateau qui persiste jusqu'à ce que la deuxième chute correspondant à la T_g de la phase PC soit atteinte.

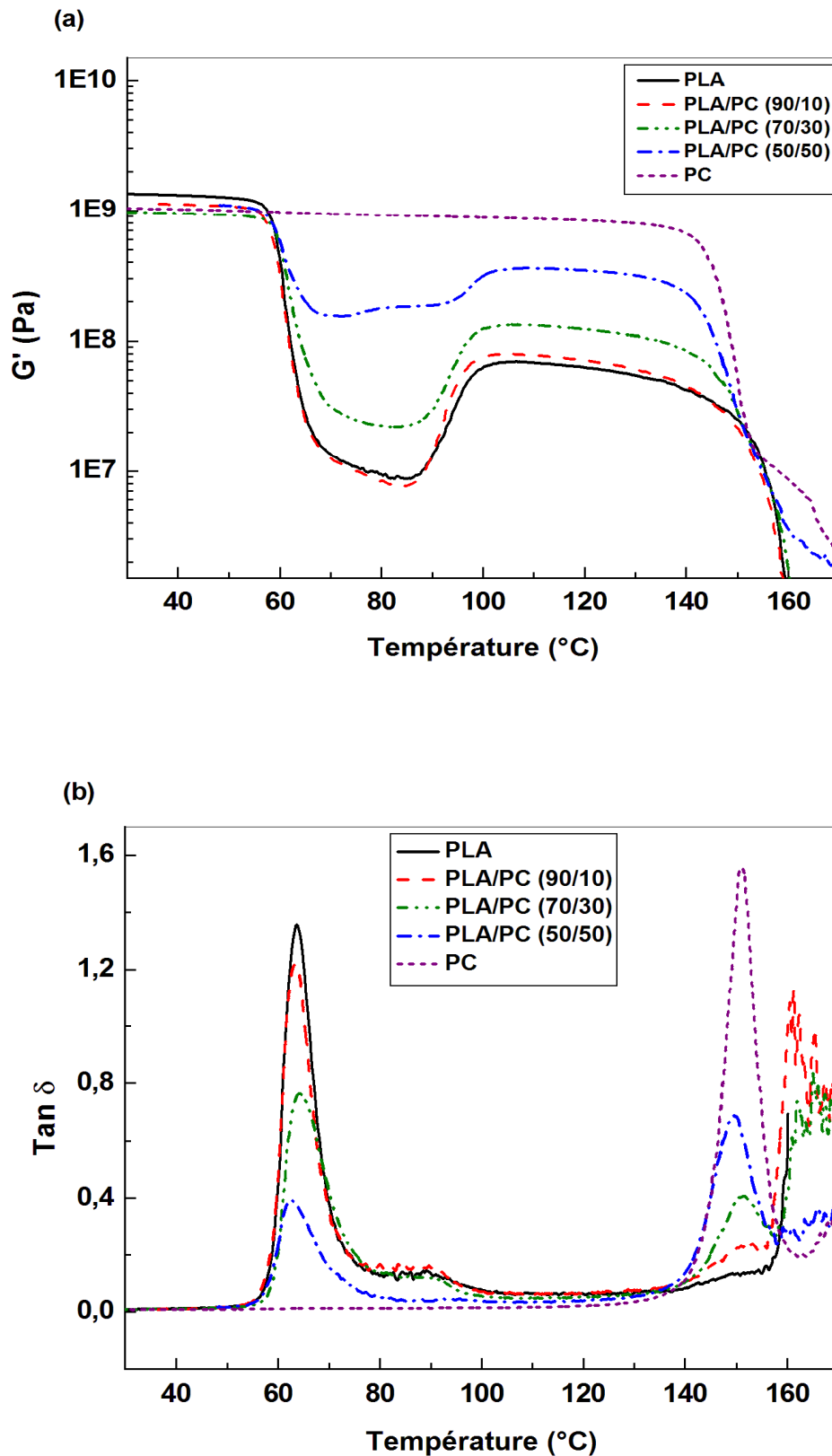


Figure III.10 Thermogrammes DMA du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC non catalysés:

(a) module de conservation et (b) $\tan \delta$

Lorsque la teneur en PLA diminue, la valeur du module de conservation des mélanges autour de la T_g du PLA diminue. De plus, dans la zone de température où se produit la cristallisation froide du PLA, la température de cristallisation et le module de conservation augmentent avec l'augmentation de la teneur en PC dans les mélanges. Une légère amélioration du module de conservation du mélange PLA/PC (50/50) est observée dans cette plage de température et pourrait résulter de l'établissement d'interactions fortes entre les deux polymères. Ceci supporte la probabilité d'occurrence de réactions de transestérification comme il a été reporté par Liu et al. [10] qui ont suggéré que même le mélange à l'état fondu en absence de catalyseur pourrait donner lieu à un faible taux d'échange entre les deux phases du système. Néanmoins, cette éventualité reste à confirmer par la suite des résultats. D'autre part, il est bien connu que la hauteur du pic de $\text{Tan } \delta$ dépend de la mobilité moléculaire dans les régions amorphes dans un polymère [11] alors que l'aire du pic est liée à sa teneur en phase amorphe [12]. Par conséquent, on déduit qu'à mesure que la concentration du PC augmente, la hauteur du pic de $\text{Tan } \delta$ de la phase PLA diminue, tandis que celui de la phase PC devient plus intense.

III.4.2. Effets du Sm-Acac sur les propriétés viscoélastiques des mélanges PLA/PC

Avant de mettre en évidence l'efficacité du Sm-Acac dans l'activation des échanges ester-ester entre le PLA et le PC, nous avons jugé nécessaire de voir, en premier lieu, son influence sur les deux homopolymères. Les figures III.11 (a) et (b), donnant les variations de $\text{Tan } \delta$ en fonction de la température pour le PLA et le PC avant et après l'ajout du Sm-Acac, confortent les résultats de DSC en montrant que leurs T_g s diminuent, respectivement, de 63 à 60°C et de 151 à 147°C, ce qui indique que le catalyseur plastifie les deux homopolymères.

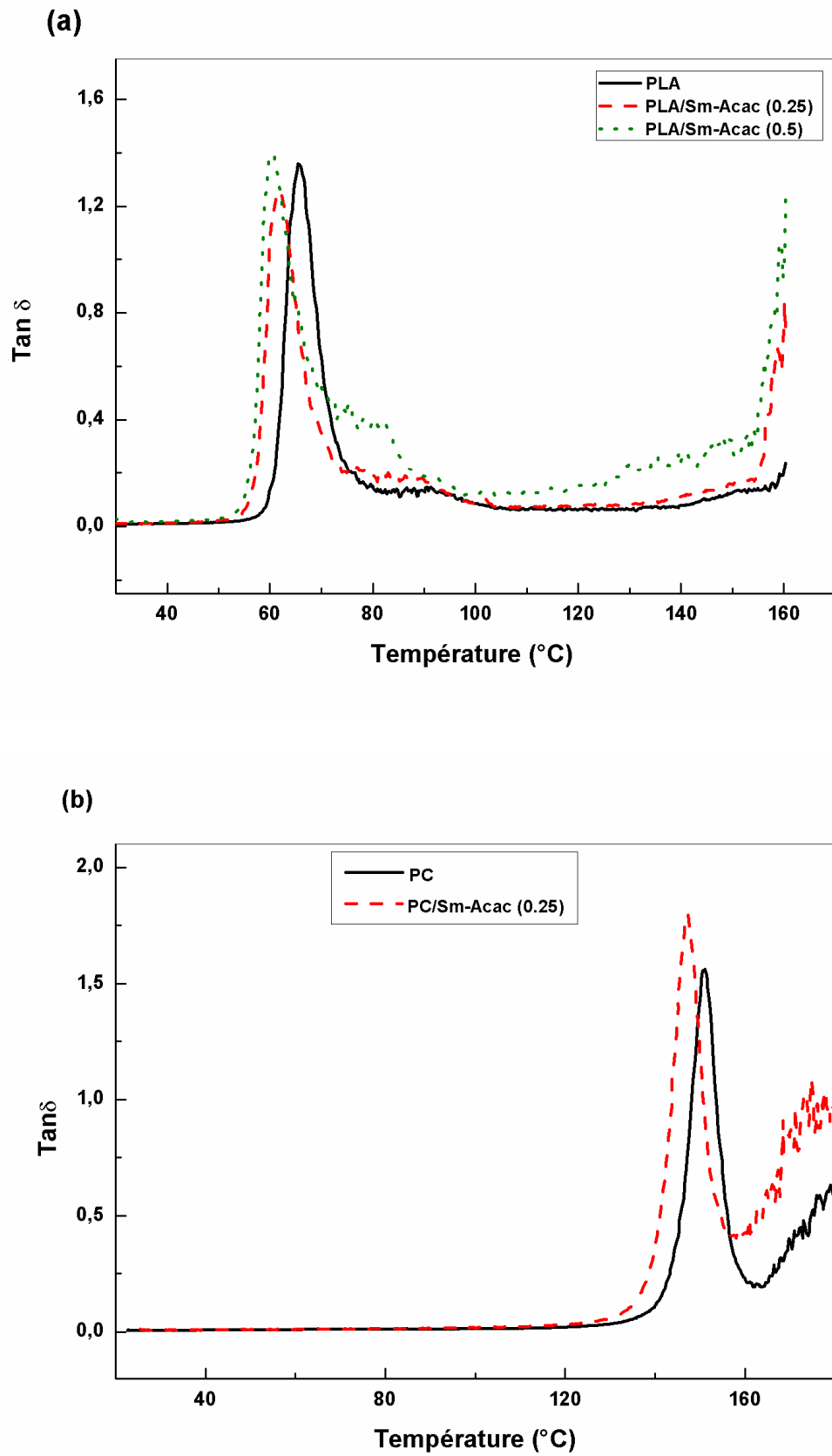


Figure III.11 Variations de $\text{Tan } \delta$ des polymères: (a) PLA et (b) PC avec et sans Sm-Acac

Les figures III.12 (a) et (b) représentent, respectivement, les variations du module de conservation et $\tan \delta$ en fonction de la température pour les mélanges PLA/PC catalysés avec 0,25% de Sm-Acac. Dans la région vitreuse, les mélanges présentent des modules de conservation intermédiaires entre ceux des deux homopolymères et qui diminuent lorsque la T_g de la phase PLA est atteinte. En raison de l'effet plastifiant du Sm-Acac, une diminution de la T_g du PLA est notée pour l'ensemble des compositions étudiées. Un résultat identique a été rapporté par Phuong et al. [2] lors de l'utilisation de la triacétine comme catalyseur de transestérification.

Dans le domaine de températures séparant la transition vitreuse et la cristallisation froide du PLA, les mélanges catalysés révèlent des modules de conservation supérieurs à ceux des mélanges non catalysés de compositions équivalentes. Aussi, le module varie en fonction du taux de PC dans les mélanges catalysés ; il augmente lorsque la teneur en PC devient plus importante. Cet effet de renforcement est situé dans la même plage de température que pour le mélange PLA/PC (50/50) non catalysé souligné précédemment, mais il est plus intense et concerne toutes les compositions.

Le renforcement observé suggère une amélioration de la rigidité des mélanges malgré l'effet plastifiant du catalyseur et semble être dû à la promotion de l'adhésion et au renforcement de l'interface après la génération de la phase copolymère. Un résultat important en faveur de cette proposition est apporté par la figure III.12 (b) qui montre la diminution de la hauteur du pic de $\tan \delta$ de la phase PLA relativement aux mélanges non catalysés (figure III.10 (b)). En effet, dans le cas des matériaux composites, l'intensité de $\tan \delta$ est inversement proportionnelle à la résistance interfaciale [13, 14]. Ainsi, la diminution de la hauteur des pics de $\tan \delta$ ne peut donc être due qu'à la création de liaisons chimiques entre les phases PLA et PC. Ceci en parfait accord avec les résultats de DSC dans lesquels la diminution de la mobilité des chaînes du PLA et de leur aptitude à la cristallisation a été interprétée comme étant dues à la formation de véritables liaisons chimiques entre les unités de PLA et de PC. Ce résultat explique à son tour le rétrécissement du plateau de cristallisation dans les variations du module de conservation et le justifie par le fait que les réactions d'échanges entre les deux phases augmentent la température de cristallisation du PLA, d'une part, et diminuent la T_g de la phase PC, d'une autre part, lorsque la teneur en PC dans les mélanges augmente.

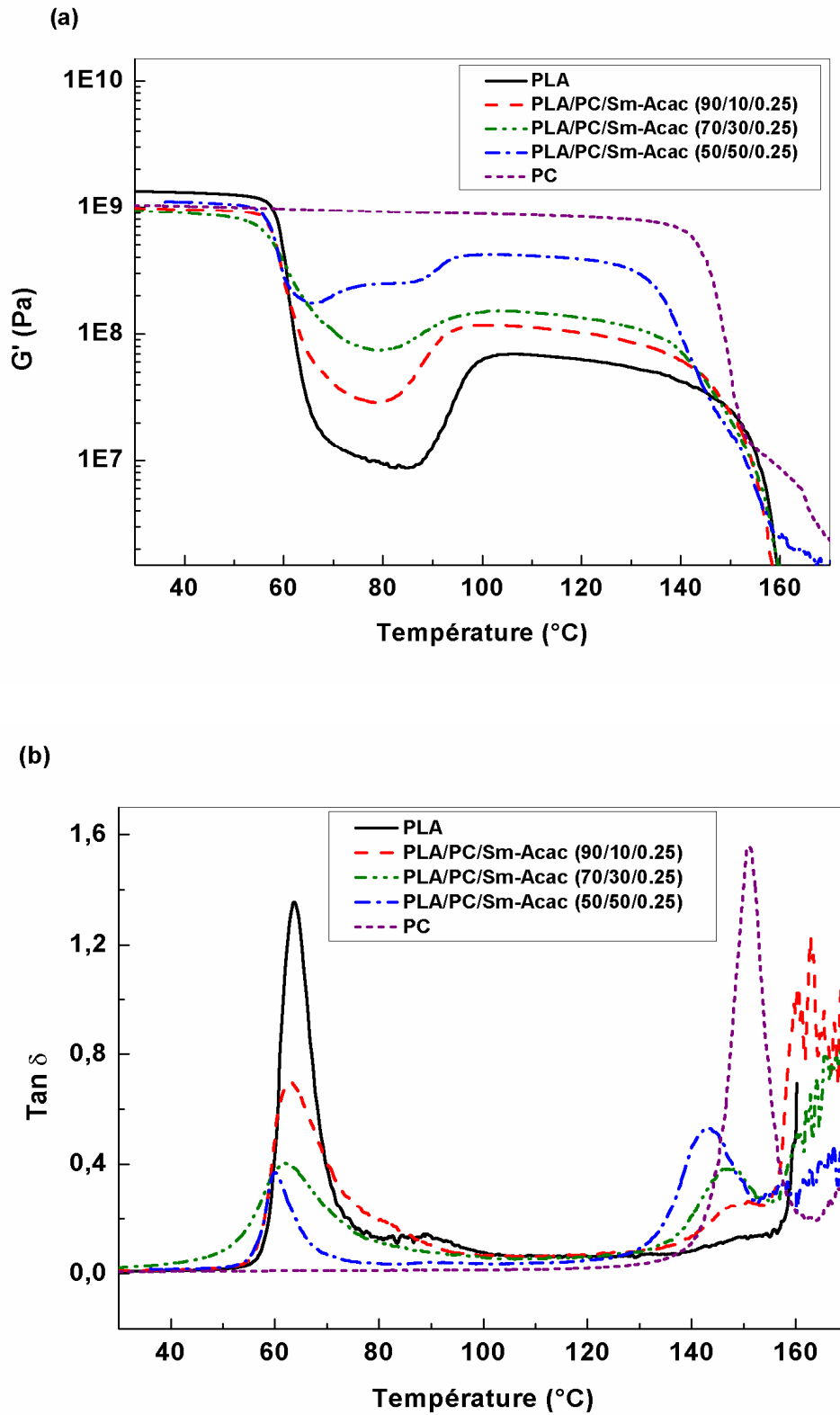


Figure III.12 Thermogrammes DMA des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac: (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$

Les figures III.13 (a) et (b) représentent, respectivement, les variations du module de conservation et $\tan \delta$ en fonction de la température pour le mélange PLA/PC catalysé avec 0,5% de Sm-Acac. Pour les systèmes PLA/PC/Sm-Acac (90/10/0,5) et (70/30/0,5), la plastification par le catalyseur diminue significativement la T_g de la phase PLA et le module de conservation autour de la région vitreuse, mais favorise considérablement sa cristallisation froide due à l'amélioration de la mobilité des chaînes. Ceci est confirmé par l'augmentation significative de la hauteur du pic de $\tan \delta$ de la phase PLA (Figure III.11 (b)). En outre, après la transition vitreuse du PLA, le pic de $\tan \delta$ de cette phase dans le mélange (90/10/0,5) montre un second maximum aux environs de 85°C. Un pic identique a été noté lors de l'étude des propriétés thermiques du PET et a été attribué à la fusion des cristaux au cours de la cristallisation froide [15]. De plus, l'apparition de ce pic pourrait être attribuée à une phase amorphe rigide supplémentaire résultant de la formation d'une phase de copolymère.

Le mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,5) donne un nouveau matériau consistant en un copolymère statistique PLA-PC, comme il a été reporté par les résultats de DSC. Cette structure est confirmée par l'absence de la cristallisation froide du PLA et la disparition des T_g s des phases PLA et PC. Le copolymère obtenu est basé sur des unités PLA liées, de manière aléatoire, à celles du PC ce qui a fourni un matériau amorphe ayant une T_g intermédiaire autour de 72°C. Le copolymère PLA-PC présente un module de conservation plus élevé que ceux du PLA et des autres mélanges à 0,5% de Sm-Acac. Après la transition vitreuse, le module de conservation diminue brusquement et s'annule vers 87°C. Cette observation est en accord avec les résultats de Liu et al. [16] et Phuong et al. [2] qui n'ont conclu aucun changement sur les T_g s des phases PC et PLA, mais ont observé une nouvelle T_g comprise entre celles des deux homopolymères qu'ils ont attribués au copolymère.

Il est intéressant de noter que la T_g du copolymère statistique est détectée dans la plage de températures où l'effet de renforcement observé pour les mélanges PLA/PC catalysés avec 0,25% de Sm-Acac a été noté. Ceci soutient le fait qu'initialement, le renforcement a effectivement résulté d'un copolymère, de nature séquencé, localisé à l'interface. A 0,25% de Sm-Acac, les processus d'échange sont encore limités, de sorte que les blocs PC et PLA sont suffisamment longs et présentent les mêmes T_g s que les polymères correspondants. Après l'augmentation de la concentration du catalyseur jusqu'à 0,5%, des réactions de transestérification inter- et intra-chaînes se sont produites d'une manière plus intense provoquant le raccourcissement progressif des blocs jusqu'à la randomisation totale qui équivaut à la formation de nouvelles chaînes d'un copolymère ayant sa propre T_g .

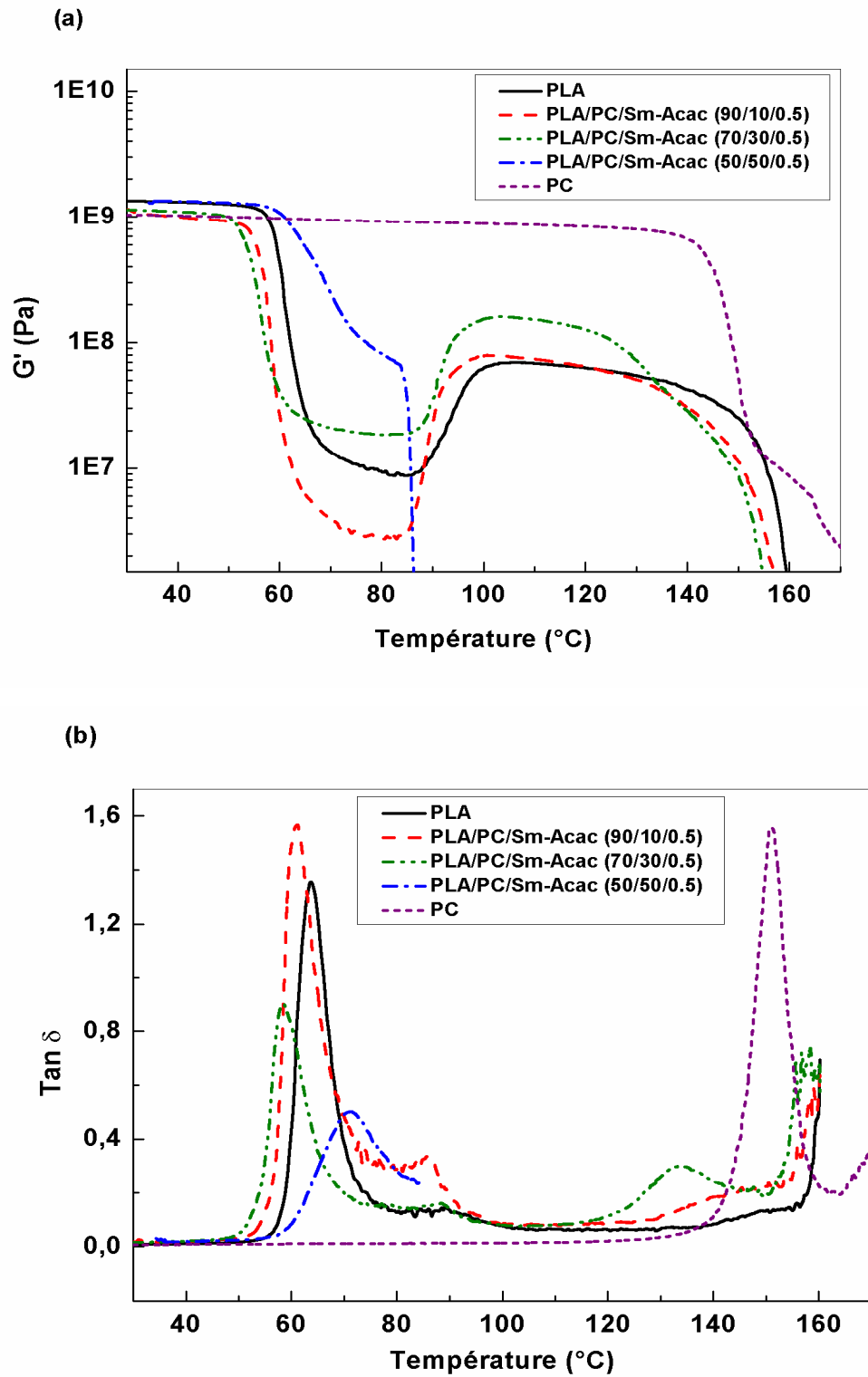


Figure III.13 Thermogrammes DMA des mélanges PLA/PC préparés avec 0,5% de Sm-Acac: (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$

Les résultats de DSC et de DMA sont également en parfait accord avec l'essai de solubilité qui a révélé la solubilisation totale du mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,5) en

raison de sa structure statistique et partielle de celui à 0,25% dont la structure est probablement à bloc. Des résultats identiques ont été obtenus par d'autres auteurs [17-19]. Le tableau III.3 regroupe les valeurs des T_g ainsi que les hauteurs des pics de $\text{Tan } \delta$ des phases PC et PLA déterminées à partir des thermogrammes DMA avant et après l'ajout du catalyseur.

Tableau III.3 Valeurs des T_g s et des hauteurs des pics de $\text{Tan } \delta$ déterminées à partir des thermogrammes DMA pour le PC et le PLA avant et après l'ajout du catalyseur.

PLA/PC	100/0	90/10	70/30	50/50	0/100
0% Sm-Acac					
T_g PLA (°C)	63,64	63,64	64,37	62,65	-
Intensité de $\text{Tan } \delta$ PLA	1,34	1,21	0,75	0,39	
T_g PC (°C)	-	151,88	150,42	149,34	150,81
Intensité de $\text{Tan } \delta$ PC	-	0,21	0,39	0,69	1,54
0,25% Sm-Acac					
T_g PLA (°C)	61,81	62,91	61,83	60,63	-
Intensité de $\text{Tan } \delta$ PLA	1,25	0,69	0,41	0,34	-
T_g PC (°C)	-	147,78	146,41	142,76	147,19
Intensité de $\text{Tan } \delta$ PC	-	0,23	0,38	0,52	1,79
0,5% Sm-Acac					
T_g PLA (°C)	60,73	60,22	58,17	70,93	-
Intensité de $\text{Tan } \delta$ PLA	1,39	1,55	0,88	0,50	-
T_g PC (°C)	-	139,48	133,28		-
Intensité de $\text{Tan } \delta$ PC	-	0,19	0,30	-	-

III.5. Stabilité thermique des mélanges avec et sans Sm-Acac

III.5.1. Stabilité thermique des homopolymères et des mélanges sans Sm-Acac

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour évaluer les effets de la concentration du PC et des réactions de transestérification catalytique sur la stabilité thermique des mélanges PLA/PC. Les figures III.14 (a) et (b) décrivent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG du PLA, du PC et de leurs mélanges non catalysés. La décomposition du PLA se fait en une seule étape qui s'étend de 295 à 388°C. La perte de poids à T_{dmax} , qui est d'environ 358°C, est de presque 56%, ce qui correspond à un taux de dégradation de 2,83%/min. La stabilité thermique du PC est plus élevée parce que la dégradation, qui se produit également

en une seule étape, ne commence qu'autour de 410°C, atteint un maximum à 521°C et se termine vers 627°C avec un résidu solide de 23,61%. Le taux maximum de perte de masse est d'environ 0,93%/min. Les mélanges PLA/PC non catalysés présentent une stabilité thermique intermédiaire. En effet, le thermogramme du système PLA/PC (90/10) montre une décomposition en une seule étape et révèle une légère augmentation des températures de dégradation, alors que ceux des mélanges (70/30) et (50/50) montrent une décomposition en deux étapes. Dans le cas de ces mélanges, la T_{dmax} de la phase PLA n'est pas affectée, contrairement à celle de la phase PC qui glisse vers des températures plus basses. Ce fait a déjà été observé par Phuong et al. [2], qui ont proposé que cela puisse résulter de la dégradation du PLA qui aurait accéléré la décomposition de la phase PC. En plus, le mélange PLA/PC (50/50) présente un petit pic supplémentaire dans le thermogramme DTG qui pourrait correspondre à la troisième phase du mélange qui a provoqué le léger effet de renforcement noté dans les variations du module de conservation.

Tableau III.4 Paramètres de décomposition du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC avec et sans catalyseur

PLA/PC	100/0	90/10	70/30	50/50	0/100	100/0	90/10	70/30	50/50	0/100
[Sm-Acac]	0% Sm-Acac					0,25% Sm-Acac				
Paramètre	Première étape de décomposition									
T_{d0} (°C)	295	302	308	311	410	237	282	271	242	364
T_{df} (°C)	388	417	428		627	379	410	317	377	603
T_{dmax} (°C)	368	370	368	362	521	348	370	302	351	446
Vd(%/min)	2,3	2,43	2,17	1,70	0,93	1,72	1,86	1,68	1,64	1,32
Perte de masse (%)	1,28	2,13	-	-	23,6	0,88	4,22	-	-	21,8
	Deuxième étape de décomposition									
T_{d0} (°C)	-	-	426	346	-	-	-	317	377	-
T_{df} (°C)	-	-	535	422	-	-	-	408	432	-
T_{dmax} (°C)	-	-	470	376	-	-	-	370	395	-
Perte de masse (%)	-	-	5,50	17,51	-	-	-	-	-	-
	Troisième étape de décomposition									
T_{d0} (°C)	-	-	-	432	-	-	-	408	432	-
T_{df} (°C)	-	-	-	541	-	-	-	545	555	-
T_{dmax} (°C)	-	-	-	477	-	-	-	483	495	-
Perte de masse (%)	-	-	-	9,20	-	-	-	6,43	8,43	-

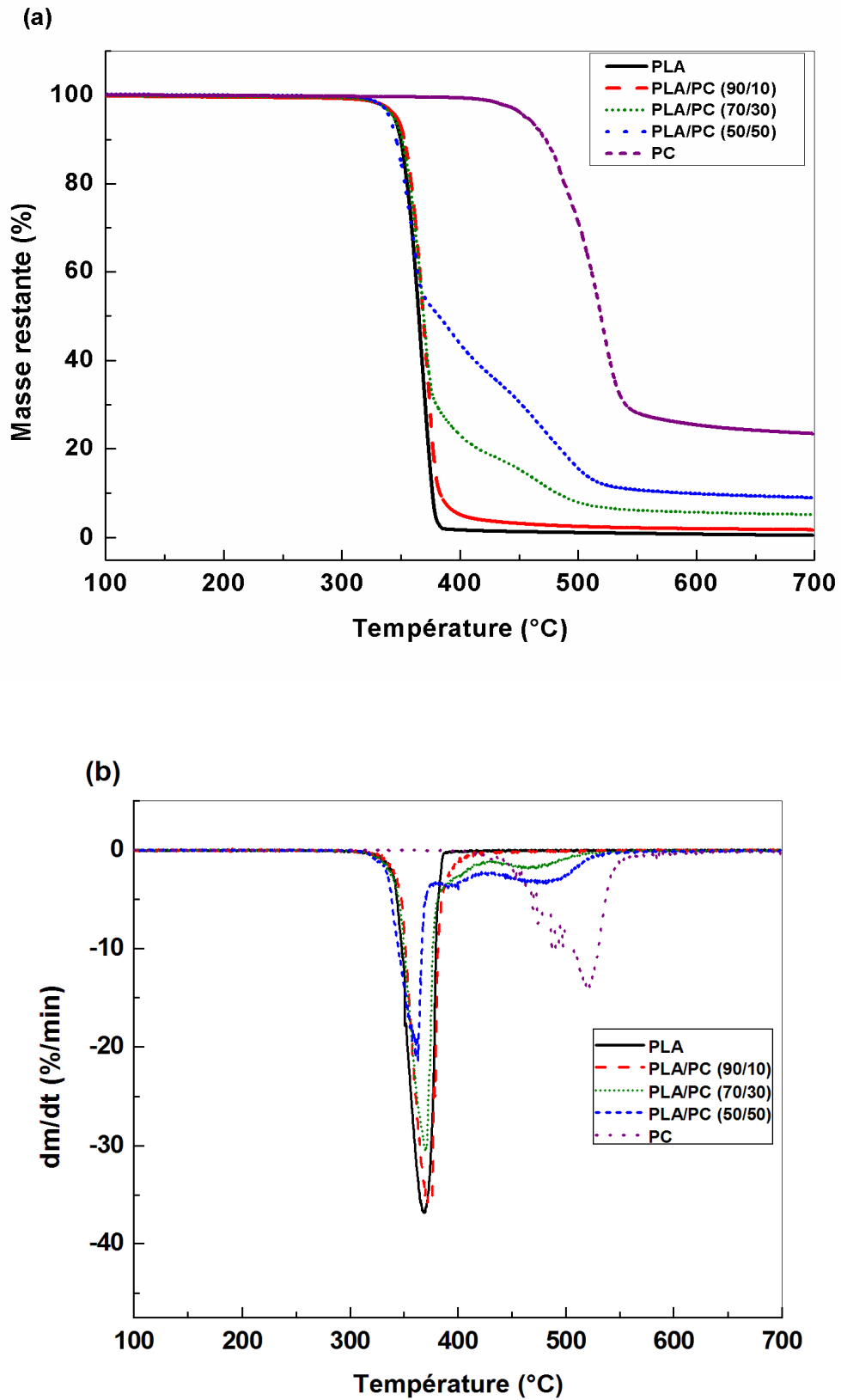


Figure III.14 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC non catalysés

III.5.2. Effet du Sm-Acac sur la stabilité thermique des mélanges PLA/PC

Les figures III.15 (a) et (b) représentent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG des homopolymères PLA et PC et de leurs mélanges après l'incorporation de 0,25% de Sm-Acac. Le catalyseur affecte notamment la stabilité thermique du PLA et du PC dont les paramètres de décomposition glissent vers des températures plus basses. En conséquence, la stabilité thermique des mélanges PLA/PC/Sm-Acac diminue également et leurs paramètres de décomposition sont nettement inférieurs à ceux des mélanges purs. Néanmoins, les mélanges catalysés présentent une stabilité thermique plus élevée que celle du PLA mélangé avec 0,25% de Sm-Acac, due à la contribution de la phase PC.

Le système PLA/PC/Sm-Acac (90/10/0,25) révèle toujours une décomposition en un seul stade tandis que les mélanges (70/30/0,25) et (50/50/0,25) se décomposent selon trois étapes. Le premier stade de décomposition du mélange (70/30/0,25), correspondant probablement à la dégradation thermique du catalyseur, débute autour de 271°C et finit vers 317°C [20]. Ensuite, les deuxième et troisième stades suivent et sont attribuées, respectivement, à la dégradation des phases PLA et PC. En plus de ces étapes de décomposition, le thermogramme DTG du mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,25) révèle également une étape de dégradation intermédiaire. Ce pic supplémentaire, observé également dans la courbe DTG du mélange (50/50) non catalysé mais avec une intensité plus faible, s'étend de 377 à 432°C et présente un maximum à 395°C. Son apparence soutient la présence dans le mélange d'une phase copolymère qui présente une structure différente de celles des homopolymères mais qui en dérive. L'intensification du pic correspondant à cette phase suggère que sa concentration dans le mélange a augmenté après le mélange avec le catalyseur, ce qui est en accord avec l'ensemble des résultats précédents. Les paramètres de décomposition du PLA, du PC et des mélanges catalysés et non catalysés sont reportés dans le tableau III.4.

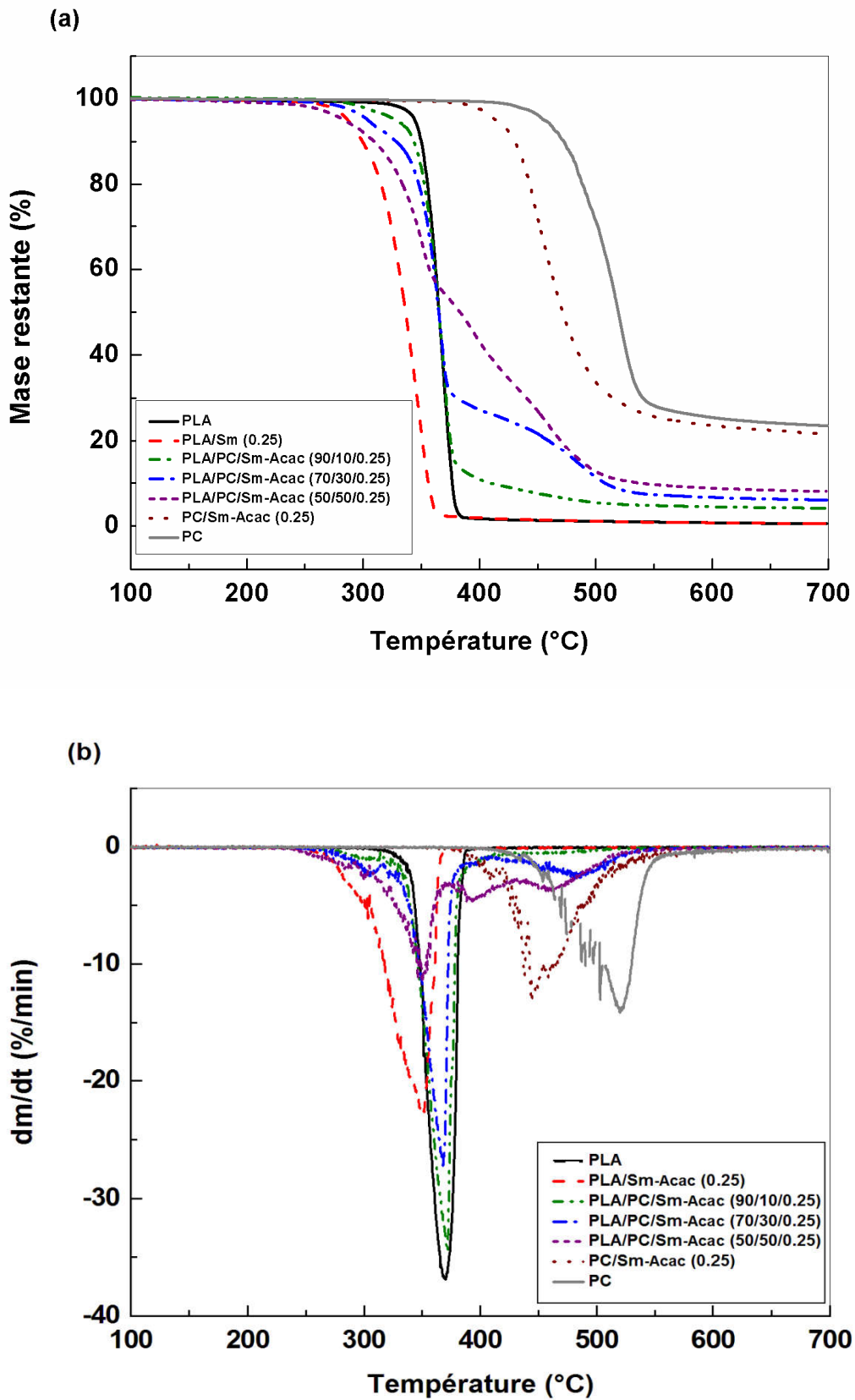


Figure III.15 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) du PLA, du PC et des mélanges PLA/PC préparés avec 0,25% de Sm-Acac

III.6. Etude morphologique des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

L'évolution de la morphologie des mélanges PLA/PC en fonction de la composition, avant et après la compatibilisation par addition du catalyseur Sm-Acac est décrite par les micrographies des surfaces cryofracturées données par la figure III.16. Les micrographies (a) et (c) montrant, respectivement, la morphologie des mélanges PLA/PC (90/10) et (70/30) préparés sans catalyseur présentent des domaines sphériques sous formes de gouttelettes de la phase dispersée PC réparties dans la matrice PLA. L'interface entre les domaines des deux polymères révèle l'existence de vides attribués à la faible adhésion entre les deux phases du mélange immiscible. Les domaines sphériques du PC présentent différentes tailles variant de 13 à 2 μ m pour le mélange (90/10) et de 40 à 2 μ m pour la formulation (70/30). Les micrographies (b) et (d) des mêmes compositions préparées avec 0,25% de Sm-Acac présentent une morphologie similaire, mais les gouttelettes de PC présentent des dimensions plus petites allant de 11 à 1,5 μ m pour le mélange (90/10) et de 18 à 1,5 μ m pour le système (70/30). Ce fait suggère un affinement de la dispersion du PC dans le PLA résultant de la contribution du copolymère dans la stabilisation des domaines de PC contre la coalescence.

Les micrographies (e) et (f) représentant, respectivement, le système PLA/PC (50/50) préparé sans et avec 0,25% de Sm-Acac révèlent un changement de la morphologie de la phase dispersée (gouttelette)/matrice à la morphologie co-continue résultant des taux équivalents des deux polymères dans le mélange. Les domaines PLA montrent une bonne adhérence aux PC même s'ils sont mélangés à l'état fondu sans catalyseur. La morphologie observée s'accorde parfaitement avec les résultats de DMA et de TG qui ont mentionné la présence d'une troisième phase à l'interface.

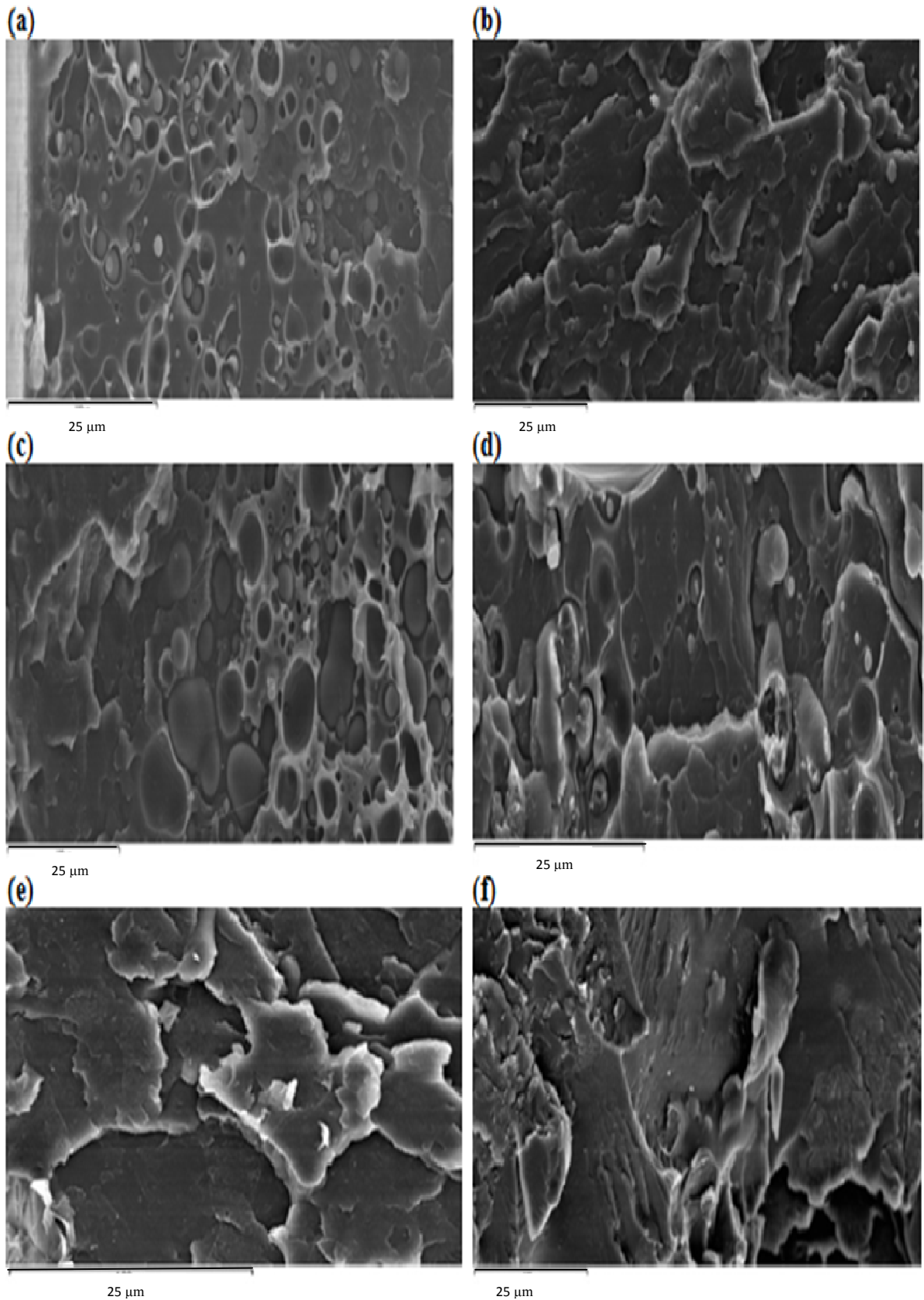


Figure III.16 Micrographies électroniques des mélanges PLA/ PC non catalysés et catalysés: (a) (90/10), (b) (90/10 / 0,25%), (c) (70/30), (d) (70 / 30 / 0,25%), (e) (50/50), (f) (50/50 / 0,25%),

III.7. Biodégradation des mélanges PLA/PC avec et sans Sm-Acac

III.7.1. Biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PC non catalysés

La figure III.17 représente les variations du pourcentage de la masse résiduelle en fonction du temps d'enfouissement dans le sol pour le PLA et les mélanges PLA/PC non catalysés. La biodégradation du PLA et de ses mélanges est possible grâce aux micro-organismes contenus dans le sol et ceux apportés par la boue activée. Dans ce contexte, il a été rapporté que la boue activée contient plusieurs sortes de micro-organismes susceptibles de dégrader les polyesters aliphatiques [21, 22].

Le film de PLA pur montre une perte de poids assez élevée qui commence par la fragmentation de l'échantillon visant à augmenter la zone de contact du polymère avec les micro-organismes comme en témoignent la figure III.18. Ensuite, ces derniers agents s'attaquent aux liaisons esters, qui constituent les sites les plus vulnérables du squelette du PLA, étant donné la facilité de leur clivage, et ce par excrétion d'enzymes qui permettent l'assimilation du polymère et la libération du dioxyde de carbone et de l'eau après l'utilisation du PLA comme une source carbonée d'énergie [23]. Plusieurs chercheurs ont montré que la biodégradation des polyesters aliphatiques est un processus complexe impliquant plusieurs étapes dont essentiellement l'hydrolyse [24-26].

Les mélanges PLA/PC non catalysés montrent une aptitude à la biodégradation intermédiaire et dépendante de leur teneur en PLA ; plus la concentration de PLA dans le mélange est importante et plus la biodégradation est favorisée. L'incompatibilité du mélange est un facteur promoteur qui accélère à la fois l'opération de fragmentation des échantillons et leur processus de biodégradation en raison de l'accès facile des microorganismes aux chaînes de polymères à travers le volume libre constituant l'interface entre les phases du mélange binaire [27].

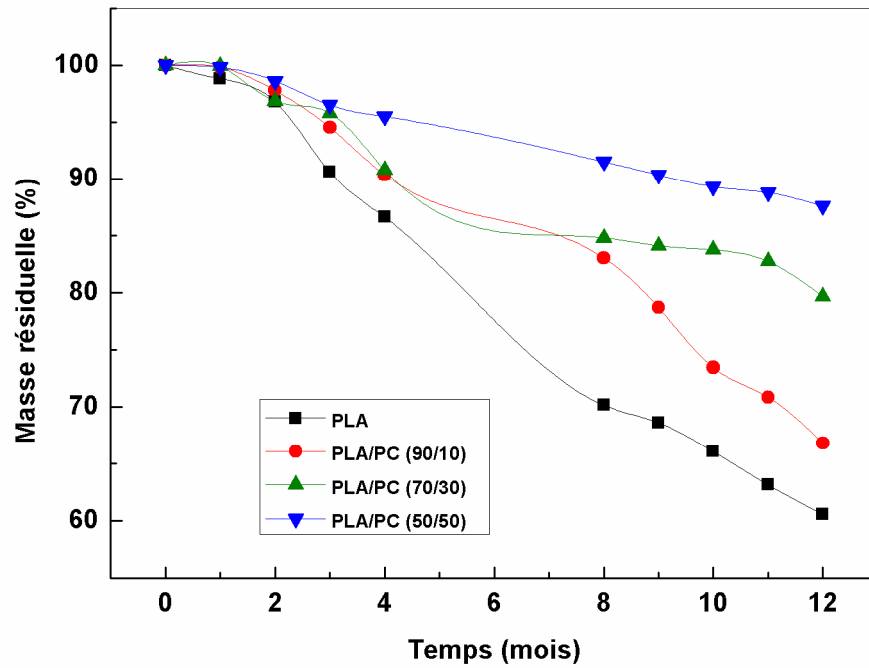


Figure III.17 Variations du pourcentage de la masse résiduelle pour le PLA et les mélanges PLA/PC non catalysés en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

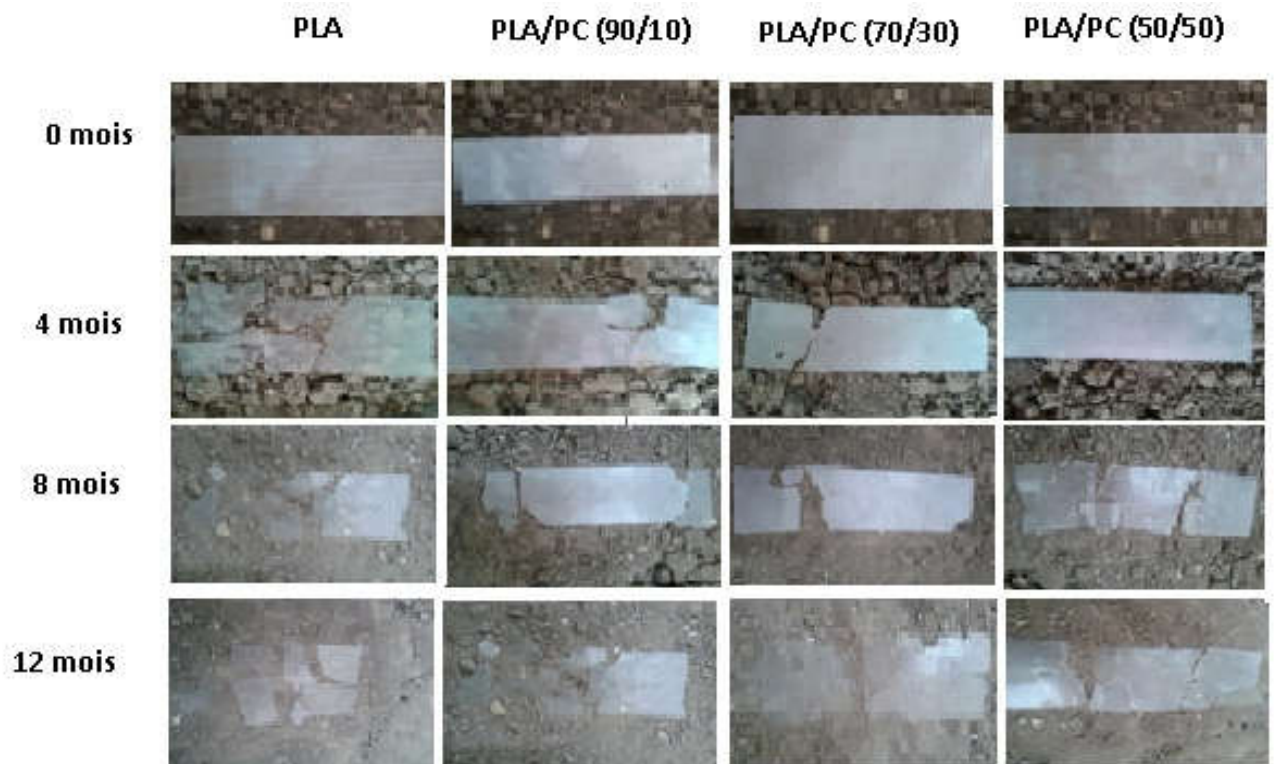


Figure III.18 Photographies illustrant l'évolution du processus de biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PC non catalysés

III.7.2. Biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PC en présence du Sm-Acac

La figure III.19 représente les variations du pourcentage de la masse résiduelle en fonction du temps d'enfouissement dans le sol pour le PLA et les mélanges PLA/PC malaxés en présence de 0,25% de Sm-Acac. La plastification de l'homopolymère PLA et de la phase PLA dans les systèmes PLA/PC a contribué à sa biodégradation d'une manière plus rapide. Aussi, il semblerait que la contribution des réactions d'inter-échange dans la promotion de la biodégradabilité des mélanges est notable. En effet, l'insertion d'unités PLA dans la phase PC permet d'étendre la surface de contact du matériau avec le milieu dégradant. En effet, la dispersion de segments de chaînes de PLA dans la phase PC permet de généraliser l'attaque par les micro-organismes sur tout l'échantillon et facilite l'assimilation du PLA. En conséquence, on observe que les valeurs du pourcentage de masse résiduelle sont inférieures à celles des mélanges non catalysés.

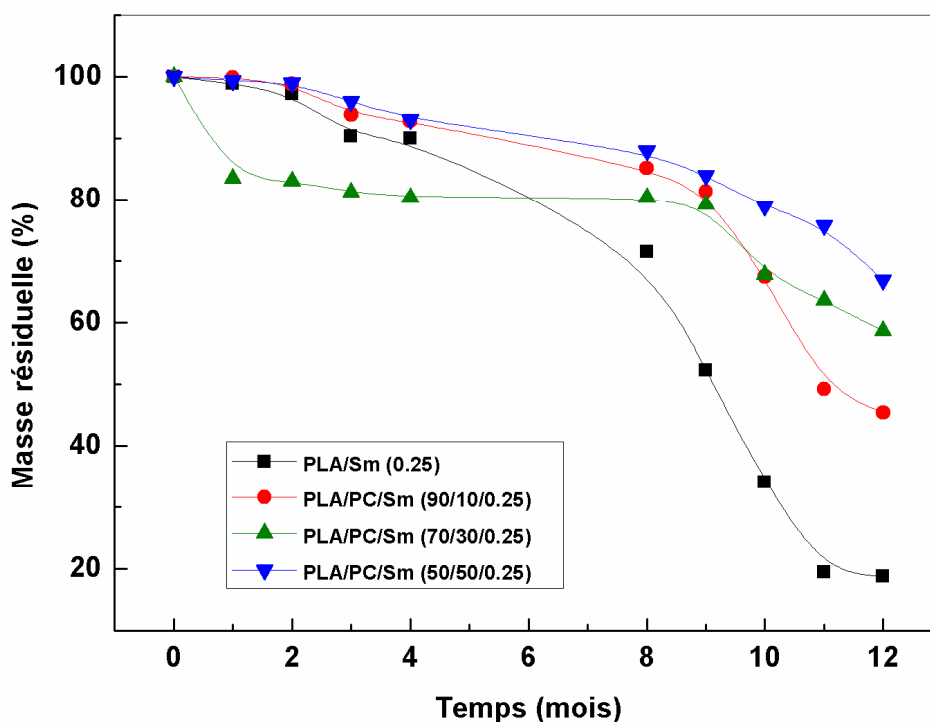


Figure III.19 Variations du pourcentage de la masse résiduelle pour le PLA et les mélanges PLA/PC catalysés en fonction du temps d'enfouissement dans le sol

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. M. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, J.A. Domb, *Macromolecules*. Vol 41 (2008) 1352.
- [2] V. T. Phuong, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, A. Lazzeri, *Polymer*. Vol 55 (2014) 4498.
- [3] H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura. *Macromol Mater Engin*. Vol 286 (2001) 705.
- [4] T. Suyama, Y. Tokiwa, P. Ouichanpagdee, T. Kanagawa, Y. Kamagata. *Macromol Biosci*. Vol 64 (1998) 5008.
- [5] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, Y. Ozaki, *Macromol*. Vol 38 (2005) 8012.
- [6] M. Guessoum, N. Haddaoui, *Intern J Polym Mater*. Vol 55 (2006) 715.
- [7] S. Djellali, T. Sadoun, N. Haddaoui, A. Bergeret. *Polym Bul*. Vol 72 (2015) 1177.
- [8] M. Pluta, *Polymer*. Vol 45 (2014) 8239.
- [9] M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Galeski, P. Dubois, *Polym Degrad Stab*. Vol 93 (2008) 925.
- [10] H. J. Lee, T. G. Park, H. S. Park, D. S. Lee, Y. K. Lee, S. C. Yoon. *J Nam Biomaterials* Vol 24 (2003) 2773.
- [11] V. S. Silverajah, A.N. Ibrahim, W. Z. W. Yunus, H.A. Hassan, C.B. Woei, *Intern J Molecul Sci*. Vol 13 (2012) 5878.
- [12] H. M. Chen, J. Chen, L. N. Yang, T. Huang, N. Zhang, Y. Wang, *J Polym Sci*. Vol 51 (2013) 183.
- [13] A. L. Martinez-Hernandez, C. Velasco-Santos, M. de-Icaza, V. M. Castano, *Composites. Part B*. Vol 38 (2007) 405.
- [14] S. Keusch, R. Haessler, *Composites. Part A*. Vol 30 (1999) 997.
- [15] Y.T. Shieh, Y. S. Lin, Y. K. Twu, H.B. Tsai, R.H. Lin. *J Appl Polym Sci*. Vol 116 (2010) 1334.
- [16] C. Liu, S. Lin, C. Zhou, W. Yu, *Polymer*. Vol 53 (2013) 313.
- [17] M. Guessoum, S. Nekkaa, N. Haddaoui, *Intern J Polym Mater*. Vol 57 (2008) 759.
- [18] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. *Polymer*. Vol. 38 (1997) 195.
- [19] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. *Polymer*. Vol 38 (1997) 201.
- [20] H. M. Ismail, *Colloids Surf. A. Physicochem Eng Asp*. Vol 97 (1995) 247.

Références Bibliographiques

- [21] I. Ikada. *J environ polym degrad*. Vol 7 (1999) 197.
- [22] A. Torres, A, S .M. Li, S. Roussos, M. Vert. *Appl environ microb*. Vol 62 (1996) 2393.
- [23] N. Medjdoub, M. Guessoum, M. Fois. *J Adh Sci Technol*, Vol 31 (2017) 787.
- [24] J. Lunt. *Polym degrad stab*, Vol 59 (1998) 145.
- [25] K. Kim, M. Yu, X. Zong , J .Chiu, D. Fang, Y. S. Seo, B .S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou. *Biomat*. Vol 24 (2003) 4977.
- [26] S. Li, S. MCarthy. *Biomat*. Vol 20 (1999) 35.
- [27] L. As'habi, S. H. Jafari, H.A. Khonakdar, R. Boldt, U. Wagenknecht, G. Heinrich. *Expr Polym Let*. Vol 7 (2013) 21.

Chapitre IV

***Caractérisations des nanocomposites à
matrice (PLA/PC) renforcée par une
montmorillonite organophile***

Chapitre IV

Caractérisations des nanocomposites à matrice (PLA/PC) renforcée par une montmorillonite organophile

IV.1. Caractérisation des nanocomposites PLA/MMT

IV.1.1. Effets de MMT sur le couple de malaxage du PLA

Avant d'étudier les effets de MMT sur les propriétés des composites à matrice PLA/PC, nous avons jugé utile de mettre en évidence son effet sur le PLA. Ainsi, l'incorporation de MMT au PLA est responsable d'une augmentation notable du couple de malaxage, et ce quel que soit le taux de MMT dans le nanocomposite, comme c'est illustré par la figure IV.1. Ceci pourrait être dû à la fois à l'augmentation de la rigidité et aux interactions entre les deux matériaux. Cependant, nous remarquons que le nanocomposite à 3% de MMT révèle le couple le plus élevé, à cause de sa meilleure dispersion dans la matrice PLA et la contribution des interactions dans l'augmentation de la rigidité du matériau, alors qu'à 5% de MMT, la formation d'agrégats de charges dans la matrice est très probable. Enfin, à une concentration de 1%, la contribution de MMT dans l'augmentation du couple de PLA est relativement plus faible que pour les deux autres taux.

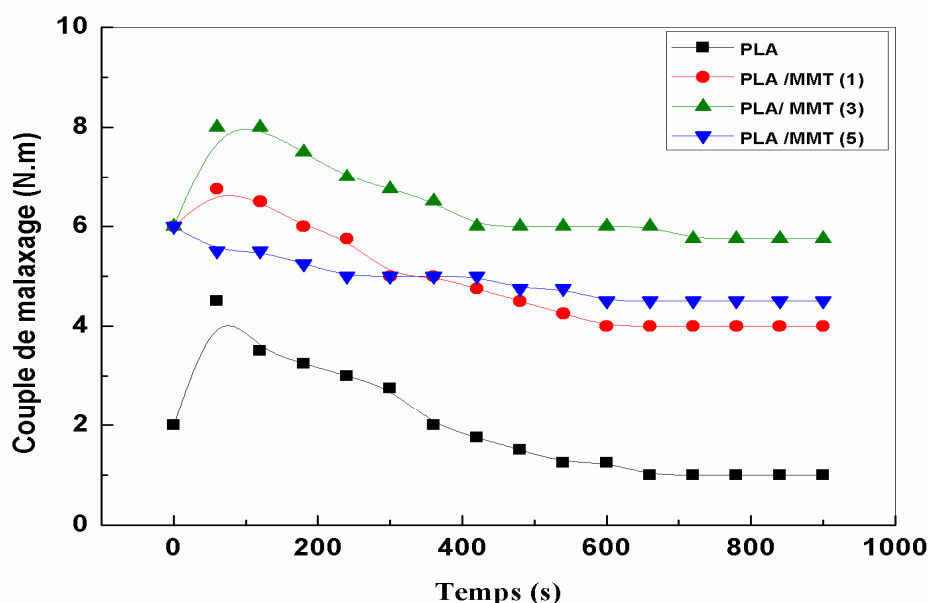


Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/MMT en fonction du temps

IV.1.2. Analyse structurale des nanocomposites PLA/MMT

La figure IV.2 représente les diffractogrammes RX de MMT et des nanocomposites PLA/MMT. Le diffractogramme du PLA montre un large pic avec un maximum à 2θ de $16,70^\circ$ correspondant au plan 110 [1]. Il indique que le PLA étudié a un faible taux de cristallinité comme il a été déjà constaté d'après les résultats de DSC. Le diffractogramme de MMT présente trois pics de diffraction à 2θ de $4,75^\circ$, $19,75^\circ$ et $24,47^\circ$. Le pic à $4,75^\circ$, correspondant à la réflexion du plan basal représenté par les indices 001, équivaut à une distance interlamellaire de $18,6\text{\AA}$. Cette distance est supérieure à celle de la MMT brute et qui est généralement de l'ordre de 14\AA , à cause de la présence du sel d'ammonium dans l'espace interfoliaire du minerai [2].

Après son incorporation au PLA, MMT montre une diminution de la position du pic basal ce qui indique qu'au cours du malaxage, les chaînes du PLA ont réussi à s'intercaler dans l'espace interfoliaire de l'argile. Ainsi, dans les nanocomposites à 3 et 5%, MMT a montré un glissement du pic caractéristique de la diffraction 001 vers une valeur de 2θ égale à $3,43^\circ$, correspondant à un espace interfoliaire de $0,12\text{ nm}$. Des résultats similaires ont été notés par sinha et al. [3] et Jollands et al. [4] qui ont trouvé des valeurs de $3,4^\circ$ et $3,6^\circ$, respectivement.

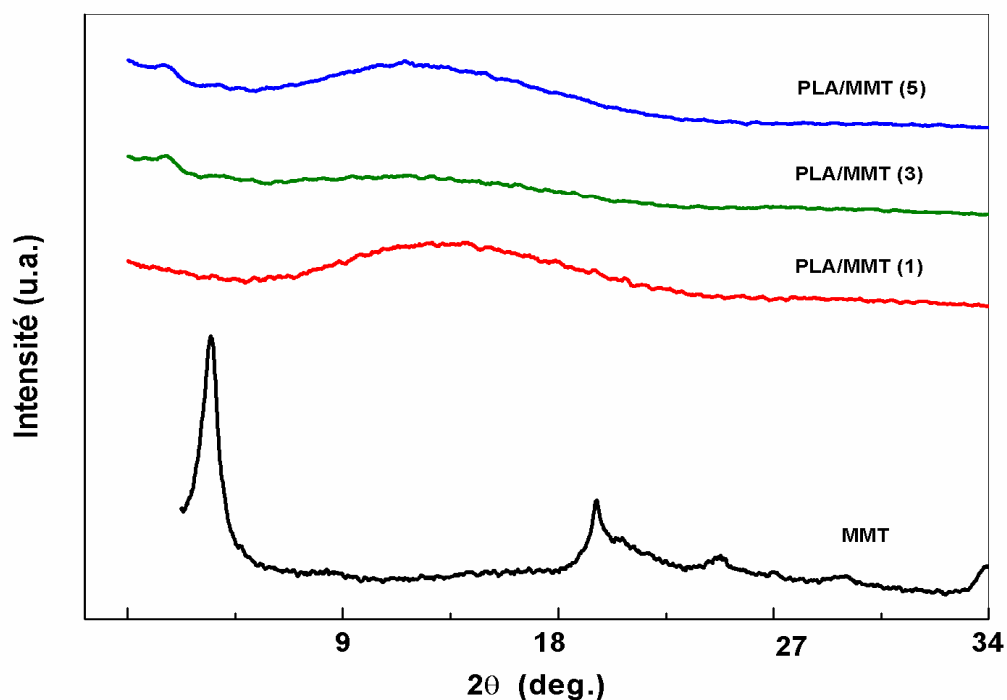


Figure IV.2 Diffractogrammes RX de MMT et des nanocomposites PLA/MMT à différents taux de MMT

IV.1.3. Propriétés thermiques des nanocomposites PLA/MMT

La figure IV.3 présente les thermogrammes DSC du PLA et de ses nanocomposites avec différentes concentrations de MMT. Aucune variation n'est notée sur la valeur de T_g , contrairement à ce qui a été observé par Kontou et al. [5] et Gamez-Perez et al. [6] qui ont avancé que la T_g du PLA diminue après l'ajout de l'argile modifiée. Le comportement de fusion du PLA est mis en évidence par l'observation de deux pics présentant les deux différentes formes cristallines rhombiques et orthorhombiques à T_{f1} et T_{f2} . Une légère diminution est observée sur la température de cristallisation du nanocomposite à 5% de MMT, indiquant une meilleure aptitude à la cristallisation relativement aux autres matrices. Ceci est également accompagné par une variation dans les contributions des populations cristallines ordonnées et désordonnée dans le processus de fusion du PLA. Dans ce contexte plusieurs auteurs [7, 8] ont suggéré que les agrégats de particules d'argile peuvent agir comme agent de nucléation et augmenter la cristallinité [9]. Or, lorsque l'argile est totalement exfoliée et est présente au sein du polymère sous forme de plaquettes individuelles, elle inhibe notablement la cristallisation [10]. Les propriétés thermiques des nanocomposites PLA/MMT sont reportées dans le tableau IV.1.

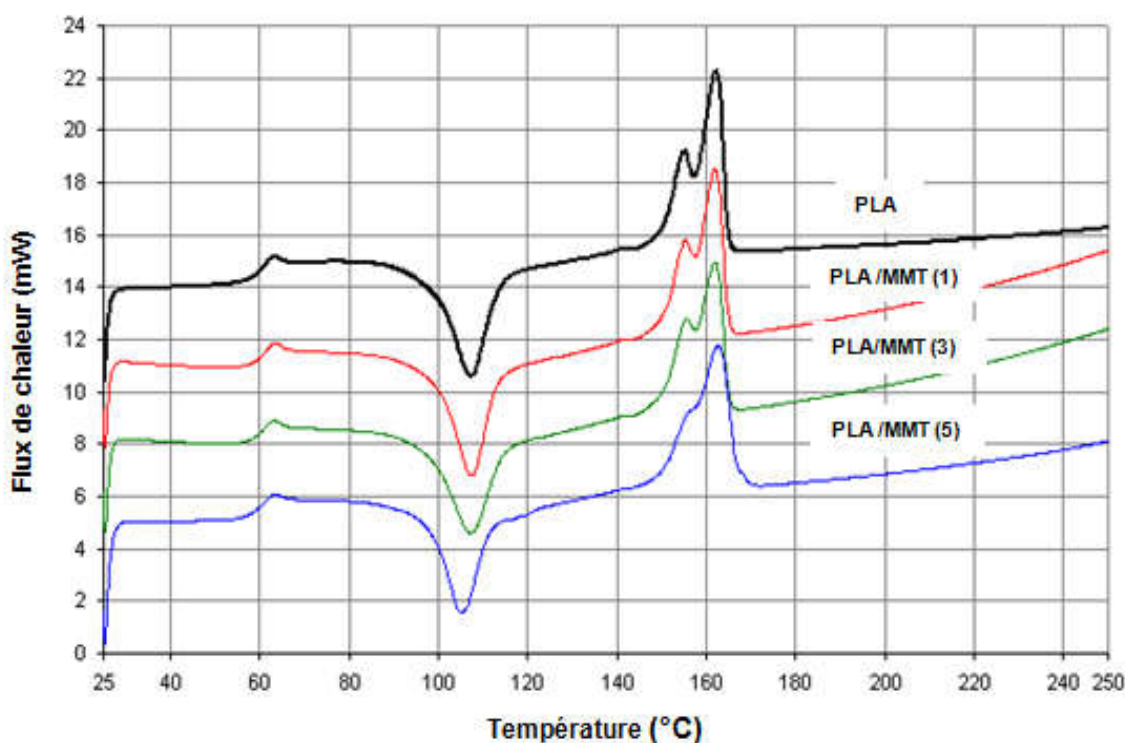


Figure IV.3 Thermogrammes DSC du PLA et des nanocomposites PLA/MMT

Tableau IV.1 Analyse des thermogrammes DSC pour le PLA dans les nanocomposites PLA/MMT

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)
PLA	59	99	33,4	150	156	36,3
PLA/MMT (1)	60	99	33,03	150	156	35,18
PLA/MMT (3)	59	98	32,80	151	155	35,10
PLA/MMT (5)	60	97	31,94	150	154	32,80

IV.1.4. Propriétés viscoélastiques des nanocomposites PLA/MMT

Les figures IV.4 (a) et (b) reportent, respectivement, les variations du module de conservation et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PLA et les nanocomposites PLA/MMT. Dans la région vitreuse, le nanocomposite à 5% de MMT présente un module de conservation légèrement plus élevé, dû à l'augmentation de la rigidité de la matrice. A l'opposé, les nanocomposites à 1 et 3% de MMT ont apparemment une rigidité plus faible que celle du PLA pur et montrent alors des modules de conservation plus faibles. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les interactions entre les chaînes de PLA sont plus fortes que celles que ces mêmes chaînes établissent avec les groupements fonctionnels de MMT. En plus, les longues chaînes du surfactant produisent un effet plastifiant, qui est en contre- partie atténué par les interactions PLA/MMT qui tendent à augmenter la rigidité du matériau [11].

En conséquence, la T_g du PLA varie d'une manière qui n'est pas proportionnelle à la concentration de MMT, comme le montre la figure IV.4 (b). Ainsi, le nanocomposite à 1% de MMT montre la plus faible T_g en raison de l'effet plastifiant du surfactant qui l'emporte sur l'effet de la rigidification engendrée par les interactions. Ensuite, le nanocomposite à 5% de MMT montre une faible diminution de la T_g relativement au PLA pur en raison d'un effet plastifiant légèrement plus important que l'effet rigidifiant et qui est lié à la concentration de l'argile. Enfin, le nanocomposite à 3% de MMT montre la meilleure balance entre les deux effets et en conséquence, la phase PLA y exhibe une T_g identique à celle du PLA non chargé. Dans ce cas, la rigidité de l'interface PLA/MMT est du même ordre que les interactions inter-chaînes dans le PLA pur.

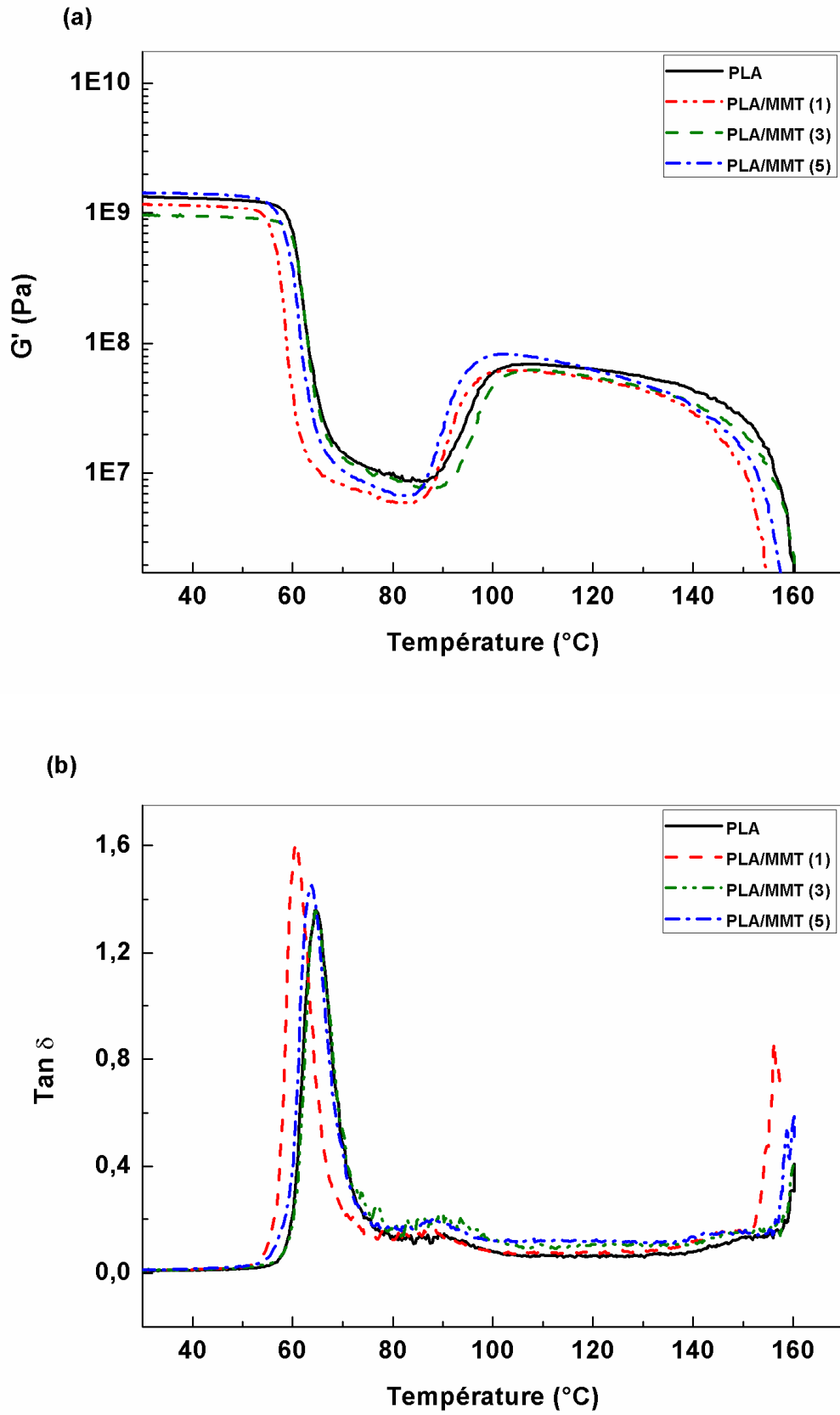


Figure IV.4 Thermogrammes DMA du PLA et des nanocomposites PLA/MMT: (a) module de conservation et (b) $\text{Tan } \delta$

La température de cristallisation est également notablement affectée par la dispersion de MMT au sein du PLA, comme il a déjà été reporté par les résultats de DSC. L'effet plastifiant prépondérant de MMT diminue la température de cristallisation des nanocomposites à 1 et 5% de MMT alors que celui à 3% de MMT montre une T_c du même ordre que celle du PLA pur.

IV.2. Caractérisation des nanocomposites PLA/PC/MMT

IV.2.1. Caractérisation rhéologique des nanocomposites PLA/PC/MMT

Les figures IV.5 et IV.6 (a), (b) et (c) représentent, respectivement, l'évolution du couple de malaxage en fonction du taux de MMT et de la composition de la matrice. Le profil du couple des nanocomposites montrent la même allure que celui des mélanges PLA/PC, mais avec une augmentation significative des valeurs des couples à la stabilité après l'ajout de l'argile. Ainsi, comme il a été discuté pour les mélanges, les couples à la stabilité mesurés après un temps de malaxage de 15 minutes atteignent des valeurs qui varient d'une manière proportionnelle au taux de PC ; plus le taux de PC dans le mélange augmente et plus le couple de malaxage est plus élevé.

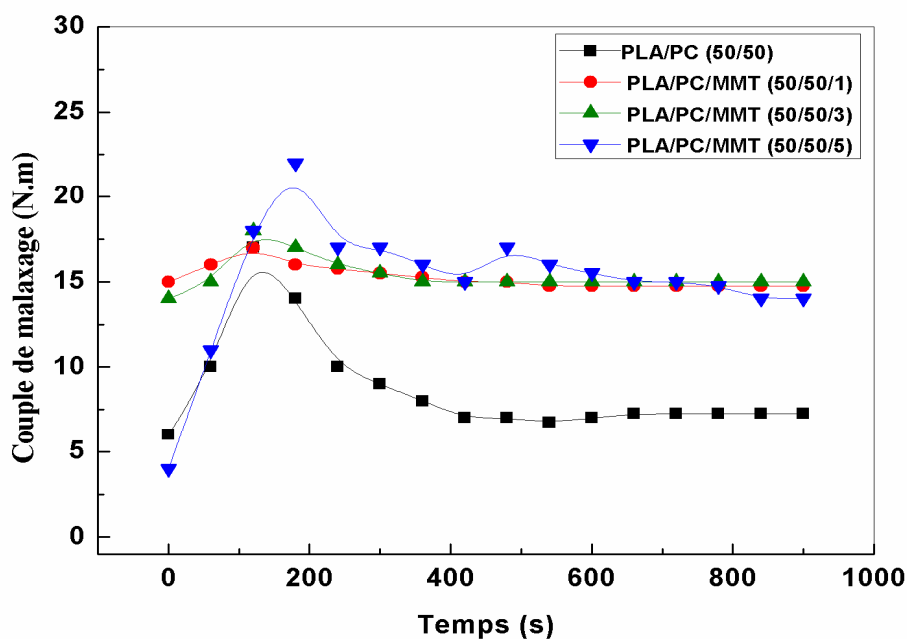


Figure IV.5 Variations du couple de malaxage des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction du taux de MMT

Après l'incorporation de l'argile avec des taux de 1, 3 et 5%, on observe une augmentation notable de la valeur du couple à la stabilité par rapport aux valeurs notées pour

les mélanges. Cette évolution est particulièrement attribuée aux particules rigides de l'argile et à leurs éventuelles interactions avec les deux polymères formant la matrice. Par ailleurs, la comparaison entre les nanocomposites à différents taux de MMT et à une même composition de la matrice révèle une augmentation significative relativement au mélange, mais ne montre pas de variations en fonction du taux de nanocharge. Ainsi, malgré les différences de concentrations, l'effet produit sur la viscosité des mélanges est neutre, ce qui suggère que les effets rigidifiant et plastifiant au sein des nanocomposites se compensent mutuellement.

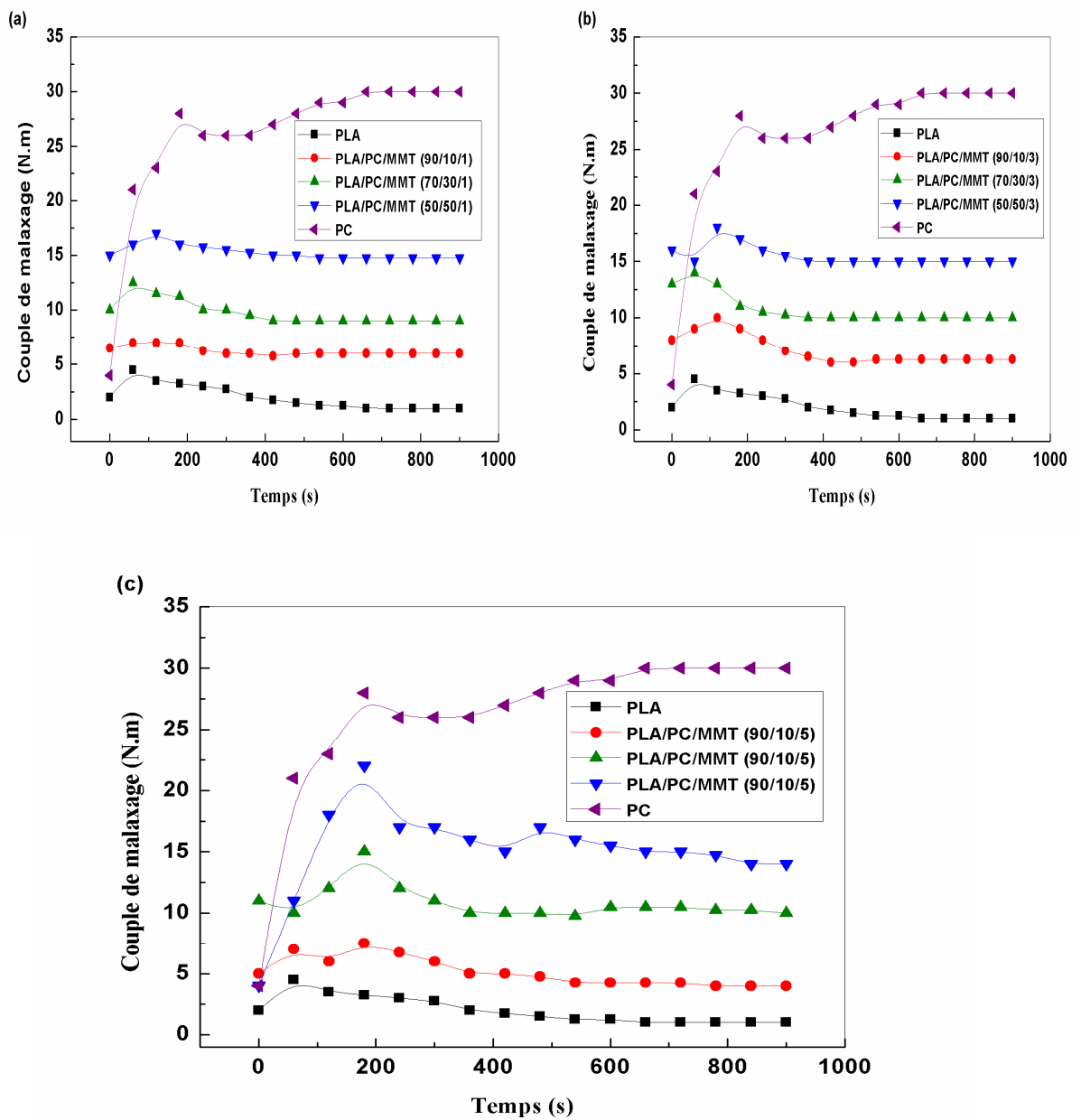


Figure IV.6 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/PC/MMT en fonction de la composition: (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de MMT

IV.2.2. Propriétés thermiques des nanocomposites PLA/PC/MMT

Les thermogrammes DSC correspondants aux seconds cycles de chauffage des nanocomposites PLA/PC/MMT à 1, 3 et 5% de MMT sont représentés par les figures IV.7 (a), (b) et (c), respectivement. Les thermogrammes des premiers cycles de chauffage et des cycles de refroidissement sont mis en annexes. Les thermogrammes ne montrent pas de variations de la T_g et des températures de fusion de la phase PLA avec l'ajout de MMT et ce quel que soit sa concentration dans la matrice.

Cependant, la température de cristallisation de la phase PLA dans les nanocomposites évolue en fonction de sa contribution dans la matrice et du taux de MMT. De manière générale, nous avons noté que T_c est déplacée vers les hautes températures ce qui suggère que la cristallisation devient plus lente en raison de la présence de particules d'argile et de la phase PC. Aussi, les pics de fusion caractérisant des populations cristallines ordonnées et désordonnées ont changé d'amplitude ce qui montre que leurs proportions dans les nanocomposites ont également varié relativement au PLA pur. A un taux d'argile constant, nous remarquons que plus le taux de PLA diminue, plus la T_c et la contribution de la phase cristalline pseudo-orthorhombique dans la fusion augmentent en raison de l'effet inhibiteur plus prononcé de la phase PC. Ceci est particulièrement vrai pour le nanocomposite à matrice PLA/PC (50/50) et à 3% de MMT qui exhibe la T_c la plus élevée. En effet, les variations montrées par ce matériau révèlent que la dispersion de MMT inhibe notablement la cristallisation de la phase PLA. Or, pour une composition constante de la matrice, nous remarquons que les taux de 1 et 5% de MMT augmentent la T_c relativement au PLA pur, mais avec une intensité plus faible que le taux de 3% qui produit un effet supérieur, en particulier pour la composition PLA/PC (50/50), comme le montre la figure IV.8.

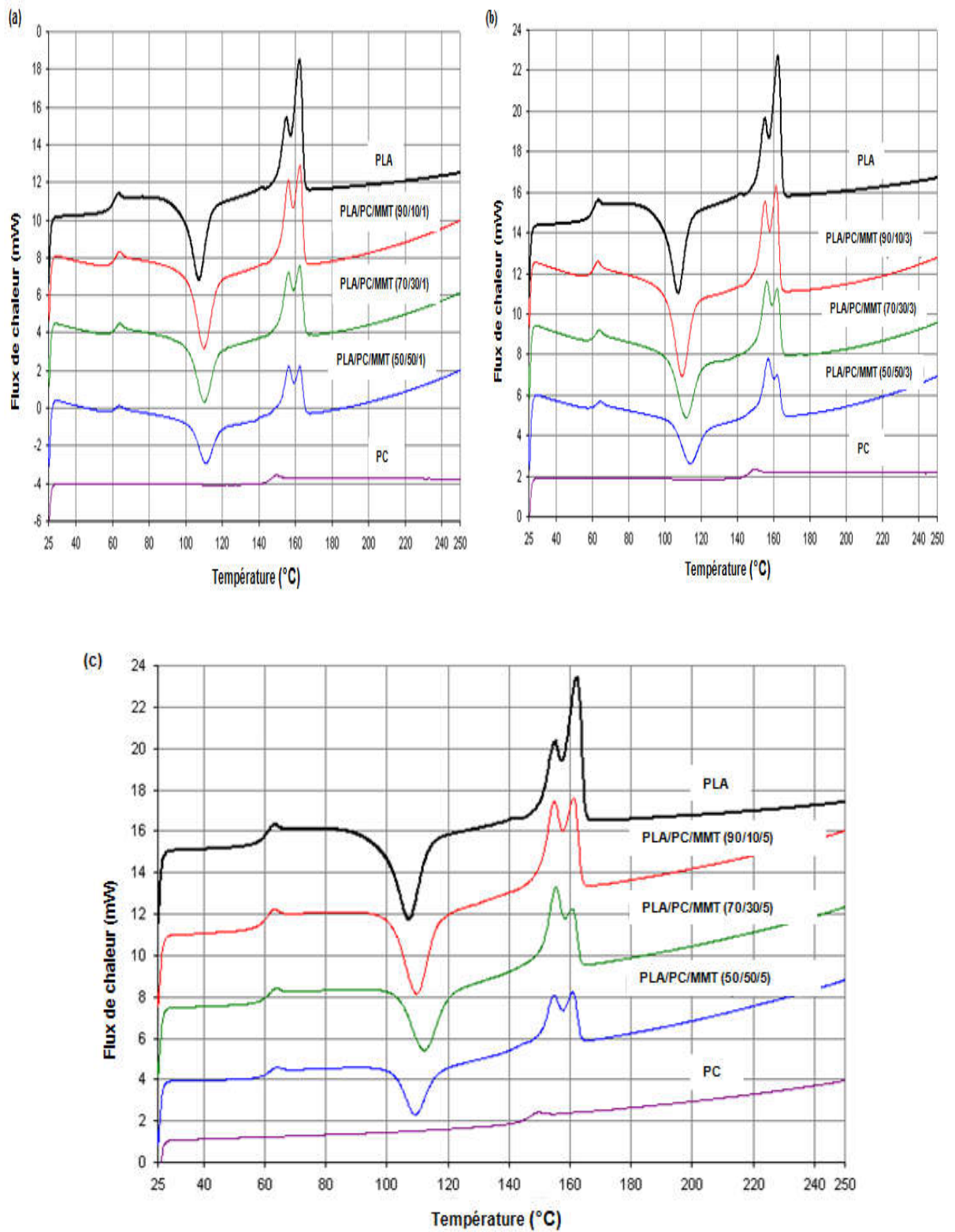


Figure IV.7 Thermogrammes DSC des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec : (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de MMT

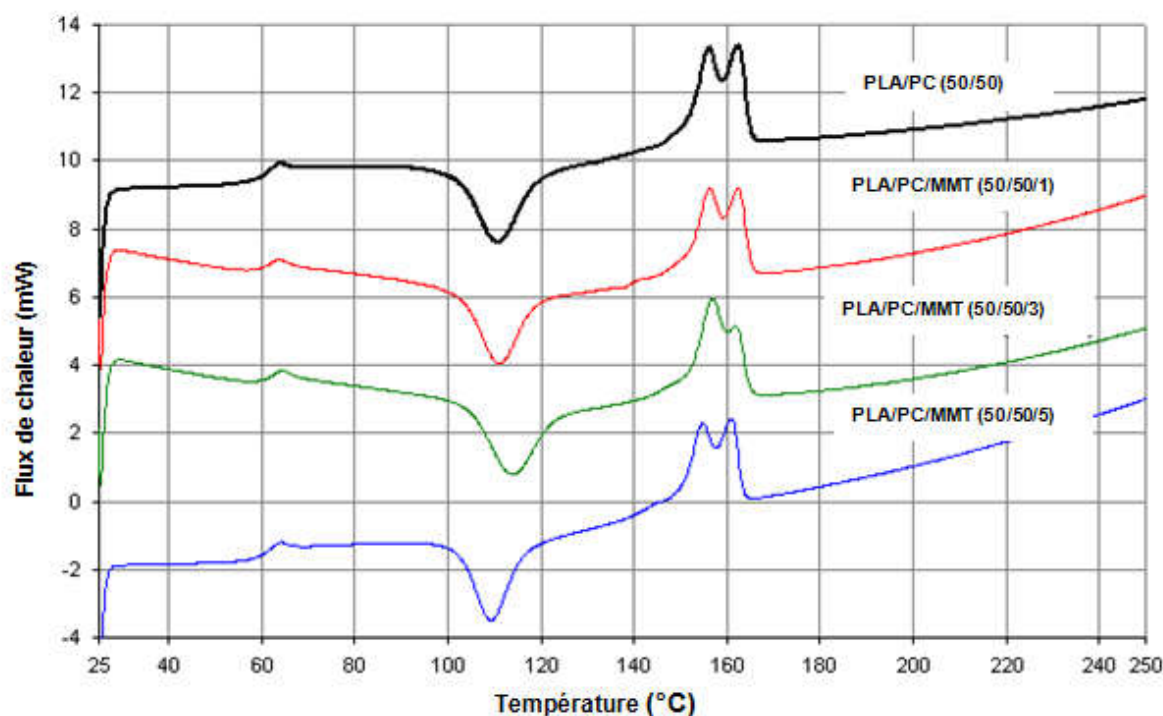


Figure IV.8 Thermogrammes DSC des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) et à différents taux de MMT

IV.2.3. Propriétés viscoélastiques des nanocomposites PLA/PC/MMT

Les figures IV.9 (a), (b) et (c) représentent, respectivement, les variations du module de conservation G' en fonction de la température pour les nanocomposites à 1, 3 et 5% de MMT. Dans la zone de températures inférieures à la T_g du PLA, les nanocomposites montrent des modules légèrement inférieurs à celui du PLA pur mais proches de ceux des mélanges (PLA/PC) sans MMT car ils sont intermédiaires entre ceux des deux homopolymères. Ceci est particulièrement dû à un effet de compensation entre les effets plastifiant de l'agent surfactant et rigidifiant des particules minérales. Le module des nanocomposites diminue, par la suite lorsque la T_g du PLA est atteinte. Comme il a été discuté dans la partie relative aux nanocomposites PLA/MMT, la T_g de la phase PLA est très affectée par la concentration de l'argile. Il semblerait aussi que celle-ci soit aussi fonction de sa contribution dans la matrice, tel qu'il est illustré par les figures IV.10 (a), (b) et (c) donnant les variations de $\tan \delta$ en fonction de la température et de la composition. Du point de vue structurel, MMT pourrait avoir une affinité à la fois pour le PLA et le PC car les T_g s des deux phases dans les nanocomposites sont plus faibles que pour les homopolymères. Cependant, il est probable que son affinité pour la phase PLA soit supérieure et que la diminution de la T_g de la phase PC soit en partie due à l'effet plastifiant de la phase PLA qui se trouve dans un état proche de la fusion au voisinage de la transition vitreuse du PC.

Dans les nanocomposites à 1% de MMT, seul celui à matrice (90/10) montre une décroissance de la T_g à cause des chaînes du surfactant qui plastifient le PLA plus qu'il n'est rigidifié par les particules d'argile qui y sont présentes en faible concentration. La phase PLA dans les nanocomposites à matrices (50/50) et (70/30) maintient une T_g égale à celle de l'homopolymère, en raison de la compensation de la diminution de la rigidité, liée aux taux de PLA, par l'effet plastifiant de l'argile. En conséquence, le PLA entame la cristallisation froide à la même T_c que le PLA pur, contrairement au nanocomposite à (90/10) dont la phase PLA cristallise plus tôt. Après la cristallisation froide, plus le taux de PC augmente et plus le module est plus élevé.

Dans les nanocomposites à 3% de MMT, la phase PLA ne montre pas de variation de la T_g en fonction de la composition de la matrice. Le nanocomposite à matrice (70/30) montre le module le plus élevé dans la région précédant la transition vitreuse et dans la zone de cristallisation froide. Ceci est sans doute dû à la viscosité du mélange qui a été favorable à une meilleure dispersion de l'argile. Aussi, sa température de cristallisation est déplacée vers une plus haute température en raison de l'effet inhibiteur des particules d'argile. Par ailleurs, le nanocomposite à matrice (90/10) présente le plus faible module après la transition vitreuse à cause de sa concentration élevée en PLA alors que celui à matrice (50/50) a un module du même ordre que celui du PLA pur.

Enfin, à 5% de MMT, les mélanges PLA/PC offrent des systèmes nanocomposites rigides où la T_g de la phase PLA est légèrement plus basse que celle du PLA pur en raison d'un effet plastifiant négligeable comparé au taux important de l'argile dont les agrégats rigidifient les mélanges. La température de cristallisation froide est y in affectée et le module de conservation y est proportionnel à la contribution du PC dans la matrice. En résumé, les effets de MMT sur les propriétés thermiques des nanocomposites à matrice PLA/PC sont liés à la fois à son taux et à la composition de la matrice qui conditionnent, entre autres, la qualité de la dispersion, l'intensité des interactions et l'ampleur de l'effet plastifiant assuré par l'agent surfactant de MMT, tel qu'il est illustré par les figures IV.11 (a) et (b).

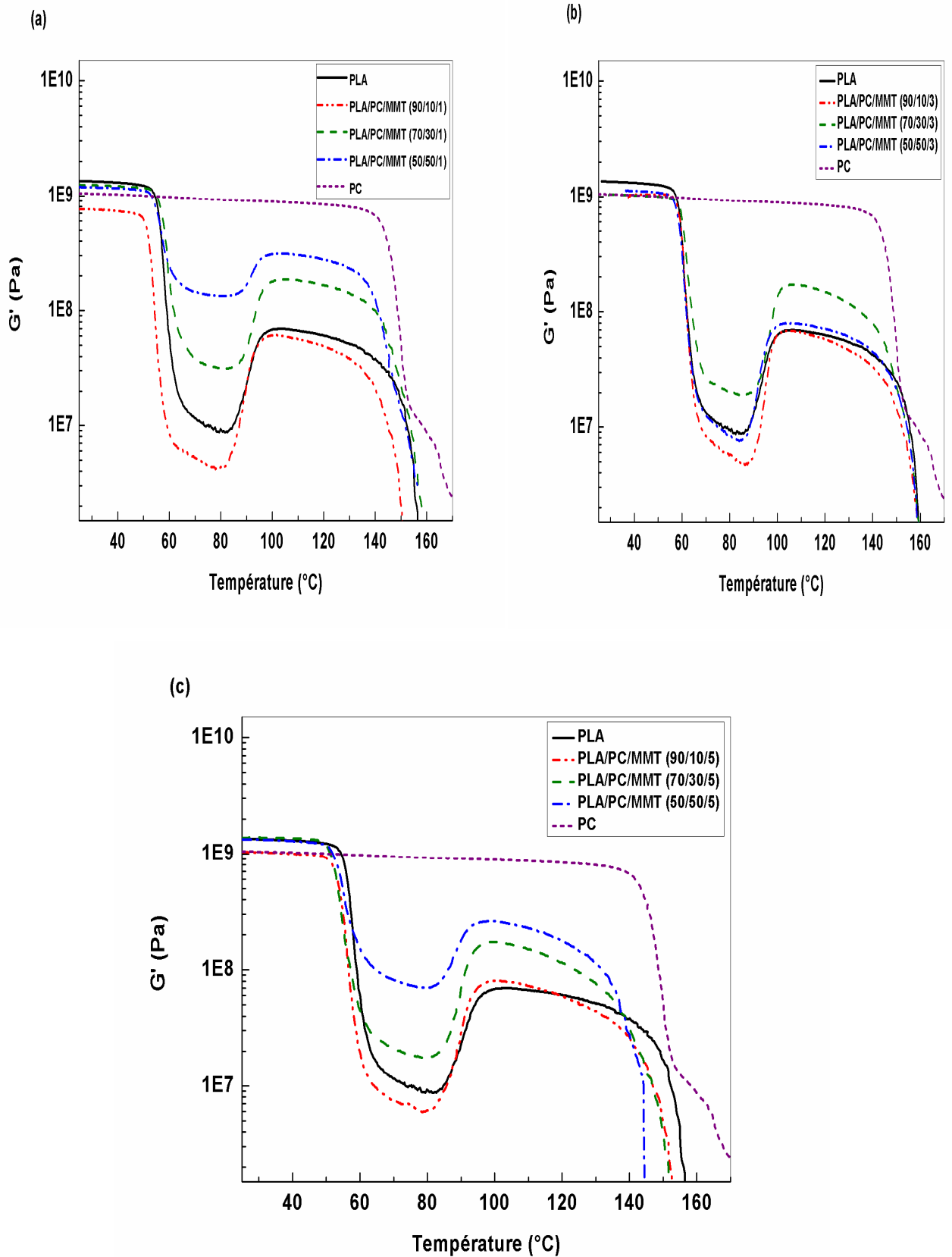


Figure IV.9 Variations du module de conservation des nanocomposites PLA/PC/MMT en fonction du taux de MMT : (a) 1%, (b) 3% et (c) 5%

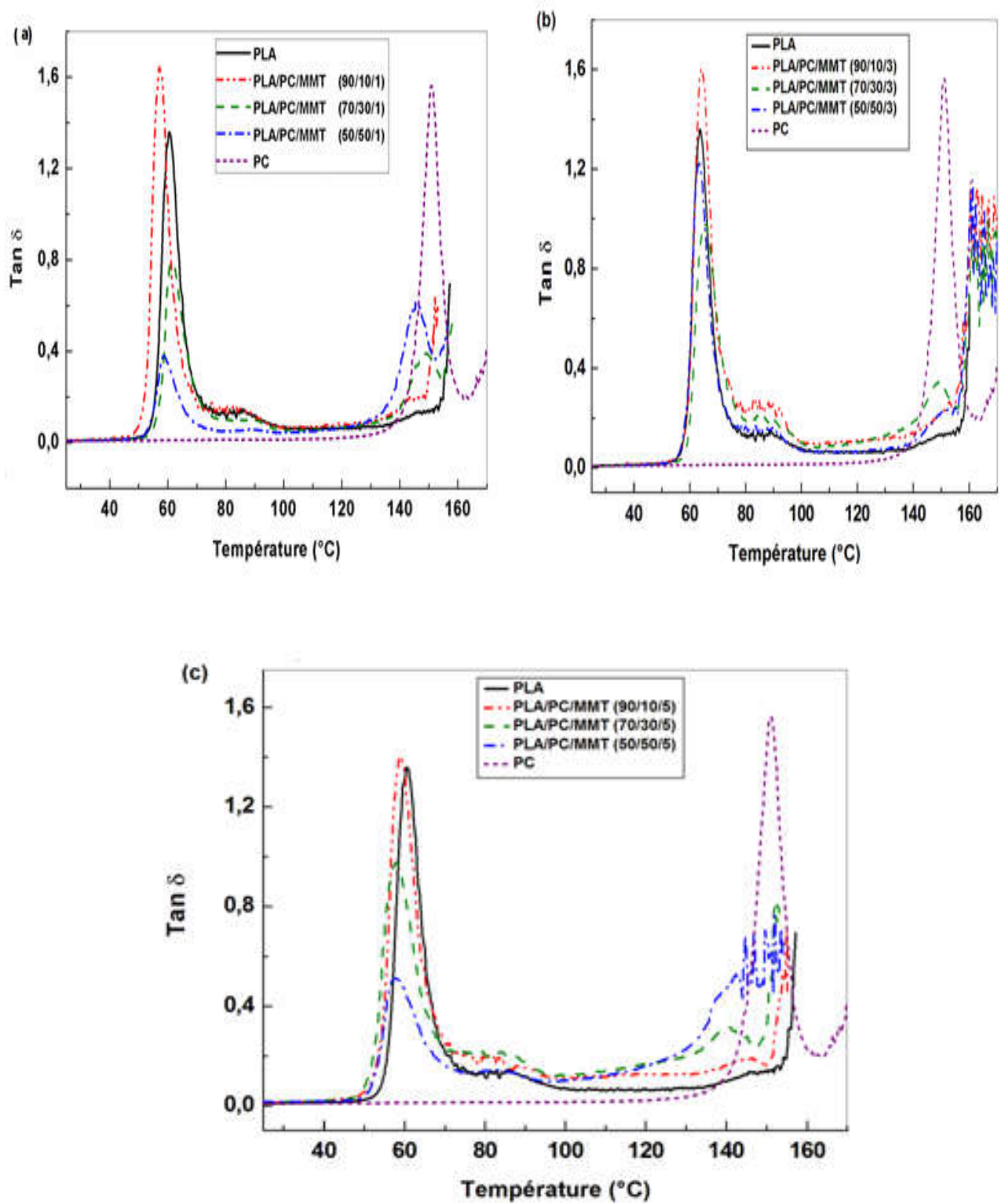


Figure IV.10 Variations de $\tan \delta$ des nanocomposites PLA/PC/MMT en fonction du taux de MMT: (a) 1%, (b) 3% et (c) 5%

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des T_g s et des maximums des pics de $\tan \delta$ déterminées à partir des thermogrammes DMA pour les phases PC et le PLA dans les nanocomposites. Relativement aux mélanges PLA/PC, les valeurs des maximums de $\tan \delta$ de la phase PC diminuent sensiblement alors que celles de la phase PLA augmentent avec l'ajout de MMT. Ce résultat suggère que la MMT utilisée présente une plus grande affinité pour la phase PC, mais ceci reste à confirmer par la suite des essais.

Tableau IV.2 Valeurs des T_g s et des maximums des pics de $\tan \delta$ déterminées à partir des variations de $\tan \delta$ pour les phases PC et PLA dans les mélanges PLA/PC et leurs nanocomposites

PLA/PC	100/0	90/10	70/30	50/50
	0% MMT			
T_g PLA (°C)	63,64	63,64	64,37	62,65
Max. $\tan \delta$ PLA	1,34	1,21	0,75	0,39
T_g PC (°C)	-	151,88	150,42	149,34
Max. $\tan \delta$ PC	-	0,21	0,39	0,69
1% MMT				
T_g PLA (°C)	60	57	61	59
Max. $\tan \delta$ PLA	1,60	1,63	0,78	0,38
T_g PC (°C)	-	144	148	146
Max. $\tan \delta$ PC	-	0,20	0,39	0,61
3% MMT				
T_g PLA (°C)	64	64	64	63
Max. $\tan \delta$ PLA	1,34	1,60	0,94	1,20
T_g PC (°C)	-	151	149	151
Max. $\tan \delta$ PC	-	0,35	0,23	0,23
5% MMT				
T_g PLA (°C)	63	59	58	58
Max. $\tan \delta$ PLA	1,43	1,39	0,97	0,50
T_g PC (°C)	-	145	140	143
Max. $\tan \delta$ PC	-	0,18	0,30	0,53

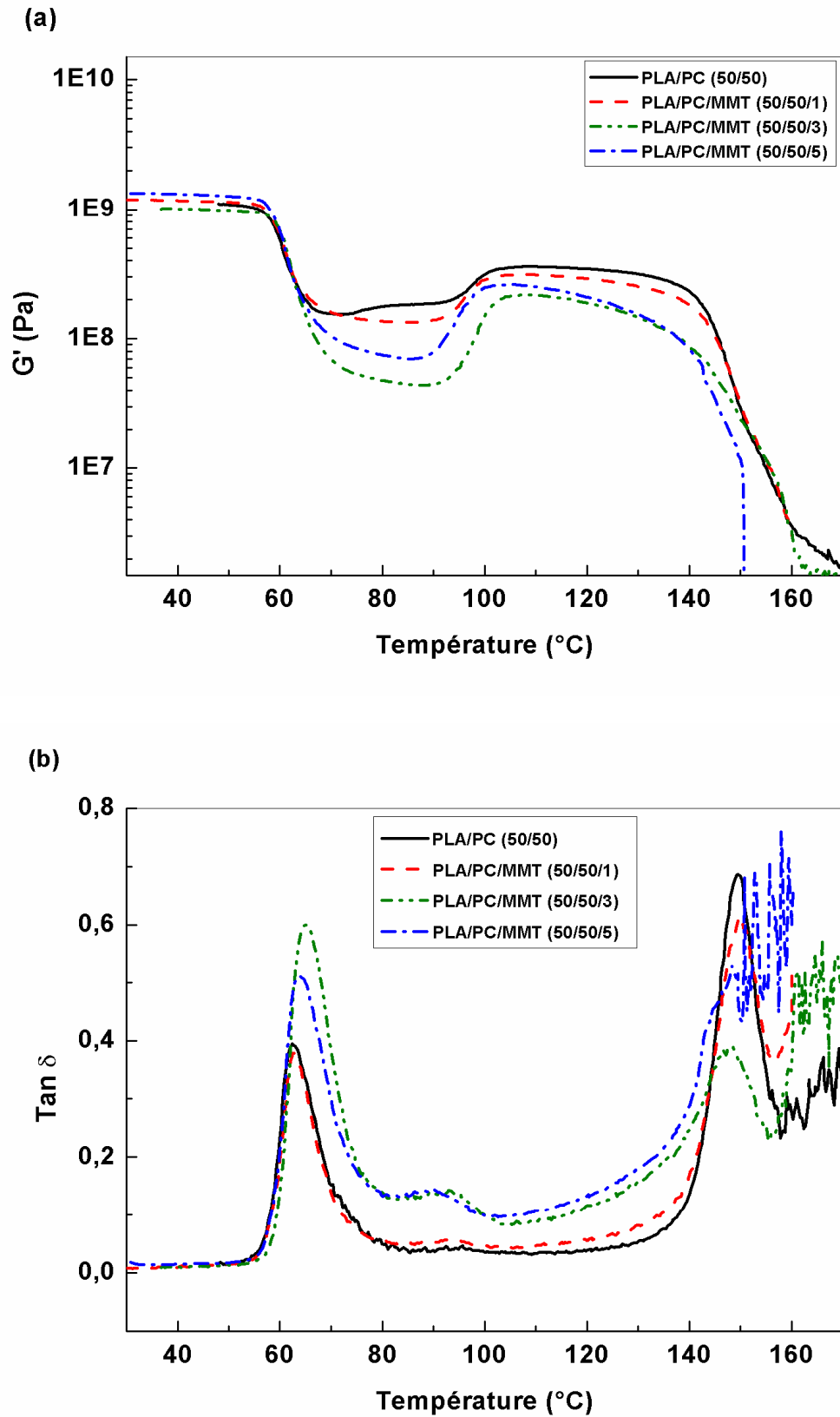


Figure IV.11 Thermogrammes DMA des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) et à différents taux de MMT: (a) module de conservation et (b) $\tan \delta$

IV.2.4. Etude morphologique des nanocomposites PLA/PC

La figure IV.12 illustre l'évolution de la morphologie des nanocomposites à 3% de MMT et à matrices PLA/PC (90/10) (micrographie (a)), (70/30) (micrographie (b)) et (50/50) (micrographie (c)). La micrographie (a) montre que la phase PC se présente sous forme de nodules sphériques ayant des diamètres compris entre 5,63 à 1,25 μm . Les particules d'argile ne sont pas visibles car elles sont bien enrobées par les polymères. Après l'augmentation du taux de PC jusqu'à 30%, nous remarquons que la taille des particules de la phase dispersée diminue jusqu'à atteindre des dimensions comprises entre 3,125 à 0,62 μm . Ceci met en évidence un effet d'affinement de la dispersion engendré par l'ajout de l'argile organo-modifiée qui a apparemment permis de donner le meilleur compromis entre les effets rigidifiant et plastifiant de la nanocharge et de la composition de la matrice permettant un cisaillement suffisamment intense pour permettre le clivage des domaines de PC en des nodules plus fins. Enfin, la micrographie (c) du nanocomposite à matrice PLA/PC (50/50) met en évidence une morphologie co-continue présentant quelques domaines irréguliers ayant des dimensions comprises entre 7,5 à 1,875 μm . L'affinement de la taille des nodules de la phase dispersée en présence d'argile organo-modifiée relativement aux mélanges a déjà été signalé par As'Habi et al. [12] en étudiant le mélange PLA/PEBDL. Ils ont expliqué que ceci pourrait être dû à la diminution de l'énergie interfaciale et l'inhibition de la coalescence à cause de la présence d'une barrière solide autour des nodules de la phase dispersée ou à l'interface améliorant ainsi l'adhésion.

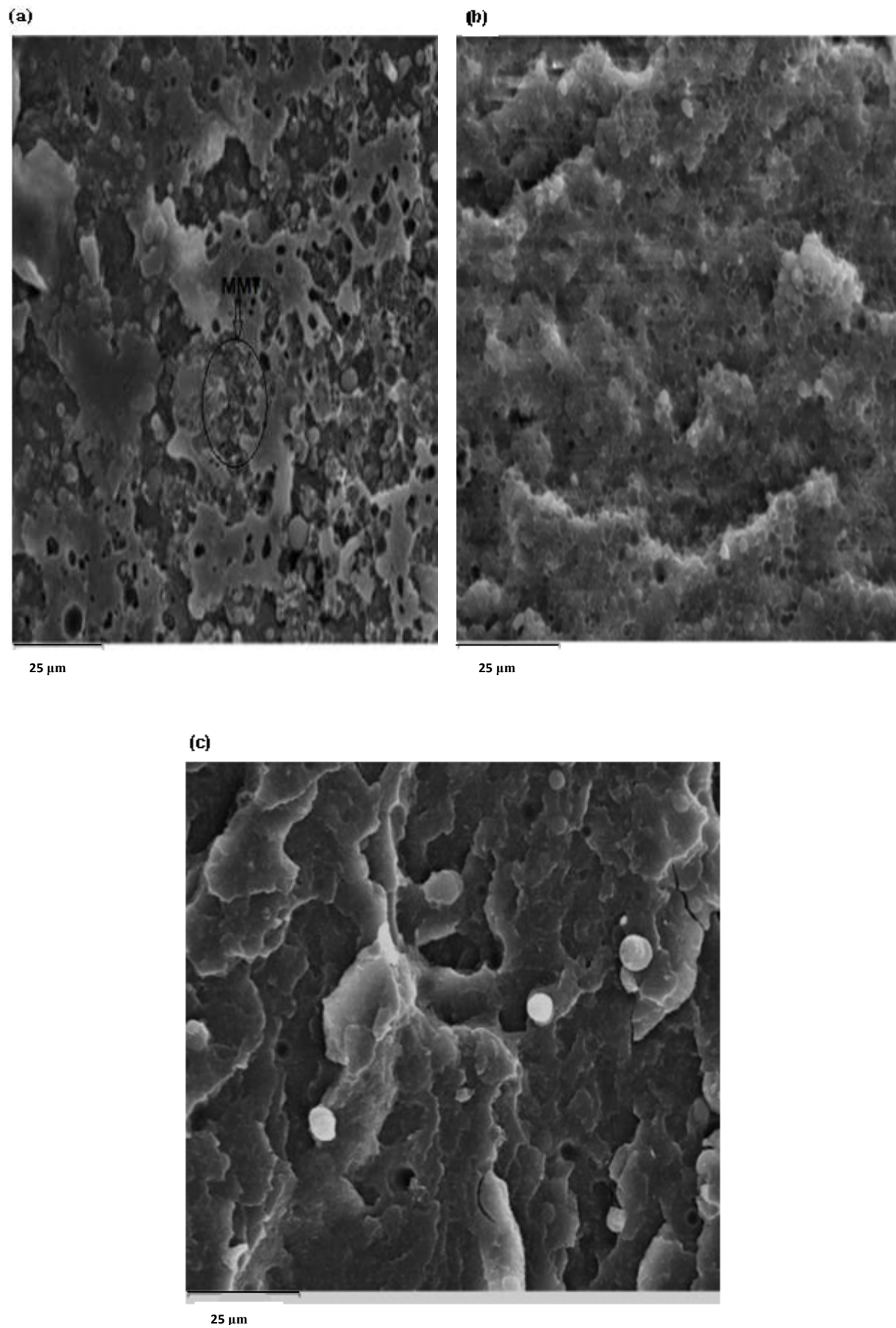


Figure IV.12 Micrographies MEB des nanocomposites PLA/PC/MMT : (a) (90/10/3), (b) (70/30/3) et (c) (50/50/3)

IV.2.5. Biodégradation des nanocomposites PLA/PC/MMT

Les résultats de la mesure des variations de la masse des échantillons des nanocomposites PLA/PC/MMT et PLA/MMT à 3% de MMT sont reportés sur la figure IV.13 qui met en évidence le rôle crucial de l'argile dans le processus de biodégradation. En effet, on observe qu'en présence de MMT, le PLA et la matrice PLA/PC montrent une aptitude plus prononcée à la décomposition en raison de l'action catalytique de l'argile qui accélère le processus biodégradation. La fragilité accrue de ces matériaux aux attaques par les micro-organismes présents dans le sol est principalement due au rôle promoteur de l'interface polymère/argile qui induit une absorption plus importante d'eau chargée de micro-organismes qui ainsi accèdent plus facilement aux groupements clivables des chaînes de PLA [13-16].

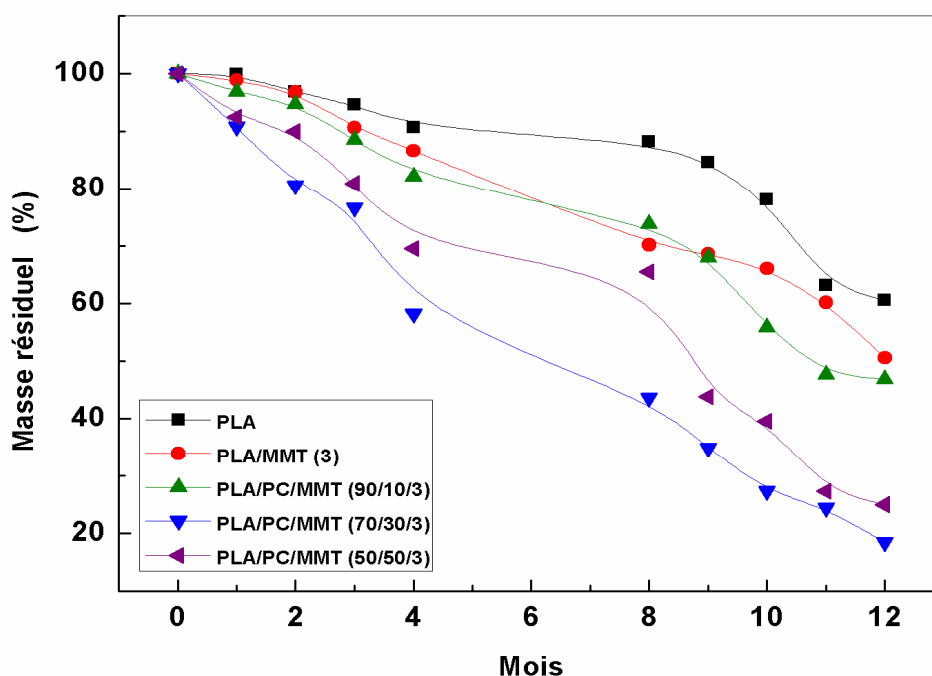


Figure IV.13 Variations de la masse résiduelle des nanocomposites à 3% de MMT en fonction du temps d'enfouissement dans le sol

En raison de la plus grande diffusion de l'eau provenant du compost arrosée de boue activée, le processus d'hydrolyse du PLA se trouve fortement favorisé. Ainsi, après hydrolyse sévère, la fragmentation se produit et crée une plus grande surface de contact entre l'échantillon du composite et l'environnement dégradant, comme le montre la figure IV.14, ce qui facilite notablement l'assimilation du PLA par les micro-organismes [12, 13]. Le mélange PLA/PC/MMT (70/30/3) révèle la perte de masse la plus importante en raison de la

morphologie du matériau qui montre un affinement des nodules de PC, augmentant de ce fait l'aire de contact du milieu environnant avec la phase PLA.



Figure IV.14 Photographies illustrant l'évolution de la biodégradation des nanocomposites à matrices PLA et mélanges PLA/PC non catalysés

IV.3. Caractérisation des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac

IV.3.1. Variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac

Les variations du couple de malaxage des nanocomposites PLA/PC/MMT mélangés avec 0,25% de Sm-Acac sont décrites par la figure IV.15. Les valeurs du couple à la stabilité des nanocomposites à matrice catalysée et à 3% de MMT sont nettement inférieures à celles de leurs homologues à matrice non catalysée mais supérieures à celles des mélanges non chargés. Ces variations mettent en évidence les effets antagonistes de MMT et du Sm-Acac sur la viscosité de la matrice. En effet, il a été montré que Sm-Acac provoque la diminution du couple grâce à son effet en tant que plastifiant et catalyseur des réactions d'inter-échange. De l'autre côté, MMT induit un effet rigidifiant, qui augmente le couple dû, à la fois, à sa nature minérale et à ses interactions avec les polymères. L'effet observé consiste en la résultante des différentes actions et il semble positif relativement aux mélanges catalysés non chargés vue l'augmentation du couple qui assure un meilleur cisaillement.

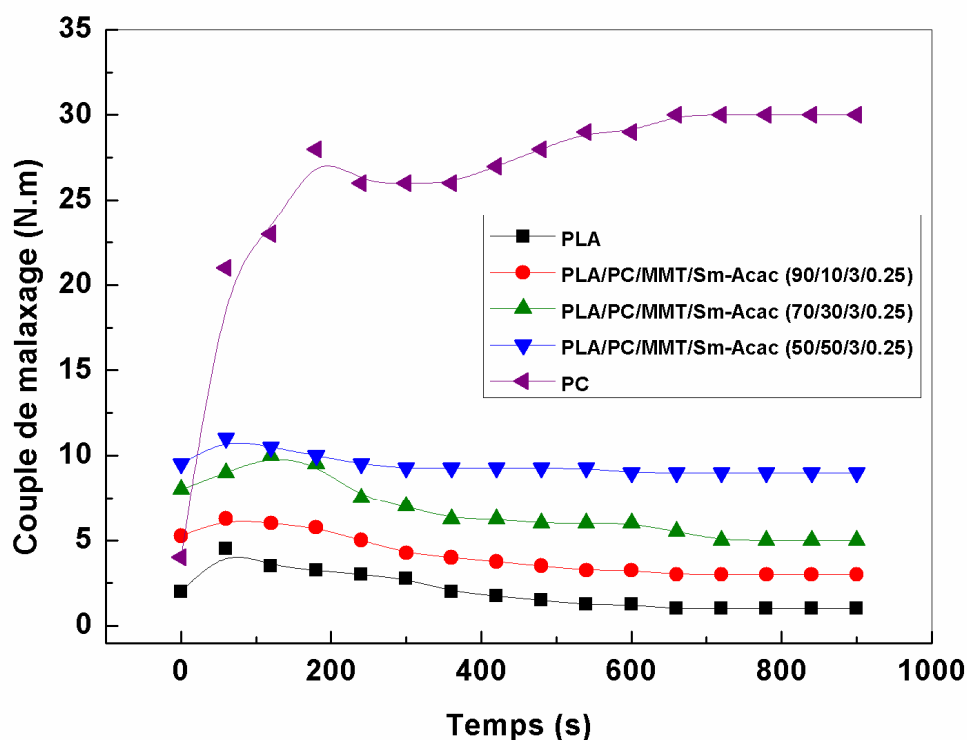


Figure IV.15 Variations du couple de malaxage en fonction du temps des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac

IV.3.2. Analyse DRX des nanocomposites PLA/PC/MMT avec et sans Sm-Acac

Les résultats de l'analyse DRX de MMT et des nanocomposites PLA/PC/MMT (50/50/3) avec et sans catalyseur sont reportés dans la figure IV.16. Le diffractogramme du nanocomposite (50/50/3) ne révèle plus que le pic caractéristique de l'espace basal de MMT vers $5,64^\circ$ correspondant à une distance inter lamellaire de 0,78 nm. La phase PC confère à la matrice une viscosité relativement élevée, dans laquelle les chaînes de PLA se trouvent piégées et ne peuvent ainsi s'intercaler (figure IV.2). Ceci est aussi à l'origine de l'augmentation de la distance inter lamellaire de MMT. Cependant, le diffractogramme du nanocomposite (50/50/3/0,25) ne montre plus le pic de MMT, ni à sa position initiale ni aux angles supérieurs. Ceci suggère que le pic de MMT a soit été déplacé vers les petits angles ce qui est synonyme de la formation d'une structure intercalée, ou qu'il a complètement disparu dû à l'exfoliation de l'argile. La formation d'un nanocomposite intercalé ou exfolié est très probable vue le fait que les chaînes de PLA seules réussissent à s'intercaler. Cette aptitude est encore plus favorisée dans le mélange préparé en présence de catalyseur vue la diminution de la viscosité jusqu'à aboutir à une intensité de cisaillement suffisante pour vaincre les

interactions inter-feuillet et exfolier MMT. L'insertion des chaînes de PLA comportant des unités de PC volumineuses peut aussi être la cause de l'exfoliation de l'argile.

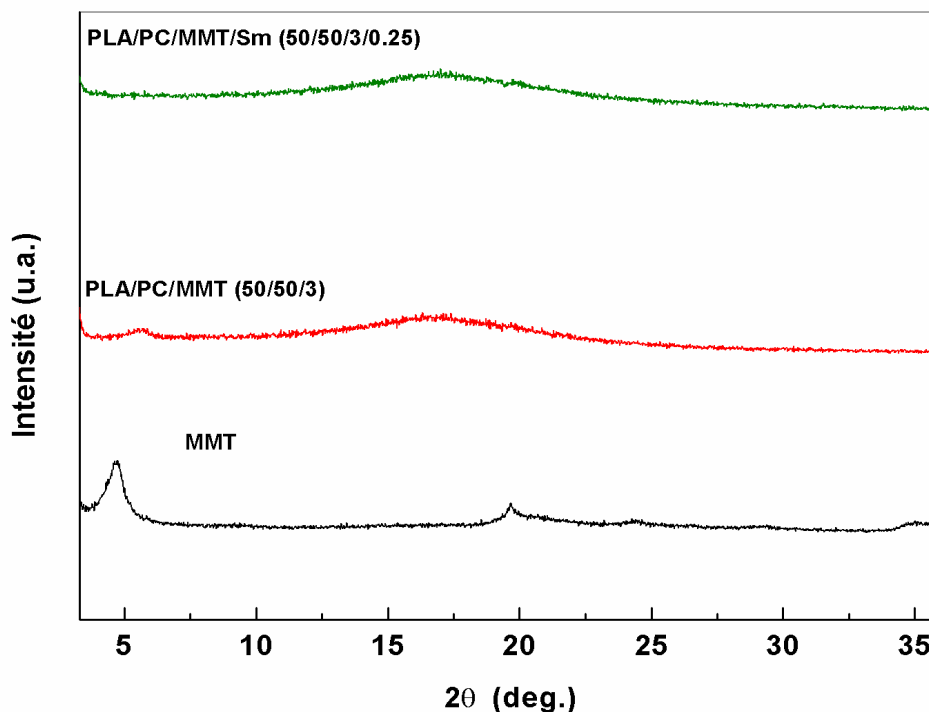


Figure IV.16 Diffractogrammes RX des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec et sans Sm-Acac.

IV.3.3. Propriétés thermiques des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac

La figure IV.17 représente le thermogramme DSC du second cycle de chauffage des homopolymères et des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec 0,25% de Sm-Acac. La T_g de la phase PLA varie faiblement contrairement aux températures de cristallisation et de fusion qui diminuent sensiblement en raison des effets de MMT et de Sm-Acac sur le processus de cristallisation. Il faut rappeler que la T_c de la phase PLA pouvait augmenter en présence de MMT, mais décroît en présence de 0,25% de Sm-Acac qui induit aussi la diminution des températures de fusion T_{f1} et T_{f2} . Dans les systèmes PLA/PC /MMT/Sm-Acac, la T_c de la phase PLA est plus faible que celle de la même phase dans les mélanges catalysés, car à l'effet du catalyseur vient s'ajouter également l'effet nucléant et/ou plastifiant du tensioactif des nanoparticules de l'argile. Aussi, les températures de fusion de la phase PLA dans les nanocomposites sont nettement supérieures à celles de la même phase dans le mélange catalysé ne contenant pas de MMT. Ceci semble dire que, probablement, des cristaux plus organisés sont formés dû aux particules de MMT [17].

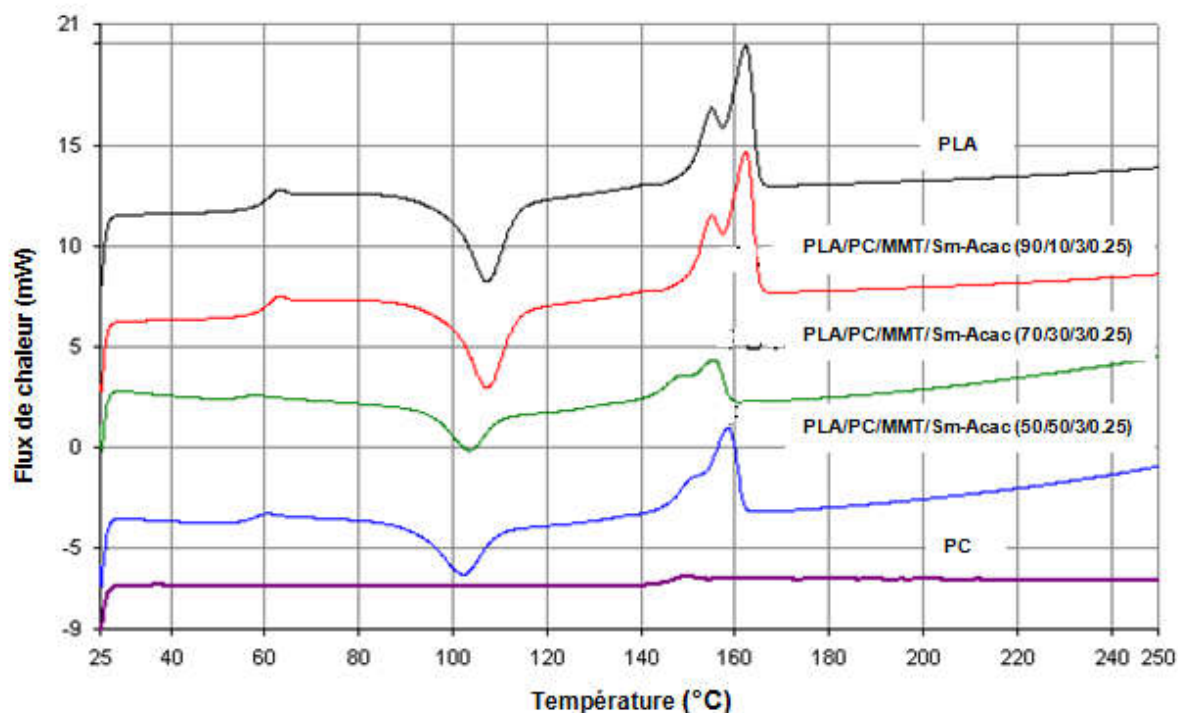


Figure IV.17 Thermogrammes DSC des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac

IV.3.4. Propriétés viscoélastiques des nanocomposites PLA/PC /MMT/Sm-Acac

Les figures IV.18 (a) et (b) représentent, respectivement, les variations du module de conservation et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les nanocomposites PLA/PC/MMT préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac. Nous observons que dans la région vitreuse, les mélanges ont des modules de conservation compris entre ceux des deux homopolymères. Ces modules chutent brusquement à la transition vitreuse de la phase PLA dont la T_g se trouve légèrement inférieure à celle du PLA pur, et ce en raison des effets déjà discutés plus haut (figure IV.18 (b)). Au-delà de la transition vitreuse, nous notons que le module est d'autant plus élevé que la contribution de la phase PC dans la matrice est plus importante. Ensuite, il diminue brusquement quand la T_g de la phase PC est atteinte. Cette dernière montre une diminution plus significative que la T_g de la phase PLA à cause de la contribution des réactions d'interéchange qui permettent l'insertion d'unités de PLA, de plus grande mobilité, dans les chaînes de PC et leur action plastifiante (tableau IV.3). En outre, la comparaison des valeurs des maximums de $\tan \delta$ des nanocomposites montre qu'après l'ajout du Sm-Acac, celles correspondant à la phase PLA ont diminué alors que celle de la phase PC ont augmenté. Ceci traduit certainement un changement majeur dans les l'intensité

des interactions, engendré par des modifications structurales importantes au sein de chacune des phases de la matrice.

Par ailleurs, et à l'opposé du mélange (50/50) catalysé par 0,25% de Sm-Acac qui a révélé une amélioration notable du module de conservation dans la région comprise entre la transition vitreuse et la cristallisation, à cause de la compatibilisation par le copolymère synthétisé in-situ, le nanocomposite à base de cette même matrice ne montre aucune augmentation du module dans cette zone. Ceci suggère que le taux d'interéchange se produisant en présence de MMT est relativement limité et peut être insuffisant pour induire un renforcement aussi remarquable que pour le mélange catalysé non chargé. Les nanoparticules d'argile semblent agir comme barrière entre les groupements fonctionnels des deux polymères, ce qui ne leur permet pas d'interagir et former un taux de copolymère notable à l'interface. Ceci est aussi en parfait accord avec les résultats de DRX qui ont soutenu la formation de structures intercalées ou exfoliées. L'intercalation de chaînes de PLA diminue la probabilité de leur réaction avec celles de PC alors que dans le nanocomposite exfolié, les nanofeuillets de MMT agissent comme barrière entre les groupements fonctionnels rendant impossible leur réaction. Le fait que les particules d'argile diminuent le taux des réactions d'interéchange est également confirmé par les résultats de DSC qui ont montré qu'en raison des échanges limités, peu de variations sont notées sur les comportements thermiques des nanocomposites à matrice catalysée, particulièrement la cristallisation. Il en ressort aussi que pour le taux d'argile étudié (3%), l'effet produit par l'ajout de MMT semble être dominant sur celui dû au catalyseur.

Tableau IV.3 Valeurs des T_g s et des maximums des pics de $\text{Tan } \delta$ déterminées à partir des thermogrammes DMA des nanocomposites avant et après l'ajout du Sm-Acac.

PLA/PC/MMT	90/10/3			70/30/3			50/50/3				
	Sm-Acac (%)						0				
T_g PLA (°C)	63	62	59	64	64	63					
Max. Tan δ PLA	1,60	0,77	0,41	1,60	0,94	1,20					
T_g PC (°C)	-	144	140	151	149	151					
Max. Tan δ PC	-	0,36	0,47	0,35	0,23	0,23					

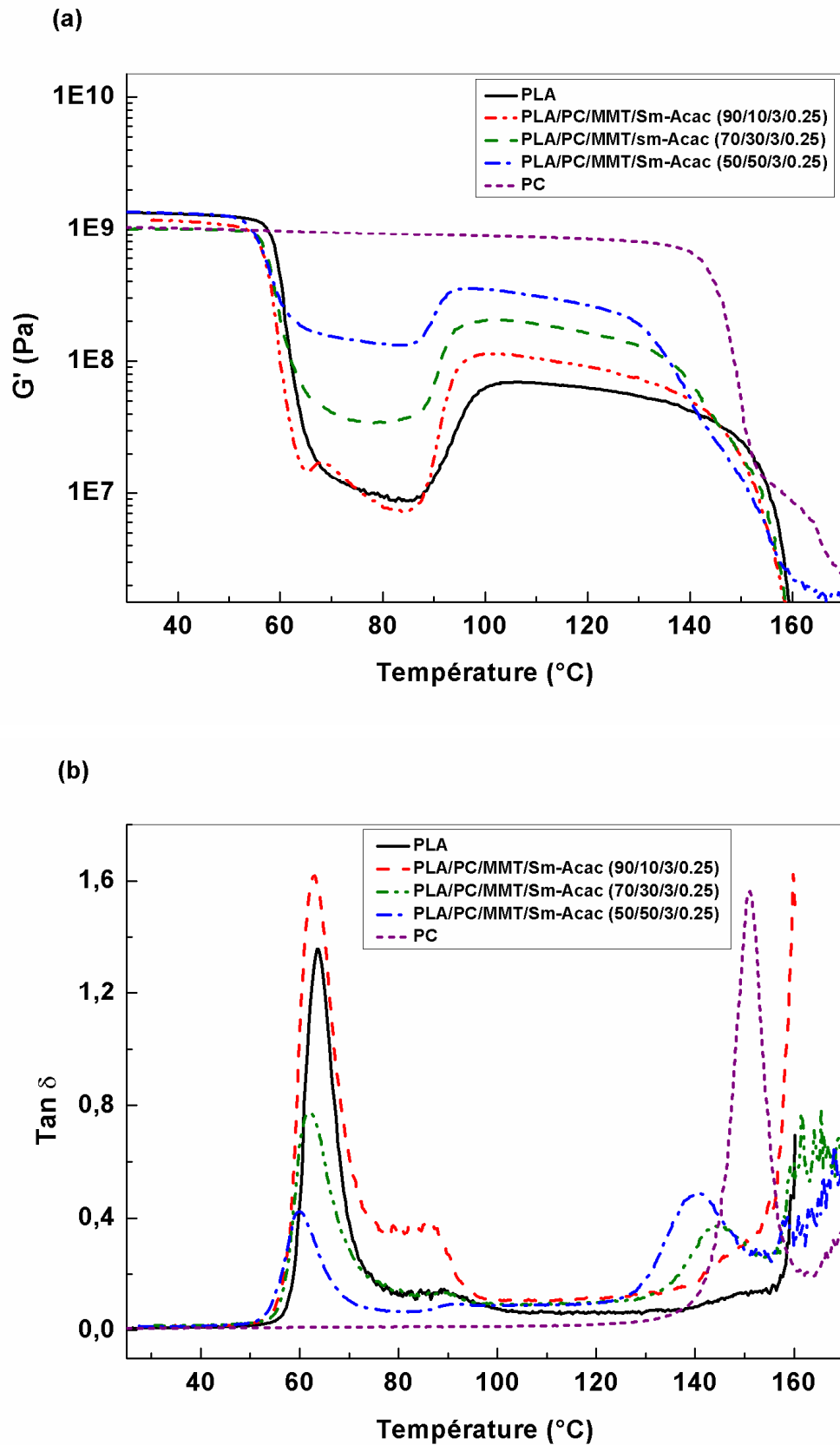


Figure IV.18 Thermogrammes DMA des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec 0,25% de Sm-Acac : (a) module de conservation et (b) Tan δ

IV.3.5. Stabilité thermique des nanocomposites PLA/ PC/MMT avec et sans Sm-Acac

Les figures IV.19 (a) et (b) représentent les thermogrammes TG et DTG du PLA, du PC, du mélange PC/PLA (50/50) et de leurs nanocomposites. Les températures de début de décomposition des nanocomposites PLA/MMT et PC/MMT diminuent relativement à celles des homopolymères en raison de la décomposition de l'agent surfactant dont les produits de dégradation accélèrent la décomposition thermique des deux polymères. Contrairement au PLA, nous remarquons que le nanocomposite PC/MMT possède une T_{dmax} supérieure à celle du PC ce qui met en évidence les bonnes interactions entre le polymère et les nanoparticules d'argile d'où leur contribution à l'amélioration de sa résistance thermique.

D'autre part, le nanocomposite PLA/PC/MMT (50/50/3) montre une stabilité thermique nettement meilleure que celle du mélange correspondant et se décompose essentiellement selon deux stades. Après une minime perte de masse due à la décomposition de l'agent surfactant de MMT, la dégradation thermique de la phase PLA de la matrice s'amorce puis montre une T_{dmax} à une température supérieure à celle de la même phase dans le mélange. De même, la décomposition de la phase PC commence, atteint un maximum et s'achève à des températures plus élevées que celles de la phase PC dans le mélange. Les valeurs des paramètres de décomposition du PLA, du PC, du mélange PLA/PC (50/50) et de leurs nanocomposites sont reportées dans le tableau IV.4.

Après l'ajout du catalyseur, le nanocomposite à matrice catalysée montre une décomposition thermique en quatre stades (figures IV.20 (a) et (b)). Le premier stade correspond à la décomposition simultanée du catalyseur et de l'agent surfactant dont les produits de dégradation amorcent aussi la décomposition précoce de la phase PLA. Le second stade est dû à l'existence d'une structure à base de PLA mais de plus grande stabilité en raison de ses interactions avec la phase minérale MMT. Le troisième stade, qui se situe entre ceux du PLA et du PC, caractérise la décomposition de la phase copolymère résultant des réactions d'interéchange à l'interface entre les homopolymères. Ces trois premiers stades présentent des caractéristiques de décomposition en-dessous de celles du nanocomposite (50/50/3). Enfin, le dernier stade de décomposition correspondant à la phase PC met en évidence une amélioration de la stabilité relativement aux mélanges avec et sans catalyseur et ce en raison des bonnes interactions de MMT avec la phase PC.

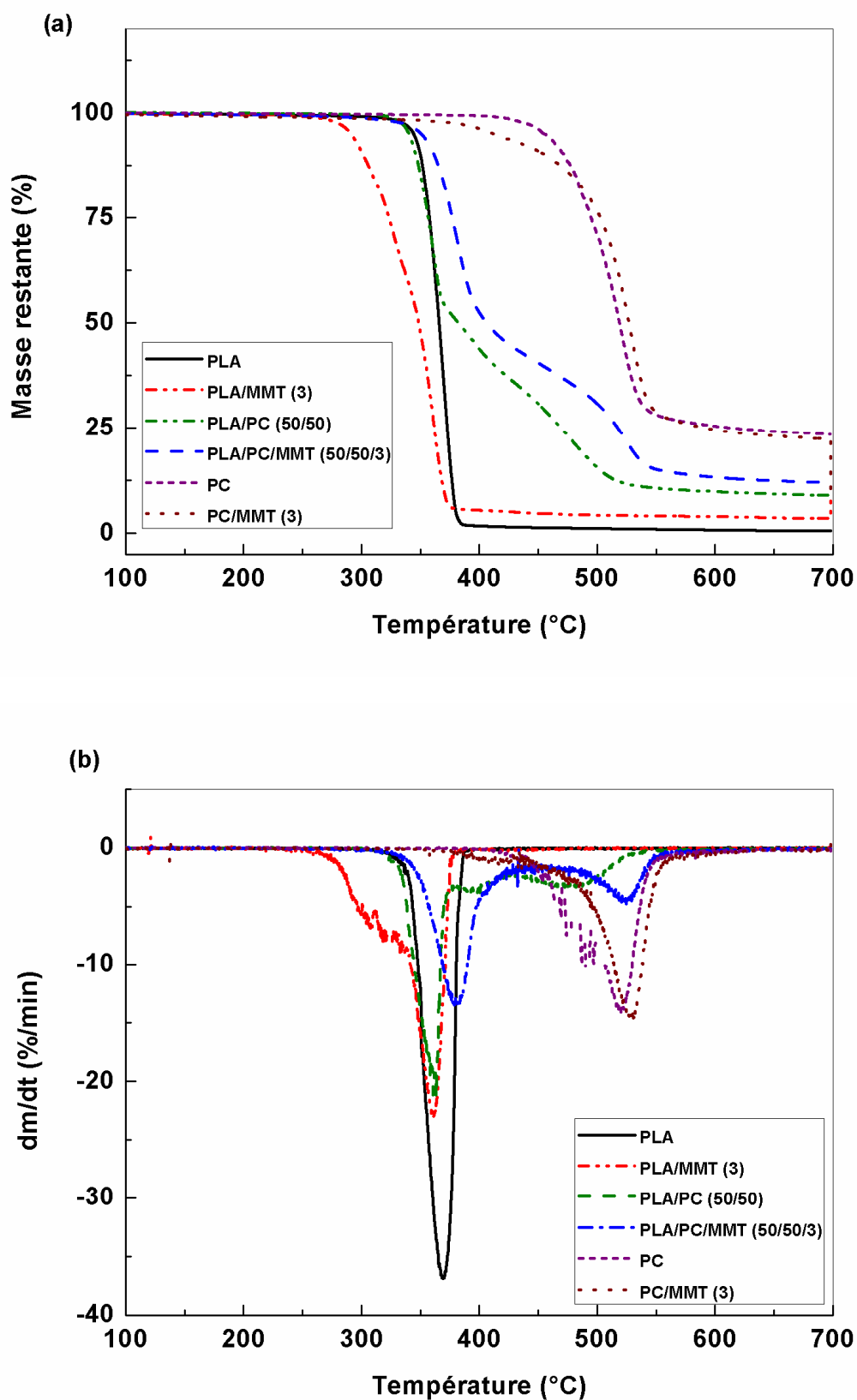


Figure IV.19 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des homopolymères, du mélange PLA/PC (50/50) et de leurs nanocomposites

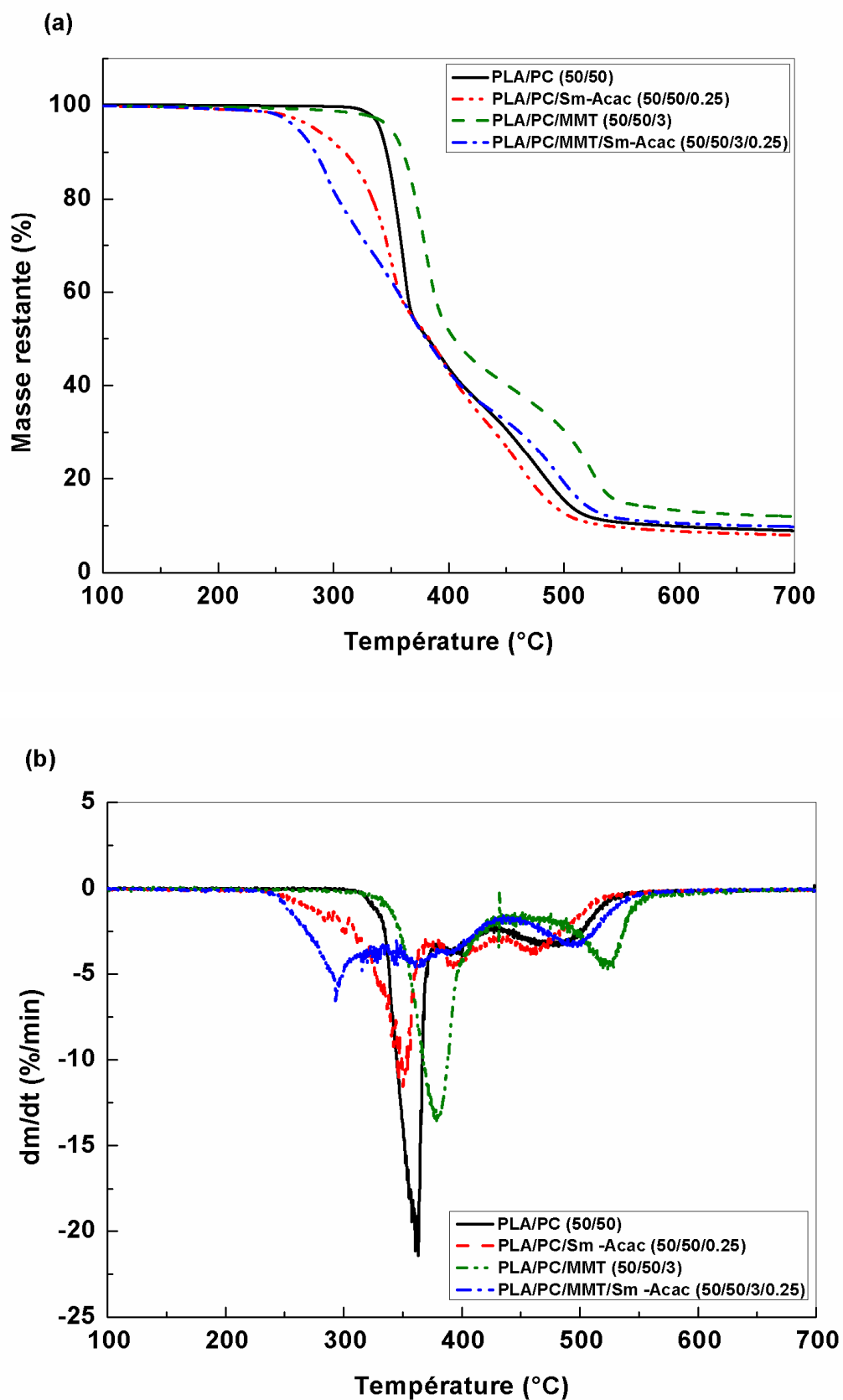


Figure IV.20 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des mélanges PLA/PC (50/50) et des nanocomposites PLA/PC/MMT (50/50/3) préparés avec et sans Sm-Acac

Tableau IV.4 Paramètres de décomposition des homopolymères, du mélange PLA/PC (50/50) et de leurs nanocomposites avec et sans Sm-Acac.

Paramètre	PLA/PC/MMT						
	100/0/0	100/0/3	50/50/0	50/50/3	50/50/0,25/3	0/100/0	0/100/3
Premier stade							
T _{d0} (°C)	295	266	311	337	245	410	397
T _{df} (°C)	388	378	380	433	325	627	595
T _{dmax} (°C)	368	359	362	381	292	521	531
V _d (%/min)	2,3	1,16	1,70	1	1,5	0,93	1
Perte de masse (%)	1,28	5,84	-	-	-	23,6	22,91
Deuxième stade							
T _{d0} (°C)	-	-	346	462	340	-	-
T _{df} (°C)	-	-	422	573	372	-	-
T _{dmax} (°C)	-	-	376	527	362	-	-
Perte de masse (%)	-	-	-	12,41	-	-	-
Troisième stade							
T _{d0} (°C)	-	-	432	-	380	-	-
T _{df} (°C)	-	-	541	-	431	-	-
T _{dmax} (°C)	-	-	477	-	394	-	-
Perte de masse (%)	-	-	9,20	-	-	-	-
Quatrième stade							
T _{d0} (°C)	-	-	-	-	452	-	-
T _{df} (°C)	-	-	-	-	588	-	-
T _{dmax} (°C)	-	-	-	-	498	-	-
Perte de masse (%)	-	-	-	-	9,97	-	-

IV.3.6. Etude morphologique des mélanges PLA/PC /MMT/Sm-Acac

La figure IV.21 représente les micrographies MEB des nanocomposites à 3% de MMT et à matrices PLA/PC/Sm-Acac (90/10/0,25) (micrographie (a)), (70/30/0,25) (micrographie (b)) et (50/50/0,25) (micrographie (c)). La micrographie (a) met en évidence la bonne dispersion de la phase PC sous forme de nodules ayant des diamètres de 2 à 0,33µm. Aussi, la micrographie (b) de la matrice (70/30/0,25) montre un affinement des domaines de la phase PC des dimensions comprises entre 18 à 1,5 µm pour la matrice ne contenant pas de MMT à des dimensions entre 6,57 à 1,31µm pour le nanocomposite. Ces résultats permettent de

rendre compte de la contribution à la fois des réactions de transestérification et de MMT dans l'amélioration de la dispersion du PC dans la matrice PLA. L'amélioration de la dispersion d'un polymère dans un autre polymère sous l'action d'une nanocharge a déjà été reportée par As'habi et al. [12]. Enfin, la micrographie (c) montre que la matrice (50/50/0,25) présente une morphologie co-continue où les phases interpénétrées PLA et PC sont encore totalement immiscibles.

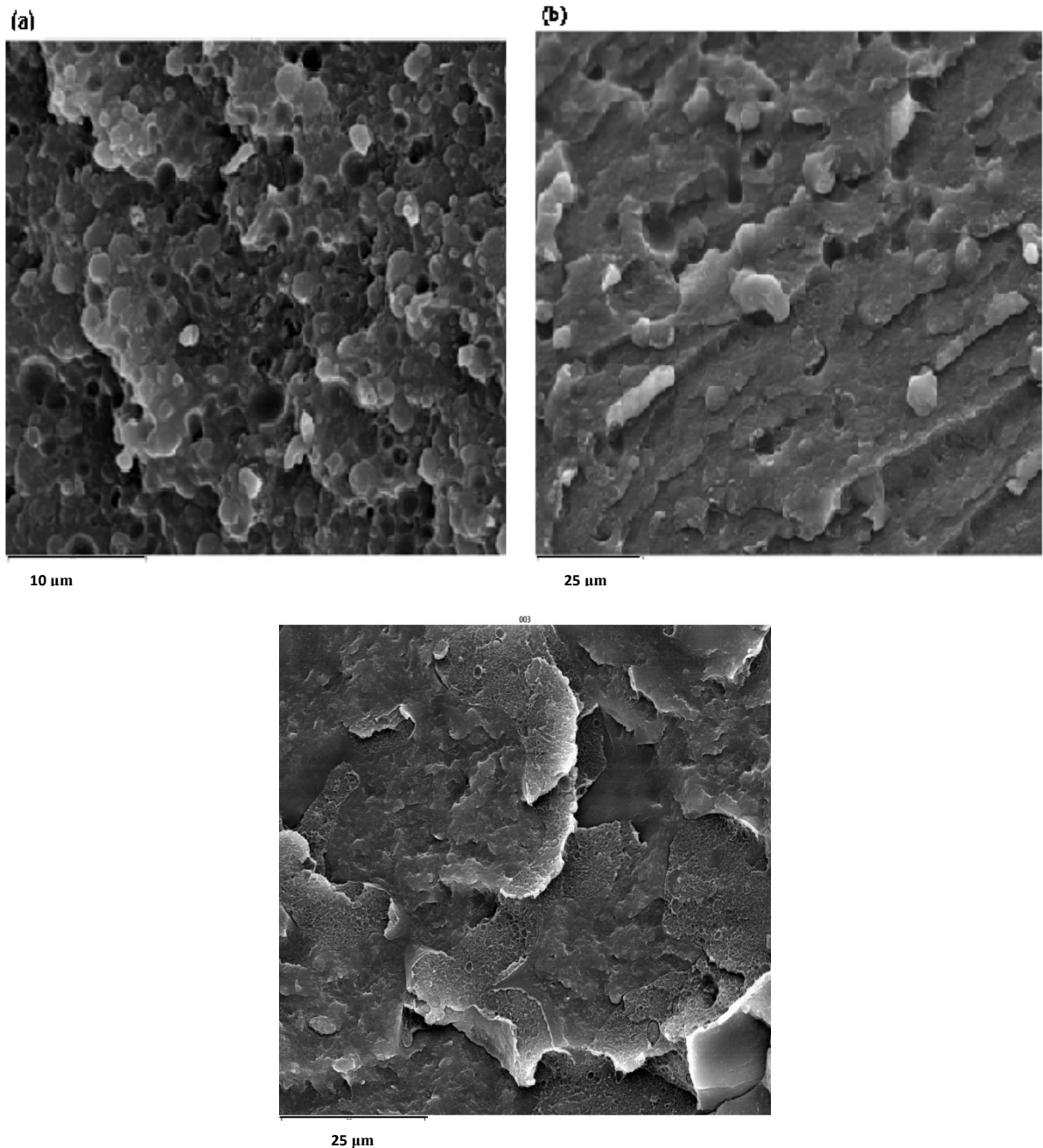


Figure IV.21 Micrographies MEB des nanocomposites PLA/PC/MMT : (a) (90/10/3), (b) (70/30/3) et (c) (50/50/3) préparés en présence de 0,25% de Sm-Acac

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Arena, M. Gennari, G. Camino. *React. Funct. Polym.* Vol 73 (2013) 540.
- [2] K. S. Anderson, S. H. Lim, M. A. Hillmyer. *J Appl Polym Sci.* Vol 89 (2003) 3757.
- [3] S. R. Sinha, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda. *Macromol.* Vol 35 (2002) 3104.
- [4] M. Jollands, R. K. Gupta. *J Appl Polym Sci.* Vol 118 (2010) 1489.
- [5] E. Kontou, P. Georgiopoulos, M. Niaounakis. *Polym Compos.* Vol 33 (2012) 282.
- [6] J. Gamez-Perez, L. Nascimento, J. J. Bou, E. Franco-Urquiza, O. O. Santana, F. Carrasco. *J Appl Polym Sci.* Vol 120 (2011) 896.
- [7] K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino. *Mater Sci Eng C.* Vol 32 (2012) 1790.
- [8] P. Krishnamachari, J. Zhang, J. Lou, J. Yan, L. Uitenham. *Int J Polym Anal Charact.* Vol 14 (2009) 336.
- [9] M. Avella, J. De. Vlieger, J. Errico, M. E. Fischer, S. P. Vacca, M. G. Volpe. *Food Chem.* Vol 93 (2005) 467.
- [10] O. Arroyo, M. Huneault, B. D. Favis, M. N. Bureau. *Composites.* Vol 31 (2010) 114.
- [11] S. M. Laia, S. H. Wub, G. G. Linb, T. M. Don. *Europ Polym J.* Vol 52 (2014) 193.
- [12] L. As'habi, S. H. Jafari, H.A. Khonakdar, R. Boldt, U. Wagenknecht, G. Heinrich. *EXP Polymer Let.* Vol 7 (2013) 21.
- [13] K. M. Madhavan Nampoothiri, N. Nair, P. John. *Biores Technol.* Vol. 101 (2010) 8493.
- [14] Q. Zhou, M. Xanthos. *Polym Degrad Stabil.* Vol 93 (2008) 1450.
- [15] K. I. Park, M.A. Xanthos. *Polym Degrad Stabil.* Vol 94 (2009) 834.
- [16] A. S. Abreu, M. Oliveira, A.V. Machado. *Appl Clay Sci.* Vol 104 (2015) 277.
- [17] F. Perrin-Sarazin, M.T. Ton-That, M. N. Bureau, J. Denault. *Polym.* Vol 46 (2005) 11624.

Chapitre V

*Effet de l'ordre de dispersion de MMT
sur les propriétés des nanocomposites*

Chapitre V

Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur les propriétés des nanocomposites PLA/PC/MMT

V.1. Analyse de la structure des nanocomposites par DRX

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence l'effet de la méthode de dispersion de MMT sur les performances des nanocomposites. Rappelons qu'un taux de 3% de MMT a été dispersé d'abord dans la phase PLA avant d'ajouter le PC ou dans la phase PC en premier lieu puis le PLA a été ensuite ajouté. Ces nanocomposites ont été préparés avec 0 et 0,25% de Sm-Acac. Des nanocomposites où MMT est dispersée en même temps dans les phases PC et PLA ont déjà été discutés.

La caractérisation par DRX des six différents matériaux a donné les résultats reportés dans la figure V.1. Nous remarquons qu'en absence de catalyseur, les diffractogrammes des nanocomposites comportent le pic caractéristique de l'espace basal de l'argile ce qui exclut son éventuelle exfoliation ou intercalation. Nous remarquons, cependant, que le pic de MMT lorsque celle-ci est dispersée dans le PC s'est élargi relativement au cas où elle est mélangée d'abord dans la phase PLA. Ceci laisse penser que l'affinité de MMT pour la phase PC est meilleure que pour le PLA [1]. Par ailleurs, plusieurs auteurs [2-6] ont reporté que le PLA et MMT modifiée par le méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium pouvait donner lieu à une structure exfoliée ou intercalée en raison des interactions favorables entre les groupements fonctionnels des deux composants.

Après l'ajout du catalyseur de transestérification, nous remarquons que le pic de l'espace basal de MMT n'apparaît plus dans les diffractogrammes des nanocomposites, ce qui est en accord avec la formation d'une structure exfoliée, intercalée ou d'un mélange exfoliée/intercalée. D'une part, ceci peut être attribué au fait que l'effet plastifiant du Sm-Acac et des réactions de transestérification, qui diminuent la viscosité du mélange, ont amélioré la mobilité des chaînes des deux polymères ce qui a rendu aisée leur accès à l'espace inter-feuillets de MMT. D'autre part, on pourrait penser que l'exfoliation soit due à la grande tendance des deux polymères, dont les groupements fonctionnels sont liés aux feuillets de MMT, à échanger des segments de chaînes qui en se déplaçant vers les chaînes voisines entraînent avec eux les lamelles d'argile auxquelles ils sont liés provoquant ainsi

l'exfoliation. Ceci n'aurait été possible si les interactions PC/MMT et PLA/MMT n'étaient pas suffisamment fortes.

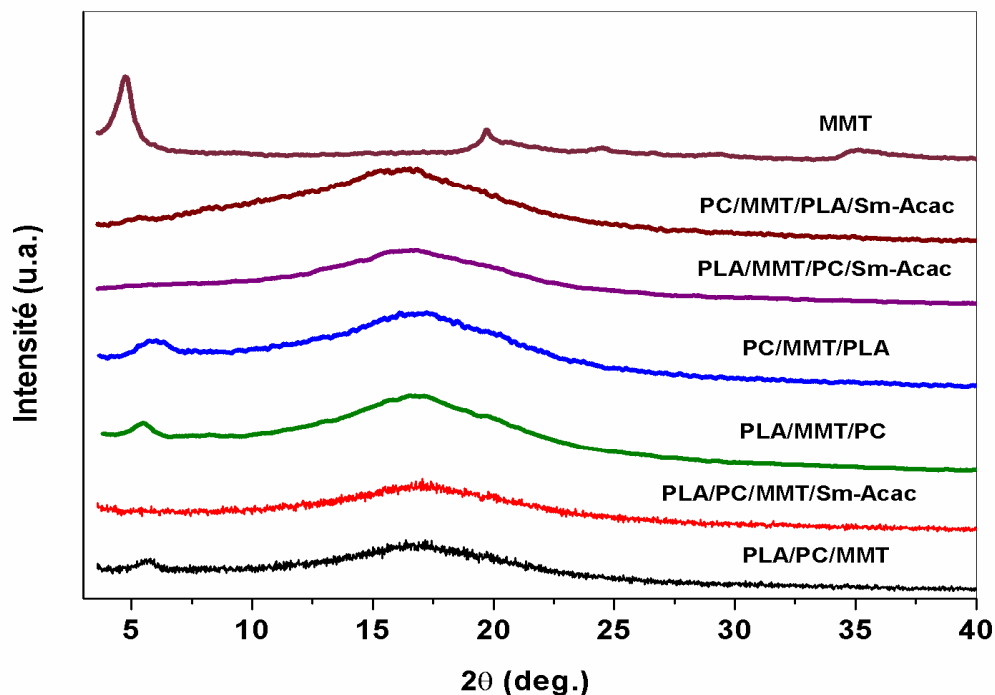


Figure V.1 Diffractogrammes RX caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac

V.2. Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur les propriétés thermiques

La figure V.2 montre les thermogrammes DSC du second cycle de chauffage des nanocomposites à matrice PLA/PC présentant différentes dispersion de MMT. L'étude des thermogrammes des matériaux à matrice non catalysée montre que la T_g de la phase PLA ne varie que légèrement avec le changement de la phase de dispersion de l'argile. Or, la température au maximum du pic de cristallisation est déplacée vers des températures plus élevées dans les nanocomposites PLA/MMT/PC et PLA/PC/MMT, ce qui suggère que les tactoïdes d'argile rendent le processus de cristallisation du PLA plus lent. En conséquence, la contribution de la phase cristalline désordonnée dans le processus de fusion devient plus importante. Dans le cas du nanocomposite PC/MMT/PLA, la cristallisation semble plus favorisée en raison de la localisation des particules d'argile dans la phase PC. Après l'ajout du catalyseur, la T_g de la phase PLA décroît sensiblement, mettant ainsi en évidence un changement dans la structure et/ou dans la viscosité du mélange formant la matrice. La

température de cristallisation du PLA dans chaque type de dispersion diminue notablement relativement à celle du nanocomposite à matrice non catalysée correspondant. Vue la structure exfoliée de ces matériaux, ceci constitue un résultat contradictoire, car il est toujours reporté que les nano-feuillets de l'argile exfoliée inhibent la cristallisation, alors que ses tactoïdes la favorisent [6].

Ainsi, il semblerait, qu'en présence de Sm-Acac, le processus de cristallisation de la phase PLA dans le mélange PLA/PC soit dépendant de divers autres facteurs dont la diminution de la viscosité et de la masse moléculaire qui favorisent le réarrangement des chaînes. Ainsi, les variations notées sur la T_c pourraient essentiellement être engendrées par ces effets et non pas dues à une éventuelle nucléation par les nano-feuillets d'argile qui, au contraire, ont un effet inhibiteur. Ces résultats sont confirmés par une diminution notable des températures de fusion qui montre une diminution de la longueur des chaînes du PLA et/ou la fusion de cristaux moins réguliers dus à une cristallisation plus rapide.

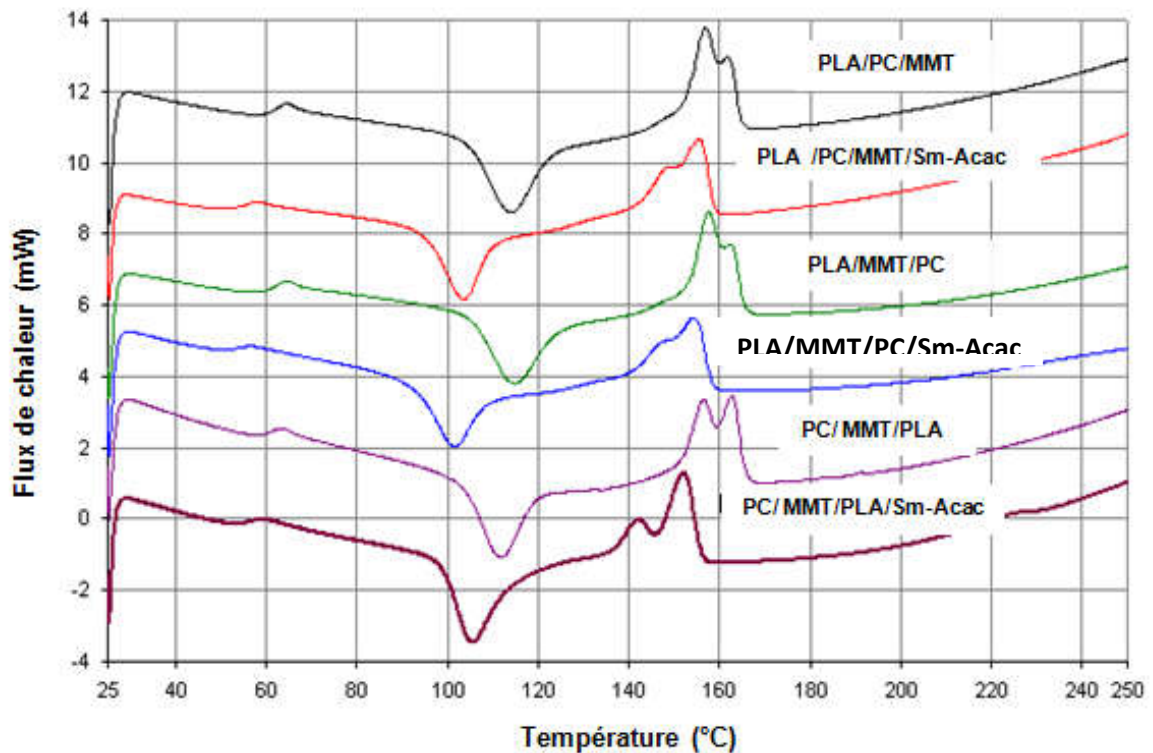


Figure V.2 Thermogrammes DSC caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac

V.3. Effet de l'ordre de dispersion sur les propriétés viscoélastiques

Les figures V.3 (a) et (b) présentent les variations du module de conservation et du facteur de perte pour les nanocomposites PLA/MMT/PC, PC/MMT/PLA et PLA/PC/MMT préparés avec sans catalyseur. La présence de MMT augmente notablement le module dans la zone vitreuse. Celui-ci diminue, par la suite, en mettant en évidence des variations notables de la T_g de la phase PLA en fonction de la méthode de dispersion de MMT et de l'ajout ou non du catalyseur.

En absence de Sm-Acac, les nanocomposites PLA/MMT/PC et PC/MMT/PLA présentent des modules supérieurs à celui du nanocomposite PLA/PC/MMT et montrent un glissement du palier de la cristallisation froide vers les hautes températures ce qui révèle que ce processus devient plus lent. Le fait que MMT puisse rendre la cristallisation de la phase PLA plus difficile malgré qu'elle soit dispersée dans la phase PC confirme sa migration vers la première phase lors du malaxage. Aussi, la rigidification de la phase PC paraît responsable du retard dans la cristallisation de la phase PLA. A la fin de la cristallisation froide, Le nanocomposite PC/MMT/PLA exhibe le module le plus important dû à la rigidité accrue de la phase PC et à l'approche de la fusion de la phase PLA. Enfin, quand la T_g du PC est atteinte, les modules des nanocomposites s'annulent. D'après la figure V.3 (b), la T_g de la phase PLA montre une variation relativement plus faible que celle observée pour la phase PC, qui diminue notablement, ce qui pourrait confirmer le fait que l'affinité de MMT pour cette dernière phase est meilleure.

Après l'ajout du catalyseur, les nanocomposites présentent des modules de conservation similaires aux précédents, mais révèlent une diminution évidente de la T_g de la phase PLA. Au-delà de cette température, leurs modules diminuent légèrement puis augmentent à nouveau dû à la cristallisation du PLA, qui dans ce cas commence à des températures inférieures, comme il a été reporté par les résultats de DSC. Après la cristallisation froide de la phase PLA, les nanocomposites exhibent des modules comparables à ceux des nanocomposites sans Sm-Acac, mais qui chutent brusquement pour des valeurs de T_g de la phase PC plus faibles. Ceci est plus évident sur les variations de $\tan \delta$ qui montrent que dans ce cas aussi, la diminution de la T_g de la phase PC est plus significative que celle notée pour la phase PLA. En effet, la décroissance de la phase PLA est essentiellement due à l'action plastifiante du catalyseur, car l'insertion d'unités PC dans cette phase devrait au contraire l'augmenter. Or, la diminution de la T_g de la phase PC est due à la fois à l'effet plastifiant du Sm-Acac et à l'insertion d'unités de PLA.

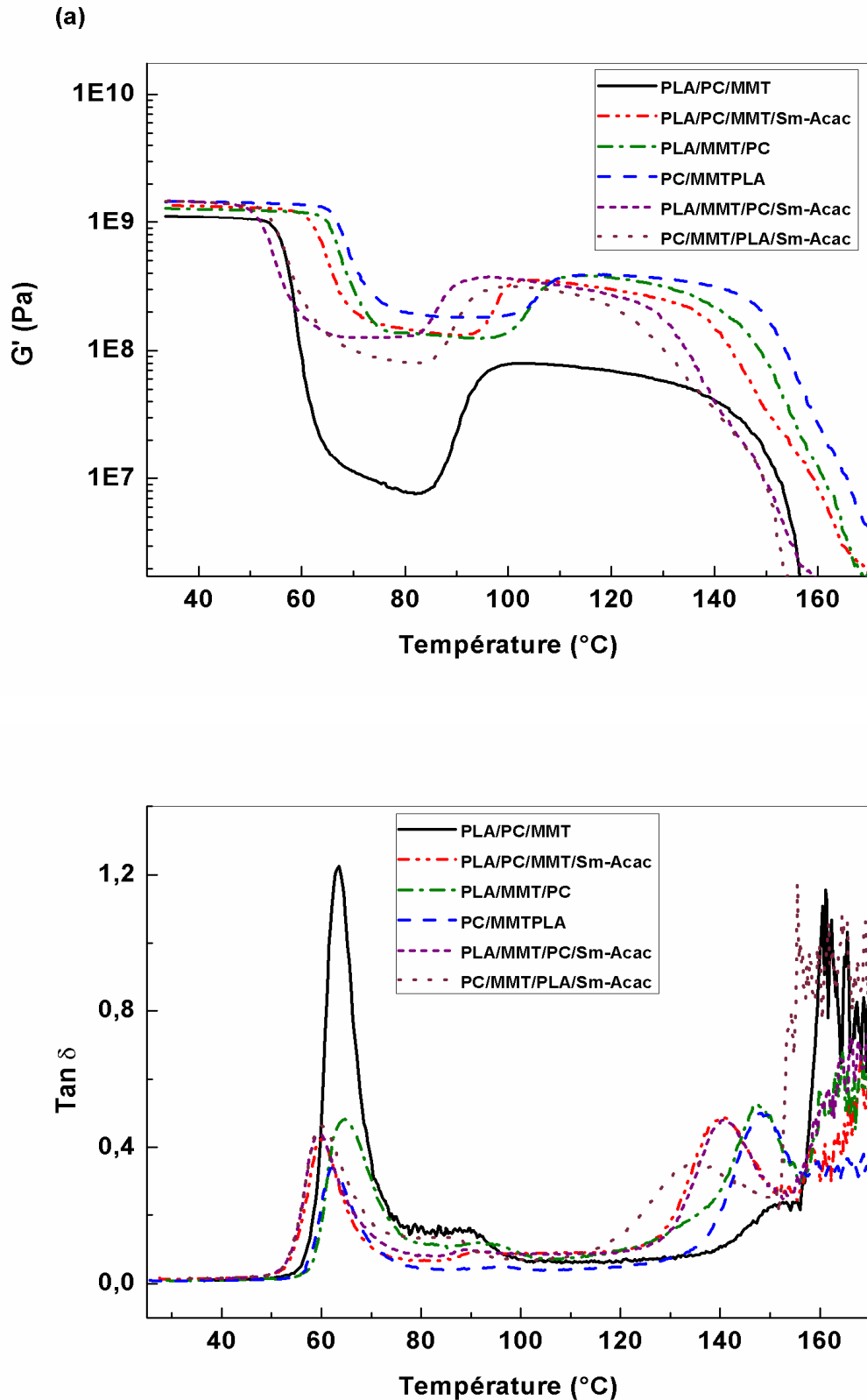


Figure V.3 Thermogrammes DMA caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac:

(a) module de conservation et (b) $\text{Tan } \delta$

V.4. Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur la stabilité thermique

Les figures V.4 (a) et (b) reportent les thermogrammes TG et DTG des nanocomposites PLA/MMT/PC et PC/MMT/PLA préparés avec et sans catalyseur. La comparaison des paramètres de décomposition des différents matériaux montrent que la méthode de dispersion de MMT est aussi déterminante pour leur stabilité thermique. En effet, nous remarquons que la dispersion de MMT dans l'une des phases de la matrice diminue sa stabilité thermique en raison de la décomposition de l'agent surfactant qui accélère celle des polymères [7]. Cependant, ceci n'affecte pas le nombre de stades de dégradation.

En présence de catalyseur, les nanocomposites PLA/MMT/PC et PC/MMT/PLA exhibent des comportements différents au cours de leur décomposition thermique qui se produit en quatre stades distincts. Les trois premiers stades de décomposition du nanocomposite PLA/MMT/PC traduisent sans aucun doute les processus de dégradation thermique du catalyseur, du surfactant et de structures intercalées et exfoliées PLA/MMT formant la phase PLA dans la matrice. Le dernier stade est dû à la décomposition de la phase PC qui s'amorce à une T_{d0} plus faible relativement à celle contenue dans le nanocomposite à matrice non catalysée probablement en raison de la présence d'unités de PLA de plus faible stabilité thermique. La décomposition de la phase homopolymère apparaît sous forme d'un petit épaulement sur le pic correspondant à la dégradation thermique de la structure intercalée PLA/MMT.

Par ailleurs, le nanocomposite PC/MMT/PLA montre un premier stade qui correspond à la décomposition du Sm-Acac et de l'agent surfactant de MMT. Celui-ci est suivi du second et troisième stades caractérisant la décomposition des phases intercalées et/ou exfoliées à bases de PLA, de PC et de copolymère dont les paramètres de décomposition sont notablement différents de ceux des homopolymères et des nanocomposites à matrice non catalysée en raison des contributions de MMT et du copolymère dans l'amélioration de la dispersion. Les variations notées sur les caractéristiques de ces deux phases fournissent la preuve que des changements structuraux et morphologiques importants se sont produits. Enfin, le dernier stade de décomposition correspond à la décomposition d'une structure intercalée à base de PC dans lequel s'est inséré aussi du PLA et qui présente alors une stabilité plus faible que l'homopolymère et la phase PC dans le nanocomposite sans catalyseur. Les paramètres de décomposition des nanocomposites PLA/MMT/PC, PC/MMT/PLA et PLA/PC/MMT sont reportés sur le tableau V.1.

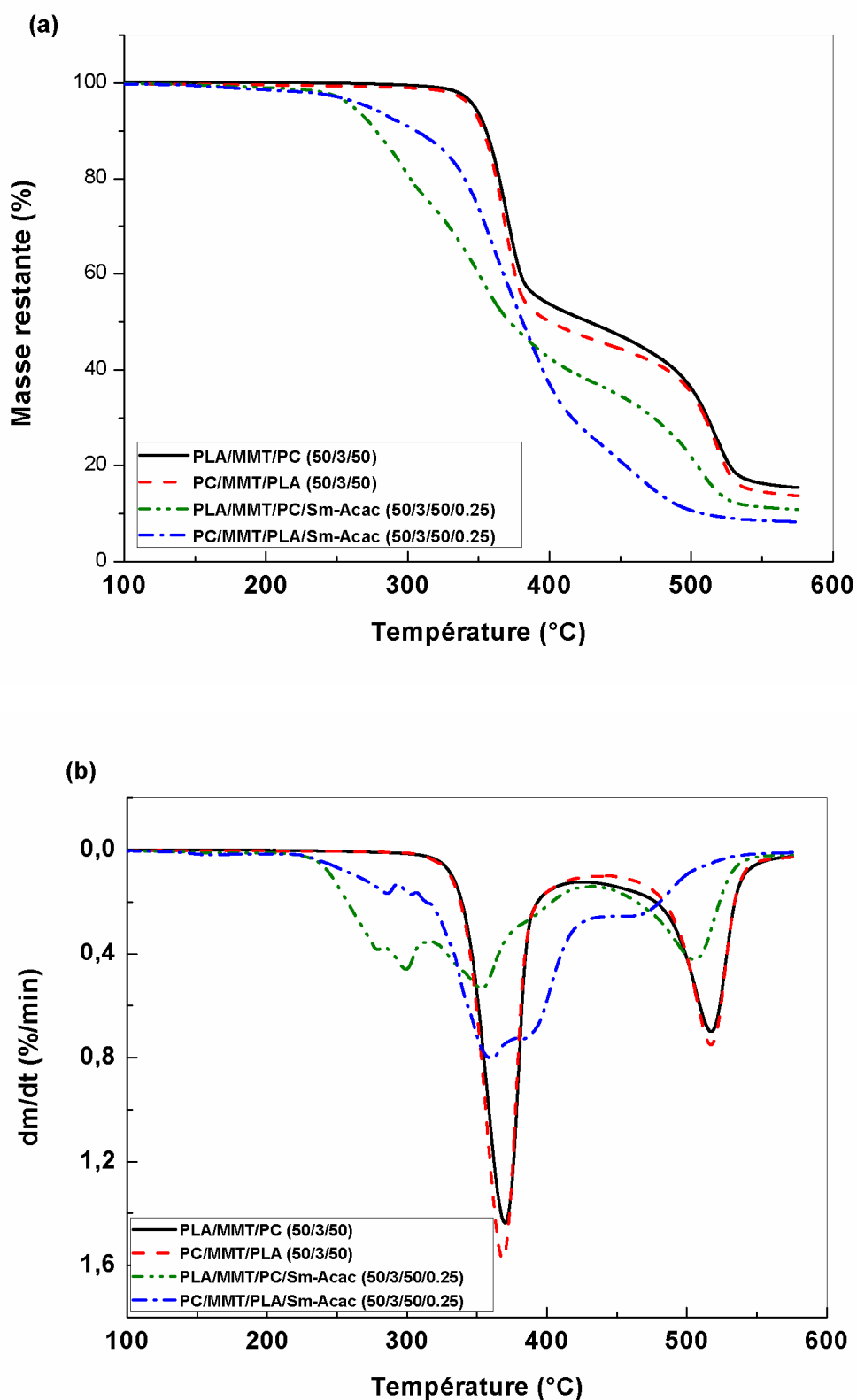


Figure V.4 Thermogrammes TG (a) et DTG (b) caractérisant les nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) en fonction de l'ordre de dispersion de MMT et de la concentration de Sm-Acac.

Tableau V.1 Paramètres de décomposition des nanocomposites PLA/MMT/PC, PC/MMT/PLA et PLA/PC/MMT.

Echantillon	T _{d0} (°C)	T _{df} (°C)	T _{dmax} (°C)	V _d (%/min)	Perte de masse (%)
	Premier stade				
PLA/PC/MMT	337	433	381	1	-
PLA/PC/MMT/Sm-Acac	245	325	292	1,5	-
PLA/MMT/PC	336	427	369	1,66	-
PC/MMT/PLA	335	425	368	1,63	-
PLA/MMT/PC/Sm-Acac	235	287	276	0,94	-
PC/MMT/PLA/Sm-Acac	243	294	286	0,57	-
Deuxième stade					
PLA/PC/MMT	462	573	527	-	12
PLA/PC/MMT/Sm-Acac	340	372	362	-	-
PLA/MMT/PC	436	571	515	-	16
PC/MMT/PLA	438	573	518	-	14
PLA/MMT/PC/Sm-Acac	287	312	298	-	-
PC/MMT/PLA/Sm-Acac	300	375	358	-	-
Troisième stade					
PLA/PC/MMT/Sm-Acac	380	431	394	-	-
PLA/MMT/PC/Sm-Acac	323	376	353	-	-
PC/MMT/PLA/Sm-Acac	375	423	385	-	-
Quatrième stade					
PLA/PC/MMT/Sm-Acac	452	588	498	-	9
PLA/MMT/PC/Sm-Acac	435	554	506	-	11
PC/MMT/PLA/Sm-Acac	441	566	475	-	8

V.5. Effet de l'ordre de dispersion de MMT sur la morphologie

Les figures V.5 (a)-(f) présentent les micrographies MEB des nanocomposites PLA/MMT/PC, PC/MMT/PLA et PLA/PC/MMT préparés avec et sans catalyseur. En absence du Sm-Acac, nous remarquons que la dispersion de MMT dans l'une des phases du mélange permet d'assurer une meilleure dispersion de l'ensemble de la matrice [1]. La morphologie co-continue dictée par les contributions relatives des deux polymères dans la matrice n'est plus évidente et des nodules comportant les particules d'argile se forment.

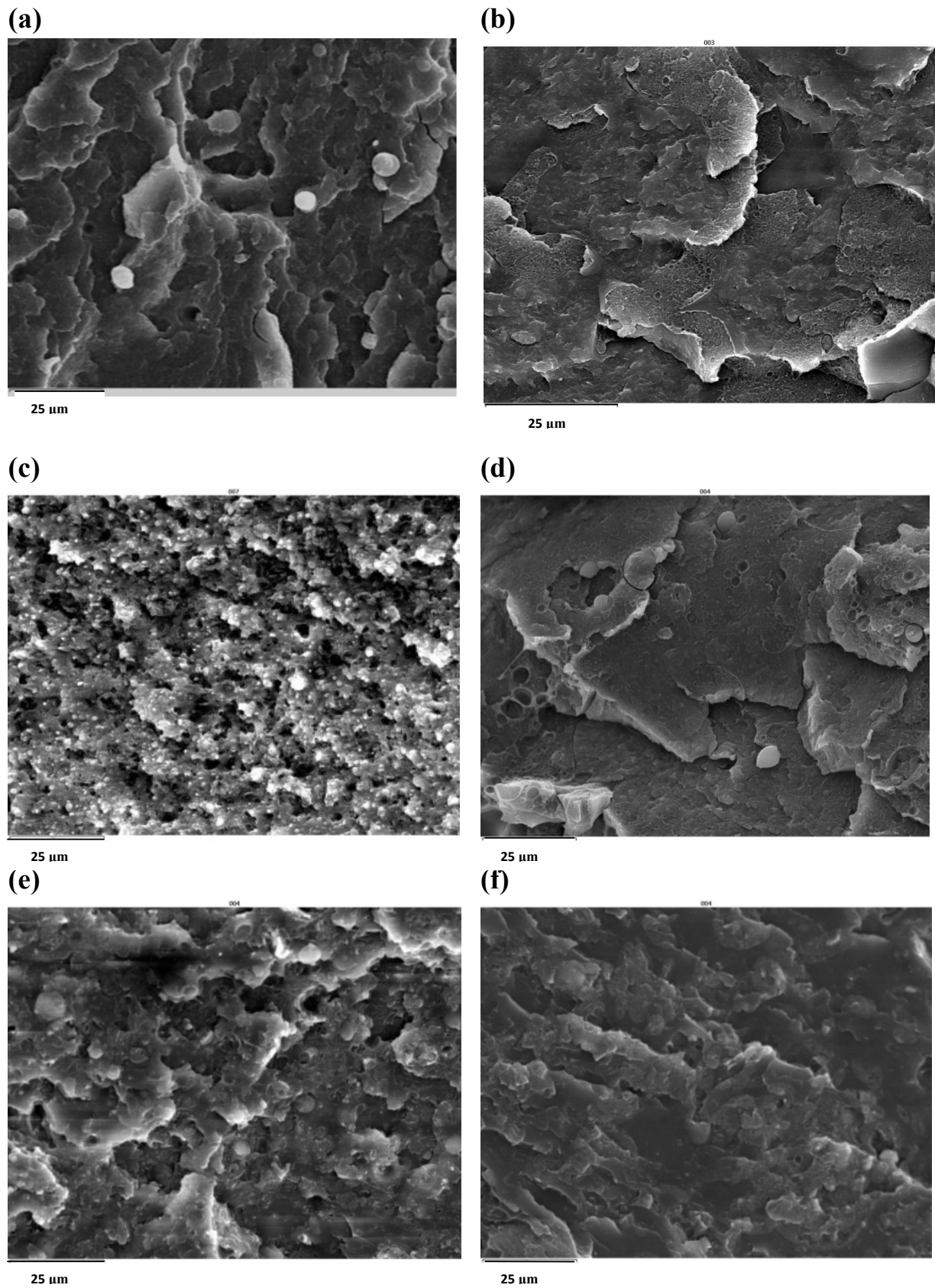


Figure V.6 Micrographies MEB des nanocomposites : (a) PLA/PC/MMT, (b) PLA/PC/MMT/Sm-Acac, (c)PLA/MMT/PC, (d) PLA/MMT/PC/Sm-Acac, (e) PC/MMT/PLA et (f) PC/MMT/PLA/Sma-Acac

En présence de Sm-Acac, la structure co-continue se reforme mais les phases renferment à leur tour des nodules de l'autre phase. Ces observations mettent en évidence deux faits intéressants. Le premier est que la contribution de MMT dans l'amélioration de la dispersion du PC dans le PLA est plus importante que celle due aux réactions de transestérification. L'autre fait réside dans la présence de nodules de polymères dans les phases co-continues et qui montre que des changements structuraux importants se sont produits lors du malaxage.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. As'habi, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, R. Boldt, U. Wagenknecht, G. Heinrich. EXP Polymer Let. Vol 7 (2013) 21.
- [2] V. Krikorian, D. J. Pochan. Chem Mater. Vol 15 (2003) 4317.
- [3] M. A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, A. Rulmont. Macromol Chem Phys. Vol 206 (2005) 484.
- [4] S. Y. Lee, M. A. Hana. Polym Compos. Vol 30 (2009) 665.
- [5] G. Ozkoc, S. Kemaloglu. J Appli Polym Sci. Vol 114 (2009) 2481.
- [6] S. M. Laia, S. H. Wub, G. G. Linb, T. M. Don. Europ Polym J. Vol 52 (2014) 193.
- [7] V. T. Phuong, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, A. Lazzeri. Polymer. Vol 55(2014) 4498.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a porté sur la préparation de mélanges et de nanocomposites à base de poly(acide lactique) et de polycarbonate et leur caractérisation en fonction de la composition en homopolymères et de la concentration d'une montmorillonite organophile. Etant donné l'immiscibilité des deux polyesters, un catalyseur, notamment le samarium acétylacétonate (Sm-Acac), a été ajouté dans le but de favoriser les réactions de transestérification et compatibiliser in-situ le mélange. La caractérisation des mélanges et des nanocomposites a inclu l'étude des comportements thermiques et viscoélastiques et l'observation de la morphologie avant et après l'incorporation du Sm-Acac et/ou la nanocharge.

La caractérisation des mélanges PLA/PC avant et après l'incorporation de 0,25 et 0,5% de Sm-Acac a permis de tirer plusieurs conclusions. Ainsi, la caractérisation des mélanges réalisés en absence de catalyseur a révélé leur immiscibilité pour l'ensemble des compositions étudiées. Les résultats de DMA ont montré que les T_g s des phases formant le mélange restent inchangées après leur mélange. A des températures inférieures à la T_g du PLA, les mélanges non catalysés ont présenté un module de conservation inférieur, qui diminue encore pendant la transition vitreuse du PLA, puis augmente lors du chauffage en raison du processus de cristallisation froide.

Le mélange PLA/PC (50/50) a montré une légère augmentation du module de conservation entre la transition vitreuse et la cristallisation froide du PLA à cause de l'existence d'une troisième phase dans le mélange. Cette phase a également été confirmée par l'analyse thermogravimétrique, qui a mis en évidence un troisième stade de décomposition présentant des caractéristiques intermédiaires entre celles du PC et du PLA.

L'étude des propriétés thermiques par DSC a montré un retard dans la cristallisation du PLA dû à la phase vitreuse du PC qui réduit la mobilité des chaînes et provoque le déplacement du processus de cristallisation vers des températures plus élevées, en particulier lorsque la teneur en PC augmente.

Lorsque le catalyseur Sm-Acac est incorporé aux systèmes de différentes compositions, l'immiscibilité est encore observée, mais plusieurs changements se sont produits sur les propriétés des mélanges et qui supportent le déroulement de réactions d'interéchange entre les

Conclusion générale

deux polymères. D'une part, le Sm-Acac a agi comme un plastifiant efficace car il a diminué les T_g s du PC et du PLA et affecté le comportement de cristallisation. D'autre part, il a contribué à l'apparition d'un effet de renforcement significatif mis en évidence à partir de l'augmentation du module de conservation des mélanges dans l'intervalle de températures compris entre la transition vitreuse et la cristallisation froide du PLA. L'observation d'un tel renforcement suggère la contribution des liaisons chimiques à l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases du mélange immiscible.

Après l'augmentation de la concentration du catalyseur à 0,5%, une diminution significative des T_g s des deux polymères et du module de conservation des mélanges est enregistrée en raison de la plastification importante par le Sm-Acac. Aussi, un petit pic attribuable à la présence de la phase copolymère a été noté à partir des variations de $\tan \delta$ pour le mélange PLA/ PC/Sm-Acac (90/10/0,5).

A la suite d'un échange actif entre les deux phases, un copolymère amorphe ayant une T_g intermédiaire et un module de conservation plus élevé est obtenu à partir du mélange (50/50/0,5). En conséquence, le mélange PLA/PC/Sm-Acac (50/50/0,25) offre une combinaison attrayante qui pourrait fournir un matériau présentant des propriétés intéressantes jusqu'à 90°C en raison de l'effet de renforcement assuré par le copolymère synthétisé à l'interface via les réactions d'échange.

La caractérisation des nanocomposites à matrice PLA/PC non catalysée a montré que la T_g de la phase PLA ne varie pas avec l'augmentation du taux de MMT alors que celle de la phase PC diminue notablement pour le taux de 5%. Le nanocomposite (70/30/3) a montré le module de conservation le plus élevé au-delà de la transition vitreuse en raison de la contribution de MMT à assurer une meilleure dispersion du PC dans la matrice PLA. En conséquence, le nanocomposite (70/30/3) a révélé une plus grande aptitude à la décomposition en raison de l'action catalytique de l'argile qui accélère le processus de biodégradation due au rôle promoteur de l'interface polymère/argile qui facilite l'accès des micro-organismes aux groupements clivables des chaînes de PLA.

La caractérisation des nanocomposites à matrices PLA/PC (90/10), (70/30) et (50/50) catalysées par 0,25% de Sm-Acac et à 3% de MMT a montré que la diminution de la T_g de la phase PC est significative en raison de l'insertion d'unités de PLA au sein des chaînes de PC. La grande affinité de MMT pour les deux polymères mélangés en présence du Sm-Acac a produit un nanocomposite intercalé et/ou exfolié.

Conclusion générale

Toutefois, la disparition du pic attribué au copolymère et apparaissant entre la transition vitreuse et la cristallisation dans le cas du nanocomposite à matrice (50/50) catalysée par 0,25% de Sm-Acac est synonyme d'un effet inhibiteur résultant de la bonne dispersion des lamelles d'argile et/ou de l'intercalation des chaînes des deux polymères dans l'espace interfoliaire de MMT. Or, malgré l'éventuelle diminution du taux de réaction d'interéchange, une amélioration notable de la dispersion est observée et est due à la fois à MMT et au Sm-Acac.

En absence de Sm-Acac, la dispersion sélective de MMT dans les phases PLA ou PC a abouti à une structure microcomposite où les tactoïdes de MMT ont joué un rôle d'inhibiteur de cristallisation. Or, des structures nanocomposites intercalées et/ou exfoliées sont été obtenues après l'ajout du Sm-Acac. La contribution des réactions de transestérification dans les processus d'intercalation ou d'exfoliation est attribuée à la grande affinité des groupements fonctionnels des deux polymères pour la nanocharge.

Enfin, l'exfoliation de l'argile et la synthèse in-situ du copolymère ont permis un changement considérable dans la morphologie de la matrice PLA/PC par suite à l'affinement des domaines de la phase dispersée. Ceci a entraîné une amélioration des propriétés thermo-rhéologiques et modifié notablement la stabilité thermique du système étudié.

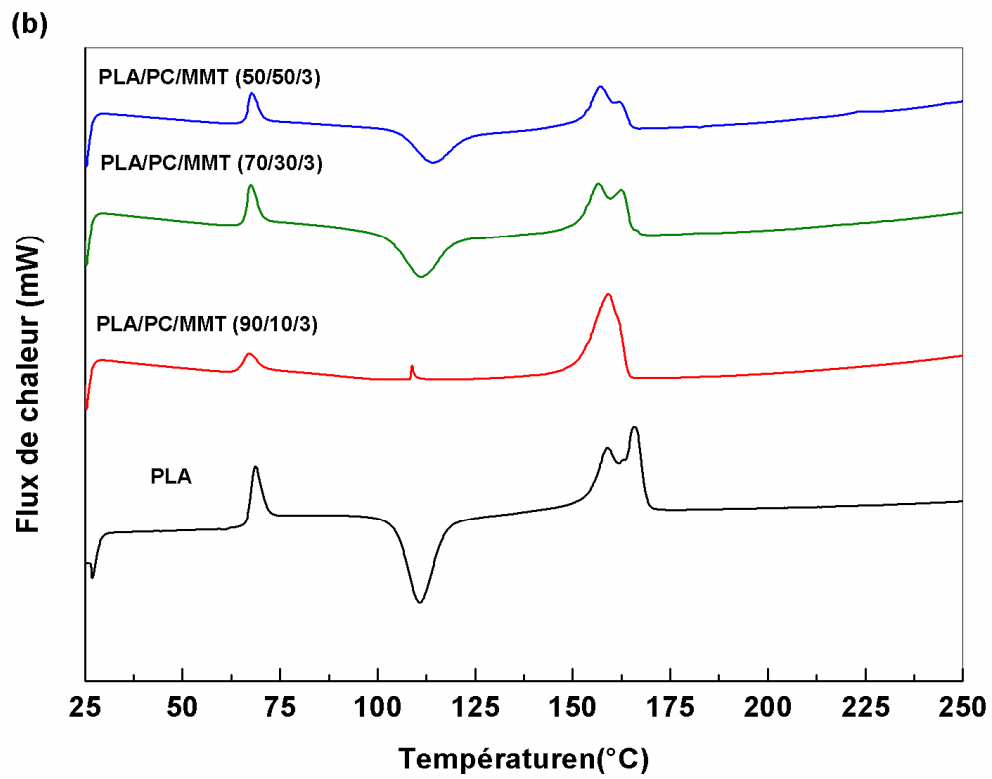
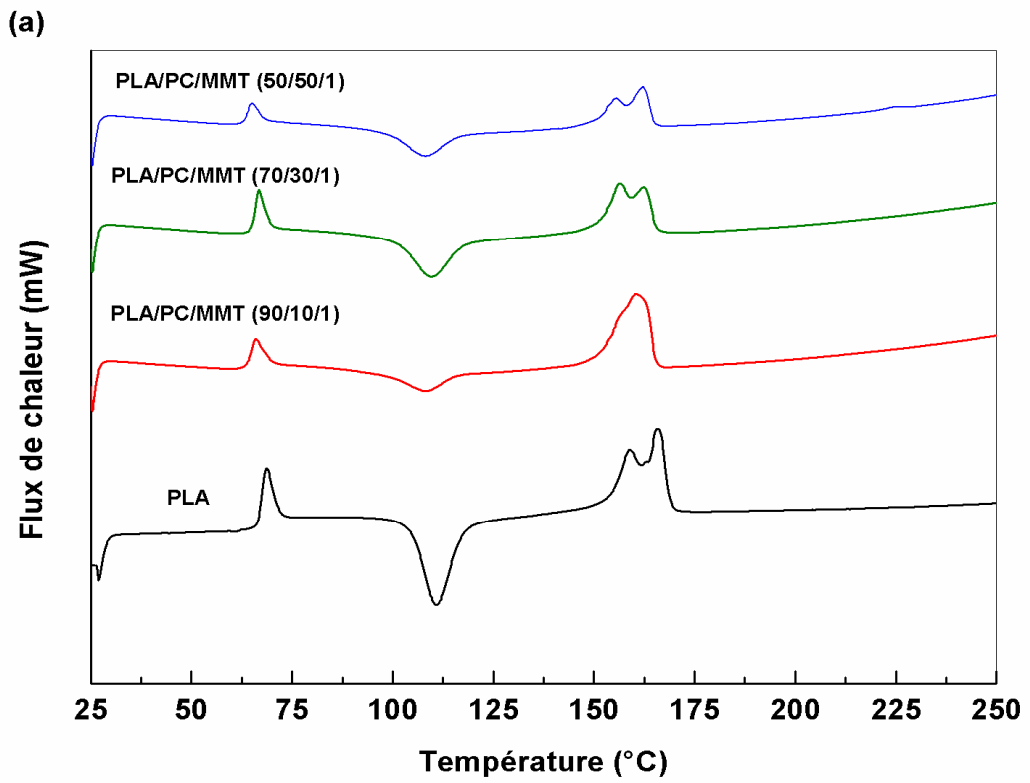
Perspectives

PERSPECTIVES

La réalisation de ce travail a abouti à de nombreux résultats intéressants qui méritent encore une étude plus approfondie, dont les axes peuvent être formulés par les perspectives suivantes :

- Réaliser une étude plus détaillée du copolymère obtenu à partir du mélange (50/50) catalysé par 0,5% de Sm-Acac,
- Caractériser le mélange en fonction d'autres concentrations de Sm-Acac comprises entre 0,25 et 0,5% de Sm-Acac,
- Effectuer la microscopie électronique à transmission (MET) des nanocomposites pour mettre en évidence le type de dispersion obtenue (intercalée ou exfoliée),
- Réaliser une analyse structurale plus poussée pour caractériser, en fonction des taux de catalyseur, la composition précise des phases du mélange,
- Etablir une étude comparative avec d'autres catalyseurs de transestérification,

Annexes



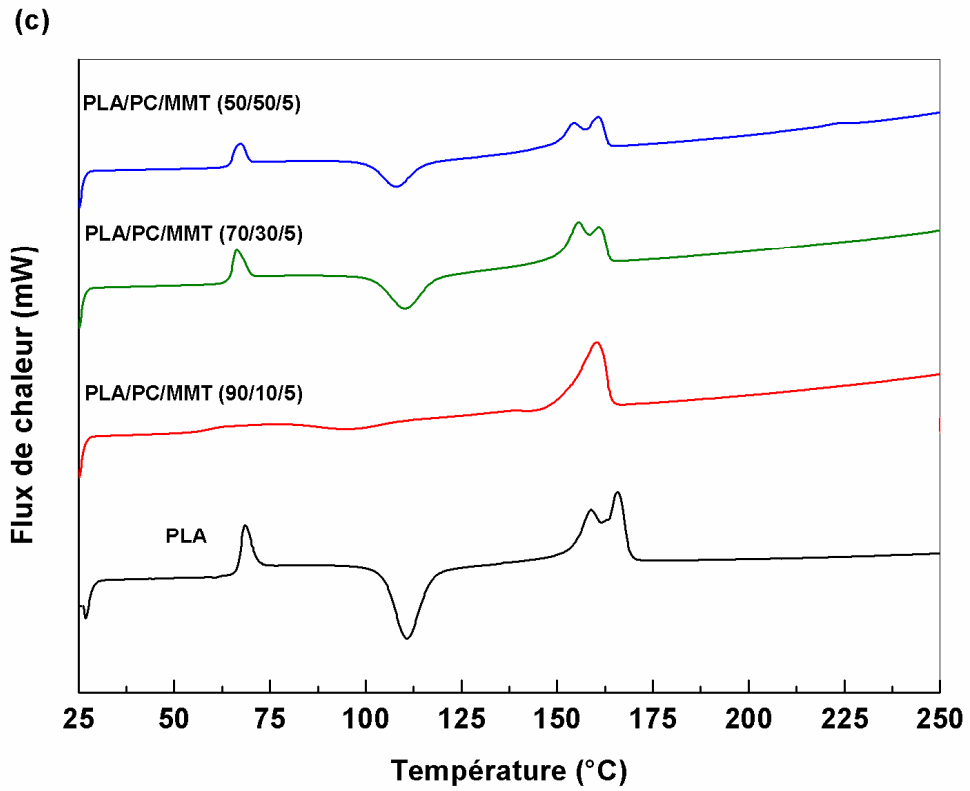
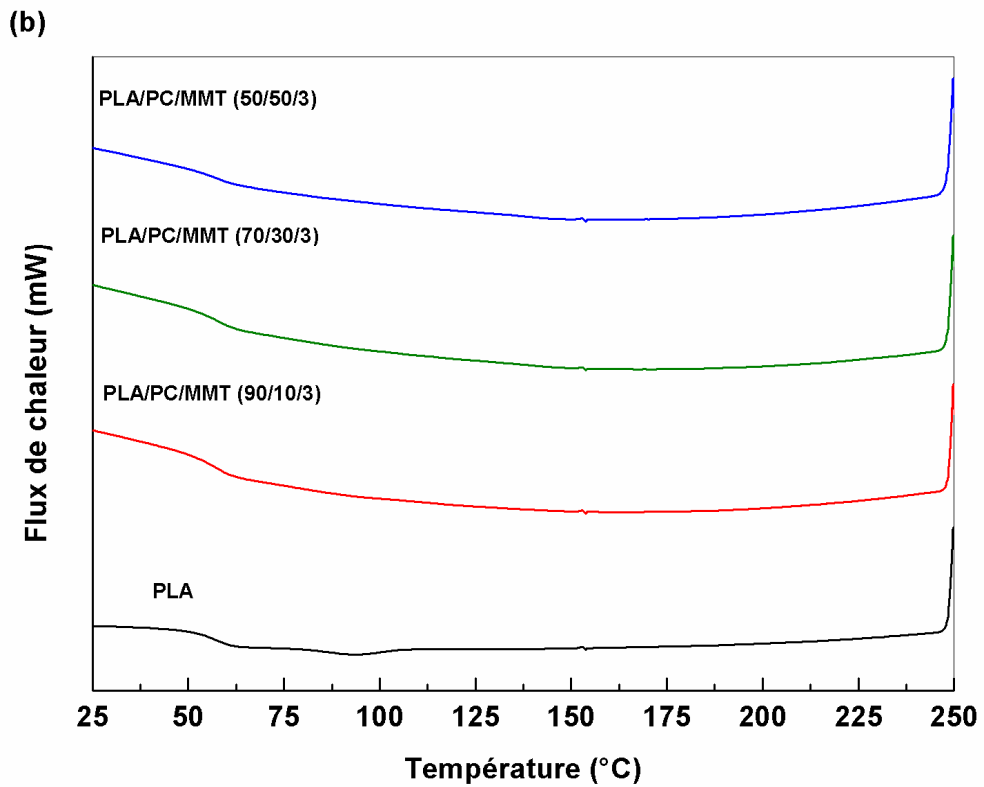
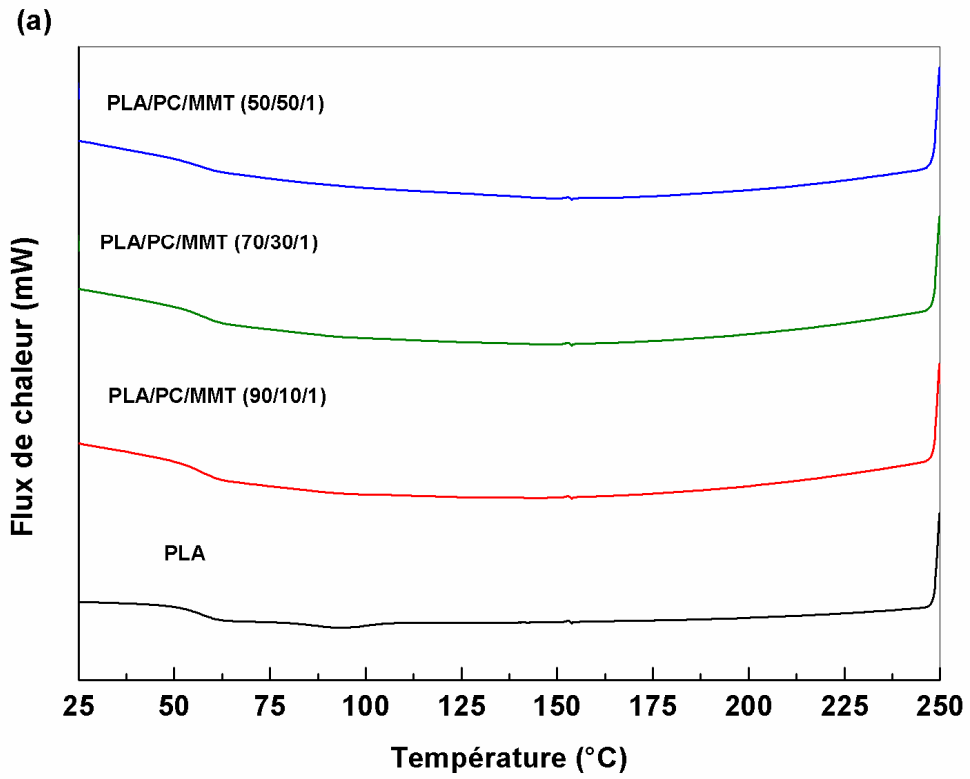


Figure 1 Thermogrammes DSC de première cycle de chauffage des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec :(a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de MMT



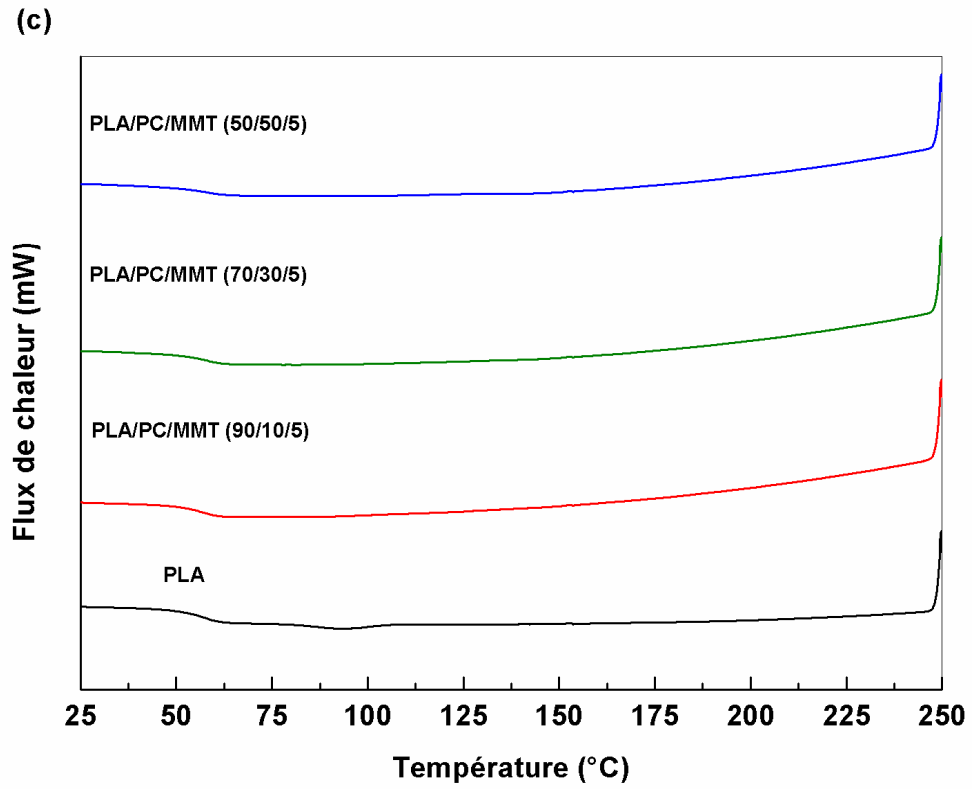


Figure 2 Thermogrammes DSC de cycle de refroidissement des nanocomposites PLA/PC/MMT préparés avec : (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de MMT

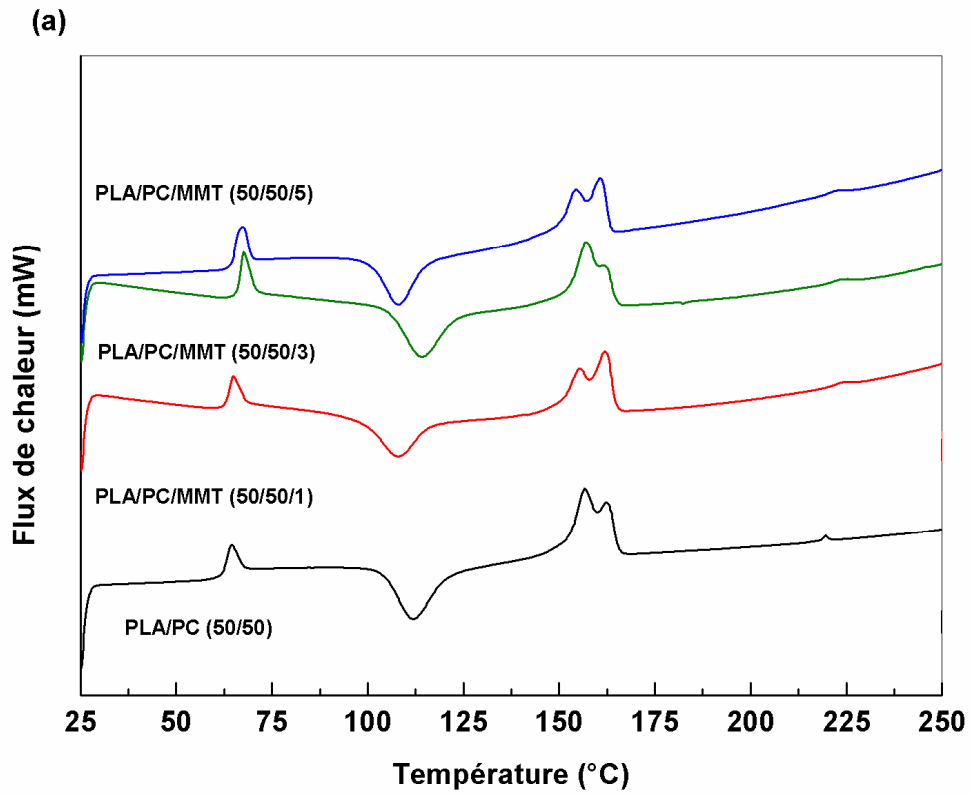


Figure 3 Thermogrammes DSC de première cycle de chauffage de refroidissement des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) et à différents taux de MMT

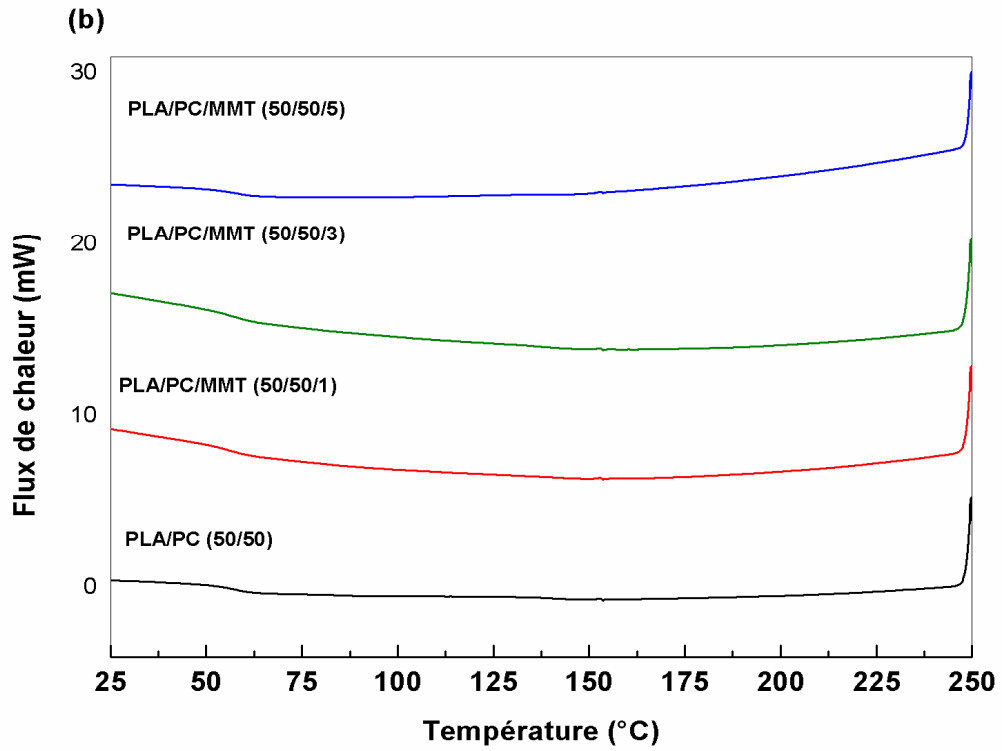


Figure 4 Thermogrammes DSC de cycle de refroidissement des nanocomposites à matrice PLA/PC (50/50) et à différents taux de MMT

Résumé

L'objectif principal de cette étude est de compatibiliser le mélange de poly(acide lactique) (PLA) et de polycarbonate (PC) afin d'améliorer les performances du PLA, particulièrement, les propriétés thermiques et mécaniques. Vu la structure polyester des deux polymères, il a été fait appel à la méthode de compatibilisation réactive par les réactions de transestérification en utilisant comme catalyseur le samarium acétylacétonate (Sm-Acac) ajouté avec des concentrations de 0,25 et 0,5%. Des concentrations de 1, 3 et 5% de montmorillonite organophile (MMT) ont aussi été incorporées aux mélanges comportant différentes contributions de PC. Les caractérisations rhéologiques et thermiques des mélanges à base de 0,5% de Sm-Acac ont mis en évidence la formation d'un copolymère statistique. Aussi, l'incorporation de MMT a contribué à une amélioration notable de la dispersion du PC dans la matrice PLA et a induit des variations notables sur les propriétés thermo-rhéologiques et la stabilité thermique des systèmes avec et sans Sm-Acac.

Mots-Clés: *Transestérification, Compatibilisation, Poly(acide lactique), Polycarbonate, Samarium acétylacétonate, Nanocomposite.*

Abstract

The main objective of this study is to compatibilize the blend of poly (lactic acid) (PLA) and polycarbonate (PC) to promote PLA performances, particularly thermal and mechanical properties. Due to the polyester structure of the two polymers, the reactive compatibilization method was employed by promoting the transesterification reactions after adding 0.25 and 0.5% of samarium acetylacetonate (Sm-Acac) used as a catalyst. Concentrations of 1, 3 and 5% of an organophilicmontmorillonite (MMT) were also incorporated into the mixtures with different PC contents. The rheological and thermal characterizations of the blends based on 0.5% ofSm-Acacshowed the formation of a random copolymer. The incorporation of the nanofiller contributed to a noticeable improvement of the PC dispersion into the PLA matrix and caused significant variations on the thermo-rheological properties and the thermal stability of the systems with and without Sm-Acac.

Keywords: *Transesterification, Compatibilization, Poly(lactic acid), Polycarbonate, Samarium acetylacetonate, Nanocomposite.*

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الاطروحة هو دراسة توافقية خليط من البولي لاكتيك اسيد (PLA) و البولي كربونات (PC) لتعزيز أداء البولي لاكتيك اسيد(PLA) ، وخاصة الخواص الحرارية والميكانيكية. بالنظر إلى بنية البولي استر للبوليمرين فقد استعين بطريقة التوافق التفاعلي بواسطة تفاعلات تبادل استر-استر وقد استعمل كمحفز السماريوم اسيتيل اسيتونات Sm-Acac بتركيزات مختلفة 0,25 و 0,5 ٪. و أضيف أيضا إلى الخليط الذي يحتوي على حصص مختلفة للبولي كربونات (PC) تركيزات مختلفة من المونتموريلونيت العضوية 1,3 و 5٪ من (MMT) . أبرزت دراسة الخواص الانسيابية والحرارية الخلائط الممزوجة ب 0,5 ٪ من السماريوم اسيتيل اسيتونات تشكيل مزيج عشوائي من البوليمرين. أيضا، قد ساهم MMT إلى تحسن كبير في توزيع جزيئات PC داخل البولي لاكتيك اسيد (PLA) وأدى أيضا إلى حدوث تغييرات كبيرة في الخصائص الحرارية-الانسيابية والاستقرار الحراري للأنظمة مع وبدون Sm-Acac .

كلمات مفتاحية: *تبادل استر-استر، التوافق التفاعلي، البولي لاكتيك اسيد (PLA) ، و البولي كربونات (PC) ، السماريوم اسيتيل اسيتونات Sm-Acac، مركبات ننومترية .*
