

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

Mr. MEDJDOUB Norednine

Etude des mélanges et des composites à base du système PLA/(PEBD-PEBD-L): Caractérisations morphologique et thermo-rhéologique et Etude de la biodégradation

Soutenue le: 25 / 05 / 2017

Jury de soutenance:

Président	HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Université Ferhat ABBAS Sétif 1, Sétif
Rapporteur	GUESSOUM Melia	Professeur	Université Ferhat ABBAS Sétif 1, Sétif
Examineur 1	DJELLALI Souad	M.C.A	Université M. B. El Ibrahimi, BBA
Examineur 2	ZITOUNI Safidine	M.C.A	Ecole Militaire Polytechnique, Bordj El Bahri
Examineur 3	NEKKA Sorya	Professeur	Université Ferhat ABBAS Sétif 1, Sétif

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 et 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 et surtout sa gentillesse; je ne pourrai jamais oublier qu'elle m'a toujours traité comme un fils.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Nacerddine HADDAOUI, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1-, pour son soutien constant, ses encouragements et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.

Un grand merci à Madame Magali FOIS, Maître assistante au Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Système (CERTES EA-3481), Université Paris-Est Créteil, de m'avoir si bien accueilli 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 mon séjour au CERTES.

Je tiens à remercier profondément Madame Souad DJELLALI, Maître de conférences à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj d'avoir accepté de juger mon travail.

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.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Sorya NEKKAA pour son aide précieuse, ses conseils avisés et surtout pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie de mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi aux personnels des laboratoires de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), des Matériaux Polymères Multi-Phasiques (LMPMP) et du Hall des Polymères.

Je ne saurai 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 remercie également les personnels de l'ONA (Office National de l'Assainissement) et de CHIALI de Sétif pour leur aide et leur collaboration.

Je ne peux oublier de remercier chaleureusement mes 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 ma sœur, mes frères, mes oncles et mes chères amis : Salim, Naoufel et Sid Ali pour leur énorme soutien moral.

Liste des figures

	Page
Figure I.1 Différence de structure générale entre les polyéthylènes haute densité, basse densité et basse densité linéaire.....	9
Figure I.2 Thermogrammes du mélange PEBD/PEBDL.....	12
Figure I.3 Structure chimique du poly(acide lactique).....	14
Figure I.4 Méthodes de synthèse du PLA.....	15
Figure I.5 Représentation des trois stéréo-isomères de lactide(a) D-lactide, (b) L-lactide et (c) méso-actide.....	16
Figure I.6 Transmission de la lumière UV par le PEBD, le PLA (98% L-lactide), le cellophane, le PS et le PET en fonction de la longueur d'onde.....	18
Figure I.7 Thermogramme du PLLA affichant les zones de transition vitreuse, cristallisation froide, cristallisation à l'état fondu et avant fusion.....	19
Figure II.1 Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxy éthyl tallow Ammonium.....	42
Figure III.1 Variations du couple de malaxage du PLA, du mélange (PEBD/PEBDL) et du système PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction du temps et du taux de PLA.....	50
Figure III.2 Variations du couple de malaxage du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (30/70) avant et après l'incorporation du PEBD-g-MA.....	51
Figure III.3 Variations du couple de malaxage du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avant et après l'incorporation du PEBD-g-MA.....	52
Figure III.4 Variations du couple de malaxage du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (70/30) avant et après l'incorporation du PEBD-g-MA.....	52
Figure III.5 Spectres Infrarouge du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50).....	54
Figure III.6 Spectre infrarouge du PEBD-g-MA et du mélange (PEBD/PEBDL).....	55
Figure III.7 Spectres infrarouge des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avec et sans PEBD-g-MA.....	56
Figure III.8 Diffractogrammes RX du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).....	57

Figure III.9 Micrographies MEB des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL): (a) (30/70), (b) (50/50) (c) (70/30) et (d) (50/50/5) PLA/(PEBD-PEBDL)/PE-g-MA.....	58
Figure III.10 Images AFM des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL): (a) (30/70), (b) (50/50), et (c) (70/30).....	60
Figure III.11 Variations du module de conservation du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction de la Température.....	62
Figure III.12 Variations du facteur de perte du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction de la Température.....	63
Figure III.13 Variations du module de conservation du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avec et sans agent compatibilisant en fonction de la température.....	64
Figure III.14 Variations du facteur de perte du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avec et sans agent compatibilisant en fonction de la température.....	64
Figure III.15 Thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).....	67
Figure III.16 Thermogrammes DSC relatifs au cycle de refroidissement du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).....	67
Figure III.17 Thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).....	68
Figure III.18 Thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA.....	69
Figure III.19 Thermogrammes DSC relatifs au cycle de refroidissement des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA.....	70
Figure III.20 Thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA.....	70
Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction du temps et du taux de PLA.....	75
Figure IV.2 Variations du couple à la stabilité des mélanges et des composites avant et après compatibilisation en fonction du taux de PLA.....	76

Figure IV.3	Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile commerciale 1.34TCN.....	77
Figure IV.4	Spectres Infrarouge des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT.....	78
Figure IV.5	Spectres infrarouge du mélange PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA/Org-MMT, (50/50/5).....	78
Figure IV.6	Diffractogrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/Org-MMT et PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5).....	80
Figure IV.7	Micrographies AFM des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT: (a) (30/70/5), (b) (50/50/5) et (c) (70/30/5).....	82
Figure IV.8	Variations du module de conservation des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction de la température.....	84
Figure IV.9	Variations de $\tan \delta$ des composites PLA/Org-MMT et PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction de la température.....	85
Figure IV.10	Variations du module de conservation des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) avant et après l'ajout du PEBD-g-MA en fonction de la température.....	86
Figure IV.11	Variations de $\tan \delta$ des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) avant et après l'ajout du PEBD-g-MA en fonction de la température.....	87
Figure IV.12	Thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) et du mélange correspondant.....	88
Figure IV.13	Thermogrammes DSC relatifs au cycle de refroidissement du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) et du mélange correspondant.....	88
Figure IV.14	Thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) et du mélange correspondant.....	89
Figure IV.15	Thermogrammes du premier cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avec et sans PEBD-g-MA.....	91
Figure IV.16	Thermogrammes du cycle de refroidissement des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avec et sans PEBD-g-MA.....	92

Figure IV.17	Thermogrammes du second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avec et sans PEBD-g-MA.....	92
Figure IV.18	Diffractions RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.....	93
Figure IV.19	Diffractions RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (70/30/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.....	94
Figure IV.20	Diffractions RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (30/70/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.....	94
Figure IV.21	Variations du module de conservation des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) en fonction de la méthode de dispersion et de la température.....	98
Figure IV.22	Variations du facteur de perte des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MT (50/50/5) en fonction de la méthode de dispersion et de la température.....	98
Figure IV.23	Thermogrammes du premier cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion d'Org-MMT.....	100
Figure IV.24	Thermogrammes du cycle de refroidissement des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion d'Org-MMT.....	101
Figure IV.25	Thermogrammes du second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion d'Org-MMT.....	101
Figure V.1	Variations de l'absorption d'humidité du PLA, (PEBD/PEBDL) et les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction du taux d'humidité.....	104
Figure V.2	Variations de l'absorption d'humidité par les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et leurs composites en fonction du taux d'humidité et de la composition	105

Figure V.3	Variations de la perméabilité à la vapeur d'eau des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et de leurs composites en fonction du taux de PLA.....	107
Figure V.4	Variations du pourcentage de masse résiduelle pour le PLA et les mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).....	108
Figure V.5	Photographies illustrant l'évolution du processus de biodégradation du (PEBD/PEBDL), PLA et des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50)...	109
Figure V.6	Variations du pourcentage de masse résiduelle des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT.....	110
Figure V.7	Films de PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) exposés au Staphylococcus Aureus : (a) le témoin, (b) (PEBD/PEBDL), (c) PLA et (d) PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50).....	111
Figure V.8	Films de composites exposés au Staphylococcus Aureus : (a) le témoin, (b) (PEBD/PEBDL)/Org-MMT, (c) PLA/Org-MMT et (d) PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5).....	112

Liste des tableaux

	Page
Tableau II.1 Formulations des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA.....	43
Tableau II.2 Formulations des nanocomposites PLA/(PEBD-PEBDL).....	43
Tableau II.3 Formulations des nanocomposites PLA/PEBD-g-MA/(PEBD-PEBDL).....	44
Tableau III.1 Positions du pic de diffraction principal et tailles des cristallites du PLA et du mélange (PEBD/PEBDL) dans les systèmes PLA/(PEBD-PEBDL).....	57
Tableau III.2 Valeurs de la rugosité des films des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)..	61
Tableau III.3 Valeurs de T_g et de la hauteur au maximum du pic de $\text{Tan } \delta$ de la phase PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA.....	65
Tableau III.4 Analyses des thermogrammes DSC pour le PLA pur et la phase PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL).....	68
Tableau III.5 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les mélanges PLA/ (PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA.....	71
Tableau IV.1 Valeurs de la taille des cristaux des phases PLA et (PEBD /PEBDL) dans les composites PLA/(PEBD /PEBDL)/Org-MMT évaluées par DRX.....	81
Tableau IV.2 Valeurs de la rugosité des films des mélanges PLA/(PEBD/PEBDL) et de leur composites à 5% d 'Org-MMT.....	83
Tableau IV.3 Valeurs de T_g de la phase PLA et de la hauteur au maximum du pic de $\text{Tan } \delta$ des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT.....	86
Tableau IV.4 Analyses des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT à différents taux de PLA.....	90
Tableau IV.5 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT préparés en présence de PEBD-g-MA.....	93

Tableau IV.6 Valeurs des tailles des cristallites des phases PE et PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT préparés par les trois méthodes de dispersion.....	96
Tableau IV.7 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les différentes méthodes de dispersion de la nanocharge.....	102

Sommaire

	Page
Remerciements.....	ii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	ix
Sommaire.....	xi
INRODUCTION GENERALE.....	1
<i>Synthèse bibliographique</i>	
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1 Mélanges de polymères.....	6
I.1.1 Intérêts des mélanges de polymères.....	6
I.1.2 Thermodynamique des mélanges de polymères.....	6
I.1.3 Types de mélanges de polymères.....	8
I.2 Mélange polyéthylène basse densité/polyéthylène basse densité linéaire.....	8
I.2.1 Structure et types de polyéthylène.....	8
I.2.2 Polyéthylène à basse densité.....	9
I.2.3 Polyéthylène à basse densité linéaire.....	10
I.2.4 Etude des mélanges PEBD/PEBDL.....	11
I.2.4.1 Etat de phase du système PEBD/PEBDL.....	11
I.2.4.2 Effets de la masse moléculaire et de la structure du co-monomère.....	13
I.2.4.3 Caractérisation thermo-rhéologiques et mécaniques du système PEBD/PEBDL.....	13
I.3 Poly(acide lactique).....	14
I.3.1 Présentation du poly(acide lactique).....	14
I.3.2 Synthèse du PLA.....	15
I.3.3 Propriétés du PLA.....	17
I.3.3.1 Propriétés physiques et mécaniques du PLA.....	17
I.3.3.2 Propriétés optiques.....	17
I.3.3.3 Propriétés thermiques et cristallinité.....	18
I.3.4 Stratégies de modification du PLA.....	19
I.3.4.1 Mélanges PLA/polymères non biodégradables.....	20
a. Mélanges PLA/PEBD.....	20

b. Mélanges PLA/PEBDL.....	21
c. Mélanges de PLA et d'autres polymères non biodégradables.....	22
I.3.4.2 Mélanges PLA/polymères biodégradables.....	24
a. Mélanges PLA/poly(butylène adipate-co-terephthalate).....	24
b. Mélanges PLA/polycaprolactone.....	24
c. Mélanges PLA/amidon thermoplastique.....	25
d. Mélanges de PLA et d'autres polymères biosourcés.....	25
I.3.4.3 Nanocomposites à base de PLA et de mélanges de PLA.....	26
a. Nanocomposites à matrice PLA.....	26
i. Effets de l'agent surfactant et de sa structure.....	26
ii. Effets du type de nanocharges.....	27
iii. Effet de la méthode de préparation.....	28
iv. Effet nucléant des nanocharges.....	29
b. Nanocomposites à matrice PLA/PEBDL.....	29
c. Nanocomposites à matrice PLA/polymères biodégradables.....	30
Références bibliographiques.....	32

Etude expérimentale

Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

II.1 Matériaux utilisés.....	41
Poly (lactique acide).....	41
Polyéthylène basse densité.....	41
Polyéthylène basse densité linéaire.....	41
Montmorillonite organophile.....	41
Agent compatibilisant PEBD-g-MA.....	42
Produits chimiques.....	42
II.2 Elaboration des mélanges et nanocomposites PLA/(PEBD-PEBDL).....	42
II.3 Techniques expérimentales de caractérisation.....	44
II.3.1 Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	44
II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	44
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
II.3.4 Microscopie à force atomique (AFM).....	45
II.3.5 Analyse mécanique thermique dynamique (DMTA).....	45

II.3.6 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	45
II.3.7 Essais environnementaux.....	46
II.3.7.1 Absorption d'humidité.....	46
II.3.7.2 Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP).....	46
II.3.7.3 Biodégradation.....	47
II.3.7.4 Biodégradation par les bactéries.....	47
Références bibliographiques	49

Résultats et discussions

Chapitre III : Caractérisations rhéologique, thermo-mécanique et morphologique des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

III.1 Variations du couple de malaxage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL).....	50
III.2 Analyse infrarouge des mélanges avec et sans compatibilisant.....	53
III.3 Analyses morphologiques des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL).....	56
III.3.1 Analyse par la diffraction des rayons X.....	56
III.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	57
III.3.3 Caractérisation des mélanges par AFM.....	59
III.4 Propriétés viscoélastiques des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL).....	61
III.5 Propriétés thermiques des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL).....	65
Références bibliographiques	72

Chapitre IV : Caractérisations rhéologique, thermo-mécanique et morphologique des composites à matrice PLA/(PEBD-PEBDL)

IV.1 Couples de malaxage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT.....	75
IV.2 Caractérisation structurale des composites par IRTF.....	77
IV.3 Caractérisation des composites par DRX.....	79
IV.4 Caractérisation des composites par AFM.....	81
IV.5 Propriétés viscoélastiques des composites.....	83
IV.6 Propriétés thermiques des composites.....	87
V. Dispersion sélective d'Org-MMT dans les phases du mélange ternaire.....	93
V.1 Effet de la dispersion d'Org-MMT sur la microstructure des composites.....	93
V.2 Effets de la méthode de dispersion sur les propriétés viscoélastiques des composites.....	96
V.3 Effets de la méthode de dispersion sur les propriétés thermiques des	

composites.....	99
Références bibliographiques.....	103
<i>Chapitre V : Propriétés environnementales des mélanges PLA/(PEBD/PEBDL) et de leurs composites</i>	
V.1 Etude des propriétés d'absorption d'eau.....	104
V.2 Etude de la perméabilité à la vapeur d'eau.....	106
V.3 Evaluation de la biodégradabilité des mélanges et des composites.....	107
V.3.1 Evaluation de la biodégradation par la méthode d'enfouissement dans le sol...	107
V.3.2 Evaluation de la biodégradation par les bactéries.....	110
Références bibliographiques.....	113
CONCLUSION GENERALE.....	115
Perspectives.....	118
ANNEXE.....	A1

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, un fort engouement est apparu quant au développement de polymères biodégradables. Dans ce contexte, la promotion de matières plastiques fabriquées à partir d'agro-ressources est devenue une priorité réelle car elle représente un enjeu majeur qui, d'une part, offre une alternative aux polymères synthétiques issus de la pétrochimie et d'autre part, permet de réduire la pollution en raison de leur biodégradabilité [1].

Cependant, la plupart des matériaux d'origine naturelle existant actuellement, ont de manière générale, des propriétés limitées et par conséquent, ils n'ont pas réussi à s'établir à l'échelle commerciale. Pour leur applications, les biopolymères nécessitent soit d'être chimiquement modifiés, soit d'être mélangés avec d'autres matériaux polymères afin d'améliorer par exemple les propriétés mécaniques ou encore de réduire la sensibilité à l'humidité [2].

Le polyacide lactique (PLA) est un polymère appartenant à la classe des biopolyesters. Sa fragilité combinée à ses mauvaises propriétés thermiques et barrière continuent à entraver son application commerciale à grande échelle et à empêcher son accès à de nombreux secteurs industriels [3,4]. En conséquence, les tentatives visant à la modification du PLA ne cessent de susciter l'intérêt des chercheurs qui aspirent à élargir son éventail d'applications pour des considérations aussi bien économiques qu'environnementales. Dans ce contexte, les mélanges de PLA avec des polymères synthétiques classiques ont constitué un axe d'étude attrayant et ont révélé des combinaisons ayant des performances très intéressantes, notamment celles avec le polyéthylène à basse densité (PEBD) [5-7], le polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) [8-11], le polyamide [12], le polyéthylène téréphtalate [13] et le polycarbonate (PC) [14]. Par ailleurs, les problèmes dus à l'incompatibilité du PLA avec les polymères aux quels il a été mélangé ont été surmontés en faisant appel à diverses techniques de compatibilisation réactive et non réactive et ce pour rendre les mélanges biodégradables obtenus concurrentiels avec les matériaux présents sur le marché des matières plastiques [15, 16].

Le domaine des polymères a aussi connu un essor considérable après l'incorporation de nanocharge de nature argileuse et ce en raison des améliorations considérables recensées sur l'ensemble des propriétés et particulièrement thermiques et barrière. L'ajout des particules d'argile présente également un avantage supplémentaire consistant en leur contribution appréciable dans la promotion de la biodégradation des polymères [17].

Le mélange (PEBD/PEBDL) est largement utilisé dans la conception de films pour emballage et ensilage. L'association du PLA à ce mélange pourrait permettre d'une part, d'assurer une plus large diffusion de ce polymère dans divers secteurs industriels et d'autre part, modifier les propriétés du PLA et du mélange de polyéthylène pour les promouvoir à d'autres applications, surtout que leur combinaison présente aussi l'avantage d'être biodégradable.

Ainsi, le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans ce contexte et vise à étudier les propriétés des mélanges et composites à base de PLA et de mélange (PEBD/PEBDL) (50/50). Son objectif est de suivre l'évolution des propriétés du PLA après l'ajout de différents taux du mélange de polyéthylène, notamment 30, 50 et 70% et/ou l'incorporation d'un taux de 5% d'une montmorillonite organophile commerciale et d'un agent compatibilisant qui est le PEBD greffé par l'anhydride maléique (PEBD-g-MA). Contrairement aux mélanges binaires PLA/PEBDL et PLA/PEBD dont les comportements thermique, rhéologique et mécanique ont été extensivement analysés, il n'existe, à notre connaissance, aucune étude sur leur mélange ternaire.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a été, particulièrement, centré sur l'étude des propriétés viscoélastiques, structurales et thermiques en fonction de la composition. D'autre part, en raison des différences de polarités entre les deux phases du mélange, l'argile organo-modifiée a été incorporée selon différentes méthodes de dispersion et ce afin de mettre en évidence les effets de sa localisation sur les propriétés des composites. En outre, une attention particulière a été consacrée à l'étude de l'absorption d'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau et à la biodégradation afin de mettre en évidence la relation entre ces propriétés et la composition au sein des mélanges et composites.

La thèse est structurée en cinq chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique comprenant d'abord des généralités sur le PEBD, le PEBDL et leurs mélanges. Des notions sur le PLA et ses propriétés structurales et thermiques ainsi que les travaux de recherche impliquant les mélanges et composites à base de PLA ont aussi été évoqués dans cette partie.

Le deuxième chapitre présente, en premier lieu, les matériaux utilisés et les compositions réalisées. Ensuite, les techniques analytiques ainsi que les conditions des essais de caractérisation ont été soigneusement décrites.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats relatifs aux mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et à leurs discussions. L'effet de la concentration de PLA sur les propriétés viscoélastiques, thermiques, morphologiques et structurales des mélanges a été détaillé.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés des composites et à l'effet de la composition de la matrice et des nanoparticules d'argile sur leurs performances. L'influence de la méthode de dispersion sur les propriétés structurales et thermo-rhéologiques des composites a également été discutée.

Le dernier chapitre a pour objectif de décrire les effets de la composition des mélanges et de la nanocharge sur les propriétés d'absorption d'humidité, la perméabilité et l'aptitude à la biodégradation. L'ensemble des chapitres du travail pratique réalisé est terminé par une conclusion générale retraçant les résultats clés de cette étude.

Enfin et en cours de route, de nouvelles idées ont surgi et peuvent constituer de bons points de départ pour d'autres études visant à accomplir ce qui a été entamé ou à éclaircir des choses qui restent encore sombres ou sans réponses. Nous les avons rédigées sous forme de perspectives en fin de cette thèse.

Références bibliographiques :

- [1] **K. Fukushima, D. Tabuani, M. Arena, M. Gennari et G. Camino**, «Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites», *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 73, pp 540–549, 2013.
- [2] **K.M. Madhavan Nampoothiri, N. Nair et John P**, «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 8493-8501, 2010.
- [3] **C. Bastioli**, «Global status of the production of biobased packaging materials», *Starch*, Vol. 53, pp 351-355, 2001.
- [4] **M. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak et M.R. Parvaiz**, «Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 8406-8415, 2010.
- [5] **S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun, A. Bergeret et Y. Grohens**, «Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends», *Iranian Polymer Journal*, Vol. 22, pp 245-257, 2013.
- [6] **S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun et A. Bergeret**, «Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends», *Polymer Bulletin*, Vol. 72, pp 1177–1195, 2015.
- [7] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, «Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 1: Microstructural analysis and tensile behavior at constant true strain-rate», *Polymer Engineering & Science*, Vol. 51, pp 117–125, 2011.
- [8] **K.S. Anderson, S.H. Lim et M. A. Hillmyer**, «Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene», *Journal of Applied Polymer Science*, pp 3757–3768, 2003.
- [9] **G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, R.N. Jana et V. Choudhary**, «Mechanical properties and morphology of polylactide, linear low-density polyethylene, and their blends», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, pp 496–502, 2010.

- [10] **G. Singh H. Bhunia P.K. Bajpai et V. Choudhary**, «Thermal degradation and physical aging of linear low density polyethylene and poly(*l*-lactic acid) blends», *Journal of Polymer Engineering*. Vol. 32, pp 59–66, 2012.
- [11] **G. Jiang, H.X. Huang et Z.K. Chen**, «Rheological Responses and Morphology of Polylactide/ Linear Low Density Polyethylene Blends Produced by Different Mixing Type», *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 50, pp 1035–1039, 2011.
- [12] **R. Khankrua, S. Piva-Art, H. Hiroyuki et S. Suttiruengwong**, « Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 108, pp 232-240, 2014.
- [13] **H. Chen, M.Pyda et P. Cebe**,«Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends», *ThermochimicaActa*, Vol. 492, pp 61–66, 2009.
- [14] **K. Hashima, S. Nishitsuji et T. Inoue**, «Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance» , *Polymer*, Vol. 51, pp 3934-3934, 2010.
- [15] **V.T. Phuong, M.B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel et A. Lazzeri**, «Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt», *Polymer*, Vol. 55, pp 4498- 4513, 2014.
- [16] **Y. Wang et M.A. Hillmyer**, «Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends», *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, pp 2755-2766, 2001.
- [17] **Q. Zhou et M. Xanthos**, «Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp 1450–1459, 2008.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Mélanges de polymères

I.1.1 Intérêts des mélanges de polymères

Depuis des décennies, la science des matériaux tente de mettre au point de nouveaux produits pour répondre aux besoins du développement technologique [1]. Dans ce contexte et dans le domaine des polymères, la réalisation des mélanges s'avère la stratégie la plus convenable des points de vue prix et temps pour l'obtention de nouveaux matériaux puisqu'il est moins onéreux et plus rapide de mélanger des polymères que de développer des monomères ou de nouvelles méthodes de polymérisation. Les mélanges de polymères offrent également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés [2]. Les propriétés des produits résultants dépendent de la morphologie des deux polymères, liée à son tour à leur compatibilité [3].

A l'origine, l'objectif du mélange est d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux), la réponse à un cahier de charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût, la diminution du nombre de grades à produire et des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique). Les mélanges de polymères peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères. En effet contrairement à d'autres méthodes de recyclage, elle ne nécessite pas la séparation complète des différents composants des déchets plastiques [2].

I.1.2 Thermodynamique des mélanges de polymères

L'achèvement de combinaisons potentielles, associant les performances de deux ou plusieurs polymères, par de simples mélanges n'est pas une pratique aisée, du fait de certains problèmes fondamentaux liés au type d'interface. Fréquemment, les polymères sont thermodynamiquement immiscibles, ce qui exclut la génération de véritables produits homogènes. Cependant, les systèmes biphasiques sont aussi très recherchés si un caractère synergétique entre les polymères mélangés peut être révélé [4].

A l'équilibre, un mélange de deux polymères amorphes peut exister sous forme d'une seule phase dans laquelle les segments des deux composants macromoléculaires sont intimement mélangés, ou sous forme de deux phases séparées constituées chacune essentiellement d'un polymère. Ces deux états de phase sont gouvernés par les principes de la thermodynamique selon laquelle, un système monophasique et homogène est formé quand l'énergie libre du mélange ΔG_m est négative:

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

ΔH_m , T et ΔS_m étant, respectivement, l'enthalpie du mélange, la température absolue et l'entropie du mélange.

ΔG_m doit également satisfaire une seconde condition qui assure la miscibilité et prévient la séparation de phase :

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

ϕ_i étant la fraction volumique du composant i dans le mélange et T et P la température et la pression, respectivement.

Quand deux polymères de hauts poids moléculaires sont mélangés, le gain en entropie ΔS_m est négligeable et de ce fait l'énergie libre du mélange ne peut être négative que si l'enthalpie ΔH_m est négative. Ceci exige que l'opération de malaxage soit exothermique suite à des interactions favorables (ponts hydrogène, interactions du type ion- dipôle, dipôle- dipôle et donneur-accepteur) entre les composants du mélange [5,6].

Une autre caractéristique du diagramme de phases des mélanges de polymères est que pour la plupart des systèmes homogènes, une augmentation de la température entraîne souvent une séparation de phase. Chaque paire de polymères est caractérisée par un paramètre d'interaction qui exhibe cette dépendance de la température et qui indique qu'une miscibilité obtenue à faibles températures peut être perdue à hautes températures. Ceci se produit à une température caractéristique appelée température de solution inférieure critique (Lower Critical Solution Temperature) (LCST). La température de solution supérieure critique (Upper Critical Solution Temperature) (UCST) existe souvent dans le cas des systèmes contenant des solutions, mais elle est moins fréquente dans le cas des mélanges de polymères [7].

I.1.3 Types de mélanges de polymères

Un mélange de polymères est une combinaison d'au moins deux polymères ou copolymères comportant plus de 2% de chaque composant [8]. On distingue divers types de mélanges, dépendamment, de la structure de phases des polymères au sein du mélange :

- **Mélange miscible**

Un mélange de polymères est dit miscible lorsque ses constituants se mélangent intimement à l'échelle moléculaire et forment un mélange homogène en toutes proportions et sur tout le domaine de température et, par conséquent, les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du mélange obtenu sont la moyenne des propriétés des ses constituants [9].

- **Mélange non miscible**

Un mélange de deux polymères est considéré non miscible lorsqu'il se sépare en deux phases quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée.

- **Mélange partiellement miscible**

Un mélange de polymères est dit partiellement miscible s'il se sépare en deux phases, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants [10].

- **Mélange compatible**

C'est un terme qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu, avec amélioration d'une propriété physique par rapport à leurs constituants [11].

I.2 Mélange polyéthylène basse densité/polyéthylène basse densité linéaire

I.2.1 Structure et types de polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est le polymère de synthèse qui a la structure chimique la plus simple. Il appartient à la grande famille des polyoléfinés. Dans sa forme la plus simple, la chaîne du polyéthylène, de structure chimique $-(CH_2-CH_2)_n-$, se compose de motifs structuraux formés d'un nombre pair d'atomes de carbone liés, de manière covalente, avec une paire d'atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone. Les extrémités de chaînes sont terminées par des groupes méthyles [12]. Les différents types de polyéthylènes se différencient les uns des autres par leur structure moléculaire qui résulte de leur mode de synthèse ainsi que par la présence optionnelle de co-monomère (figure I.1). On les classe, habituellement, selon leur masse volumique à 23°C en [13]:

- PE-BD, PE à basse densité, commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935. Sa cristallinité est de l'ordre de 40 %,

- PE-MD, PE à moyenne densité, commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. Sa cristallinité varie entre 40 et 60 %,
- PE-HD, PE à haute densité, commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97. Sa cristallinité varie entre 60 et 80 %,
- PE-TBD, PE à très basse densité,
- PE-BDL, PE à basse densité linéaire

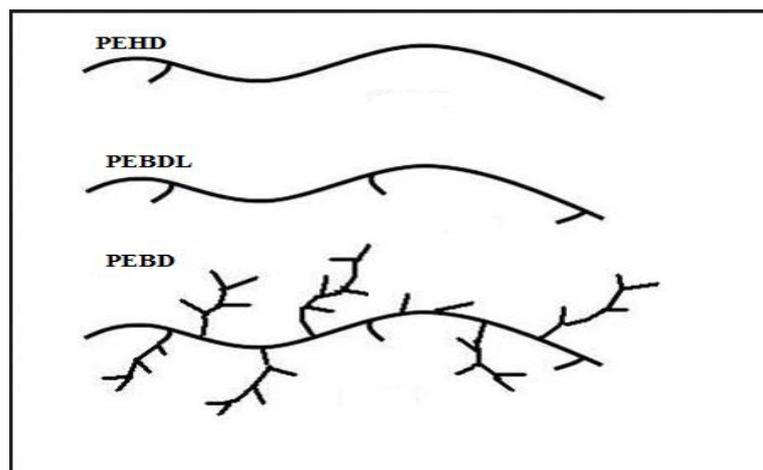


Figure I.1 Différence de structure générale entre les polyéthylènes haute densité, basse densité et basse densité linéaire

I.2.2 Polyéthylène à basse densité

Le PEBD a été synthétisé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O. Gibson de la firme ICI. Du point de vue structural, le PEBD présente un nombre de ramifications relativement élevé et qui est directement responsable de sa faible masse volumique. Le PEBD est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300°C. Les procédés de hautes pressions sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 13 à 16% en masse. Elle est représentative du taux de conversion par passe et dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée. Le polymère obtenu, séparé par détente successive, est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300 °C) par une extrudeuse, puis transformé en granulés [14].

La macromolécule de PEBD se présente sous forme d'une chaîne complètement ramifiée comportant de longues et courtes branches, lui conférant une densité assez faible

équivalente à un taux de cristallinité d'environ 40% et une température de fusion de 110-115 °C [15, 16].

Le PEBD présente une bonne balance entre les propriétés mécaniques et optiques, combinée à une mise en œuvre facile et de faible coût. Les particularités du PEBD se résument, essentiellement, en sa clarté, sa souplesse, sa ténacité et résistance aux chocs élevées, associées à sa bonne tenue au scellage à chaud et sa résistance chimique aux solutions aqueuses. Cependant, il peut ne pas être approprié pour des applications qui exigent une rigidité élevée et une haute résistance à la traction. D'autres limitations comprennent aussi sa faible résistance aux agents oxydants, aux solvants aliphatiques, aromatiques, polaires et chlorés, son bas point de ramollissement et ses faibles résistance à la rayure et perméabilités au gaz et à l'humidité [15, 17-20]. Le PEBD est employé, principalement, dans les applications suivantes :

- Films, sacs et sachets (les différents types des sacs, films agricoles, ensilage,...),
- Complexes par extrusion-laminage (agroalimentaires, et emballage des pièces mécaniques et électriques,...), géomembranes ,
- Tuyaux et tubes,
- Câbleries (câbles télécommunications, câbles d'énergie),
- Corps creux, par extrusion-gonflage (jouets, bouteilles de lait pasteurisé,...) et par moulage par rotation,
- Objets injectés (bouchons, capsules, couvercles, articles de ménages, jouets, articles de sports et de loisir, ...),
- Compounds spéciaux pour les pièces (d'automobiles, d'électroménagers, audiovisuelles,...) [15, 20]

I.2.3 Polyéthylène à basse densité linéaire

Le polyéthylène à basse densité linéaire est obtenu par copolymérisation de l'éthylène et d'une ou plusieurs α -oléfines (butène-1, hexène-1, octène-1, tétraméthyl-4-pentène-1) à l'aide de catalyseurs de type Ziegler, Phillips ou de type « métallocène », sous basse ou haute pression. Le PEBDL est produit à l'aide de catalyseurs organométalliques à base de chlorure de titane associé à un dérivé qui est le chlorure d'aluminium (procédé Ziegler), ou à base d'oxyde de chrome (CrO_3) sur un support inerte silice-alumine (procédé Phillips). En fonction de la teneur des polyéthylènes en co-monomères, on fabrique des produits de masse volumique allant de 0,860 à 0,945 g/cm^3 . Le PEBDL diffère du PEBD par ses ramifications plus courtes et par sa distribution étroite de poids moléculaire. Par conséquent, à masse

volumique identique, sa cristallinité et ses propriétés mécaniques sont plus élevées que celles du PEBD [13, 20- 21].

Le PEBDL préparé par polymérisation par coordination présente toujours une forte hétérogénéité dans la distribution intermoléculaire des motifs de co-monomères le long des chaînes du polymère. Les branches sont préférentiellement situées dans les chaînes de plus faible masse moléculaire; Ainsi, le polymère se comporte comme un mélange de chaînes de haut poids moléculaire, de molécules linéaires et de molécules ramifiées de faible poids moléculaire. Le PEBDL à base de catalyseur métallocène est caractérisé par une distribution plus homogène et plus étroite de poids moléculaire et de ramifications à courtes chaînes.

Le PEBDL est de faible coût et présente une flexibilité, une ténacité et une résistance aux chocs élevées, associées à de bonnes résistances chimiques aux acides et aux solutions aqueuses, propriétés diélectriques, tenue au scellage à chaud. Le PEBDL exhibe aussi une meilleure résistance thermique, à la fissuration et barrière à l'humidité. Par ailleurs, il est difficile à mettre en œuvre par extrusion en raison de sa distribution étroite de masse moléculaire et présente des propriétés optiques médiocres relativement au PEBD. En raison de ses nombreux avantages, le PEBDL a surpassé le PEBD et est actuellement le matériau de choix pour les procédés de fabrication de matériaux souples. En effet, le PEBDL est moins cher que le PEBD car son installation de polymérisation est plus facile à implanter, ne requiert pas beaucoup d'énergie et est plus facile à mettre en œuvre et à maintenir. Les films de PEBDL présentent aussi une plus grande résistance à la traction et une extensibilité plus élevée [17].

Les principales applications du PEBDL comprennent les films soufflés pour l'emballage, présentant une exceptionnelle ténacité et une grande résistance à la perforation par rapport à ceux obtenus à partir du PEBD, et les fils et les câbles de revêtements. D'autres applications impliquent également son utilisation dans les procédés de laminage, de coextrusion et de rotomoulage [21].

I.2.4 Etude des mélanges PEBD/PEBDL

I.2.4.1 Etat de phase du système PEBD/PEBDL

Bhardwaj et al.[22] ont caractérisé les propriétés du système PEBD/PEBDL pour mettre en évidence l'état de phase du mélange. Les compositions à 90, 80, 20 et 10% en PEBDL ont montré un seul pic de fusion du fait de leur miscibilité. Ceci suggère que pour ces compositions, un mélange homogène s'est formé et la co-cristallisation des deux polymères a résulté en la formation d'une unique phase cristalline caractérisée par une seule température

de fusion. Cependant, les compositions à 70, 60, 50, 40 et 30% en PEBDL ont révélé deux pics de fusion distincts dus à leur miscibilité partielle. La co-cristallisation étant limitée, chaque polymère forme sa propre phase cristalline, caractérisée par une température de fusion qui la détermine. L'intensité relative de ces pics de fusion est proportionnelle à la contribution de chacun des polymères dans le mélange (figure I.2).

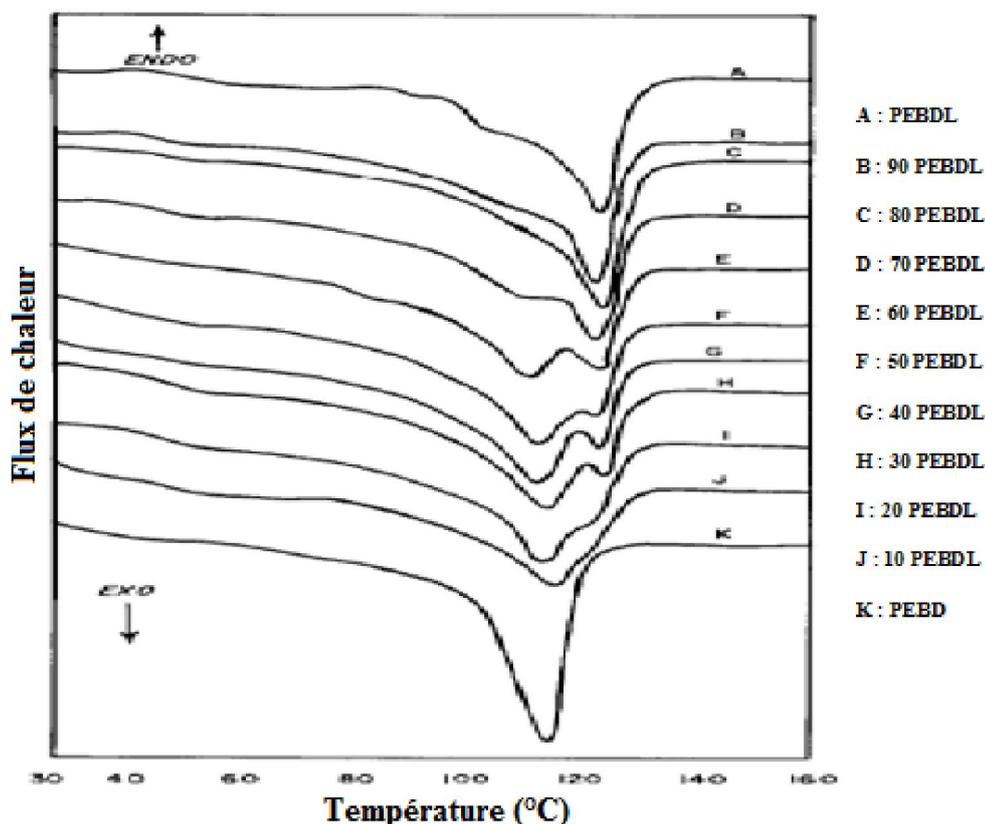


Figure I.2 Thermogrammes du mélange PEBD/PEBDL [22]

Ces résultats ont également été confortés par Tsukame et al.[23] qui ont caractérisé la microstructure des polyéthylènes par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et suggéré l'existence de compositions pour lesquelles le mélange PEBD/PEBDL est miscible. Trojan et al. [24] ont aussi constaté la miscibilité du mélange PEBD/PEBDL (75/25) pouvant être induite par l'extrusion et le refroidissement rapide du mélange étudié. En effet le thermogramme du système était caractéristique d'un mélange miscible, par suite à des conditions de mise en œuvre favorables ayant conduit à une co-cristallisation des deux polymères.

I.2.4.2 Effets de la masse moléculaire et de la structure du co-monomère

La Mantia et al. [25] ont étudié l'influence de la masse moléculaire et de la structure du co-monomère sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du mélange PEBD/PEBDL. Pour cela, ils ont élaboré des systèmes à base d'un seul type de PEBD et de plusieurs grades de PEBDL, différents les uns des autres par la masse moléculaire et le type de co-monomère (1-butène, 1-hexène et 1-octène). Ils ont conclu que pour un seul indice de fluidité (c'est-à-dire une masse moléculaire déterminée), l'effet du type de co-monomère est négligeable sur la viscosité du mélange. Pour ce qui est de la possibilité de substituer le PEBD par le mélange PEBD/PEBDL, il a été reporté que les systèmes contenant jusqu'à 25% de PEBDL avec des indices de fluidité élevés sont les plus adéquats. En effet, ces compositions ont montré des propriétés mécaniques supérieures et une viscosité proche de celle du PEBD dans les procédés industriels où des vitesses de cisaillements élevées sont utilisées.

I.2.4.3 Caractérisation thermo-rhéologiques et mécaniques du système PEBD/PEBDL

Abraham et al. [26] ont caractérisé les propriétés rhéologiques et mécaniques du système PEBD/PEBDL en fonction de la composition. Ils ont constaté que de façon générale, les propriétés des mélanges se situent entre celles des deux composants, et sont plutôt affectées par le PEBDL. Ils ont aussi noté que lorsque le PEBDL est majoritaire, une légère augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement est observée et que l'incompatibilité du mélange pour certaines compositions n'a pas d'effets majeurs sur les comportements mécanique et à la fusion.

Liang [27] a étudié le comportement élastique durant l'extrusion du mélange PEBD/PEBDL en mesurant, au moyen d'un rhéomètre à capillaire, la chute de pression et le gonflement de jonc après avoir varié la vitesse de 10 à 10^3s^{-1} et la température de 240 à 260°C. Il a constaté que pour les contraintes de cisaillement faibles, la chute de pression du PEBD et des mélanges à l'état fondu augmente avec la contrainte de cisaillement. Le gonflement de jonc augmente linéairement avec la contrainte de cisaillement et la chute de pression ΔP , mais diminue avec l'augmentation du rapport L/D de la filière (L et D étant respectivement, la longueur et le diamètre de la filière) et de la température. Il a déduit que gonflement de jonc atteint sa valeur maximale pour le taux PEBD/PEBDL (50/50).

De leur côté, Yamaguchi et Abe. [28] se sont intéressés aux propriétés mécaniques du mélange binaire PEBD/PEBDL et ont constaté, d'après les mesures rhéologiques, que le mélange est miscible à l'état fondu. De plus, ils ont observé que la température de fusion, le degré de cristallinité et la dureté du mélange augmentent avec le taux de PEBDL. Par la suite,

Yamaguchi et Abe [29] ont étudié l'effet de faible taux de PEBD sur les propriétés viscoélastiques du mélange PEBD/PEBDL et ont conclu que l'ajout du PEBD permettait la formation d'une structure cristalline plus ordonnée et que la position de la relaxation α est déplacée vers des températures plus élevées ou des temps plus longs. Par ailleurs, l'étude de Delgadillo-Velázquez et al. [30] s'est rapportée à la caractérisation thermo-rhéologique de mélanges PEBD/PEBDL afin de mettre l'accent sur l'effet de la longueur des ramifications portées par les chaînes du PEBD. Pour cela, des mélanges ont été préparés à partir du PEBDL polymérisé par le catalyseur Ziegler–Natta, et quatre types de PEBD ayant des poids moléculaires différents. A des teneurs élevées en PEBD, les thermogrammes DSC montrent, en plus des pics des deux polymères, un troisième pic indiquant l'existence d'une autre phase résultant de la co-cristallisation du PEBD et du PEBDL. D'autre part, Ajji et al. [31] ont constaté que des taux compris entre 10-20% de PEBD sont suffisants pour produire le durcissement plastique des mélanges PEBD/PEBDL.

I.3 Poly(acide lactique)

I.3.1 Présentation du poly(acide lactique)

Le PLA est un polyester thermoplastique biodégradable produit par polymérisation par condensation de l'acide lactique dérivant de la fermentation de sucres qui proviennent de ressources renouvelables telles que le maïs, la canne à sucre ou le tapioca. La structure chimique du PLA est représentée par la figure I.3[32].

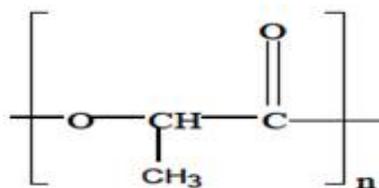


Figure I.3 Structure chimique du poly(acide lactique) [32]

Des points de vue consommation d'énergie, émission de dioxyde de carbone et fin de vie, le PLA est supérieur aux polymères d'origine fossile et peut ainsi servir d'alternative à certains plastiques à base de pétrole dans diverses applications. Pour cela, la demande du marché du PLA a connu une croissance spectaculaire, au cours de la dernière décennie, particulièrement par le secteur de l'emballage. En effet, en raison de sa nature compostable et compte tenu de son court cycle de vie, le PLA constitue un matériau de choix pour les applications d'emballage à usage unique. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité

(applications dans le biomédical telles que les fils de sutures bioabsorbables et les implants) à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications dans l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles) et techniques (l'automobile, l'électronique, la construction,...). Selon l'association européenne pour l'industrie des bioplastiques, la production mondiale de biopolymères durables devrait augmenter de 535% entre 2014 à 2019[33].

I.3.2 Synthèse du PLA

Les différentes voies de synthèse du PLA de haute masse molaire sont le procédé condensation/couplage de prépolymères, la distillation azéotropique et la polymérisation par ouverture de cycle du lactide (figure I.4).

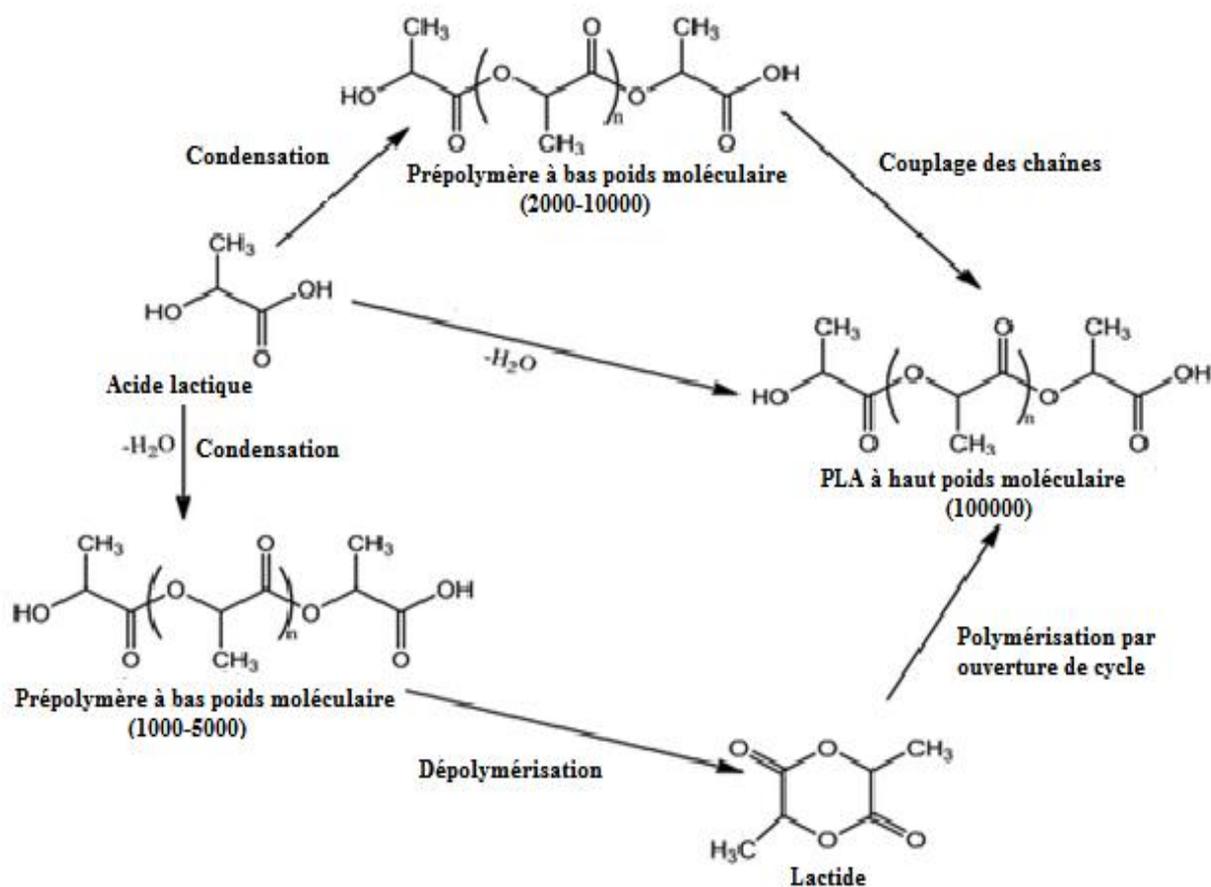


Figure I.4 Méthodes de synthèse du PLA [32]

Dans le procédé condensation/couplage, le PLA est synthétisé par polycondensation directe de l'acide lactique. Cependant, la polycondensation ne permet d'obtenir que des polymères de faible masse molaire 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 [34].

La polymérisation par condensation azéotropique permet d'obtenir directement un polymère de haute masse molaire sans utiliser des extenseurs de chaînes. Pour ce faire, l'acide lactique est distillé sous pression réduite pendant deux à trois heures à 130°C afin de retirer la majeure partie de l'eau produite par la réaction de condensation [35]. Il a pour inconvénient d'utiliser une quantité relativement grande de catalyseur, qui se retrouve dans le produit final et qui peut être à l'origine de divers problèmes pendant la mise en œuvre ultérieure [34].

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 et à haute température, puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [35]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques: le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide (figure I.4). Après purification, le lactide est utilisé pour la production du PLA de haute masse molaire par polymérisation par ouverture de cycle en présence de complexes à base d'étain [34]. Selon le type d'isomère lactide utilisé, le PLA présente trois configurations stéréochimiques: le L-lactique, le D-lactique, et le méso-lactique (figure I.5), donnant respectivement, le PLLA, le PDLA et le PLDLA (ou méso-PLA).

Le PLA cristallin correspond à celui synthétisé totalement à partir de l'acide L-lactique pur et le PLLA contenant de faibles teneurs en isomère D (<2%). Cependant, le PLA entièrement amorphe comporte une teneur élevée en isomère D (> 20%) [36]. Le PLA semi-cristallin est obtenue avec 2 à 20% de l'isomère D [32]. Les configurations présentées par le PLA ont un impact notable sur son comportement en fusion et ses propriétés thermiques, mécaniques, optiques, barrières et biologiques [36].

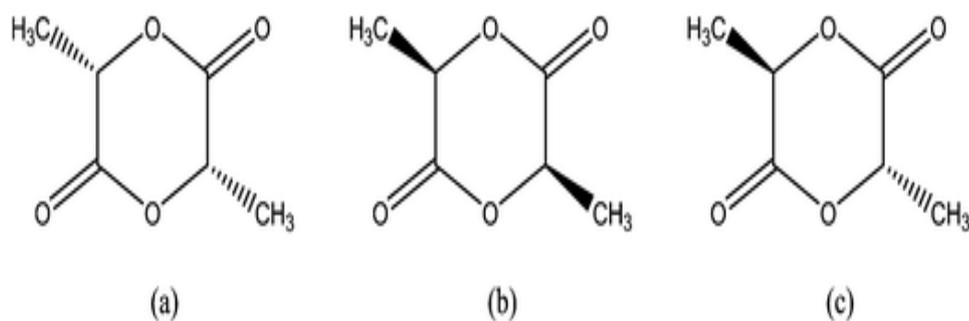


Figure I.5 Représentation des trois stéréoisomères de lactide (a) D-lactide, (b) L-lactide et (c) méso-lactide [32]

I.3.3 Propriétés du PLA

I.3.3.1 Propriétés physiques et mécaniques du PLA

Les propriétés du PLA sont fortement dépendantes de la masse moléculaire, la stéréochimie, et de la teneur en isomères D- et L- de l'acide lactique. A température ambiante, le PLA est un thermoplastique transparent ayant une grande rigidité ; son module d'élasticité est relativement élevé, comparé aux autres thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le polyéthylène téréphtalate (PET) [37]. La densité du PLLA amorphe est de 1,248 alors que celle du PLLA cristallin est de l'ordre de 1,290 [38, 39]. La masse molaire du polymère amorphe a une influence sur la résistance aux chocs et à la flexion qui est multipliée par un facteur de 1,5 à 2 lorsque la masse moléculaire augmente de 23 000 à 66 000 g. mol⁻¹[40]. Les PLA ne sont pas solubles dans l'eau, l'alcool (éthanol, méthanol), l'éther isopropylique et les hydrocarbures non substitués [41].

I.3.3.2 Propriétés optiques

La structure chimique d'un polymère est l'un des facteurs clés qui affecte son indice de réfraction. La mesure de l'indice de réfraction du PLA, dans la gamme de longueurs d'onde allant de 190-800 nm, a été effectuée à 25°C au moyen de solutions à 1 g.l⁻¹ de PLLA et de PDLA dans le chloroforme. Aucune transmission de rayonnement ultraviolet (UV) n'a été détectée pour le PLA dans la gamme (190-220 nm (UV-C)). Cependant, à partir de 225 nm, la quantité de lumière UV transmise augmente significativement, particulièrement à 300 nm où elle est évaluée à presque 95%. En conclusion, il semblerait que le PLA transmet les UV-C moins que le PEBD, contrairement aux UV-B et les UV-A qu'il transmet beaucoup plus que le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polystyrène (PS) (figure I.6) [42].

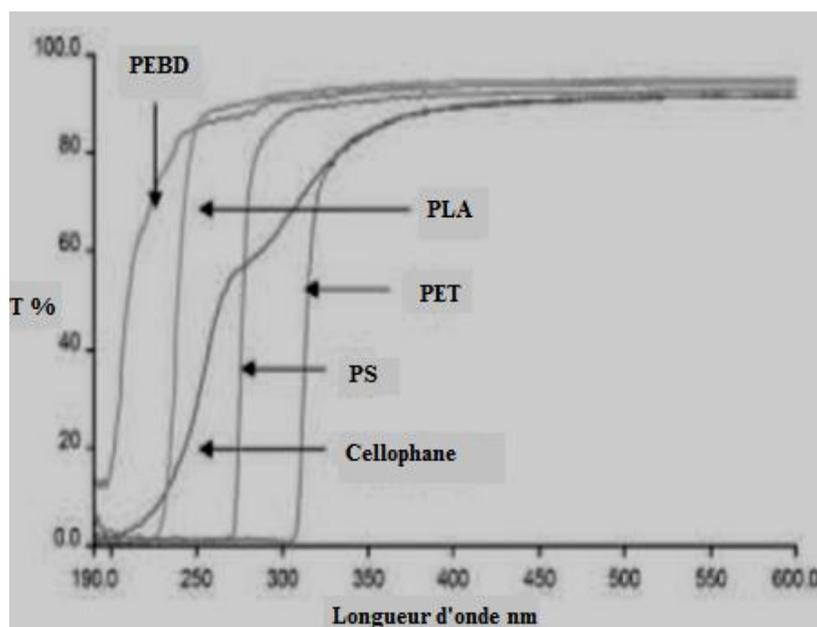


Figure I.6 Transmission de la lumière UV par le PEBD, le PLA(98% L-lactide), le cellophane, le PS et le PET en fonction de la longueur d'onde [42].

I.3.3.3 Propriétés thermiques et cristallinité

Les homopolymères PLLA et PDLA peuvent développer une structure cristalline alors qu'un polymère atactique dont la teneur en isomère L- acide lactique est inférieure à 93% reste amorphe [34, 43]. L'homopolymère isotactique PLLA, synthétisé uniquement à partir de L-lactide, et le copolymère PLA dérivant de plus de 93% d'acide L-lactique sont semi-cristallins, alors que ceux en contenant entre 50 et 93 % sont totalement amorphes. Les PLA semi-cristallins présentent une température de transition vitreuse (T_g) variant de 50 à 59°C et une température de fusion (T_f) qui se trouve entre 159 à 178°C [43]. Les copolymères de PLA avec des taux importants d'isomères D ont une température de fusion plus faible et une vitesse de cristallisation beaucoup moins élevée; ils sont totalement amorphes à partir d'un taux d'isomère D compris entre 12 et 15% [44]. Le méso-PLA est un polymère amorphe présentant une T_g de 50 à 55°C [45]. Le taux de cristallisation du PLLA est plutôt lent et dépend de son poids moléculaire et sa pureté énantiomérique. Ce matériau cristallise généralement entre 85 et 150°C, mais son plus fort taux de cristallisation se produit entre 95 et 115°C [46]. D'autre part, la T_f du PLLA varie en fonction du poids moléculaire, du taux de L-lactide et des cristaux formés au cours de la cristallisation. Il est ainsi possible de réduire considérablement la température de fusion en ajoutant du D-lactide dans la structure du polymère [43].

Le PLA subit plusieurs transitions de phase lors d'une rampe de température en fonction de sa teneur en acide L-lactique, son degré de cristallinité et son procédé de préparation (figure I.7). La cristallisation depuis l'état fondu ou à partir d'une solution mène à la

formation de la forme α , qui est la plus commune. Une autre forme cristalline a aussi été trouvée et il s'agit d'une forme désordonnée, nommée α' , qui est obtenue à une température de cristallisation inférieure à 90°C, alors que le PLLA cristallise selon la forme α pour une température supérieure à 120°C. Il a été montré que la phase α' se transforme en phase α pendant le chauffage, entraînant lors de mesures de DSC, l'apparition d'un petit pic exothermique avant la fusion de la phase α [46].

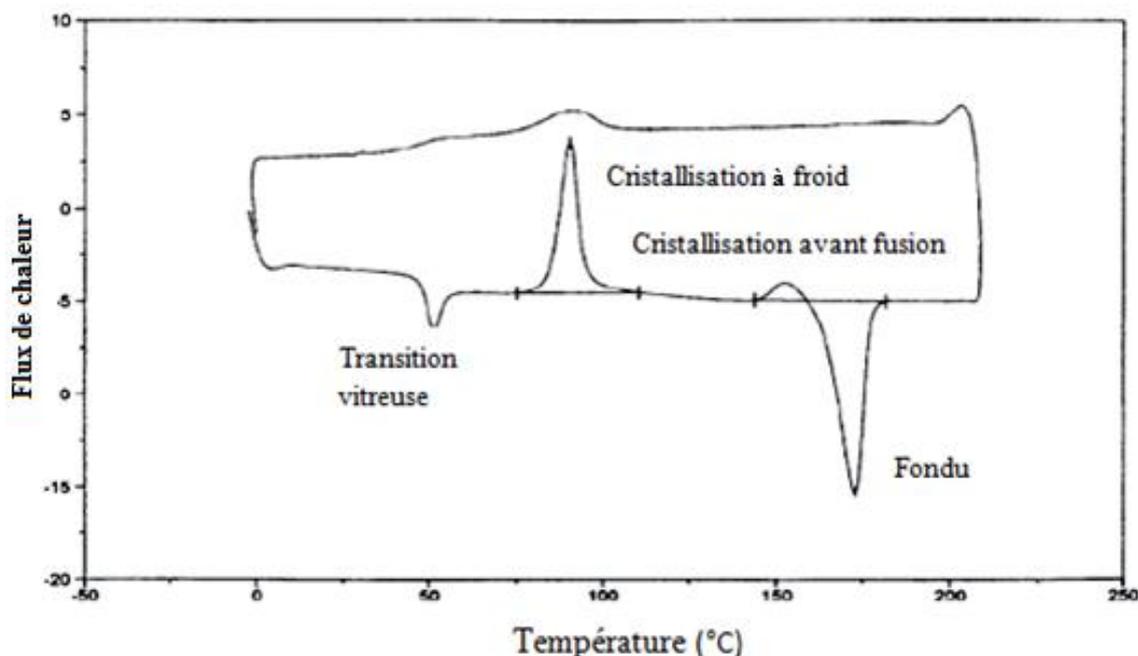


Figure I.7 Thermogramme du PLLA affichant les zones de transition vitreuse, cristallisation froide, cristallisation à l'état fondu et avant fusion [39].

I.3.4 Stratégies de modification du PLA

Tout comme les autres plastiques synthétiques, le PLA a ses désavantages inhérents qui empêchent sa large diffusion et son adoption pour des applications durables. Les inconvénients du PLA se résument essentiellement en sa ténacité médiocre et sa faible résistance à la chaleur. Aussi, le PLA présente un taux de cristallisation très lent, ne lui permettant pas d'aboutir à une cristallinité élevée, indispensable pour l'obtention de propriétés mécaniques et thermiques attrayantes [33]. Pour rendre le PLA concurrentiel vis-à-vis des autres plastiques, multiples stratégies de modification ont été adoptées, notamment, la plastification, la copolymérisation et le mélange à l'état fondu avec d'autres polymères. La suite cette analyse bibliographique se focalisera, essentiellement, sur les travaux de modification du PLA par le mélange à l'état fondu avec d'autres polymères et par l'incorporation de charges.

I.3.4.1 Mélanges PLA/polymères non biodégradables

a. Mélanges PLA/PEBD

Dans leur étude, Djellali et al. [47] ont étudié les propriétés morphologiques et mécaniques du mélange PLA/PEBD avant et après compatibilisation par le copolymère éthylène-co-méthacrylate de glycidyle (EGMA). Le mélange non compatibilisé a montré un comportement mécanique typique d'un mélange non miscible avec la chute brutale des propriétés. Les résultats de l'analyse infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) ont confirmé la réaction entre les groupements époxy du EGMA et les groupes hydroxyles et carboxyles du PLA ce qui a conduit à l'amélioration des propriétés du mélange. L'étude morphologique a confirmé les résultats de l'analyse IRTF en montrant que l'ajout du EGMA avec un taux de 7pcr a permis de rendre les domaines du PEBD et du PLA indiscernables et l'obtention de meilleures propriétés en traction et au choc, particulièrement pour un taux de 15pcr. Pour les taux supérieurs, le compatibilisant forme une émulsion dans les deux phases du mélange. Les résultats de la microdureté ont montré qu'avec l'ajout du PEBD, la cristallinité et la microdureté du mélange diminuent.

De leur côté, Wang et al. [48] ont utilisé un copolymère dibloc polyéthylène-poly lactide (PE-*b*-PLA) pour compatibiliser le mélange PLA/PEBD. La microscopie électronique a montré que la taille et la distribution de tailles des particules de PEBD dispersées dans la matrice PLA a notablement diminué après l'addition du PE-*b*-PLA. De plus, les résultats des essais de choc et de traction ont indiqué une amélioration de la résistance des mélanges ternaires par rapport au PLA vierge et au mélange PLA/PEBD non compatibilisé.

L'étude des propriétés rhéologiques des mélanges PLA/PEBD, effectué par Djellali et al. [49], a révélé que l'indice de fluidité est d'autant plus élevé que le taux de PLA augmente. Les mélanges ont exhibé un comportement pseudo plastique, équivalent à une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. L'analyse mécanique thermique dynamique (DMTA) a révélé que la composition des mélanges n'affecte pas la température de transition vitreuse des phases homopolymères. Un léger effet plastifiant, exercé par le PEBD, sur la phase amorphe de PLA se trouvant à l'état caoutchoutique a aussi été noté.

Des résultats identiques ont été reportés par Hamad et al. [50] qui ont étudié les effets de la contrainte de cisaillement, de la température et de la composition du mélange sur la viscosité et l'énergie d'activation à une contrainte de cisaillement constante. En plus du comportement pseudo plastique des mélanges, ils ont constaté que la viscosité à l'état fondu diminue avec l'augmentation du taux de PLA. De même, Hamad et al. [51] ont noté que la viscosité réelle du système diminue avec l'augmentation du taux de PLA et que le mélange

présente un comportement rhéofluidifiant sur la gamme des vitesses de cisaillement étudiée. Les résultats des propriétés mécaniques ont montré que la contrainte à la rupture et le module d'Young augmentent avec la teneur en PLA.

D'autre part, Rezgui et al. [52] ont analysé le comportement plastique des mélanges PEBD/PLA soumis à une tension uni-axiale à la température ambiante. Le comportement des échantillons a été analysé en termes de variations de la contrainte sous un taux de déformation constant. Avec l'augmentation de la concentration en PLA, le mélange PEBD/PLA a montré un accroissement du module d'Young, de la contrainte à la limite élastique et de la rigidité. Une attention particulière a aussi été portée à l'évolution du volume de la zone de déformation. Alors que la dilatation commence tardivement pour le PEBD, le mélange PEBD/PLA exhibe un endommagement localisé d'autant plus sévère que le taux de PLA augmente dans le mélange. L'observation microscopique des échantillons déformés montre que la cavitation se produit préférentiellement au niveau des pôles des particules de PLA dont l'adhésion à la matrice PEBD reste très faible malgré le greffage partiel de chaînes de polyéthylène avec de l'anhydride maléique (PEBD-g-MA). Rezgui et al. [53] ont aussi analysé le comportement du même système sous l'essai de fluage à 23 et 50°C. Ils ont observé l'effet renforçant des particules de PLA qui augmentent la limite d'élasticité dans des expériences de traction et ralentissent la cinétique de déformation sous fluage.

b. Mélanges PLA/PEBDL

Anderson et al. [54] ont étudié la possibilité de renforcer le PLLA par l'ajout du PEBDL. Pour cela, ils ont analysé les effets compatibilisants de deux types de copolymères à bloc. L'efficacité des compatibilisants a été déterminée sur la base de la taille des particules de PEBDL et de la résistance des mélanges binaires et ternaires. Pour le PLA amorphe, le renforcement a été obtenu seulement quand un copolymère séquencé PE-PLA a été utilisé comme agent de compatibilité alors que le PLLA semi-cristallin a montré de meilleures propriétés même en absence de compatibilisant. Aussi, un taux de 5% en poids seulement de copolymère a été suffisant pour augmenter la résilience du mélange binaire PLA/PEBDL jusqu'à 540 kJ/m². Les différences notées sur les comportements des deux mélanges ont été étudiées en faisant appel au test d'adhérence. Le PLLA semi-cristallin a montré une meilleure adhésion au PEBDL, ce qui suggère que la tacticité permet d'améliorer l'adhésion entre le PLLA et de PEBDL.

Su et al. [55] ont compatibilisé le mélange PLA/PEBDL par le copolymère (éthylène-octène-g-méthacrylate de glycidyle) (POE-g-GMA). Il a été observé que le POE-g-GMA

pouvait, en premier lieu, s'étaler sur la phase polyéthylène pour encapsuler le PEBDL et de l'autre côté, ses groupements époxy réagissaient avec les bouts de chaînes hydroxyles et carboxyles du PLA, conduisant à une parfaite adhésion entre le PLA et le PEBDL.

Singh et al. [56] ont constaté que la composition optimale du mélange PLA/PEBDL est (80/20) compatibilisé avec 4 pcr de PEBD-g-MA. L'analyse morphologique a montré que la dispersion du PLA dans la matrice de PEBDL est améliorée après l'ajout de l'agent compatibilisant. Par la suite, Singh et al. [57] se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques et la stabilité des films préparés à partir du système PLA/PEBDL (20/80) après l'ajout de 4 pcr de PEBD-g-MA. Le mélange a révélé une meilleure résistance à la thermo-oxidation. Avec l'augmentation du pH, la dégradation hydrolytique des films a augmenté, tandis que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont diminué.

Jianget al. [58] ont étudié la relation rhéologie/morphologie des mélanges PLA/PEBDL produits par deux types de malaxage effectués grâce à différentes configurations d'une extrudeuse mono-vis. De fortes interactions entre les deux phases dispersée et la matrice ou encore une morphologie co-continue du mélange PLA/PEBDL (70/30) sont obtenues quand le cisaillement est suffisamment intense. En outre, 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.

Par ailleurs, Balakrishnan et al. [59] ont noté qu'à seulement 10% de PEBDL, la résilience du PLA augmente de 53%. Cependant, la contrainte et la déformation à la rupture ainsi que le module d'élasticité diminuent alors que le module et la résistance en flexion chutent avec l'augmentation du taux de PEBDL. Les résultats de DSC ont montré que la T_g et la cristallinité du PLA augmentent après le mélange avec le PEBDL.

c. Mélanges de PLA et d'autres polymères non biodégradables

Ploypetchara et al. [60] ont étudié les propriétés des mélanges PLA/PP compatibilisés par le PP greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) et préparés par malaxage à l'état fondu et par solvatisation. Les interactions entre le PLA et le compatibilisant ont été confirmées par la spectroscopie infrarouge. La morphologie du mélange révèle 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 T_f de 158 à 154°C et la cristallinité de 38 à 31%. L'augmentation du taux de PLA améliore le module d'élasticité et la résistance à la traction alors que la déformation à la rupture diminue drastiquement jusqu'à 50% pour les mélanges. D'autre part,

l'incorporation du PLA au PP permet d'augmenter sa perméabilité à la vapeur d'eau et diminue sa perméabilité à l'oxygène diminue.

Chen et al. [61] se sont intéressés au mélange binaire PLA/PET préparé par solvataion et ont trouvé qu'il était miscible dans toutes les proportions; les mélanges amorphes et semi-cristallins ont présenté une seule T_g dépendante de la composition. Le PET cristallise dans tous les mélanges, que le PLA soit amorphe ou cristallin, et son degré de cristallinité diminue lorsque la teneur en PLA augmente. A l'opposé, la cristallisation du PLA est fortement affectée par la mobilité de la fraction de PET. Lorsque le PET est tout à fait amorphe, le PLA peut cristalliser et ce même dans les compositions où il se trouve en phase minoritaire. Mais quand le PET est cristallin, la cristallisation du PLA ne peut se produire lorsque sa propre fraction est en dessous de 0,90. Ces différents comportements peuvent éventuellement être liés à la tendance de chaque polymère à former sa propre fraction amorphe rigide (FAR). Le PET est capable de former une large fraction de FAR, contrairement au PLA dont la cristallisation se trouve inhibée du fait de la croissance de la FAR de l'autre polymère.

Le système PLA/poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été étudié par Vano-Herrera et al. [62] et Hao et al. [63] qui ont constaté qu'il était miscible. La miscibilité des mélanges est à l'origine de la diminution de la cristallinité et une transition de la structure semi-cristalline à la structure amorphe est observée pour les taux de PMMA supérieurs à 50%.

Ishada et al. [64] ont étudié les mélanges de PLA et de quatre différents caoutchoucs, notamment éthylène-propylène (EPDM), éthylène acrylique, acrylonitrile-butadiène (NBR) et isoprène (IR). Les résultats de l'essai de choc ont montré que le renforcement se produit seulement avec le NBR qui a donné la plus faible taille de particules dans le mélange. Ceci a concorde avec les calculs de la tension interfaciale qui ont révélé que la plus faible valeur correspondait au système PLA/NBR. Ces résultats suggèrent que le caoutchouc le plus polaire est le mieux adapté pour le renforcement du PLA. En traction, les mélanges à base de caoutchoucs non réticulés, comme le NBR et IR, ont montré une plus grande aptitude à la déformation plastique avant la rupture. Ceci a été attribué à la grande extensibilité du caoutchouc qui permet la dissipation de l'énergie de la sollicitation grâce à sa déformabilité.

Par ailleurs, Feng et al. [65] se sont intéressés au système PLA/polyamide (PA) et ont mis en évidence deux T_g à des températures légèrement déplacées relativement aux T_g des deux homopolymères. Le glissement des T des phases du mélange résulte de la formation de ponts hydrogène entre les groupements du PLA et du PA. Ces interactions induisent la miscibilité partielle du système et sont responsables aussi de ses bonnes propriétés mécaniques par suite à la diminution de la taille des sphérolites du PLA. Le taux de

crystallinité du PA augmente avec sa contribution dans le mélange alors que celui du PLA diminue.

L'étude du système PLA/polyuréthane thermoplastique (TPU) par Feng et al. [66] a également déduit la semi-compatibilité du mélange en raison des interactions du type ponts hydrogène entre les deux polymères. Les courbes contrainte-déformation ont révélé l'apparition de 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% et 25 KJ/m², suggérant la bonne adhésion des particules sphériques de TPU à la matrice PLA.

I.3.4.2 Mélanges PLA/polymères biodégradables

a. Mélanges PLA/poly(butylène adipate-co-terephthalate)

Kumar et al. [67] ont étudié le comportement du mélange PLA/poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) compatibilisé par le méthacrylate de glycidyle (GMA). Ils ont constaté une augmentation de la résistance au choc et du module d'élasticité avec l'augmentation de la teneur en PBAT, surtout pour le taux de GMA de 5%. Le PBAT contribue aussi à de meilleures propriétés thermiques.

Dans le même contexte, Jiang et al. [68] ont également tenté de modifier les propriétés du PLA en réalisant son mélange avec le PBAT. Ils ont constaté qu'une transition fragile-ductile se produit due au passage de la fracture du comportement cassant caractéristique du PLA pur à un comportement plus résistant pour les mélanges et que pour seulement 5% de PBAT, la déformation à la rupture augmente à des valeurs supérieures à 200%.

b. Mélanges PLA/polycaprolactone

Le polycaprolactone (PCL) est un polyester biodégradable et du fait de sa faible T_g, il montre un comportement caoutchoutique avec une élongation à la rupture de l'ordre de 600%. Ceci en fait un excellent candidat pour renforcer le PLA. L'immiscibilité du mélange PLA/PCL a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dont celui de Takayama et Todo [69] qui ont utilisé la lysine triisocyanate (LTI) pour améliorer la compatibilité entre le PLA et le PCL. Ils ont évalué les résiliences des mélanges avec et sans LTI pour pouvoir juger de son efficacité comme compatibilisant pour le mélange. Ils ont reporté que les énergies dissipées dans les phases d'initiation et de 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 hydroxyles du PLA et du PCL et des groupements isocyanates du LTI. Par la suite, Takayama et al. [70] ont également observé que le module et la résistance à la flexion du système PLA/PCL/LTI augmentent par suite à la réaction de réticulation en présence de LTI et l'amélioration de la cristallisation.

Semba et al. [71] ont étudié l'effet du peroxyde de dicumyle (DCP), utilisé comme agent de réticulation sur la compatibilisation réactive du système PLA/PCL. Ils ont déduit que l'ajout de 0,2 pcr de DCP provoquait un effet synergétique sur la composition PLA/PCL (70/30) qui a montré une augmentation notable de la déformation à la rupture, contrairement à la résistance au choc qui a légèrement diminué.

c. Mélanges PLA/amidon thermoplastique

Huneault et al. [72] ont concentré leur étude sur le mélange à base de PLA et d'amidon thermoplastique (TPS) avec des concentrations de 27 à 60 % en masse. En absence de modification interfaciale, le mélange PLA/TPS a montré une mauvaise dispersion où la taille des domaines de TPS a varié de 5 à 30 μ m. Or, après modification par le greffage de l'anhydride maléique le long des chaînes de PLA, une morphologie plus fine a été obtenue et a induit une amélioration notable sur l'ensemble des performances du mélange, particulièrement les propriétés mécaniques.

D'autre part, Arboleda et al. [73] ont étudié les propriétés de films flexibles préparés à partir d'amidon de cassava plastifié et de PLA, en utilisant l'anhydride maléique comme agent de compatibilisation. Trois facteurs expérimentaux ont été variés, notamment, le taux de PLA, la concentration de l'agent de couplage et enfin le profil de température utilisé pour le procédé d'extrusion soufflage des films étudiés. Au bout de cette étude, une composition optimale pour un film flexible biodégradable a été déduite et consiste à incorporer au TPS 28% de PLA et 0,87% d'anhydride maléique alors que la température d'extrusion a été optimisée à 155,75°C.

d. Mélanges de PLA et d'autres polymères biosourcés

Dans leur étude, Li et Shimizu [74] ont mis en évidence le grand potentiel du polyuréthane biodégradable (PU) dans l'amélioration des propriétés mécaniques du PLA. En effet, ils ont observé qu'à seulement 10% de PU, la résistance au choc est améliorée de 75%, alors que la déformation à la rupture augmente de 4 à 220%. A 30% de PU, la déformation à la rupture a atteint une valeur maximale de l'ordre de 363%. Par ailleurs, Liu et al. [75] ont étudié le mélange de PLA avec le poly(tétraméthylène adipate-co-téréphthalate) (PTAT) et ont déduit que la composition optimale PLA/PTAT (75/25) présente une amélioration

significative des caractéristiques en traction; la résistance à la traction a diminué de 28 à 25 MPa alors que la déformation à la rupture a augmenté de 19 à 97%. Enfin, lors de leur étude sur le mélange binaire PLA/poly(butylène succinate) (PBS), Yokohara et Yamaguchi [76] ont constaté que malgré l'immiscibilité du système, les particules de PBS accélèrent la cristallisation du PLA du fait de qu'elles agissent comme des sites de nucléation et provoquent, en conséquence, des variations notables sur les propriétés du PLA .

I.3.4.3 Nanocomposites à base de PLA et de mélanges de PLA

a. Nanocomposites à matrice PLA

i. Effets de l'agent surfactant et de sa structure

Ogata et al.[77] ont préparé des nanocomposites à partir du PLA et d'une montmorillonite (MMT) modifiée par le diméthyl-distéaryl ammonium (2C18MMT). Les analyses de diffraction des RX aux petits et grands angles, respectivement SAXS et WAXD, ont permis d'observer que la MMT prend l'aspect de tactoïdes rendant impossible son intercalation en solution. Ceci est responsable de l'augmentation du module d'élasticité. Par la suite, Bandyopadhyay et al. [78] ont reporté la préparation de nanocomposites intercalés PLA/MMT avec des propriétés thermo-mécaniques améliorées.

Pluta et al. [79] ont développé des nanocomposites PLA/MMT chargés de 3% de MMT organo-modifiée et de MMT sodique par mélange à l'état fondu. Ils ont observé que la MMT non modifiée produit un microcomposite où la séparation de phases est évidente due à l'absence d'interactions. Cependant, les interactions entre le PLA et la MMT modifiée par le diméthyl 2-éthylhexyl tallowalkylammonium permet la formation d'au moins une structure intercalée. L'étude des propriétés thermiques a montré que suite à l'intercalation, une nette amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite est obtenue relativement au PLA et au microcomposite.

D'autre part, l'étude de Krikorian and Pochan [80] s'est focalisée sur la mise en évidence de l'effet des agents modificateurs de la MMT sur la compatibilité avec la matrice PLA. Pour cela, ils ont utilisé trois différentes MMT commerciales pour l'élaboration de nanocomposites. Selon les résultats morphologiques obtenus, plus la miscibilité de l'agent modificateur avec la phase PLA est favorisée, plus la tendance de la MMT à l'exfoliation augmente. Il a été conclu aussi que les interactions entre les hydroxyles portés par les modificateurs et le groupement C=O présents sur les chaînes de PLA constituent un facteur déterminant pour l'exfoliation. D'autre part, les résultats de DSC ont montré que la MMT n'affecte pas le point de fusion du PLA, ce qui suggère que la taille des lamelles cristallines

n'est pas altérée par l'ajout de la nanocharge. Les propriétés mécaniques ont été nettement améliorées du fait de la bonne dispersion des nanofeuillets d'argile dans la matrice.

Fukushima et al. [81] ont préparé puis caractérisé des nanocomposites à base de PLA et de deux argiles commerciales, la cloisite 30B et la Sommee ajoutées avec des taux de 5 et 10% en poids. Les argiles ont agi comme agent de nucléation en favorisant la cristallisation du PLA, en particulier l'argile Sommee qui a permis la promotion de la cinétique de cristallisation et une augmentation significative de la cristallinité du polymère, spécialement à forte teneur en argile. Concernant les propriétés thermo-mécaniques, les plus fortes améliorations de la matrice PLA ont été obtenues à 10% de Sommee. Une dégradation effective du PLA et des nanocomposites dans le compost à 40°C a également été atteinte. L'addition de nanoparticules, en particulier celles de Sommee, accélèrent le processus de dégradation thermique du PLA probablement à cause de l'effet catalytique des groupes hydroxyles se trouvant à la surface du silicate et/ou du modificateur organique intercalé dans leur espace interfoliaire.

Meng et al. [82] ont étudié les effets du taux de l'argile organo-modifiée cloisite 30B sur les propriétés du PLA. Ils ont noté que l'agent modificateur de l'argile est responsable d'une sévère dégradation thermique du PLA au cours de la transformation. L'effet accélérateur du modificateur est d'autant plus évident que le taux d'exfoliation de l'argile est plus important.

ii. Effets du type de nanocharges

Maiti et al. [83] ont étudié l'effet du type de l'agent surfactant organique utilisé pour modifier la smectite, la MMT et le mica sur la qualité de leur 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 d'Young du nanocomposite à smectite. En raison de sa capacité d'échange cationique élevée, le mica a montré un espace basal supérieur à celui de la smectite. Par ailleurs, pour la même teneur en renfort, le module d'Young du nanocomposite à smectite est supérieur à ceux des nanocomposites contenant le mica et la MMT suite à sa meilleure dispersion. En conséquence, les nanocomposites renforcés de smectite ont révélé les meilleures propriétés barrière.

De leur côté, Jiang et al. [84] ont comparé les effets renforçants induits par la MMT et le carbonate de calcium (CaCO₃)nanométriques sur le PLA semi-cristallin qui exhibe une

grande résistance à la traction et un module assez élevé, mais présente une faible déformation à la rupture. Ils ont reporté que le PLA est intercalé dans la MMT et que les deux nanocharges sont bien dispersées dans la matrice quand leur taux est inférieur à 5% en poids. Cependant, des agrégats de charges sont observés pour des taux plus élevés. La déformation à la rupture du PLA augmente pour des taux de CaCO₃ allant jusqu'à 7,5% alors que dans le cas de la MMT, le taux optimal est de seulement 2,5%, puis elle diminue pour les taux supérieurs. La résistance à la traction diminue aussi pour des taux de MMT supérieurs à 5%. D'autre part, à 2,5% de MMT, le PLA a montré un seuil d'écoulement, mais à 5 et 7,5% de MMT, la déformation à la rupture diminue brutalement et la rupture se fait de manière fragile sans présenter de seuil d'écoulement.

iii. Effet de la méthode de préparation

Ray et al. [85] ont préparé des nanocomposites PLA/MMT par une simple extrusion et ont abouti à une morphologie intercalée. Ils ont observé que l'incorporation de faibles concentrations d'oligomères de caprolactone comme compatibilisant a permis une organisation parallèle des lamelles de l'argile provoquant une amélioration significative des propriétés.

Wu et Wu [86] ont préparé des nanocomposites via l'insertion en solution de chaînes de PLA dans une MMT modifiée par le bromure de n-hexadecyltriméthylammonium (CTAB) et ont incorporé le chitosane comme promoteur d'adhésion entre l'argile et le PLA. Ils ont observé que le module de conservation a augmenté et que la stabilité thermique du PLA a été nettement améliorée suite à la bonne dispersion de la nanocharge.

Des résultats identiques ont été conclus par Pluta [87] qui a observé qu'une amélioration notable de la dispersion de la MMT est obtenue en prolongeant le temps de malaxage de 6 à 30 min. Ceci a été attribué aux fortes interactions PLA-MMT et aux forces de cisaillement développées lors du malaxage, qui ont fait évoluer la nanostructure de l'intercalation jusqu'à la totale exfoliation de la MMT. En conséquence, la cristallisation et la stabilité thermique du PLA ont été nettement améliorées par les nanofeuillets de l'argile.

Par ailleurs, Chow et Lok [88] ont caractérisé les nanocomposites PLA/MMT préparés par les méthodes d'intercalation en solution et à l'état fondu. Ils ont noté que, due à la meilleure dispersion de la MMT, les nanocomposites préparés en solution ont un module en flexion plus élevé que celui des formulations préparées à l'état fondu. Les résultats de DSC ont montré que la MMT n'affecte pas la T_g et la température de fusion du PLA, à l'opposé de la température de cristallisation qui diminue.

iv. Effet nucléant des nanocharges

Lee et al. [89] ont reporté que la température de cristallisation du PLA trempé diminue après l'ajout de la MMT dont les feuillets constituent des sites favorables à la formation des cristaux de PLA.

Nam et al. [90] ont étudié la morphologie et le comportement de cristallisation du PLA en présence d'une MMT modifiée par un surfactant à 18 carbones (C18-MMT) et ont conclu que le taux de cristallisation du PLA augmente notablement, suggérant aussi que les particules de l'argile se comportent comme agent de nucléation.

De leur côté, Di et al. [91] ont révélé que l'exfoliation de MMT dans la matrice PLA est due aux fortes interactions qui existent à l'interface PLA-MMT et qui, par conséquent, réduisent la mobilité des chaînes du PLA. Par ailleurs, il a été également observé que, lorsque la MMT est ajoutée 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. A 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.

D'autre part, les caractéristiques thermiques, structurales et viscoélastiques des nanocomposites PLA/MMT ont été extensivement étudiées par Pluta [92]. D'après l'analyse DRX, une structure exfoliée est notée pour un taux de MMT de l'ordre de 3% en poids. Le degré d'exfoliation de l'argile semble être amélioré par les interactions entre le PLA et les groupements portés par le surfactant. Or, quand le taux de MMT augmente jusqu'à 10%, un mélange de nanostructures exfoliées et intercalées est obtenu. Un accroissement de la viscosité est également mis en évidence avec l'augmentation du taux de MMT. 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.

b. Nanocomposites à matrice PLA/PEBDL

As'habi et al. [93] ont étudié les nanocomposites à matrice PLA/PEBDL renforcée par deux argiles commerciales: la cloisite 30B et la cloisite 15A. Les nanocomposites ont été élaborés dans une extrudeuse à double vis et les effets de la séquence de mélange et du type d'argile sur la morphologie et les propriétés rhéologiques et thermiques ont été étudiées. La diffraction des rayons X (DRX) a montré que, généralement, le niveau d'exfoliation des

nanocomposites à base de l'argile 30B est meilleur que celui des nanocomposites à base d'argile 15A. De plus, en raison de la différence dans le caractère hydrophile et le type de modificateurs dans ces deux argiles, les effets de l'argile 30B sur l'affinement de la phase dispersée et la promotion de la biodégradabilité se sont avérés meilleurs qu'en présence de l'argile 15A. Aussi, contrairement au processus de mélange en une seule étape, la préparation de nanocomposites via un processus en deux étapes a amélioré la morphologie. Sur la base des résultats de la DRX et de la microscopie électronique à transmission (TEM), il a été constaté que la séquence de mélange a une influence remarquable sur la dispersion et la localisation de la majeure partie de l'argile 30B dans la phase PLA. Enfin, en raison de la localisation sélective des argiles dans la phase PLA, les nanocomposites préparés par un mélange en deux étapes a présenté une biodégradabilité extraordinaire et une morphologie plus fine.

As'habi et al. [94] ont aussi constaté que la cristallisation du PLA pur était difficile au cours du processus de trempe non-isotherme et la présence des nanocharges améliore la cristallisation du PLA pendant le chauffage seulement. Le PEBDL agit en tant que plastifiant en favorisant la mobilité des chaînes ce qui augmente la vitesse de cristallisation pendant le cycle de chauffage. La cloisite 15A se comporte en tant qu'un bon agent de nucléation et le PEBDL comme un plastifiant efficace, ce qui a assuré un effet synergétique notable, permettant la cristallisation du PLA, en particulier, à faible teneur en nanocharge.

Balakrishnan et al. [95] ont tenté de renforcer les nanocomposites à matrice PLA et à 2 et 4pcr de MMT par l'ajout de 10% de PEBDL. Les modules en traction et en flexion ont été améliorés avec l'augmentation du taux de MMT et même pour les faibles taux de nanocharge. Le PEBDL a permis d'améliorer la résilience mais au détriment de la résistance à la traction et à la flexion. Les températures de cristallisation et de transition vitreuse du PLA ont glissé vers des valeurs plus faibles alors que la stabilité thermique du PLA a été nettement améliorée.

c. Nanocomposites à matrice PLA/polymères biodégradables

L'étude de Salehiyan et al. [96] s'est articulée sur la caractérisation du système nanocomposite PLA/PCL/MMT renforcé par le PEBDL. L'ajout du PEBDL a diminué le module d'élasticité et la résilience du mélange et des nanocomposites alors que l'incorporation de l'argile a augmenté de manière significative leur stabilité thermique. L'étude microscopique a prouvé que la MMT a agi comme un agent de compatibilité en réduisant la

taille des gouttelettes de la phase dispersée. Due à la formation de structures intercalées, les propriétés mécaniques ont été notablement améliorées et ce même à de faibles taux de MMT.

Homklin et Hongsriphan [97] ont étudié l'influence d'agents de nucléation, notamment, le CaCO_3 nanométrique et le benzoate de sodium (BS). Il a été noté que le mélange PLA/PBS 50/50 a conservé une structure co-continue même après l'ajout du CaCO_3 et du BS à 1 pcr qui a aussi permis de réduire la taille des domaines de PLA dispersés dans la matrice PBS au sein du mélange PLA/PBS 60/40. Aussi, l'agent de nucléation BS a réduit la T_g du PLA de 63 à 60°C tandis que le CaCO_3 a causé une augmentation de la cristallinité du PLA dans l'ensemble des mélanges. Les propriétés mécaniques ont diminué après l'ajout du CaCO_3 et du BS à cause de l'augmentation de la cristallinité des phases de PLA et de la présence de zones de concentrations locales de contraintes.

D'autre part, Chen et al. [98] ont analysé la morphologie du mélange incompatible PLA/PBS en présence d'une argile organophile doublement fonctionnalisée obtenue après le traitement de la Cloisite 25A avec le glycidoxy propyl triméthoxysilane. Pour les faibles taux d'argile, une exfoliation totale en feuillets, sélectivement localisés dans la phase PLA, est obtenue. Or, lorsque la teneur en argile augmente, les lamelles d'argile sont dispersées, non seulement dans la phase PLA, mais aussi dans la phase PBS et une morphologie mixte intercalée/exfoliée est alors observée.

Références bibliographiques :

- [1] **M. Castro, C. Carrot et F. Prochazka**, «Morphologie Co-continue dans un mélange de polymères incompatibles : POE/PVdF-HFP», *Rhéologie*, vol. 4, pp 32-39, 2003.
- [2] **L. A. Utracki**, «Commercial Polymer Blends », Ed. Chapman et Hall, London, 1998.
- [3] **M. Xanthos**, «Functional fillers for plastics, Part II. **In:** « Blend of polymers », 2^{ème} Edition, Ed. John Wiley and Sons, pp 22-34, New York, 2005.
- [4] **D. R. Paul**, «Interfacial Agents, compatibilizers for polymer Blends» **In:****D. R. Paul et S. Newman** , « Polymer Blends», Vol. 2, Ed. Academic Press, New York , 1978.
- [5] **L. A. Utracki**, «Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology», Ed. Hanser Publishers, Munich, 1989.
- [6] **D. R. Paul, J. W. Barlow et H. Keskkula**, «Polymer Blends», **In:****H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger et G. Menges**, «Encyclopedia of Polymer Science and Engineering», Vol. 12, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [7] **C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille et R. Jérôme**, «strategies for compatibilization of polymer blends», *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, pp 707-757, 1998.
- [8] **L. A. Utracki**, «Polymer Blends», Report Rapra Technology, 1-170 p, 2000.
- [9] **N. A. Wilkinson et A.J. Ryan**, «Polymer processing and structure development», Ed. Springer, London, 1998.
- [10] **L.M. Robeso**, «Polymer blends: a comprehensive Review», Ed. Hanser, Munich, 2007.
- [11] **Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Hlavatà et A. Sikora**, « Polymer blends », **In:** «Encyclopedia of polymer science and technology», Ed. John Wiley & Sons, New York, pp 1-59, 2005.
- [12] **A.J. Peacock**, «Handbook of polyethylene: Structures, Proprieties, and Applications», Ed. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [13] **M. Carrega**, «Matériaux polymères», 2^{ème} Edition. Dunod, 641p, Paris, 2007.
- [14] **B. Levresse**, «polyéthylène basse densité», *Technique de l'ingénieur*, J6539, pp 1-6, Paris, 1993.

- [15] **A. Prasd**, «Polyethylene low-density», In: James E. Mark. Polymer data handbook, Oxford University Press, pp 518-528, 1999.
- [16] **A. Andrady**, «Plastics and environment», Ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [17] **J.A. Brydson**, «Plastics materials», 7^{ème} Edition, Ed. Butterworth-Heinemann, London 1999.
- [18] **J. Bost**, «Matières plastiques», Tome I, Ed. Lavoisier, Paris, pp 227-228, 1985.
- [19] **D.C. Miles** et **J.H. Briston**, «Technologie des polymères», Ed. Dunod, Paris, 135p, 1968.
- [20] **S. Fuzessery**, «Polyéthylène basse densité», Techniques de l'ingénieur, A3310, 1996.
- [21] **A. Prasd**, «Polyethylene low-density», In: James E. Mark. Polymer data handbook, Oxford University Press, pp 508-517, 1999.
- [22] **I.S. Bhardjaw**, **V. kumar** et **K. Palanivelu**, «Thermal characterisation of LDPE and LLDPE blends», Thermochemica Acta, Vol.131, pp 241-246, 1988.
- [23] **T. Tsukame**, **Y. Ehara**, **Y. Shimizu**, **M. Kutsuzawa**, **H. Saitoh** et **Y. Shibasaki**, «characterization of microstructure of polyethylene by differential scanning calorimetry», Thermochemica Acta, Vol.299, pp 27-32, 1997.
- [24] **M. Trojan**, **A. Daro**, **R. Jacobs** et **C. David**, «Degradation of Polymer Blends: Part V- Compatibility and Photo-oxidation of LDPE-LLDPE Blends in Natural Weathering Conditions: A Differential Scanning Calorimetry Study», Polymer Degradation and Stability, Vol.28, pp 275-287, 1990.
- [25] **F.P. La Mantia**, **A. Valenza** et **D. Acierno**, «Influence of the structure of linear density polyethylene on the rheological and mechanical properties of blends with low density polyethylene», European Polymer Journal, Vol. 22, pp 647-652, 1986.
- [26] **D. Abraham**, **K.E. George** et **D.J. Francis**, «Rheological characterization of low density with linear low density polyethylene using a torque rheometre», European Polymer Journal, Vol. 26, pp197-200, 1990.
- [27] **J.Z. Liang**, «The elastic behaviour during capillary extrusion of LDPE/LLDPE blend melts», Polymer Testing, Vol. 21, pp 69-74, 2002.
- [28] **M.Yamaguchi** et **S. Abe**, «LLDPE/LDPE blends I: Rheological, thermal and mechanical properties», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, pp 3153-3159, 1999.

- [29] **M. Yamaguchi** et **S. Abe**, «LLDPE/LDPE blends II: Viscoelastic properties in solid state», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, pp 3160-3164, 1999.
- [30] **O. Delgadillo-Velázquez**, **S.G. Hatzikiriakos** et **M. Sentmanat**, «Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends», *Rheologica Acta*, Vol. 47, pp 19-31, 2008.
- [31] **A. Ajji**, **P. Sammut** et **M. A. Huneault**, «Elongational rheology of LLDPE / LDPE blends », *Journal of applied polymer science*, vol. 88, pp3070-3077, 2002.
- [32] **T. Mekonnen**, **P. Mussone**, **H. Khalil** et **D. Bressler**, «Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications», *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, pp 13379-13398, 2013.
- [33] **V. Nagarajan**, **A.K. Mohanty**, et **M. Misra**, «Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance», *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 4, pp 2899-2916, 2016.
- [34] **D. Garlotta**, «A literature review of poly (lactic acid)», *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, pp 63-84, 2001.
- [35] **M. Ajioka**, **K. Enomoto**, **K. Suzuki** et **A. Yamaguchi**, « Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid», *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 68, pp 2125-2131, 1995.
- [36] **J. Huang**, **M. Lisowski**, **J. Runt**, **E. Hall**, **R. Kean**, **N. Buehler** et **J. Lin**, «Poly(lactic acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications», *Macromolecules*, Vol. 31, pp 2593-2599, 1998.
- [37] **J. Dorgan**, **R. Lehermeier**, **H.J. Palade** et **L.I. Cicero**, «Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources», *Macromolecular Symposia*, Vol. 175, pp 55-66, 2001.
- [38] **R. Auras**, **B. Harte** et **S. Selke**, «An Overview of Polylactides as Packaging Materials», *Macromolecular Bioscience*, Vol. 4, pp 835-864, 2004.
- [39] **L. Avérous**, «Polylactic acid: synthesis, properties and applications, In B. N. a. G. A.(Ed.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*», Elsevier Limited Publication, Vol.21, pp 433-450, 2008.
- [40] **C. Courgneau**, «Compréhension des mécanismes de transferts de gaz et de composés organiques dans le Polylactide (PLA)», Thèse de doctorat. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, Paris, pp 18-44, 2011.

- [41] **A. Södergård** et **M. Stolt**, «Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition», *Progress in Polymer Science*, Vol.27, pp1123-1163, 2002.
- [42] **H. Tsuji**, **Y. Ikada**, **S.H. Hyon**, **Y. Kimura** et **T. Kitao**, «Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly (Lactic Acid), Complex Fibers Spun from Mixed-Solution of Poly(D-Lactic Acid) and Poly(L-Lactic Acid)», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51, pp 337-344, 1994.
- [43] **J.J Kolstad**, «Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-meso-lactide)», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, pp1079-1091, 1996.
- [44] **W. Groot**, **J. van Krieken**, **O. Sliekersl** et **S. de Vos**, «Production and purification of lactic acid and lactide, dans “Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications», Ed. John Wiley & Sons, États-Unis, pp 3-18, 2010.
- [45] **H. Tsuji** et **Y. Ikada**, «Crystallization from the melt of poly (lactide) s with different optical purities and their blends», *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.197, pp 3483-3499, 1996.
- [46] **M.L. DiLorenzo**, «Crystallization behavior of poly (L-lactic acid)», *European Polymer Journal*, Vol. 41, pp569-575, 2005.
- [47] **S. Djellali**, **N. Haddaoui**, **T. Sadoun**, **A.Bergeret** et **Y.Grohens**, «Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends», *Iranian Polymer Journal*, Vol. 22, pp 245-257, 2013.
- [48] **Y. Wang** et **M.A. Hillmyer**, «Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends», *Journal of polymer science, Part A : polymer chemistry*, Vol. 39, pp 2755-2766 , 2001.
- [49] **S. Djellali**, **N. Haddaoui**, **T. Sadoun** et **A. Bergeret**, «Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends», *Polymer Bulletin*, Vol. 72, pp1177-1195, 2015.
- [50] **K. Hamad**, **M. Kaseem** et **F. Deri**, «Melt Rheology of Poly(Lactic Acid)/Low Density Polyethylene Polymer Blends», *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 1, pp 208-214, 2011.

- [51] **K. Hamad, M. Kaseem et F. Deri**, «Poly(lactic acid)/low density polyethylene polymer blends: preparation and characterization», *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Vol. 7, pp 310-316, 2012.
- [52] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, «Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 1: Microstructural analysis and tensile behavior at constant true strain-rate», *Polymer Engineering & Science*, Vol. 51, pp 117-125, 2011.
- [53] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, «Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 2: Creep characterization and modeling», *Polymer Engineering & Science*, Vol. 51, pp126-132, 2011.
- [54] **K.S. Anderson, S.H. Lim et M. A. Hillmyer**, «Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, pp 3757-3768, 2003.
- [55] **Z. Su, Q. Li, Y. Liu, H. Xu, W. Guo et C. Wu**, «Phase Structure of Compatibilized Poly(Lactic Acid)/Linear Low-Density Polyethylene Blends», *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 48, pp 823-833, 2009.
- [56] **G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, R.N. Jana et V. Choudhary**, «Mechanical properties and morphology of polylactide, linear low-density polyethylene, and their blends», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, pp 496-502, 2010.
- [57] **G. Singh H. Bhunia P.K. Bajpai et V. Choudhary**, «Thermal degradation and physical aging of linear low density polyethylene and poly(*l*-lactic acid) blends», *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 32, pp 59-66, 2012.
- [58] **G. Jiang, H.X. Huang et Z.K. Chen**, «Rheological Responses and Morphology of polylactide/ Linear Low Density Polyethylene Blends Produced by Different Mixing Type», *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 50, pp 1035–1039, 2011.
- [59] **H. Balakrishnan, A. Hassan et M.U. Wahit**, «Mechanical, thermal and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends», *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 42, pp 223-229, 2010.
- [60] **N. Ployetchara, P. Suppakula, D.D. Atongc et C. Pechyena**, «Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties», *Energy Procedia*, Vol. 56, pp 201-210, 2014.

- [61] **H. Chen, M. Pyda et P. Cebe**, «Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends», *Thermochimica Acta*, Vol. 492, pp 61-66, 2009.
- [62] **K. Vano-Herrera, A. Misiun et C. Vogt**, «Preparation and characterization of poly(lactic acid)/poly(methyl methacrylate) blend tablets for application in quantitative analysis by micro Raman spectroscopy», *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 46, pp 273-279, 2015.
- [63] **X. Hao, J. Kaschta, X. Liu, Y. Pan et D.W. Schubert**, «Entanglement network formed in miscible PLA/PMMA blends and its role in rheological and thermo-mechanical properties of the blends», *Polymer*, Vol. 80, pp 38-45, 2015.
- [64] **S. Ishada, R. Nagasaki, K. Chino, T. Dong, et Y. Inoue**, «Toughening of poly(L-lactide) by melt blending with rubbers», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, pp 558-566, 2009.
- [65] **F. Feng et L. Ye**, «Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends», *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 49, pp 1117-1127, 2010.
- [66] **F. Feng et L. Ye**, «Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends», *Journal of applied polymer science*, Vol. 119, pp 2778-2783, 2011.
- [67] **M. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak et M.R. Parvaiz**, «Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites», *Bioresource Technologie*, Vol. 101, pp 8406-8415, 2010.
- [68] **L. Jiang, M.P. Wolcott et J. Zhang**, «Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *Biomacromolecules*, Vol. 7, pp 199-207, 2006.
- [69] **T. Takayama et M. Todo**, «Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition», *Journal Material Science*, Vol. 41, pp 4989-4992, 2006.
- [70] **T. Takayama, M. Todo et H. Tsuji**, «Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends», *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Material*, Vol. 4, pp 255-260, 2011.
- [71] **T. Semba, K. Kitagawa, U.S. Ishiaku et H. Hamada**, «The Effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, pp 1816-1825, 2006.

- [72] **M.A. Huneault** et **H. Li**, «Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends», *Polymer*, Vol. 48, pp 270-280, 2007.
- [73] **G.A. Arboleda**, **C.E. Montilla**, **H.S. Villada** et **G.A. Varona**, « Obtaining a Flexible Film Elaborated from Cassava Thermoplastic Starch and Polylactic Acid», *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2015, 9 pages, 2015.
- [74] **Y.Li** et **H.Shimizu**, «Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer», *Macromolecular Bioscience*, Vol.7, pp 921-928. 2007.
- [75] **T.Y. Liu**, **W.C.Lin**, **M.C. Yang** et **S.Y. Chen**, «Miscibility, thermal characterization and crystallization of poly(l-lactide) and poly(tetramethyleneadipate-co-terephthalate) blend», *membranes Polymer*, Vol. 46, pp 12586-12594, 2005.
- [76] **T. Yokohara** et **M. Yamaguchi**, «Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS», *European Polymer Journal*, Vol. 44, pp 677-685, 2008.
- [77] **N. Ogata**, **G. Jimenez**, **H. Kawai** et **T. Ogihara**, «Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend», *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, pp389-396, 1997.
- [78] **S. Bandyopadhyay**, **R. Chen** et **E.P. Giannelis**, «Biodegradable organic-inorganic hybrids based on poly(L-lactide)», *Polymer Material Science and Engineering*, Vol. 81, pp159-160, 1997.
- [79] **M. Pluta**, **A. Galeski**, **M. Alexandre**, **M.A. Paul** et **P. Dubois**, «polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, pp1497-1506, 2002.
- [80] **V. Krikorian** et **D.J. Pochan**, «Poly(L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: Fabrication, characterization, and properties», *Chemical Material*, Vol. 15, pp 4317-4324, 2003.
- [81] **K. Fukushima**, **D. Tabuani**, **M. Arena**, **M. Gennari** et **G. Camino**, «Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites», *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 73, pp 540-549, 2013.
- [82] **Q. Meng**, **M.C. Heuzey** et **P.J. Carreau**, «Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, pp 2010-2020, 2012.

- [83] **P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda et K. Okamoto**, «New poly(lactide)/layered silicate nanocomposites: Role of organocalys», *Chemical Material*, Vol. 14, pp4654-4661, 2002.
- [84] **L. Jiang, J. Zhang et M.P. Wolcott**, « Comparison of poly(lactide)/nano-sized calcium carbonate and poly(lactide)/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms», *Polymer*, Vol. 48, pp 7632-7644, 2007.
- [85] **S.S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada et K. Ueda**, «New poly(lactide)/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties», *Macromolecules*, Vol. 35, pp 3104-3110, 2002.
- [86] **T.M. Wu et C.Y. Wu**, «Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization» *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp 2198-2204, 2006.
- [87] **M. Pluta**, «Melt compounding of poly(lactide)/organoclay: Structure and properties of nanocomposites», *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 44, pp3392-3405, 2006.
- [88] **W.S. Chow et S.K. Lok**, «Flexural, morphological and thermal properties of poly(lactic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites», *Polymer and Polymer Composites*, Vol. 16, pp 263-270, 2008.
- [89] **H.J. Lee, T.G. Park, H.S. Park, D.S. Lee, Y.K. Lee, S.C. Yoon et J. Nam**, «Thermal and mechanical characteristics of poly (L-lactic acid) nanocomposite scaffold», *Biomaterials*, Vol. 24, pp 2773-2778, 2003.
- [90] **J.Y. Nam, S.S. Ray et M. Okamoto**, «Crystallization behavior and Morphology of Biodegradable poly(lactide)/layered silicate nanocomposite», *Macromolecules*, Vol. 36, pp 7126-7131, 2003.
- [91] **Y. Di, S. Iannace, E.D. Maio et L. Nicolais**, «Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing», *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, pp 689-698, 2005.
- [92] **M. Pluta, J.K. Jeszka et G. Boiteux**, «Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties», *European Polymer Journal*, Vol. 43, pp 2819-2835, 2007.

- [93] **L. As'habi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, R. Boldt, U. Wagenknecht et G. Heinrich**, « Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence», *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.7, pp 21-39 , 2013.
- [94] **L. As'habi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, L. Hussler, U. Wagenknecht et G. Heinrich**, «Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLDPE/nanoclay hybrid: Synergistic role of LLDPE and clay», *Thermochimica Acta*, Vol. 565, pp 102-113, 2013.
- [95] **H. Balakrishnan, A. Hassan, M. UzirWahit, A.A. Yussuf et S.B. Abdul Razak**, «Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties», *Materials and Design*, Vol. 31, pp 3289-3298, 2010.
- [96] **R. Salehiyan, A.A. Yussuf, N.F. Hanani, A. Hassan et A.Akbari**, «Polylactic acid/polycaprolactone nanocomposite : Influence of montmorillonite and impact modifier on mechanical, thermal, and morphological properties», *Journal of Elastomers & Plastics*, Vol. 47, pp 1-19, 2013.
- [97] **R. Homklin et N. Hongsriphan**, «Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent», *Energy Procedia*, Vol. 34, pp 871-879, 2013.
- [98] **G. Chen, H.S. Kim, E.S. Kim et J.S. Yoon**, «Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(l-lactide)/poly(butylene succinate) blends», *Polymer*, Vol. 46, pp 11829-11836, 2005.

Chapitre II :

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

Chapitre II

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

II.1 Matériaux utilisés

• Poly (lactique acide)

Le PLA utilisé est une résine PLI005 fabriquée par la firme Nature Plast. Il est caractérisé par les propriétés suivantes:

- Indice de fluidité: 10-30 g/10min;
- Densité: 1,25 ;
- Température de fusion: 155-160°C;
- Forme: Granulés transparents.

• Polyéthylène basse densité

Le PEBD utilisé est du type Repsol 2008FG fabriqué par la firme Repsol. Il est caractérisé par les propriétés suivantes:

- Indice de fluidité: 0,75 g/10min;
- Densité: 0,92 ;
- Température de fusion: 170-200°C;
- Forme: Granulés translucides.

• Polyéthylène basse densité linéaire

Le PEBD-L utilisé est de la marque Equate EFDC7087 fabriqué par la firme Equate. Il est caractérisé par les données suivantes:

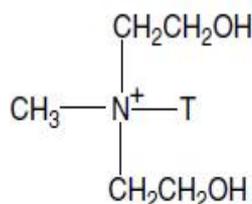
- Indice de fluidité: 1,0 g/10min;
- Densité: 0,92;
- Température de fusion: 124°C;
- Forme: Granulés translucides.

• Montmorillonite organophile

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom commercial Nanomer 1.34TCN synthétisé par la firme Nanocor. C'est une montmorillonite organophile (Org-MMT) car elle est modifiée par un alkyl ammonium du type méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium dont la structure est donnée par la figure II.1. Elle est caractérisée par les données suivantes:

- Densité: 200- 500 ;
- Couleur: Blanc à bronze ;

- Forme: Poudre ;
- Perte au séchage: $\leq 3,0\%$;
- Taille des agrégats : ≤ 20 microns;



(T = Tallow: 65% C18, 30% C16, 5% C14)

Figure II.1 Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxy éthyl tallow ammonium [1].

• Agent compatibilisant PEBD-g-MA

Le peroxyde de dicumyle (DCP) et l'anhydride maléique (MA) ont été fournis par Sigma-Aldrich. Ces deux composés ont été employés pour élaborer le PEBD-g-MA dans un mélangeur interne du type Brabender ayant une chambre de malaxage de volume égal à 60 cm³. Ainsi, le PEBD a été mélangé avec des concentrations de 1 et 0,1 % d'anhydride maléique et de DCP, respectivement, à une température de 180°C et à une vitesse de 30tr/min pendant une quinzaine de minutes [2]. Après cela, le PEBD-g-MA a été broyé en utilisant un broyeur du type Brabender.

• Produits chimiques

Les sels suivants : le chlorure de calcium (CaCl₂), le chlorure de sodium (NaCl) et les sulfates de potassium (K₂SO₄) et de sodium anhydre (Na₂SO₄) ont été fournis par Sigma Aldrich et ont été utilisés pour les études d'absorption d'eau et de perméabilité.

II.2 Elaboration des mélanges et nanocomposites PLA/(PEBD-PEBDL)

La réalisation des mélanges ternaires PLA/(PEBD-PEBDL) a été effectuée sur un plastographe du type Brabender, assisté par un ordinateur pour visualiser les variations du couple de malaxage en fonction du temps. Les mélanges ternaires ont été préparés en maintenant la composition du mélange PEBD/PEBDL à (50/50) et en faisant varier la concentration du PLA de 30, 50 et 70 vol.%. Ainsi, selon la composition du système à préparer, des lots de PLA ont été soigneusement étuvés à 60°C pendant 24 heures puis introduits simultanément avec la proportion correspondante du système (PEBD/PEBDL) (50/50) dans la chambre du plastographe chauffée à une température de 180°C. Le malaxage a été effectué à 50tr/min pendant une durée de 15 minutes. A la fin du malaxage, les

mélanges sont extraits du mélangeur, refroidis à l'air libre puis broyés. La même procédure expérimentale a été suivie pour préparer des mélanges en présence de l'agent compatibilisant PEBD-g-MA qui a été introduit avec un pourcentage de 5% par rapport à la masse totale du mélange (tableau II.1).

Tableau II.1 Formulations des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA

PLA (% Vol.)	0	30	50	70	100
(PEBD/PEBDL) (% Vol.)	100	70	50	30	0
PEBD-g-MA (%Vol.)	0				
PEBD-g-MA (%Vol.)	-	5			-

Pour la préparation des nanocomposites, des lots soigneusement pesés d'Org-MMT ont été étuvés à 80°C pendant 24 heures puis incorporés avec une concentration de 5% par rapport à la masse totale du mélange selon 3 méthodes différentes (tableau II.2):

- ✓ **Méthode 1:** Org-MMT est directement mélangée avec les trois polymères dans un procédé de mélange en une seule étape;
- ✓ **Méthode 2:** Org-MMT est d'abord incorporée dans la fraction PLA, puis la proportion du mélange (PEBD/PEBDL) est ajoutée après 4 minutes de malaxage, ce qui implique un procédé de mélange en deux étapes (Deux étapes (1)) ;
- ✓ **Méthode 3:** Org-MMT est d'abord incorporée dans la fraction (PEBD/PEBDL), puis la concentration équivalente du PLA est ajoutée après 4 minutes de malaxage, impliquant également un procédé de mélange en deux étapes. (Deux étapes (2)).

Des nanocomposites à matrice PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA ont aussi été préparés selon les compositions indiquées dans le tableau II.3.

Tableau II.2 Formulations des nanocomposites PLA/(PEBD-PEBDL)

PLA (% Vol.)	0	30	50	70	100
(PEBD/PEBDL) (% Vol.)	100	70	50	30	0
Org-MMT (% Vol.)	5				

Tableau II.3 Formulations des nanocomposites PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA

PLA (% Vol.)	30	50	70
(PEBD/PEBDL) (% Vol.)	70	50	30
PEBD-g-MA (%Vol.)	5		
Org-MMT (%Vol.)	5		

II.3 Techniques expérimentales de caractérisation

II.3.1 Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse IRTF des formulations préparées, du PEBD-g-MA et d'Org-MMT a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type Perkin Elmer 1000 sur un domaine de nombre d'ondes s'étalant de 4000 à 500 cm^{-1} , en utilisant une résolution égale à 2 cm^{-1} et un nombre de scans de 10. Pour cela, des films ont été préparés par compression à chaud dans une presse manuelle du type Controlab et ce à une température de 180°C pendant une durée de 3 minutes. Org-MMT a été analysée sous forme de pastille dans le bromure de potassium (KBr).

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX d'Org-MMT, des mélanges et des nanocomposites élaborés ont été enregistrés à la température ambiante avec un diffractomètre de type Brucker D8, équipé d'un générateur de $\text{CuK}\alpha$ fonctionnant à une longueur d'onde de 1,5406 Å, un voltage de 40 kV, et un courant de 40 mA. L'angle de diffraction a été varié jusqu'à 30°. Les tailles des cristaux ont été calculées selon l'équation de Debye-Scherrer donnée comme suit :

$$L = 0.9\lambda/\beta \cos\theta \quad (\text{Eq. 3})$$

Où L, λ , β , et θ sont respectivement, la taille des cristallites, la longueur d'onde des rayons X, la largeur à demi-hauteur du pic au 2 θ considéré et l'angle de Bragg.

L'espace interlamellaire d est évalué pour un ordre de diffraction n pris égal à l'unité, en utilisant la loi de Bragg qui suit [3]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 4})$$

II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique de marque JSM-6301F a été utilisé pour observer la morphologie des mélanges. Les échantillons ont été plongés dans de l'azote liquide pour une certaine période puis ont été immédiatement fracturés. Les sections transversales des échantillons ont été ensuite métallisées par un revêtement consistant en une mince couche d'or conductrice par pulvérisation cathodique automatique.

II.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La topographie de surface des composites a été étudiée en utilisant un Microscope à force atomique (AFM) de type Asylum Research- Modèle MFP-3D, dans des conditions ambiantes et avec une fréquence de résonance de 1 Hz. Les données de rugosité moyenne (RMS) ont été obtenues en analysant des images des topographies en utilisant des échantillons de (20x20) mm² coupés à partir de films pressés à chaud.

II.3.5 Analyse mécanique thermique dynamique (DMTA)

Les propriétés viscoélastiques des mélanges et des nanocomposites ont été étudiées sur des échantillons rectangulaires ayant les dimensions (50×10×1) mm³ en utilisant un analyseur thermique mécanique dynamique Discovery HR-2 fabriqué par TA instrument. Les spectres de DMTA, donnant les variations des modules de conservation et de perte, respectivement, G' et G'' et le facteur de perte Tan δ, ont été enregistrés en mode cisaillement, à une contrainte dynamique de 0,05% et à une fréquence de 1 Hz et ce sur une large plage de températures allant de 0 à 160°C balayée à une vitesse de chauffe de 3°C/min.

II.3.6 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les propriétés thermiques ont été mesurées par DSC sur un calorimètre Diamond de marque Perkin Elmer. Des échantillons pesant environ 10mg ont été placés dans un creuset en aluminium et scellés. Ensuite, les échantillons ont été chauffés de -50 à 200°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min, maintenus à cette température pendant 3 minutes, puis refroidis jusqu'à -50°C. Enfin, un second scan est effectué jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min. Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote.

A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il a été possible de déterminer les T_f, les T_g et les températures de cristallisation T_c des systèmes étudiés. L'évaluation du taux de cristallinité χ_c du PLA a été réalisée selon l'équation donnée comme suit [4]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

Où $\Delta H = \Delta H_c$ pour les cycles de refroidissement; ΔH_c étant l'enthalpie de cristallisation, ou $\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_c$ pour les seconds cycles de chauffage; ΔH_f étant l'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré. Par ailleurs, ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un polymère totalement cristallin à la température d'équilibre thermodynamique. Une valeur de ΔH_f^0 de 93,1J/g [5] a été considérée pour le PLA.

II.3.7 Essais environnementaux

II.3.7.1 Absorption d'humidité

Les expériences d'absorption d'humidité ont été réalisées dans des milieux présentant des taux d'humidité relative (HR) imposés par des solutions salines bien déterminées et effectuées sur des échantillons carrés (20x20)mm² coupés à partir de films pressés à chaud. Pour cela, les échantillons ont été séchés à 40°C jusqu'à l'atteinte d'un poids constant (m_0), puis ils ont été conditionnés dans des récipients étanches, à la température ambiante, dans des atmosphères présentant différents taux d'humidité relative, notamment, 35, 75 et 97% et qui sont en équilibre avec des solutions aqueuses saturées en CaCl₂, NaCl et K₂SO₄, respectivement. Les échantillons ont été périodiquement prélevés à partir du récipient, essuyés, puis pesés jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint (m_e). Le pourcentage d'absorption d'humidité à l'équilibre est calculé selon l'équation [6]:

$$W_e (\%) = \left[\frac{m_e - m_0}{m_0} \right] \cdot 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

II.3.7.2 Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films a été déterminée selon la méthode proposée par Hosseini et al. [7]. Des films de mélanges et de nanocomposites ont été coupés, ajustés, puis scellés autour d'un récipient circulaire 0,0014m² rempli avec du sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄, 0% HR). Le système est placé dans un dessiccateur contenant une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl, 75% d'humidité relative) à température ambiante.

Les changements dans le poids de la coupe ont été enregistrés et représentés en fonction du temps. La pente de chaque ligne a été calculée par régression linéaire et la vitesse de transmission de la vapeur d'eau a été calculée à partir de la pente (g H₂O/s), divisé par la

surface du film. A la fin de la mesure, l'épaisseur du film a été mesurée et la perméabilité à la vapeur d'eau a été calculée comme suit [8] :

$$WVP = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \cdot \frac{X}{\Delta P} \quad (\text{Eq. 7})$$

Où $\Delta m/\Delta t$ est le gain en humidité par unité de temps (g/s), X l'épaisseur moyenne du film (mm), A l'aire du film (m^2) et ΔP la différence de pression de la vapeur d'eau de part et d'autre du film (Pa).

II.3.7.3 Biodégradation

La biodégradabilité des formulations élaborées a été étudiée par la méthode d'enfouissement dans le sol en suivant leur perte de poids sur un période d'environ 8 mois. Des échantillons de (70×30) mm^2 , d'une masse initiale (m_i) ont été enterrés à une distance de 10 cm sous terre et irrigués périodiquement par une boue activée, recueillie à partir d'une station municipale de traitement des eaux usées, et ce dans le but de promouvoir la biodégradation. Le compost a été maintenu humide par aspersion d'eau à des intervalles de temps réguliers. Les échantillons enterrés ont été périodiquement récupérés, lavés avec de l'eau distillée, séchés à un poids constant, puis pesés pour obtenir leur masse finale (m_f). Les résultats de biodégradabilité ont été exprimés en termes de variations, en fonction du temps d'enfouissement, du pourcentage du poids résiduel (R_m), calculé selon l'équation suivante [9]:

$$R_m (\%) = \left[\frac{m_i - m_f}{m_i} \right] \cdot 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

II.3.7.4 Biodégradation par les bactéries

Les géloses, d'une épaisseur de 4mm, ont été préparées, au préalable, dans des boîtes de pétri de 9cm de diamètre. Ensuite, l'ensemencement des milieux se fait par écouvillonnage selon les recommandations de l'organisation mondiale de la santé (OMS). La méthode effectuée consiste à déposer le film de (20×20) mm^2 de surface dans les boîtes de pétri stériles contenant de la gélose Mueller Hinton(MH) et de mettre la *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 au contact du film. Les couvercles des boîtes de pétri sont scellés sous vide pour éviter tout autre type de contamination de sorte que la seule source de carbone pour la croissance des bactéries provienne seulement des échantillons. Les boîtes de pétri sont ensuite incubés à

37 °C pendant 35 jours. La croissance des bactéries est suivie par observation visuelle. Après 35 jours, les films dégradés par les bactéries sont photographiés et analysés.

Références bibliographiques :

- [1] **S. Mani**, «Fundamentals aspects of crosslinking control of PDMS rubber at high temperatures using tempo nitroxide», Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, France, 119 , 2011.
- [2] **G. Maluceli, S. Ronchetti, N. Lak, A. Priolo et N.T. Nadka**, « Dintcheva, F.P.L. Mantia, “Intercalation effects in LDPEL/o-montmorillonites nanocomposites», *European Polymer Journal*, Vol. 43, pp 328-335, 2007.
- [3] **Y.C. Zhang, H.Y. Wu et Y.P. Qiu**, «Morphology and properties of hybrid composites based on polypropylene/polylactic acid blend and bamboo fiber», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 7944–7950, 2010.
- [4] **Y. Lei, W. Qinling, C. M. Clemons et W. Guo**, «Phase structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/high density polyethylene based on recycled materials», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, pp 1710-1719, 2009.
- [5] **Su. Jin K. Shim, S. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino et Rafael Auras**, « Migration of a-tocopherol and resveratrol from poly(L-lactic acid)/starch blends films into ethanol», *Journal of Food Engineering*, Vol. 116, pp 814-828, 2013.
- [6] **A.L. Da Roz, A.M. Ferreira, F.M. et N. Yamaji**, «Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers», *Carbohydrate Polymers*, Vol. 90, pp 34-40, 2012.
- [7] **S.F. Hosseini, M. Rezaei et M. Zandi**, Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films», *Food Chemistry*, Vol. 136, pp 1490-1495, 2013.
- [8] **D. Salarbashi, S. Tajik et M.Ghasemlou**, «Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging», *Carbohydrate Polymers*, Vol. 98, pp 1127-1136, 2013.
- [9] **N. Gautam et I. Kaur**, «Soil burial biodegradation studies of starch grafted polyethylene and identification of *Rizhobium mililoti* ther from», *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Vol. 5, pp 147-158, 2013.

Chapitre III :

***Caractérisations rhéologique, thermo-
mécanique et morphologique des mélanges
PLA/(PEBD-PEBDL)***

Chapitre III

Caractérisations rhéologique, thermo-mécanique et morphologique des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

III.1 Variations du couple de malaxage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

Les rhéogrammes donnant les variations du couple de malaxage du PLA, de la formulation (PEBD/PEBDL) (50/50) et leurs mélanges en fonction du temps sont représentés sur la figure III.1. Au début, nous observons une augmentation évidente du couple due à la résistance des polymères qui n'ont pas encore atteint l'état de fusion. Ainsi, le couple de malaxage du PLA atteint une valeur maximale d'environ 38 N.m, alors que le mélange de PE, plus souple, montre une valeur inférieure et qui est de l'ordre 34 N.m. Par la suite, une chute du couple est notée et est sans doute attribuée à l'effet de plastification de la masse fondue, intervenant après la diminution des interactions entre les chaînes voisines. Enfin, le couple de malaxage diminue lentement pour atteindre une valeur finale constante, qui représente le couple de stabilité.

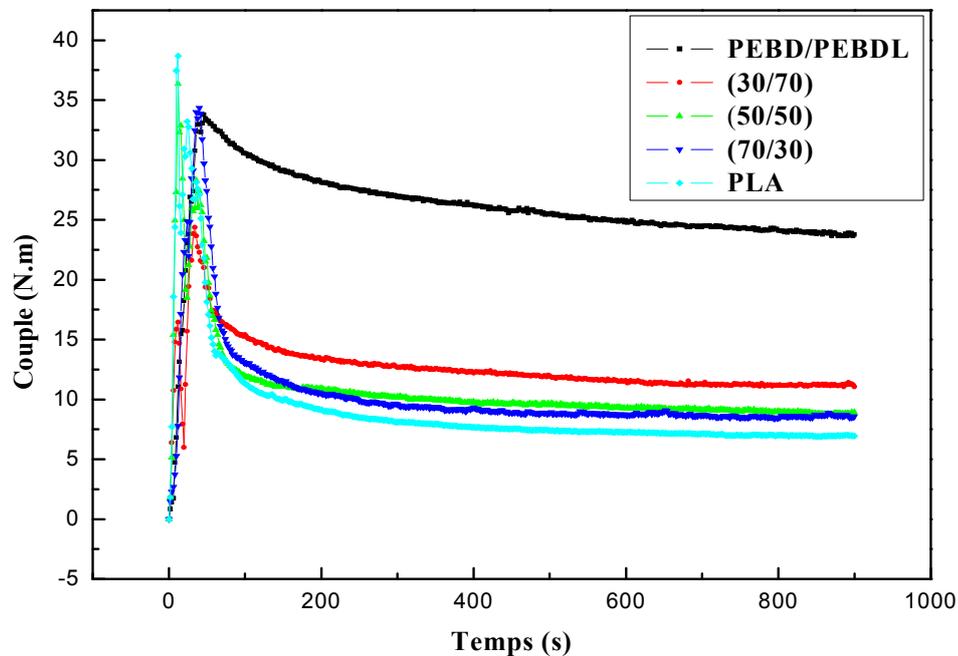


Figure III.1 Variations du couple de malaxage du PLA, du mélange (PEBD/PEBDL) et du système PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction du temps et du taux de PLA.

Le PLA présente le couple de stabilité le plus faible ce qui suggère qu'après la rupture des interactions inter-chaines, la viscosité du PLA est plus faible que celle du mélange (PEBD/PEBDL).

Les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) montrent un comportement rhéologique intermédiaire entre ceux des composants du mélange. En effet, il est noté qu'avant le palier de stabilité, le couple de malaxage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) augmente avec la concentration du PLA du fait de sa rigidité résultant des fortes interactions inter-chaines. Or, lorsque le palier de stabilité est atteint, le couple de malaxage est d'autant plus faible que le taux de PLA augmente dans le mélange ternaire.

Les figures III.2, III.3 et III.4 comparent les variations du couple de malaxage avant et après l'ajout du PEBD-g-MA, des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) (30/70), (50/50) et (70/30), respectivement.

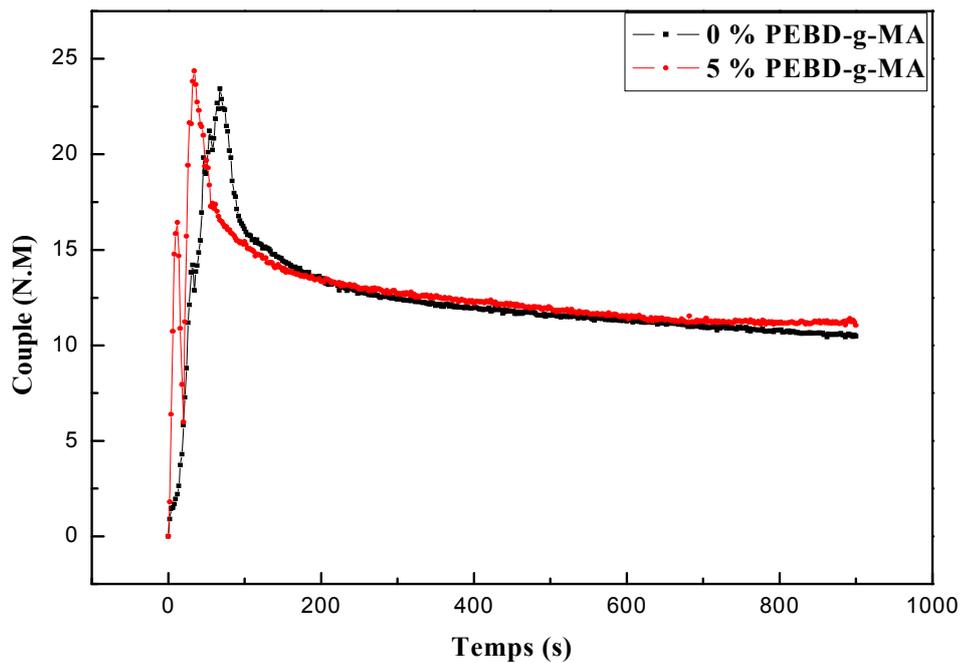


Figure III.2 Variations du couple de malaxage du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (30/70) avant et après l'incorporation du PEBD-g-MA.

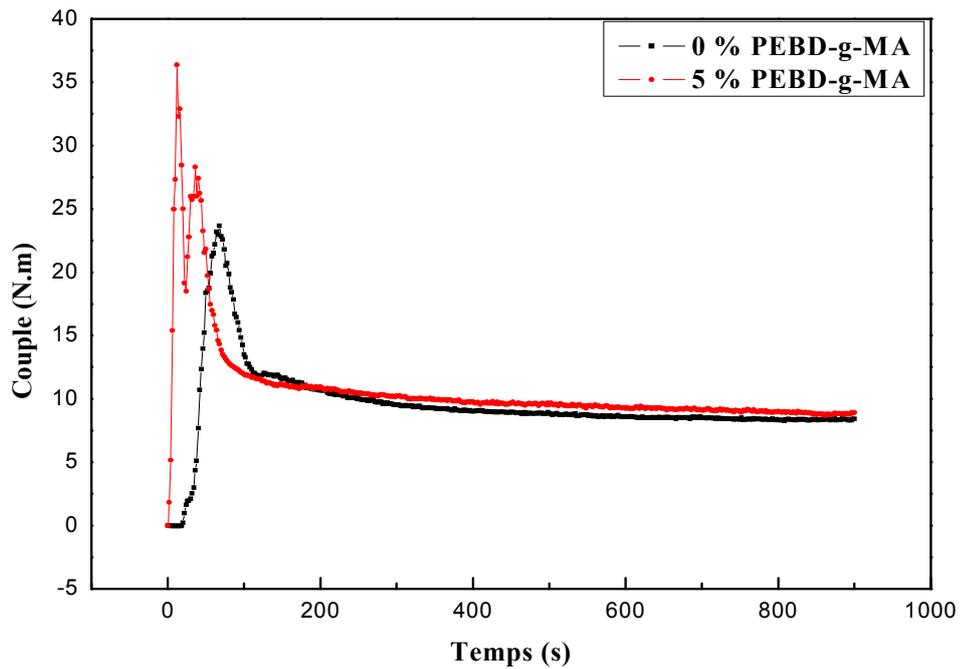


Figure III.3 Variations du couple de malaxage du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avant et après l'incorporation du PEBD-g-MA.

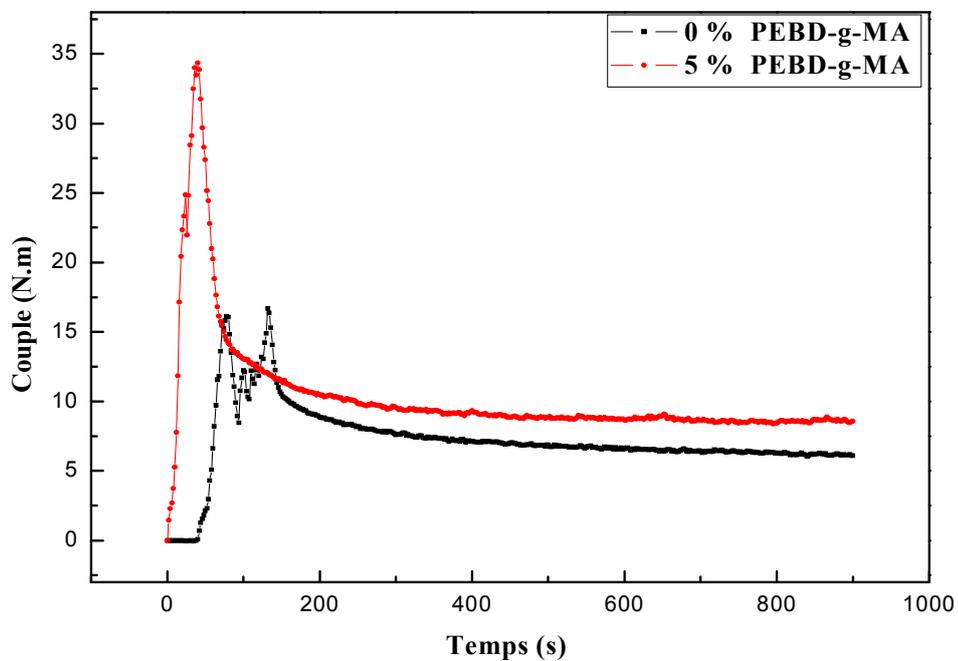


Figure III.4 Variations du couple de malaxage du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (70/30) avant et après l'incorporation du PEBD-g-MA.

Avant le palier de stabilité, les valeurs du couple de malaxage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA sont nettement supérieures à celles des systèmes PLA/(PEBD-PEBDL) et ce à cause des interactions établies entre les phases du systèmes et qui confèrent aux mélanges compatibilisés une plus grande rigidité, relativement aux mélanges sans compatibilisant. Aussi, après la stabilité, le PEBD-g-MA augmente légèrement le couple de malaxage des mélanges et cette augmentation est d'autant plus prononcée que la concentration de PLA est plus élevée, dû à un plus grand taux de réactions entre les groupements anhydrides maléiques du compatibilisant et les fonctions portées par le PLA.

III.2 Analyse infrarouge des mélanges avec et sans compatibilisant

La figure III.5 représente les spectres infrarouge du PLA, du mélange PEBD/PEBD-L et leur combinaison PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50). Le mélange de PE montre un spectre typique du polyéthylène. On y observe clairement les bandes des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupe $-\text{CH}_2$ aliphatique entre 2980 et 2830 cm^{-1} ainsi que celle de déformation symétrique du groupement $-\text{CH}_2$ vers 1463 cm^{-1} . La bande située vers 1380 cm^{-1} est caractéristique de la déformation symétrique des groupements CH_3 se trouvant en bouts de chaînes. Une bande intense apparaît vers 720 cm^{-1} et est assignée aux vibrations de balancements des groupements méthylènes $-(\text{CH}_2)_n-$ lorsque n est supérieur à 4 [1].

Par ailleurs, le spectre du PLA montre, essentiellement, les bandes de vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_3$ entre 2997 et 2945 cm^{-1} , suivies d'une bande intense située aux environs de 1756 cm^{-1} et qui est caractéristique de la vibration de valence du groupement carbonyle C=O de l'ester. La bande de vibration observée vers 1454 cm^{-1} caractérise la déformation des groupements $-\text{CH}_3$ alors que la liaison C-O du polyester est repérée grâce à la bande de vibration détectée entre 1300 et 1000 cm^{-1} .

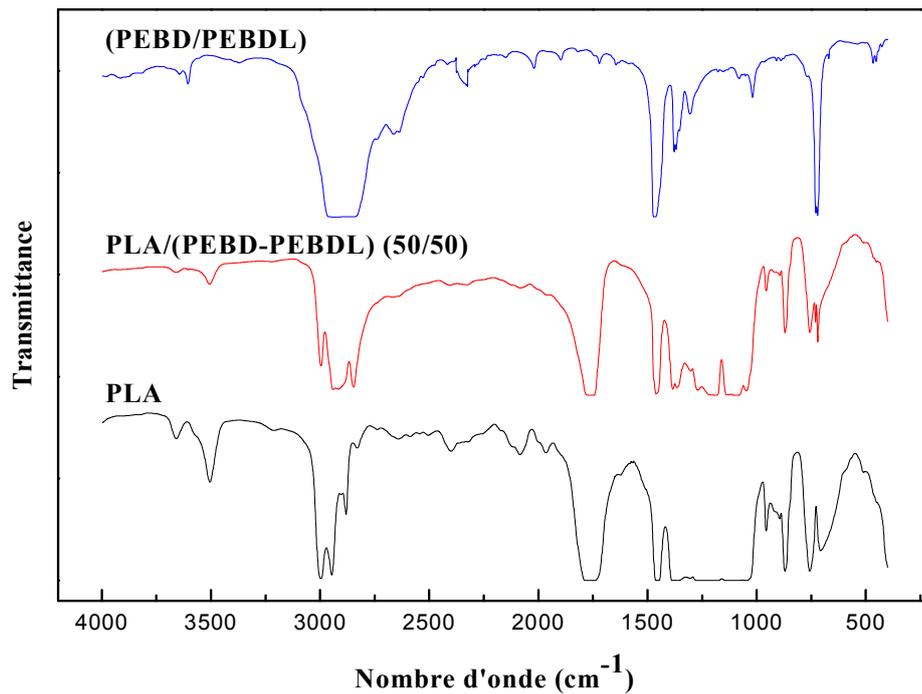


Figure III.5 Spectres Infrarouge du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50).

Le spectre IRTF du mélange PLA/(PEBD-PEBDL)(50/50) regroupe les bandes caractéristiques du PE et du PLA, sans aucun changement notable ce qui rend compte de l'absence d'interactions entre ces polymères qui sont totalement incompatibles.

Le spectre IRTF du PEBD-g-MA, représenté par la figure III.6 exhibe, en plus des bandes d'absorption du PE citées plus haut, deux bandes de vibration vers 1787 et 1865 cm^{-1} et qui sont assignées aux elongations symétriques et asymétriques du carbonyle de l'anhydride maléique ce qui met en évidence la fonctionnalisation du PEBD par greffage de ces groupements sur ses chaînes [1-3].

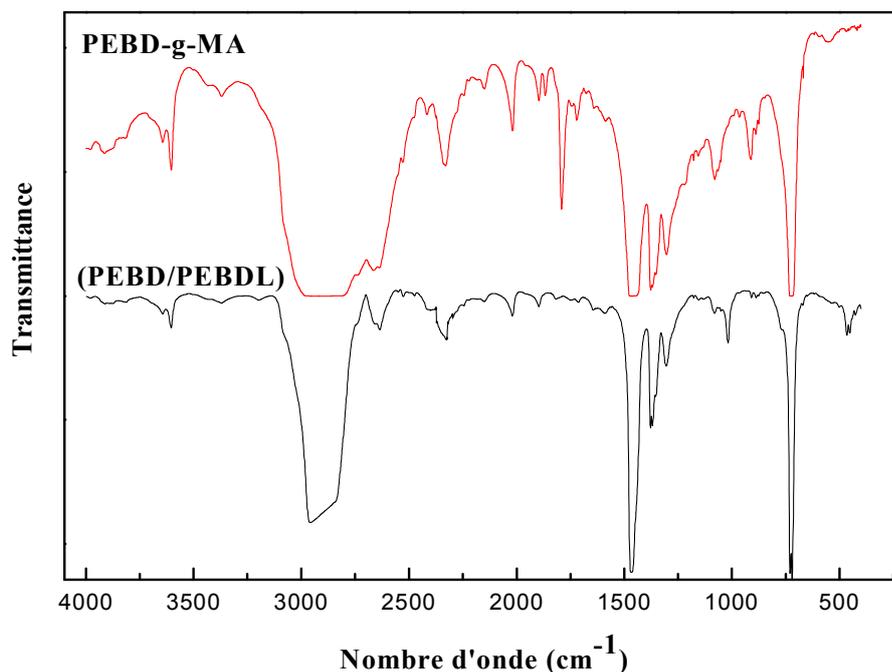
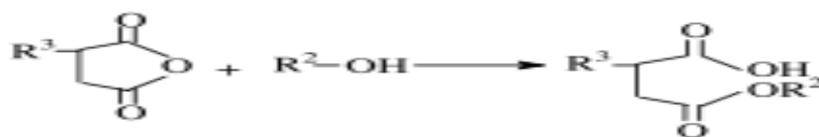


Figure III.6 Spectre infrarouge du PEBD-g-MA et du mélange (PEBD/PEBDL).

Le spectre IRTF du mélange PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA (50/50/5) illustré par la figure III.7 regroupe les bandes d'absorption des composants du système et met en évidence la possibilité de réaction entre les groupements anhydride maléique du PEBD-g-MA et les groupements fonctionnels du PLA par suite à la disparition des bandes de vibration situées aux alentours de 1787 et 1865 cm^{-1} par suite à la réaction illustrée par l'équation chimique ci-dessous [4].



(Eq. 9)

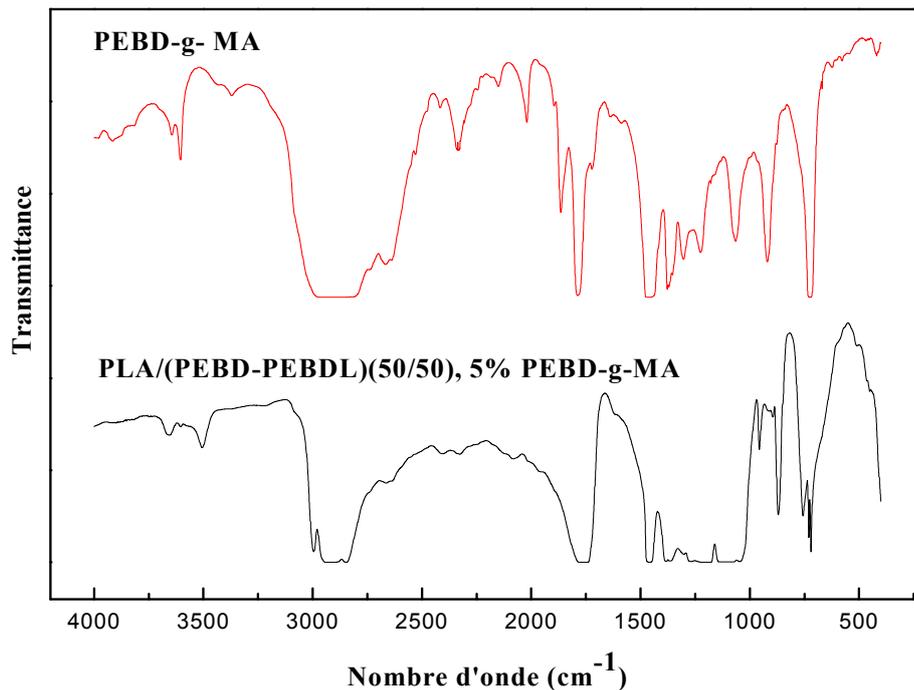


Figure III.7 Spectres infrarouge des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avec et sans PEBD-g-MA.

III.3 Analyses morphologiques des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

III.3.1 Analyse par la diffraction des rayons X

La figure III.8 représente les diffractogrammes RX du PLA, et des mélanges binaire (PEBD/PEBDL) et ternaire PLA/(PEBD-PEBDL). Le diagramme de diffraction du mélange (PEBD/PEBDL) présente deux pics à 2θ de $21,6^\circ$ et 24° correspondant aux plans réticulaires 110 et 200 typiques de la forme cristalline orthorhombique du PE [5]. Or, le diffractogramme du PLA montre un large pic avec un maximum à 2θ de $16,70^\circ$ correspondant au plan 110 [6]. Il indique que le PLA utilisé a un faible taux de cristallinité comme vont en témoigner les résultats de DSC par la suite. Les diagrammes des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) combinent les pics de diffraction des polymères mélangés sans montrer des changements dans les positions des pics, suggérant que les caractéristiques des réseaux cristallins des polymères ne changent pas après leur mélange à l'état fondu. La distance d des plans de diffraction 110 des réseaux cristallins du PLA et du PE ne varie pas contrairement à la taille des cristallites qui augmente en raison de l'effet perturbateur exercé par chacune des phases du mélange sur le processus de cristallisation de l'autre phase, comme c'est indiqué dans le tableau III.1.

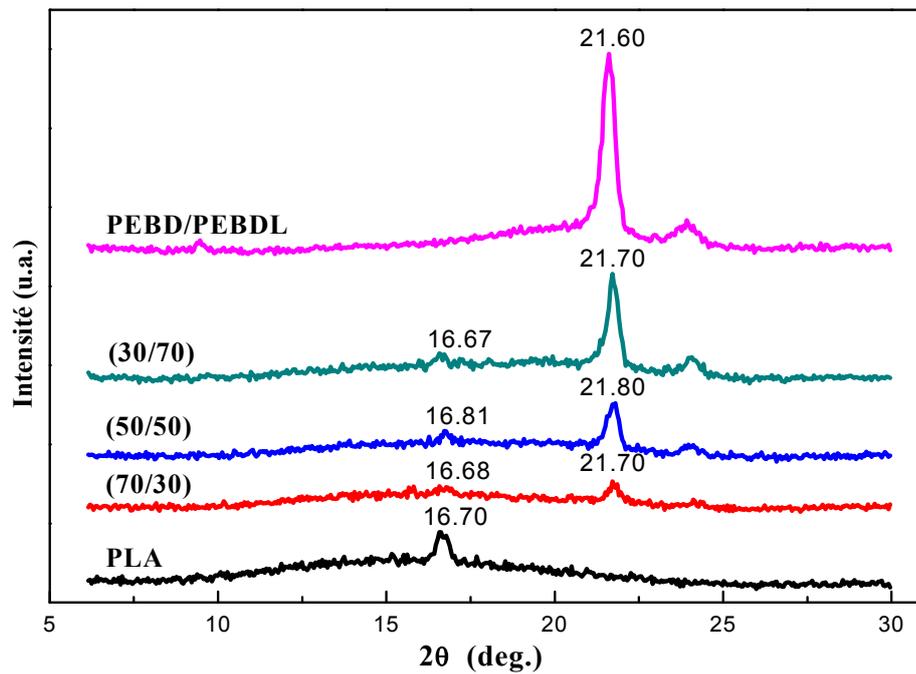


Figure III.8 Diffractogrammes RX du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).

Tableau III.1 Positions du pic de diffraction principal et tailles des cristallites du PLA et du mélange (PEBD/PEBDL) dans les systèmes PLA/(PEBD-PEBDL)

PLA/(PEBD-PEBDL)	PEBD /PEBDL		PLA	
	$2\theta_{110}$ (°)	L (nm)	$2\theta_{110}$ (°)	L (nm)
(0/100)	21,6	16,0	-	-
(30/70)	21,7	20,7	16,7	26,7
(50/50)	21,8	19,2	16,8	18,6
(70/30)	21,7	24,5	16,6	9,6
(100/0)	-	-	16,7	7,7

III.3.2 Microscopie électronique à balayage

L'évolution de la morphologie des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction de la composition est évaluée en considérant les micrographies MEB représentées sur la figure III.9.

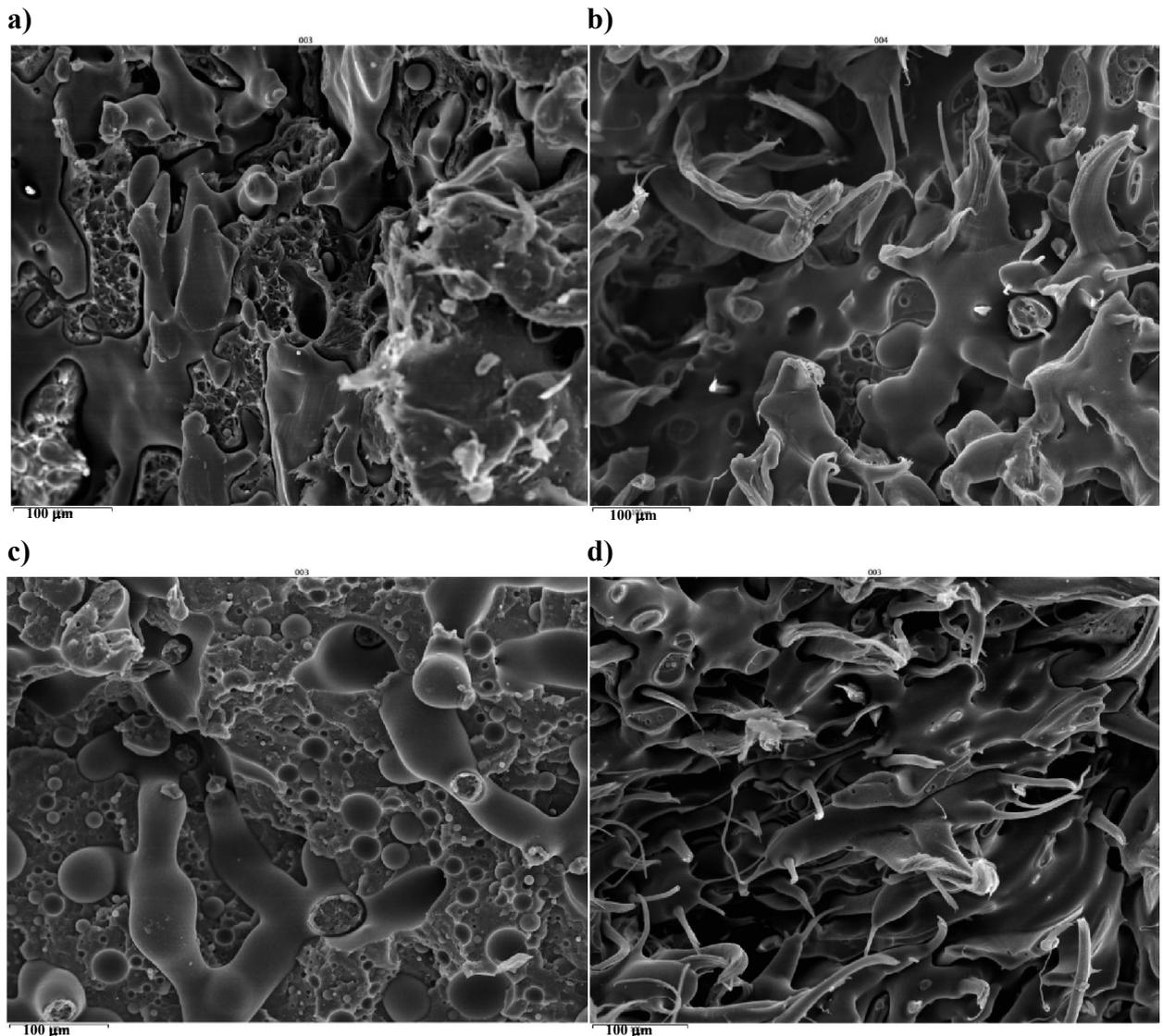


Figure III.9 Micrographies MEB des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL): (a) (30/70), (b) (50/50) (c) (70/30) et (d) (50/50/5) PLA/(PEBD-PEBDL)/PE-g-MA.

La micrographie (a) du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (30/70) présente une dispersion irrégulière de domaines de PLA dans la matrice (PEBD/PEBDL) et une mauvaise adhérence entre les deux phases du fait de l'immiscibilité des polymères. Cette irrégularité est sans doute attribuée à la grande plasticité que la fraction PEBDL confère à la matrice, rendant difficile la ségrégation de la phase PLA en des gouttelettes plus fines et régulières. Les polymères PEBD et PEBDL forment une phase co-continue et sensiblement homogène, malgré la miscibilité limitée de ce mélange binaire pour la composition étudiée [7]. Lorsque la teneur en PLA augmente, une meilleure dispersion est notée probablement en raison de la viscosité du mélange qui permet un cisaillement favorable au clivage de la phase PLA en des domaines plus fins dispersées dans la matrice PE, comme le montre la micrographie (b) représentant le

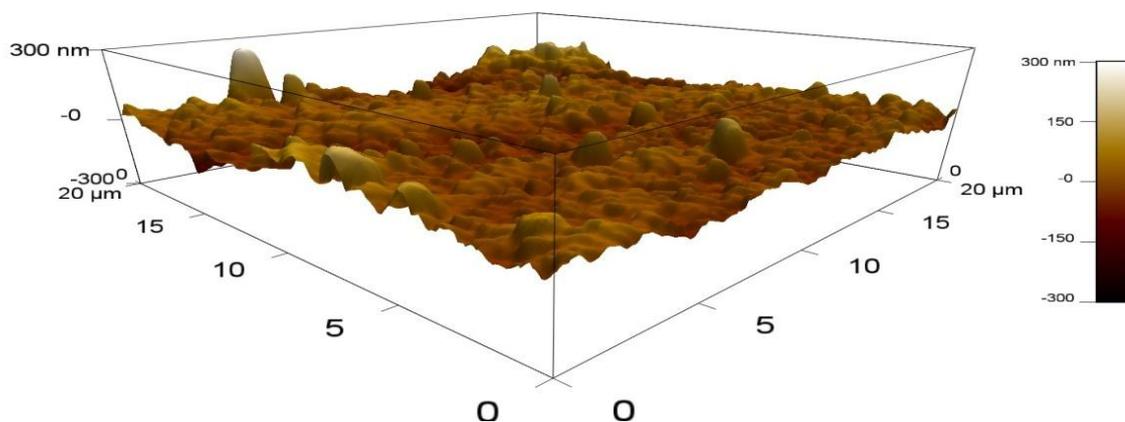
mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50). La phase PE révèle une morphologie co-continue dans laquelle la fraction de PEBDL présente une structure fibrillaire. Après la compatibilisation de ce dernier mélange, la micrographie (d) indique un affinement évident de la morphologie dû à une meilleure dispersion des domaines de PLA par suite à la stabilisation de la morphologie grâce au compatibilisant. Enfin, la micrographie (c) du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (70/30) montre que le PLA forme la matrice ce qui implique que l'inversion de phase s'est produite pour la composition (60/40). En outre, la faible viscosité de la phase PLA n'est plus favorable pour la ségrégation du mélange (PEBD/PEBDL) en gouttelettes et en conséquence, cette phase révèle une dispersion irrégulière présentant à la fois des domaines assez larges et des gouttelettes sphériques de diamètres variables.

III.3.3 Caractérisation des mélanges par AFM

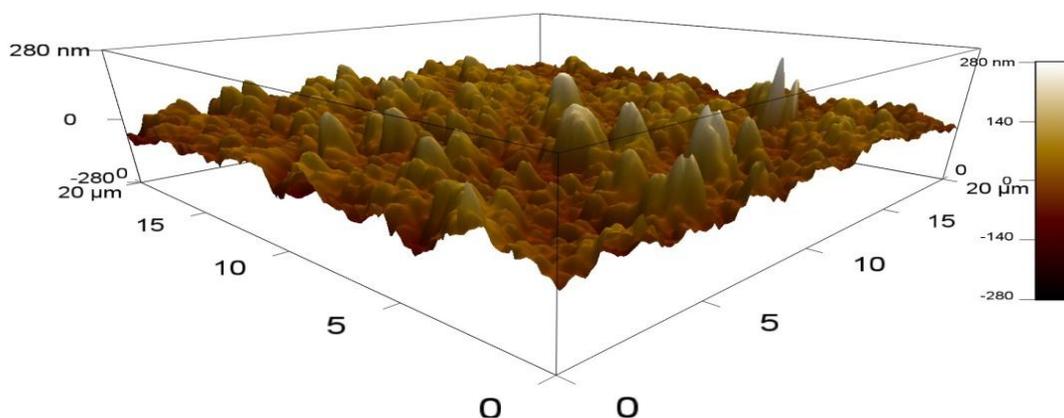
La microscopie à force atomique est une technique permettant de visualiser, avec une résolution nanométrique, la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un matériau [8]. Mizes et al. [9] ont utilisé cette technique pour étudier la dépendance de l'adhésion de la topographie d'un mélange et ont constaté que l'intensité de l'adhésion diminue quand les courbures locales à la surface augmentent. Cette méthode a aussi été employée pour étudier la structure de surface et les forces interactives dans des films nanostructurés [10].

Les micrographies (a, b et c) données par la figure III.10 représentent, respectivement les images AFM des films des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) (30/70), (50/50) et (70/30). La micrographie (a) représente la surface de la matrice (PEBD/PEBDL) dans laquelle se trouvent dispersées des domaines de PLA. La viscosité du mélange permet un malaxage suffisamment énergique et cisailant rendant possible la subdivision de la masse de PLA en des domaines irréguliers. La micrographie (b) du système (50/50) concorde parfaitement avec la photographie MEB du mélange de même composition car la phase PLA se présente sous forme des domaines de tailles et de formes irrégulières dispersées dans la phase PE. Par ailleurs, la micrographie (c) du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (70/30) met en évidence l'effet de la faible viscosité du PLA sur la morphologie. En effet, la matrice montre une surface homogène où les domaines de PE sont limités du fait de leur faible aptitude à la fragmentation ce qui est à l'origine de l'augmentation de la rugosité, comme le montre le tableau III.2. La faible adhésion entre les domaines de PLA et de PE est révélée grâce à la forme des domaines de PLA dans la matrice PE et de ceux de PE dans la matrice PLA qui montrent une courbure assez importante résultant de leur faible tendance à être mouillée par la matrice respective.

a)



b)



c)

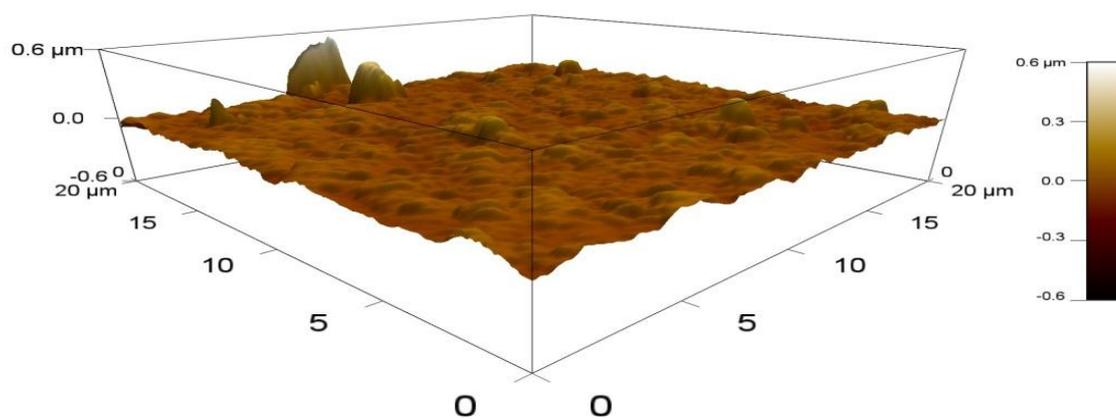


Figure III.10 Images AFM des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL): (a) (30/70), (b) (50/50) et (c) (70/30).

Tableau III.2 Valeurs de la rugosité des films des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

PLA/(PEBD/PEBDL) (%)	Rugosité (nm)
30/70	37,09
50/50	39,00
70/30	41,38

III.4 Propriétés viscoélastiques des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

Les comportements viscoélastiques du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) sont étudiés par l'analyse des thermogrammes donnant les variations du module de conservation G' et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température et qui sont données par les figures III.11 et III.12, respectivement. La figure III.11 montre que dans la région vitreuse, le PLA présente un module de conservation constant d'environ 1141 MPa. A l'approche de la transition vitreuse, le module du PLA chute brutalement quand la T_g est atteinte et ce vers 63°C. Au-delà de la zone de transition vitreuse, la cristallisation froide du PLA se produit et une augmentation notable du module de conservation en résulte par suite à la rigidification du polymère. Le PLA maintient un module constant jusqu'à l'approche de la fusion où il commence à décroître graduellement jusqu'au relâchement total de l'échantillon. La cristallisation froide du PLA est décrite par le fait que pendant le chauffage, la capacité des chaînes, formant les régions amorphes du PLA, à se mouvoir augmente ce qui leur permet de se réorganiser en cristallites augmentant, ainsi, sa rigidité et par conséquent aussi son module [11-13]. Par ailleurs, le mélange (PEBD/PEBDL), qui est à l'état caoutchoutique, révèle un module de conservation qui décroît avec la température.

D'autre part, dans la région vitreuse du PLA, les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) présentent des modules de conservation inférieurs à celui du PLA pur dus à la diminution de la rigidité provoquée par la phase (PEBD/PEBDL) qui se trouve à l'état caoutchouteux. De même, plusieurs auteurs ont attribué ce comportement à un effet plastifiant exercé par la phase PE [11, 13]. A la transition vitreuse de la phase amorphe du PLA, le module de conservation des mélanges montre une chute significative et exhibe des valeurs qui dépendent de la concentration en PLA; le module de conservation est d'autant plus élevé que la teneur en PLA est plus importante. De même que pour l'homopolymère, la cristallisation froide de la phase PLA dans les mélanges commence autour de 85°C et se termine aux environs de 110°C. Dans cette intervalle de températures, les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) présentent un

module de conservation plus élevé que celui du PLA pur, probablement à cause de l'effet plastifiant de la phase PE qui favorise la réorganisation des chaînes de PLA et augmente leur aptitude à la cristallisation [14]. A la fin de la cristallisation froide, les mélanges ternaires montrent des comportements qui dépendent étroitement de leur teneur en PLA. En effet, dans le cas du système PLA/(PEBD-PEBDL) (30/70), le module de conservation chute brusquement autour de 120°C à cause de la fusion de la phase (PEBD/PEBDL) qui constitue la phase continue. Or, dans le cas des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)(50/50) et (70/30), la phase cristalline du PLA induit un effet renforçant et rigidifiant qui compense la diminution de la rigidité des mélanges ternaires jusqu'à 150°C. Enfin, lorsque la fusion du PLA approche, le module diminue drastiquement.

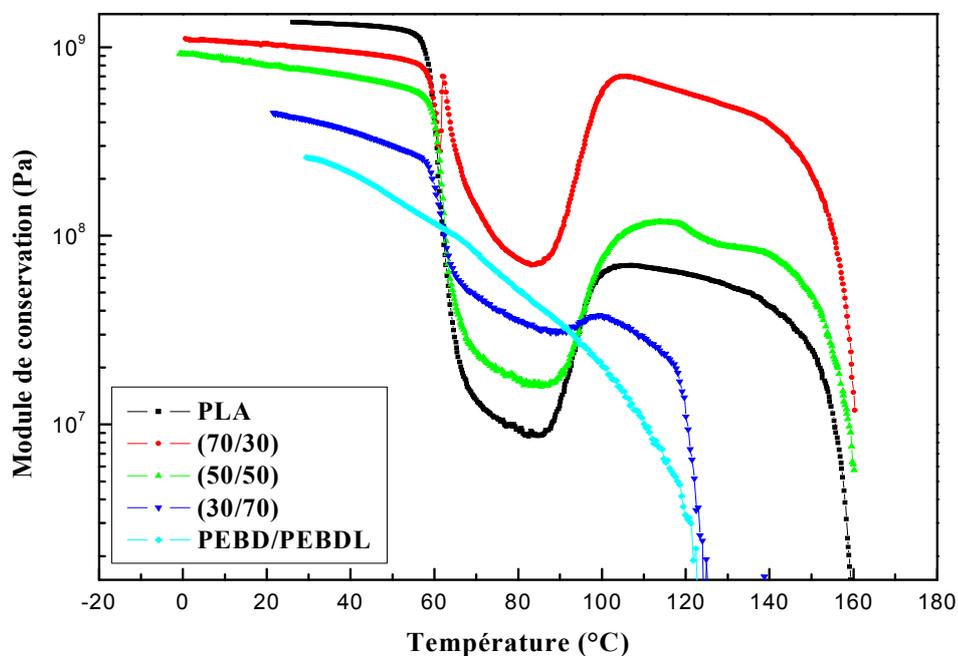


Figure III.11 Variations du module de conservation du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction de la température

La T_g de la phase amorphe du PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) correspond à la température à laquelle le module de conservation chute brusquement. Elle peut également être évaluée à partir du maximum du pic de $\tan \delta$ correspondant à la phase PLA. La figure III.12 donnant les variations du facteur de perte des mélanges ternaires en fonction de la température indique que le maximum du pic du PLA ne montre pas de changement notable de T_g après le mélange avec la phase (PEBD/PEBDL), ce qui supporte les résultats des essais

précédents quant à l'immiscibilité du système. De plus, la surface du pic de $\text{Tan } \delta$ dépend de la teneur en PLA; la surface du pic diminue lorsque la teneur en PLA dans le mélange diminue [15].

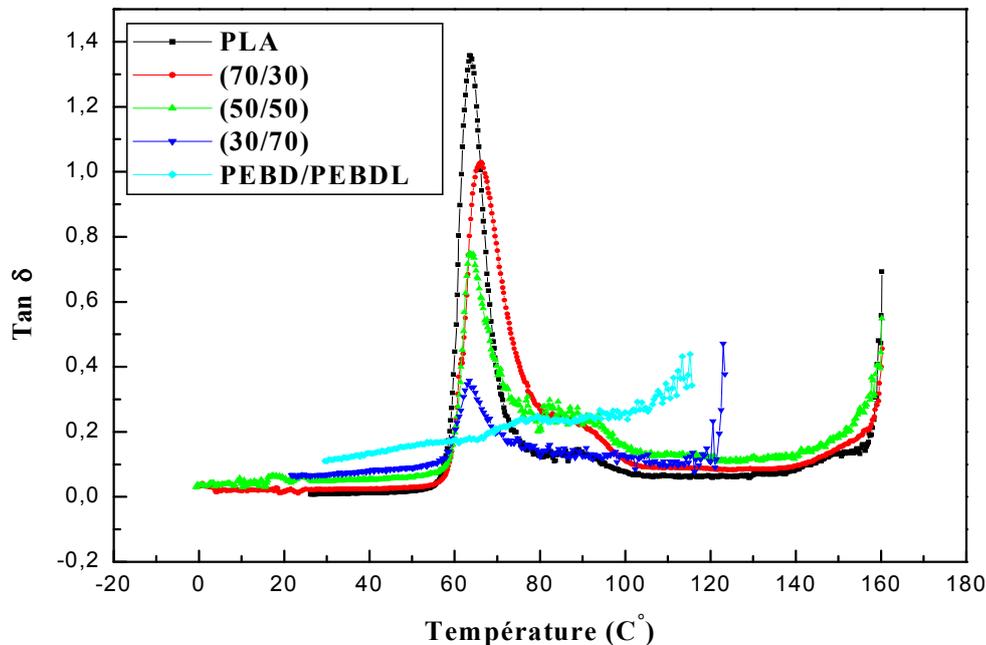


Figure III.12 Variations du facteur de perte du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction de la température.

L'étude de l'effet de l'incorporation du PEBD-g-MA sur les propriétés viscoélastiques du mélange ternaire PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) est illustrée par les figures III.13 et III.14. En effet, il est constaté, d'après la figure III.13, que la hauteur du pic de $\text{Tan } \delta$ du PLA pour le mélange compatibilisé est inférieure à celle du pic du système non compatibilisé. Dans ce contexte, Silverajah et al. [16] ont rapporté que l'intensité du pic $\text{Tan } \delta$ est liée à la mobilité de chaînes de la phase amorphe dans le polymère. De leur côté, Martinez-Hernandez et al. [17] ont signalé que l'intensité du pic de $\text{Tan } \delta$ est inversement proportionnelle à la résistance interfaciale. Aussi, la largeur à mi-hauteur du pic de $\text{Tan } \delta$ indique le volume de l'interface [18]. Par conséquent, la légère diminution de la hauteur du pic de $\text{Tan } \delta$ du PLA pour le mélange compatibilisé suggère qu'en raison des interactions favorables entre les groupes anhydrides maléiques du PEBD-g-MA et les groupements fonctionnels du PLA, la mobilité moléculaire est réduite et une meilleure adhérence entre le PLA et le mélange (PEBD/PEBDL) est obtenue, malgré que la T_g du PLA n'a pas été très affectée, comme le montre le tableau III.3.

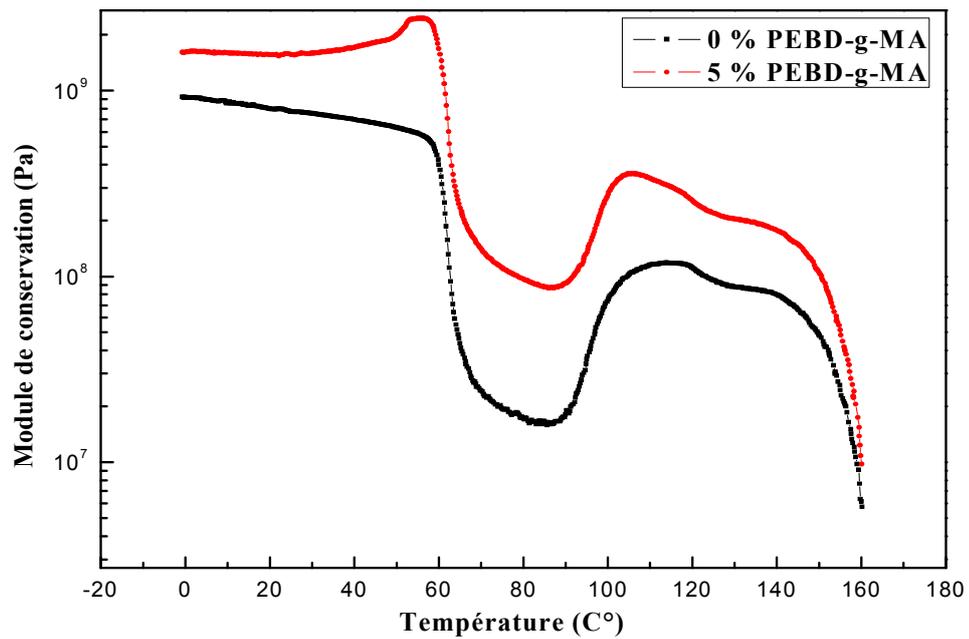


Figure III.13 Variations du module de conservation du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avec et sans agent compatibilisant en fonction de la température.

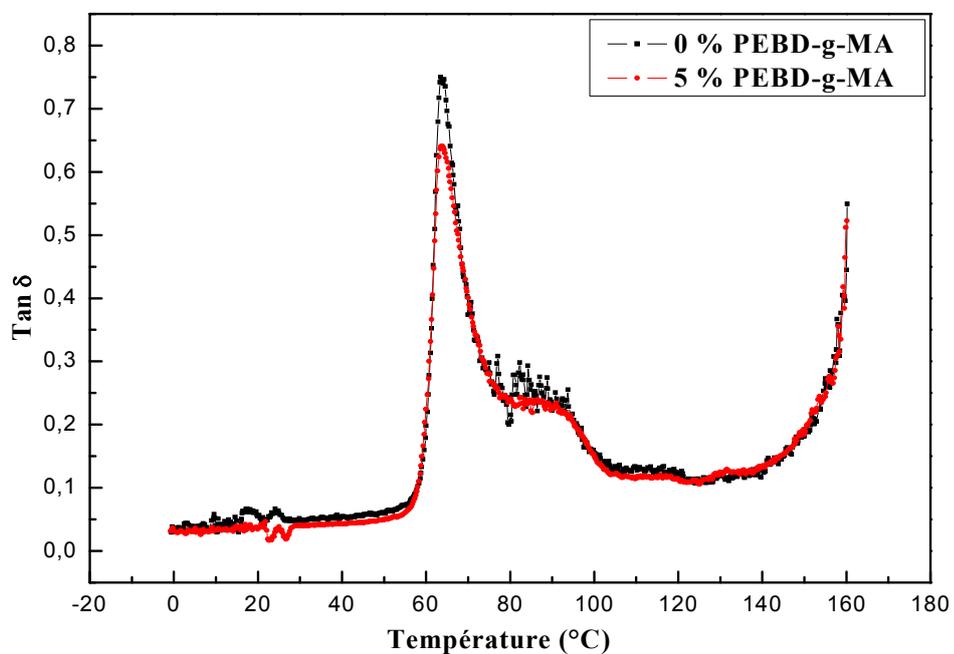


Figure III.14 Variations du facteur de perte du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avec et sans agent compatibilisant en fonction de la température.

Tableau III.3 Valeurs de T_g et de la hauteur au maximum du pic de $\text{Tan } \delta$ de la phase PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA

PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA	T_g (°C)	maximum du pic de $\text{Tan } \delta$
PLA	63	1,35
70/30/0	66	1,02
50/50/0	63	0,75
50/50/5	63	0,62
30/70/0	63	0,35

III.5 Propriétés thermiques des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)

Les thermogrammes DSC représentés sur les figures III.15, III.16 et III.17 illustrent, respectivement, le premier cycle de chauffage, le refroidissement et le second cycle de chauffage du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD/PEBDL).

Selon les figures III.15 et III.16, les thermogrammes du PLA pur présentent de faibles variations entre les comportements de cristallisation et de fusion obtenus par le premier et second cycle de chauffage. Cependant, un petit pic superposé à la transition vitreuse est remarqué dans le thermogramme de premier cycle chauffage et est attribué au déroulement du vieillissement physique [19]. Cela rend impossible l'évaluation exacte de la T_g du PLA à partir du premier chauffage. L'analyse du second cycle montre que le PLA a une T_g d'environ 59°C. Le pic de cristallisation froide compris entre 75 et 135°C, présente une température de cristallisation T_c , prise au maximum d'environ 107,2°C et une surface correspondant à une enthalpie ΔH_c de 33,6 J/g. Le comportement de fusion du PLA pur est mis en évidence par l'observation de deux pics présentant des températures de fusion T_{f1} et T_{f2} autour de 154,9 et 161,9°C, respectivement. La surface totale correspond à une enthalpie de fusion ΔH_f d'environ 36,2 J/g. L'observation de deux pics de fusion dans le cas du PLA a déjà été reportée et expliquée par la présence de deux principales phases cristallines, notamment les formes désordonnée pseudo-orthorhombique et ordonnée orthorhombique [20, 21]. La surface du deuxième pic correspondant aux cristallites ordonnées est plus significative impliquant la prédominance de cette forme dans la fraction cristalline du PLA, d'où sa plus grande contribution dans le processus de fusion. L'estimation de la cristallinité du PLA en utilisant les enthalpies de fusion, de cristallisation et une enthalpie d'un PLA totalement cristallin ΔH_f^0 de 93,1 J/g [22] a donné une valeur approximative de 3%. En outre, le thermogramme de refroidissement du PLA, donné par la figure III.16, montre un petit pic exothermique

synonyme de la faible aptitude de ce polymère à la cristallisation lors du refroidissement et de ce fait il atteint un taux une cristallinité de seulement 3%. Fukushima et al. [6] ont expliqué ce comportement par la faible vitesse de cristallisation du PLA qui ne lui permet pas de développer une cristallinité significative pendant le processus de refroidissement relativement plus rapide.

D'autre part, les thermogrammes du mélange (PEBD/PEBDL) (50/50) obtenus à partir du premier et second cycle de chauffage révèlent deux pics de fusion ; le premier pic présentant un maximum à 115°C correspond au PEBD et le second est attribué au PEBDL qui a une température de fusion de 124°C. Les thermogrammes montrent une faible évidence de co-cristallisation ce qui supporte la miscibilité partielle du mélange (PEBD/PEBDL) pour la composition utilisée [7]. Le thermogramme correspondant au refroidissement révèle également deux exothermes impliquant l'aptitude de ces deux polymères à cristalliser au cours du cycle de refroidissement.

Par analogie avec le PLA pur, les thermogrammes des premiers cycles de chauffage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) mettent aussi en évidence un petit pic superposé à la zone de transition vitreuse du PLA et résultant du processus de vieillissement physique. Aussi, les thermogrammes des seconds cycles de chauffage révèlent principalement la transition vitreuse de la phase amorphe du PLA, notée à la même température que pour l'homopolymère et identique à celle déterminée à partir des résultats de DMTA, ensuite, des pics résultant de la superposition des pics de cristallisation et de fusion du PLA et du PEBD, respectivement, sont observés.

Les pics de fusion de la phase PLA dans les mélanges ternaires apparaissent à la même température que pour l'homopolymère en raison de l'immiscibilité du système. En outre, les thermogrammes de refroidissement des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) montrent essentiellement la zone de transition vitreuse du PLA et les exothermes due à la cristallisation du PEBD et du PEBDL. Les valeurs de T_g de la phase amorphe du PLA sont similaires à celles obtenues à partir des deuxièmes cycles de chauffage et pour le PLA pur.

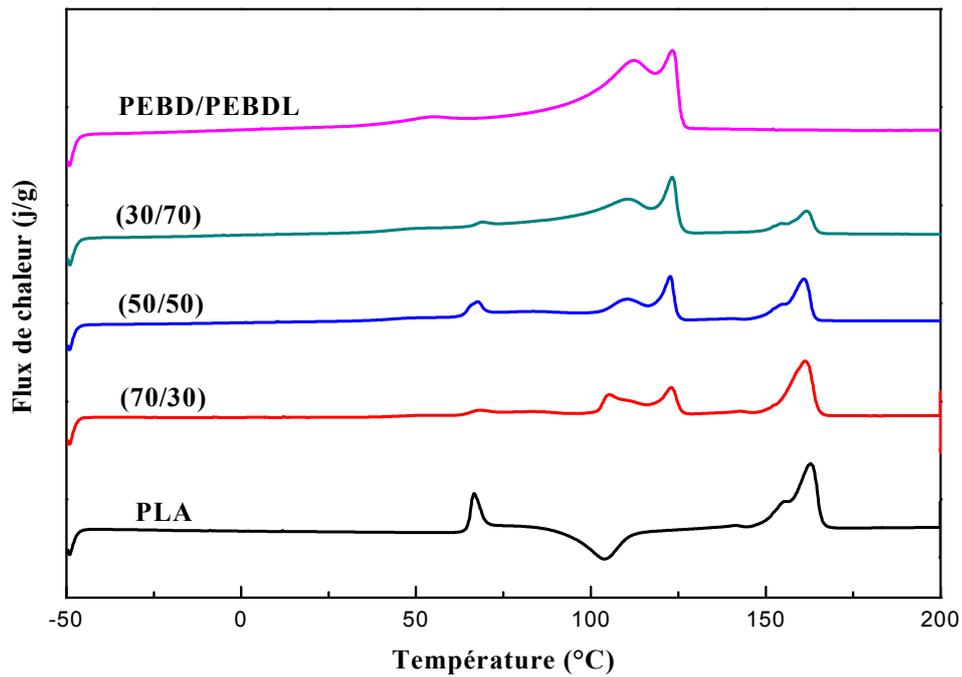


Figure III.15 Thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).

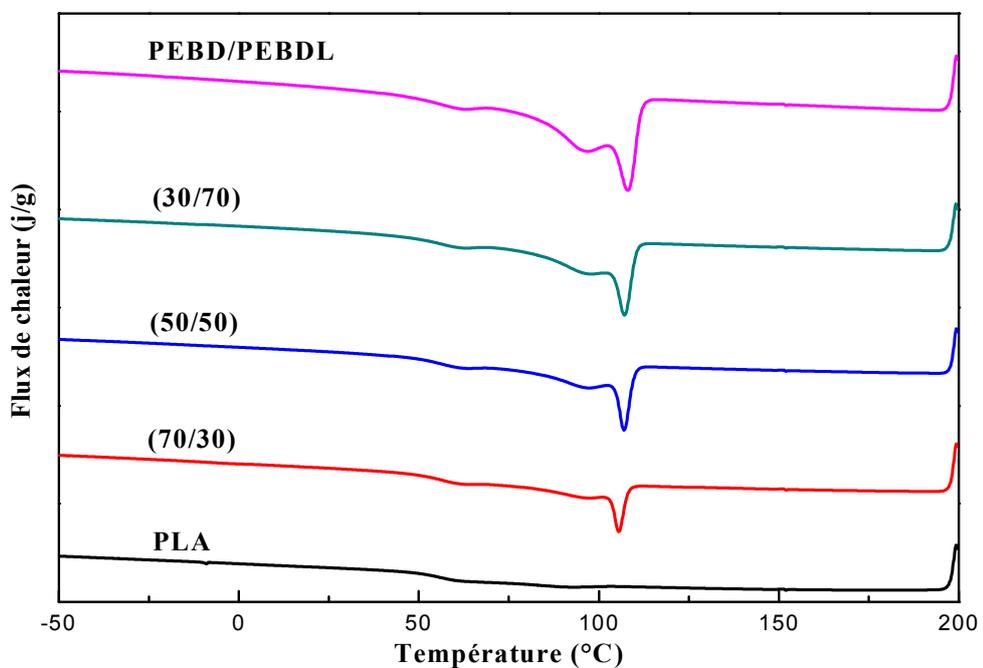


Figure III.16 Thermogrammes DSC relatifs au cycle de refroidissement du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).

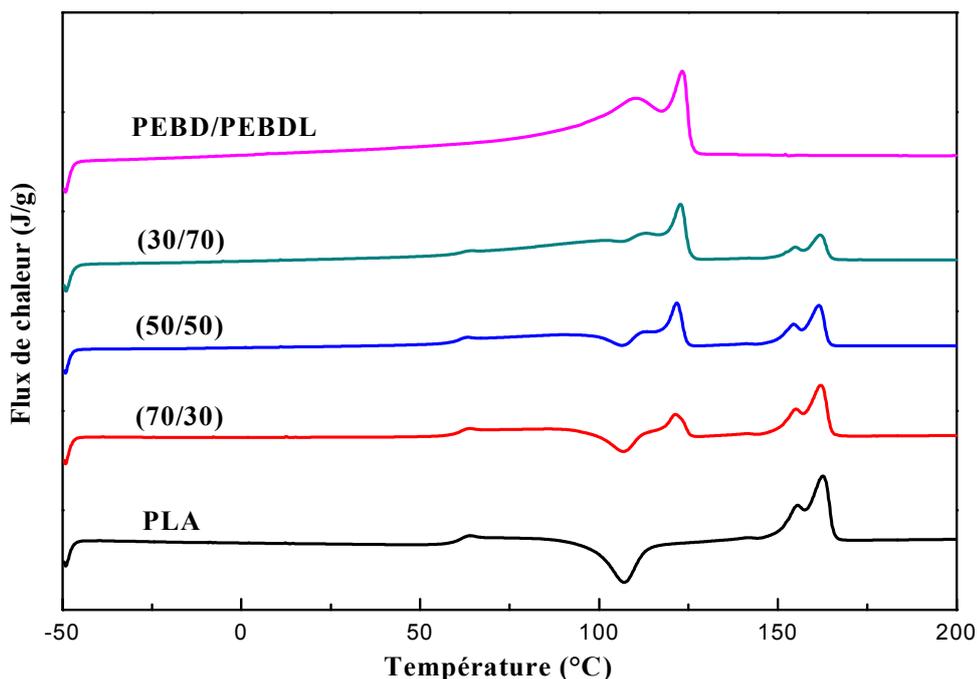


Figure III.17 Thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL)

Le tableau III.4 présente les caractéristiques thermiques de l'homopolymère PLA et de la phase PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL), déterminés à partir des thermogrammes résultant des premiers et seconds cycles de chauffage et des cycles de refroidissement.

Tableau III. 4 Analyses des thermogrammes DSC pour le PLA pur et la phase PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL).

Mélanges (%m.)	PLA	Premier chauffage				Refroidissement		Deuxième chauffage			
		T_g (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)	T_g (°C)	T_g (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)	
100/0	100	--	155	163	36,3	60	60	155	162	36,2	
70/30	75,8	64	--	161	26,5	57	60	155	162	27,0	
50/50	57,2	--	155	161	18,4	57	60	155	162	--	
30/70	36,5	66	155	162	12,2	58	60	155	161	--	

Les thermogrammes du premier cycle de chauffage, du refroidissement et du second cycle de chauffage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) compatibilisés par le PEBD-g-MA, sont donnés, respectivement, par les figures III.18, III.19 et III.20. Les figures ne révèlent pas de variations sur la valeur de T_g de la phase amorphe du PLA, mais montrent que le comportement de fusion a été affecté par le compatibilisant. En effet, l'intensité du premier pic de fusion correspondant à T_{f1} a augmenté relativement au même pic du mélange non compatibilisé, ce qui suggère que les cristallites formées sont moins parfaites et présentent, de ce fait, une plus importante contribution dans le processus de fusion se produisant à cette température.

Le tableau III.5 présente les caractéristiques thermiques de la phase PLA dans les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA, déterminés à partir des thermogrammes résultant des différents cycles.

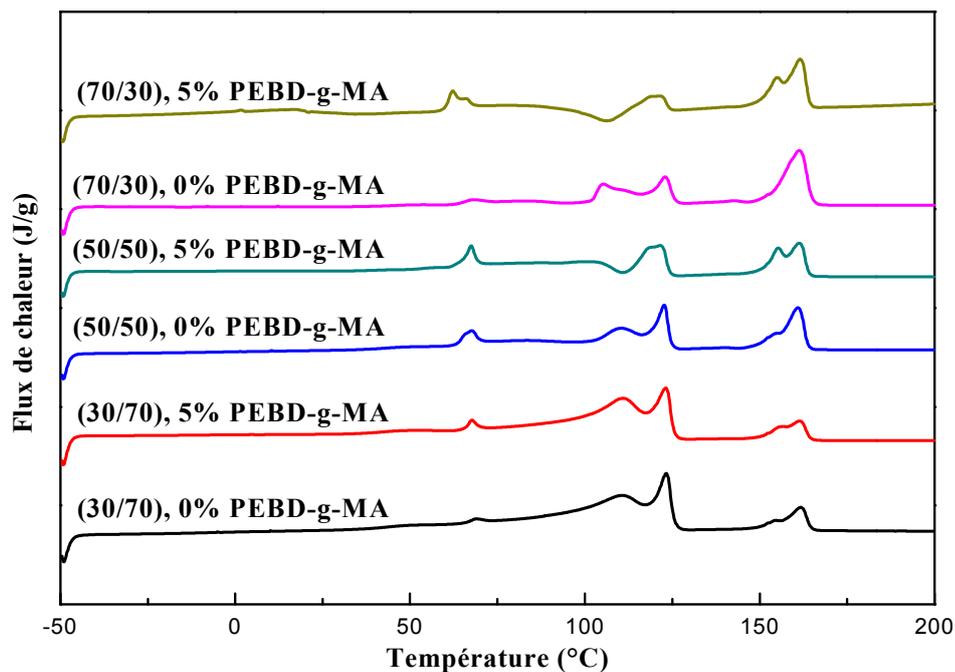


Figure III.18 Thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA.

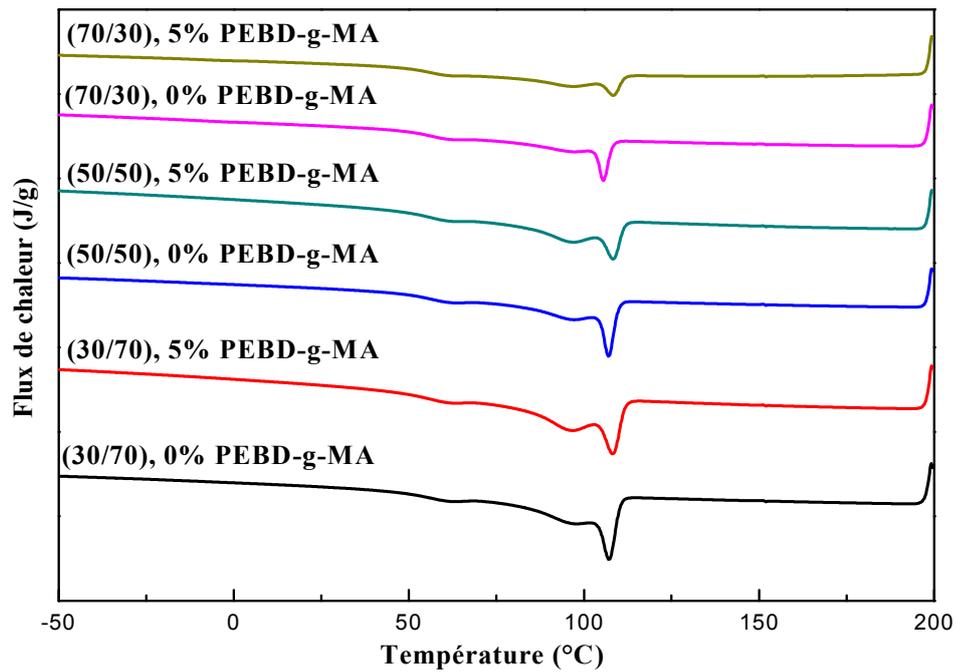


Figure III.19 Thermogrammes DSC relatifs au cycle de refroidissement des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA

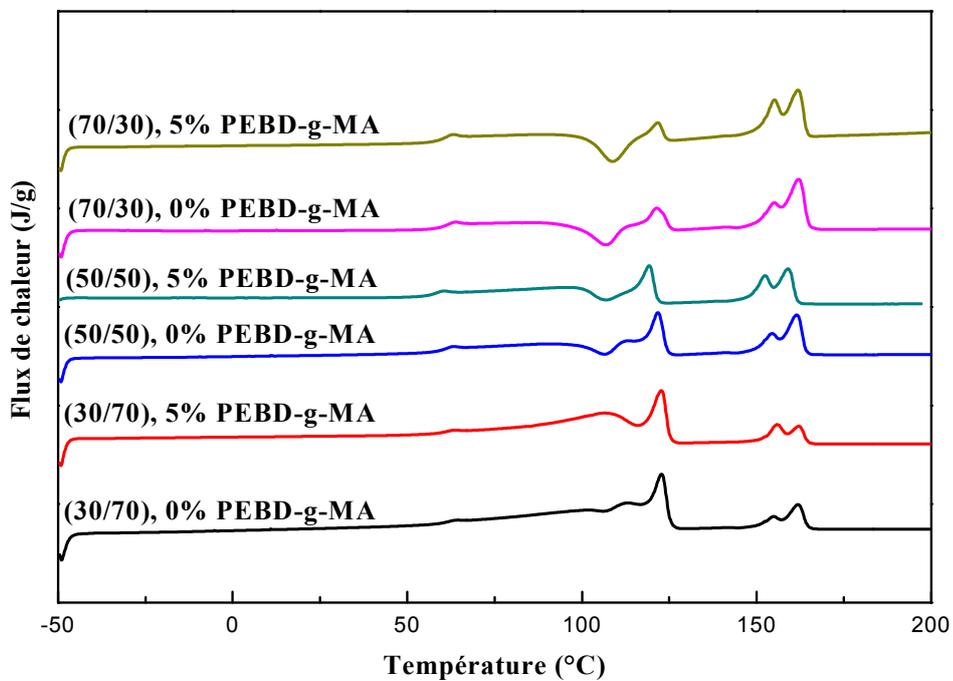


Figure III.20 Thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) avec et sans PEBD-g-MA

Tableau III.5 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les mélanges PLA/ (PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA.

Mélanges	PLA (%m.)	Premier chauffage				Refroidissement	Deuxième chauffage			
		T _g (°C)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _g (°C)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
70/30	75,8	--	--	161	11,34	--	60	156	162	--
50/50	57,2	--	155	160	20,30	57	60	155	161	20,9
30/70	36,5	60	155	161	24,64	57	60	156	162	--

Références bibliographiques :

- [1] **R.M. Silverstein, F. X. Webster et D. J. Kiemle**, «Identification spectrométrique de composés organiques», 7^{ème} édition, Ed. De Boeck, Bruxelles, 2007.
- [2] **D. Belekian**, «Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxy et/ou d'alcoxyamines», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 203P, 2012.
- [3] **L. Yang, F. Zhang, T. Endo et T. Hirotsu**, «Microstructure of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene by High-Resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy», *Macromolecules*, Vol. 36, pp 4709–4718, 2003.
- [4] **N. K. Kalfoglou, D.S. Skafidas, J.K. Kallitsis, J.C. Lambert et L. Vander Stappen**, « Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/ HDPE blends », *Polymer*, Vol.36, pp 4453, (1995).
- [5] **W. Ning, Y. Jiugao et M. Xiaofei**, «The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends», *Carbohydrate. Polymers*, Vol.67, pp 446-453, 2007.
- [6] **K. Fukushima, D. Tabuani et M. Arena**, «Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites», *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 73, pp 540-549, 2013.
- [7] **I.S. Bhardwaj, V. Kumar et K. Palanivelu**, «Thermal characterisation of LDPE and LLDPE blends», *Thermochimica Acta*, Vol. 131, pp 241-246, 1988.
- [8] **V. Jankauskaitė, K. Žukienė et K.V. Mickus**, «AFM Surface Studies of Polychloroprene /Piperylene-Styrene Copolymer Blends», *Materials Science*, Vol. 11, pp 1392–1320, 2005.
- [9] **H. A. Mizes, K.G. Loh, R.J.D. Miller, S.K. Ahuja et E.F. Grabowski**, «Submicron probe of polymer adhesion with atomic force microscopy: Dependence on topography and material inhomogeneities», *Applied Physics Letters*, Vol. 59, pp 2901-2903, 1991.
- [10] **M. Jamshidian, E. Arab Tehrani et F. Cleymand**, «Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film», *Carbohydrate Polymer*, Vol. 87, pp 1763-1773, 2012.

- [11] **S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun et A. Bergeret**, «Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends», *Polymer Bulletin*, Vol. 72, pp 1177–1195, 2015.
- [12] **M. Pluta**, «Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization», *Polymer*, Vol. 45, pp 8239-8251, 2004.
- [13] **V.M. Correlo, L.F. Boesel et M. Bhattacharya**, «Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends», *Material Science and Engineering.A*, Vol. 403, pp 57-68, 2005.
- [14] **L. As'habi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, L. Hussler, U. Wagenknecht et G. Heinrich**, «Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLDPE/nanoclay hybrid: Synergistic role of LLDPE and clay», *Thermochimica Acta*, Vol. 565, pp 102– 113, 2013.
- [15] **H.M. Chen, J. Chen et L.N. Shao**, «Comparative study of poly(L-lactide) nanocomposites with organic montmorillonite and carbon nanotubes», *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, Vol. 51, pp 183-196, 2013.
- [16] **V.S. Silverajah, N.A. Ibrahim et W.Z.W. Yunus**, «A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend», *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 13, pp 5878–5898, 2012.
- [17] **A.L. Martinez-Hernandez, C. Velasco-Santos et M. de-Icaza**, «Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers», *Composite. Part :B*, Vol. 38, pp 405-410, 2007.
- [18] **L. A. Pothan, Z. Oommen et S. Thomas**, «Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites», *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp 283-293, 2003.
- [19] **M. Pluta, M. Murariu et M. Alexandre**, «Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp 925-931, 2008.
- [20] **J.M. Zhang, K. Tashiro et H. Tsuji**, «Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC», *Macromolecules*, Vol. 41, pp 1352-1357, 2008.

[21] **I.R. Mustapha, R.A. Shanks et I. Kong**, «Melting behavior and dynamic properties of poly(lactic acid)-hemp-nanosilicacomposites», Asian Transaction On Basic Applied Sciences, Vol. 3, pp 29-37, 2013.

[22] **J. Zhang, Y. Duan et H. Sato**, «Crystal modifications and thermal behavior of poly(1 – lactic acid) revealed by infrared spectroscopy», Macromolecules, Vol. 38, pp 8012-8021, 2005.

Chapitre IV :

***Caractérisations rhéologique, thermo-
mécanique et morphologique des composites
à matrice PLA/(PEBD-PEBDL)***

Chapitre IV

Caractérisations rhéologique, thermo-mécanique et morphologique des composites à matrice PLA/(PEBD-PEBDL)

IV.1 Couples de malaxage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT

La figure IV.1 représente les variations du couple de malaxage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction du temps. Le profil du couple des composites est identique à celui des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL), mais une augmentation du couple maximal et à la stabilité est notée par suite à l'ajout de l'argile. La plus importante variation concerne le PLA dont le couple a atteint une valeur maximale d'environ 60 N.m. Les couples à la stabilité des composites sont supérieurs à ceux des mélanges, mais sont aussi étroitement dépendants du taux de PLA; plus le taux de PLA augmente et plus le couple de malaxage est plus faible.

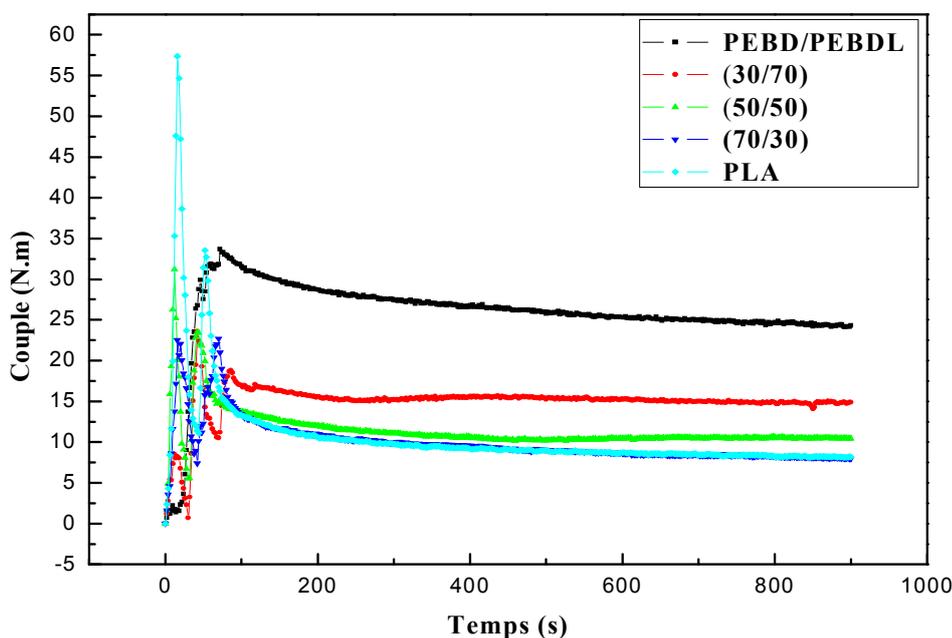


Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction du temps et du taux de PLA.

En outre, le couple à la stabilité du composite à matrice PLA pur est du même ordre que celui du composite à matrice PLA/(PEBD-PEBDL) (70/30). Ceci semble suggérer que l'effet de la diminution de la viscosité due au taux élevé de PLA est compensé par son effet

rigidifiant, attribué à la grande affinité des nanoparticules d'argile pour cette phase, et résultant des fortes interactions entre les groupements hydroxyles des feuillets d'argile et de l'agent surfactant inséré dans son espace interfoliaire et les fonctions portées par les chaînes de PLA [1]. Les valeurs du couple de malaxage observées pour les composites résultent des deux effets antagonistes, le premier est celui responsable de la réduction de la viscosité et est dû au taux de PLA et le second est celui qui rigidifie la masse fondue et augmente le couple. L'effet de l'argile sur la phase (PEBD/PEBDL) semble négligeable du fait de la différence de polarité entre la phase polyéthylène et les nanoparticules de la charge.

La figure IV.2 compare les valeurs du couple de malaxage à la stabilité des composites avant et après l'ajout du PEBD-g-MA. On observe que les composites à matrice compatibilisée montrent des couples de malaxage supérieurs dus aux éventuelles interactions entre les groupes anhydride maléique portés par le compatibilisant et les groupements fonctionnels du PLA et de la MMT. Ainsi, en plus des interactions déjà mises en évidence dans les mélanges, des interactions supplémentaires sont venues s'ajouter dans le cas des composites et qui, en conséquence, contribuent à l'augmentation de la viscosité et donc aussi du couple de malaxage.

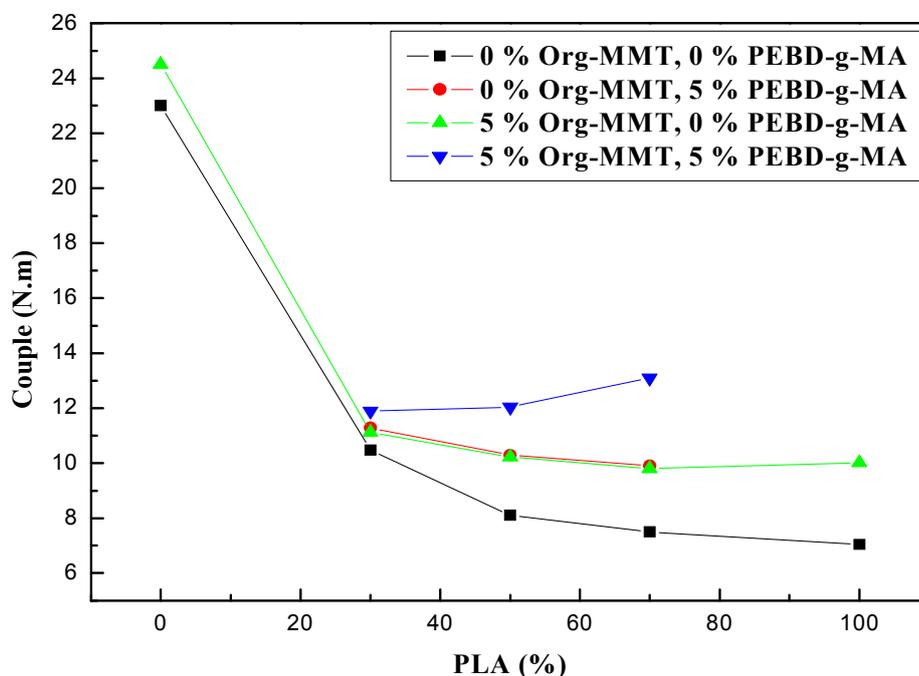


Figure IV.2 Variations du couple à la stabilité des mélanges et des composites avant et après compatibilisation en fonction du taux de PLA.

IV.2 Caractérisation structurale des composites par IRTF

Le spectre infrarouge de la montmorillonite organophile nanomer 1.34 TCN, donné par la figure IV.3, montre les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements OH vers 3400 et 3100 cm^{-1} et asymétrique et symétrique des C-H du groupe CH_2 du sel d'ammonium méthyl dihydroxy éthyl tallow hydrogéné à presque 2920 et 2850 cm^{-1} . L'eau adsorbée à la surface de l'argile hydrophile est mise en évidence grâce à la bande d'absorption à 1620 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison O-H du groupe H-O-H. La bande caractéristique des vibrations de déformation asymétrique dans le plan des C-H du groupement CH_3 se trouve à 1470 cm^{-1} . Une forte bande assignée aux vibrations de la liaison Si-O-Si entrant dans la composition de la silice est détectée vers 1050 cm^{-1} . Enfin, les vibrations de déformation des liaisons Al-OH sont observées aux environs de 915 cm^{-1} [2, 3].

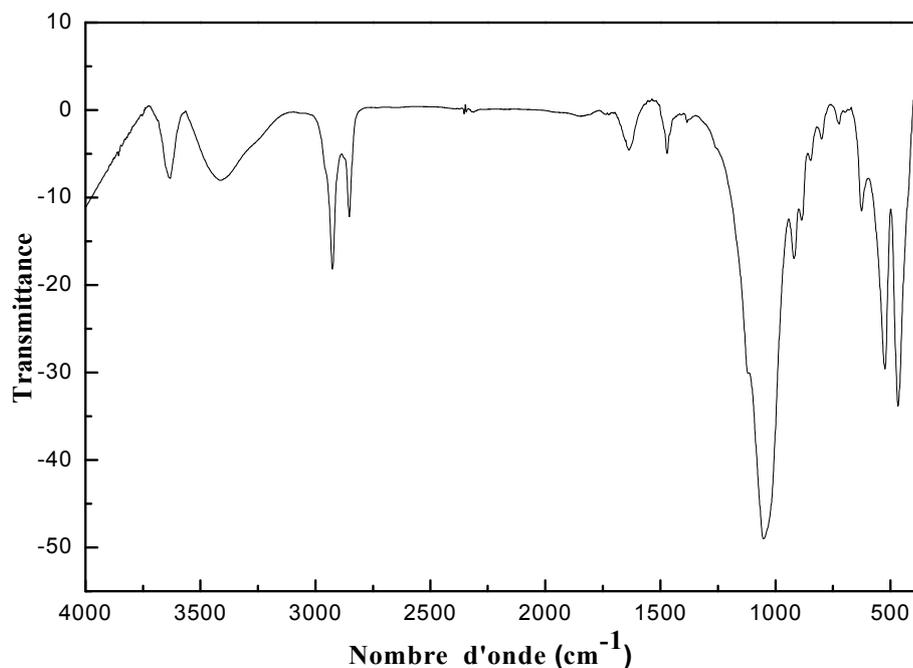


Figure IV.3 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile commerciale 1.34TCN.

Les spectres IRTF des composites, illustrés par la figure IV.4, regroupent les bandes caractéristiques des composants de la matrice (PLA et PEBD/PEBDL) et celles de l'Org-MMT sans aucun changement notable (glissement ou apparition de nouvelles bandes). Ceci n'exclut en aucun cas l'existence d'interactions entre les groupements fonctionnels du PLA et de la nanocharge, dont les effets ont déjà été révélés par les variations du couple de malaxage. En effet, les changements notés sur les valeurs du couple de malaxage n'auraient pu se

produire si des interactions, particulièrement entre le PLA et Org-MMT, ne se sont pas produites.

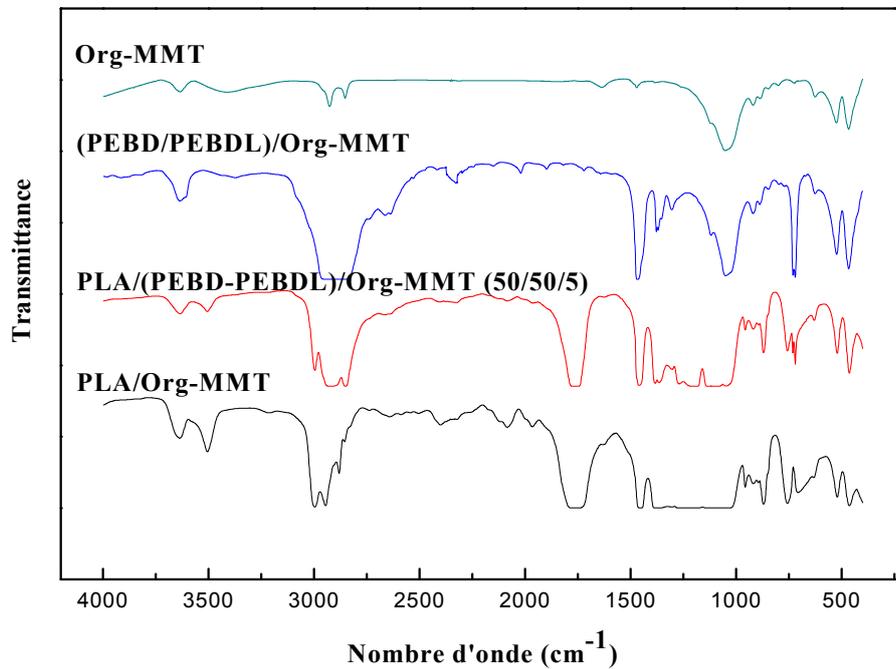


Figure IV.4 Spectres Infrarouge des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT.

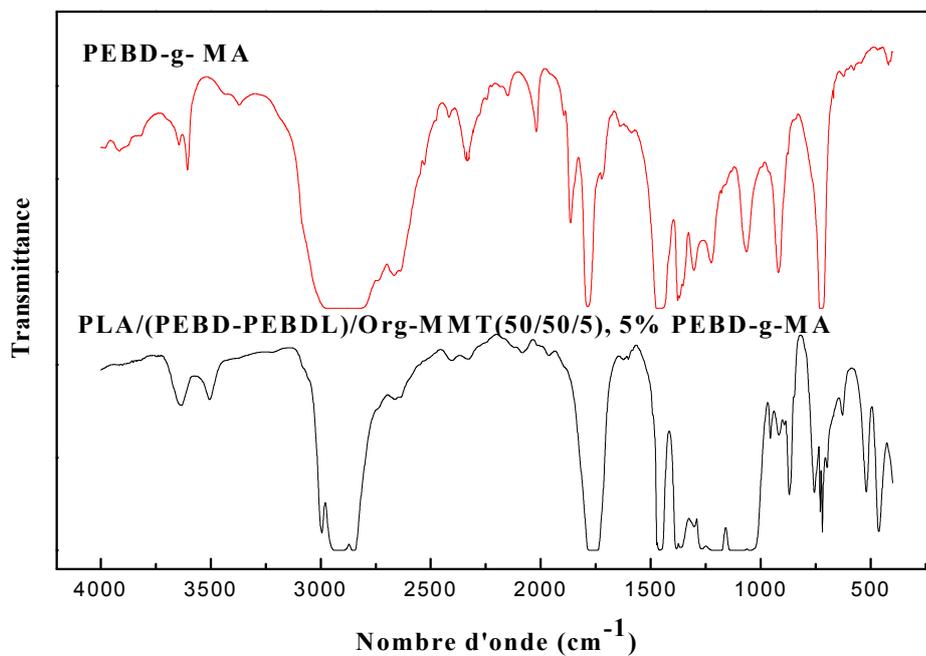


Figure IV.5 Spectres infrarouge du mélange PLA/(PEBD-PEBDL)/PEBD-g-MA/Org-MMT (50/50/5/5)

Par ailleurs, après l'ajout de la nanocharge, le composite à matrice compatibilisée a montré un spectre identique à celui du composite sans agent de compatibilisation, comme le montre la figure IV.5. Comme il a été discuté dans le cas des mélanges, la réaction entre les groupements fonctionnels du PLA et du PEBD-g-MA a été à l'origine de la disparition de la bande de l'anhydride maléique. Aussi, la possibilité de réaction entre les groupements hydroxyles de la MMT et anhydrides du compatibilisant n'est pas à exclure et aurait probablement pu produire un effet sur les couples de malaxage des composites.

IV.3 Caractérisation des composites par DRX

La figure IV.6 représente les diagrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/Org-MMT et PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5). Le diffractogramme d'Org-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 minéral [4]. Après le mélange avec les polymères, ce pic n'est que légèrement déplacé vers les valeurs de 2θ supérieures, car il semble que la concentration élevée de l'argile soit défavorable à sa bonne dispersion et par conséquent, ses particules tendent à s'agglomérer dans la matrice. Un résultat similaire a été reporté par Jiang et al. [5] qui ont indiqué qu'une structure exfoliée ne peut s'obtenir que si la concentration en nanocharge est inférieure à 5% en poids et que de gros agglomérats sont souvent observés à des teneurs plus importantes.

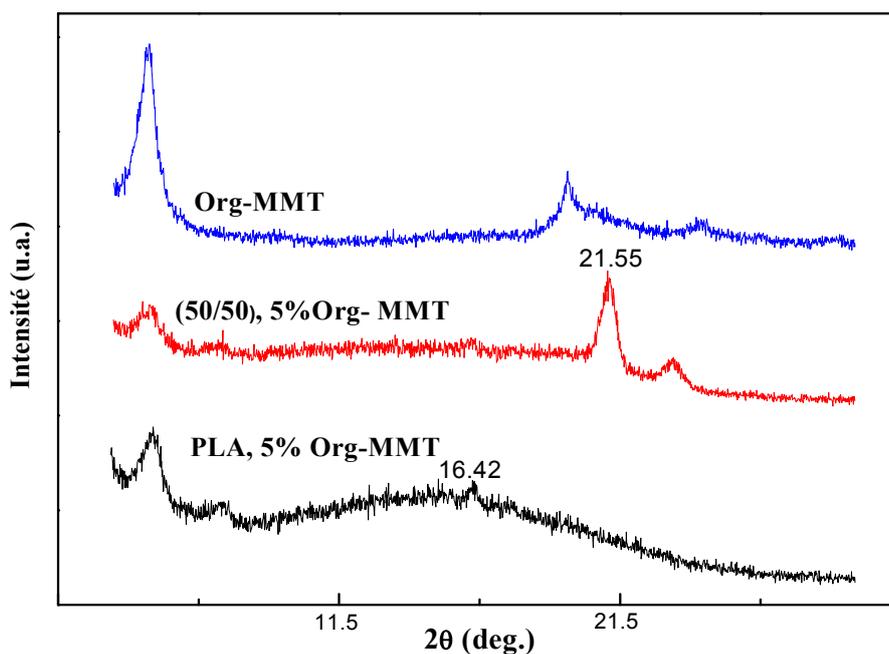


Figure IV.6 Diffractogrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/Org-MMT et PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5).

D'autre part, lorsqu'Org-MMT est dispersée dans le mélange PLA/(PEBD-PEBDL), une augmentation de la taille des cristaux de la phase polyéthylène est observée. Cette augmentation est probablement due aux agglomérats des particules d'Org-MMT qui empêchent les segments de chaînes du mélange (PEBD/PEBDL) de s'arranger convenablement pour cristalliser. Mais, lorsque la teneur en PLA augmente, l'effet des nanoparticules d'argile devient moins prononcé et l'augmentation de la taille des cristaux de la phase polyéthylène devient moins importante par suite à l'éventuelle localisation préférentielle de l'argile dans la phase PLA.

La tendance d'Org-MMT à se localiser dans la phase polaire PLA semble également être entretenue par la viscosité du mélange conditionnant l'intensité du cisaillement développé pendant le malaxage. Ainsi, la taille des cristaux de la phase PE dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT pourrait indiquer que la faible viscosité du PLA et la grande élasticité du mélange (PEBD/PEBDL) sont favorables à une dispersion préférentielle d'Org-MMT dans la phase PLA pour laquelle elle présente aussi la plus grande affinité. Or, en raison de bonnes interactions PLA/Org-MMT, la taille des cristaux de PLA ne semblent pas affectée par la présence des nanoparticules d'argile peut-être à cause de leur bonne dispersion.

En outre, un fait important mérite d'être pris en compte et c'est la diminution de la taille des cristaux de la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT, relativement aux valeurs évaluées dans les mélanges. Ceci semble suggérer qu'Org-MMT favorise la cristallisation du PLA en agissant comme agent de nucléation [6]. Cette constatation reste à confirmer par les résultats des autres essais. Les données évaluées à partir des diffractogrammes RX des composites sont reportées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Valeurs de la taille des cristaux des phases PLA et (PEBD /PEBDL) dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT évaluées par DRX.

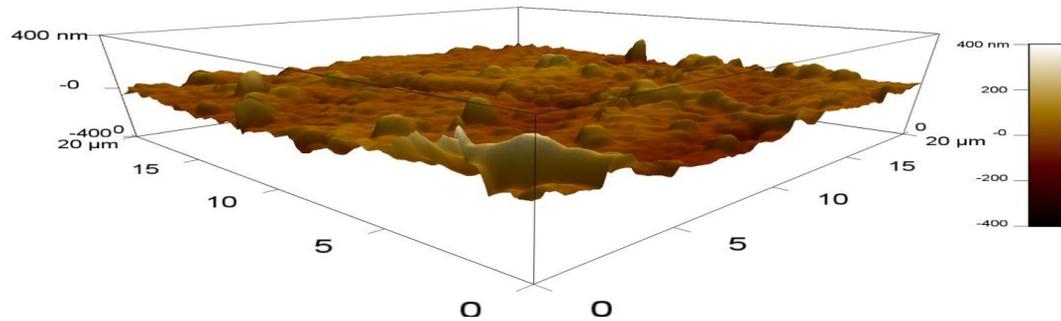
PLA/(PEBD-PEBDL)	Org-MMT		PEBD/PEBDL		PLA	
	(%m.)	$2\theta_{001}$ (°)	$2\theta_{110}$ (°)	L (nm)	$2\theta_{110}$ (°)	L (nm)
(0/100)	0	-	21,6	16,0	-	-
	5	4,8	21,7	18,4	-	-
(30/70)	0	4,1	21,7	20,7	16,7	26,7
	5	4,1	21,7	21,3	16,6	20,1
(50/50)	0	4,1	21,8	19,2	16,7	18,6
	5	4,1	21,5	19,7	16,7	16,7
(70/30)	0	4,1	21,7	24,5	16,7	9,6
	5	4,2	21,8	21,8	16,8	8,3
(100/0)	0	-	-	-	16,7	7,7
	5	5,3	-	-	16,7	7,6

IV.4 Caractérisation des composites par AFM

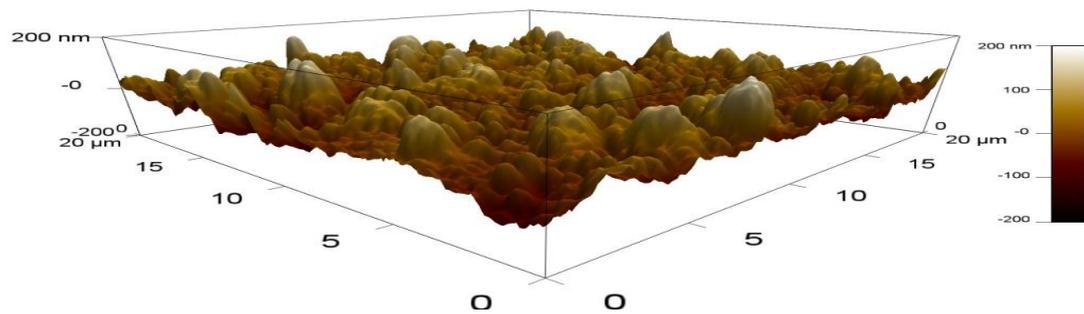
Les micrographies AFM (a, b et c) reportées par la figure IV.7 représentent, respectivement, les topographies des films composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (30/70/5), (50/50/5) et (70/30/5). Les matrices montrent des morphologies identiques à celles des mélanges correspondants. Cependant, l'incorporation d'Org-MMT, dont la tendance à l'agglomération au sein du mélange ternaire a déjà été soulignée plus haut, augmente notablement la rugosité des films. Aussi, la teneur en PLA exerce un effet remarquable sur la topographie des composites ; plus la contribution du PLA dans le mélange formant la matrice est plus importante plus la rugosité augmente. En effet, la bonne dispersion d'une nanocharge dans une matrice ne nécessite pas seulement des interactions favorables, mais aussi un bon cisaillement qui, en favorisant la rupture des agrégats, contribue à individualiser les nanoparticules. Ainsi, l'augmentation de la rugosité du composite à matrice PLA/(PEBD-

PEBDL) (70/30) peut être interprétée par le fait que malgré l'affinité de l'argile pour la phase PLA, la faible viscosité du système ne permet d'exercer un malaxage suffisamment cisailant pour rompre les agrégats de la nanocharge. Le tableau IV.2 compare les valeurs de la rugosité des composites à celles de leurs matrices correspondantes.

a)



b)



c)

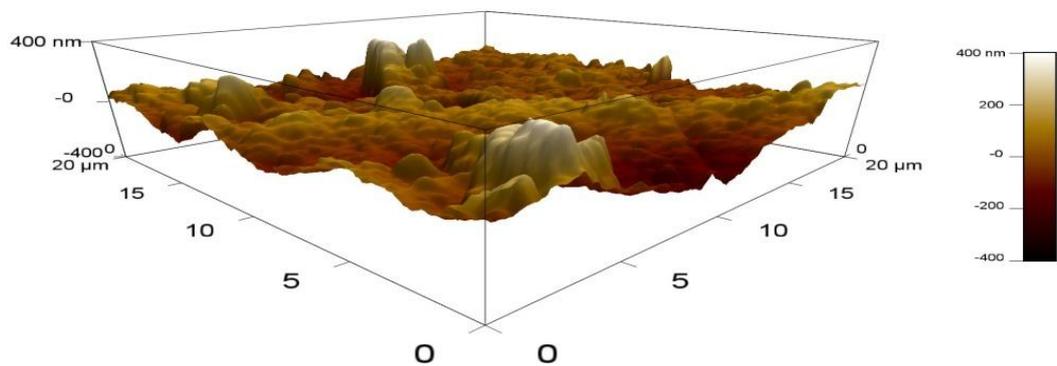


Figure IV.7 Micrographies AFM des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT: (a) (30/70/5), (b) (50/50/5) et (c) (70/30/5).

Tableau IV.2 Valeurs de la rugosité des films des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et de leur composites à 5% d 'Org-MMT.

PLA/(PEBD/PEBDL)	Org-MMT (%)	Rugosité (nm)
30/70	0	37,09
	5	39,05
50/50	0	39,00
	5	40,33
70/30	0	41,38
	5	82,88

IV.5 Propriétés viscoélastiques des composites

Les figures IV.8 et IV.9 représentent, respectivement, les variations du module de conservation et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT. A l'état vitreux du PLA, la figure IV.8 montre que les composites présentent un module de conservation plus élevé que le mélange pur PLA/(PEBD-PEBDL) en raison de l'augmentation de la rigidité des matériaux due à l'addition de la nanocharge [7].

Contrairement aux composites à matrices PLA et au mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50), le module de conservation du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) augmentent progressivement à partir de 25°C avant de chuter brutalement quand la transition vitreuse de la phase PLA se produit. Ce comportement est attribué à l'occurrence du vieillissement physique et suggère que lors de la mise en œuvre, les interactions entre la phase PLA et les nanoparticules d'argile provoquent le figeage des chaînes de PLA dans des configurations défavorables qui tendent à se relaxer lors du chauffage au cours de l'analyse DMTA [8]. Le fait de ne pas détecter ce comportement dans les cas du composite à matrice PLA pur et du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) laisse penser que la faible vitesse de chauffage utilisée au cours de l'analyse a permis de relaxer les chaînes de PLA car l'intensité des contraintes internes y était plus faible que dans le cas du composite.

Après la transition vitreuse, et dans l'intervalle de températures compris entre 70 et 90°C qui coïncide avec celui de la cristallisation froide du PLA, le composite exhibe un module de conservation supérieur à celui du mélange correspondant et ce à cause de sa rigidité accrue résultant de la présence des nanoparticules d'argile. Après la cristallisation

froide, le composite maintient un module plus important, mais qui diminue progressivement à l'approche de la fusion totale de la matrice.

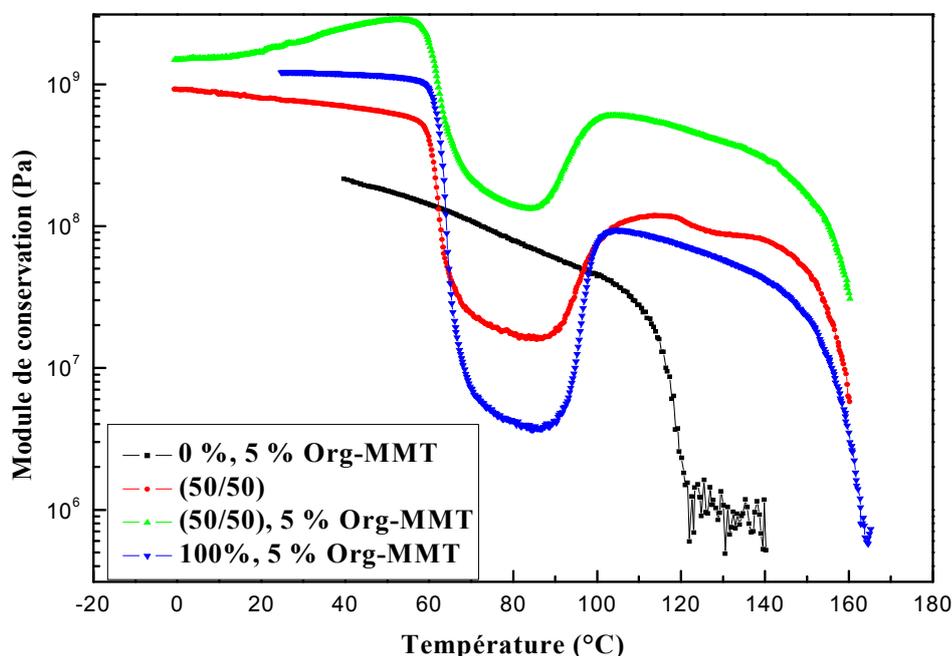


Figure IV.8 Variations du module de conservation des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction de la température.

La figure IV.9, représentant les variations de $\tan \delta$ en fonction de la température, montre que la hauteur du pic de $\tan \delta$ de la phase PLA dans le composite a légèrement diminué relativement à celui observé pour la même phase dans le mélange ayant une composition identique en polymères. Ce résultat pourrait être attribué soit aux interactions PLA/Org-MMT soit à la plus faible contribution de la phase PLA dans le composite. En outre, et de même que pour le mélange correspondant, la phase PLA dans le composite a montré une valeur de T_g plus faible que celle du composite à matrice PLA pur, évaluée autour de 66°C, ce qui confirme l'existence d'un effet de compensation entre les effets plastifiant exercé par la phase (PEBD/PEBDL) et rigidifiant de l'argile.

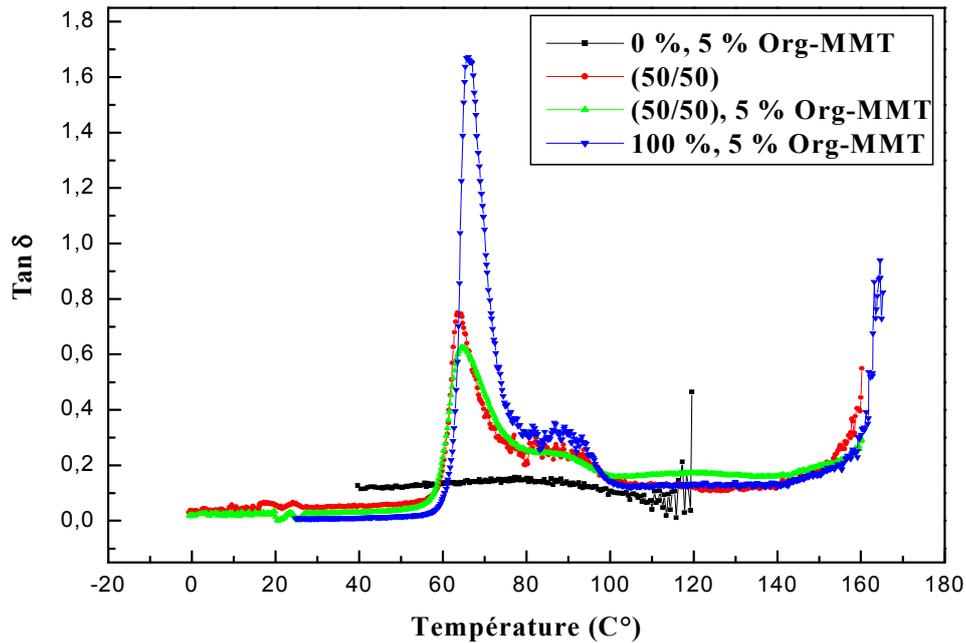


Figure IV.9 Variations de $\text{Tan } \delta$ des composites PLA/Org-MMT et PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT en fonction de la température.

Les figures IV.10 et IV.11 représentent respectivement les variations du module de conservation et du facteur de perte $\text{Tan } \delta$ en fonction de la température pour les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT(50/50/5) avant et après l'ajout de l'agent compatibilisant PEBD-g-MA. Le composite à matrice compatibilisée montrent pratiquement les mêmes valeurs du module de conservation et de $\text{Tan } \delta$ que le composite à matrice non compatibilisée ce qui révèle des propriétés viscoélastiques très proches mais meilleures que celles du mélange correspondant. Le tableau IV.3 reporte les valeurs de T_g de la phase PLA dans les différents composites étudiés.

Tableau IV.3 Valeurs de T_g de la phase PLA et de la hauteur au maximum du pic de $\tan \delta$ des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT

PLA/PEBD-g-MA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT	T_g (°C)	Maximum du pic de $\tan \delta$
100/0/0/5	66	1,67
50/0/50/5	64	0,63
50/0/50/0	63	0,75
50/5/50/5	64	0,63

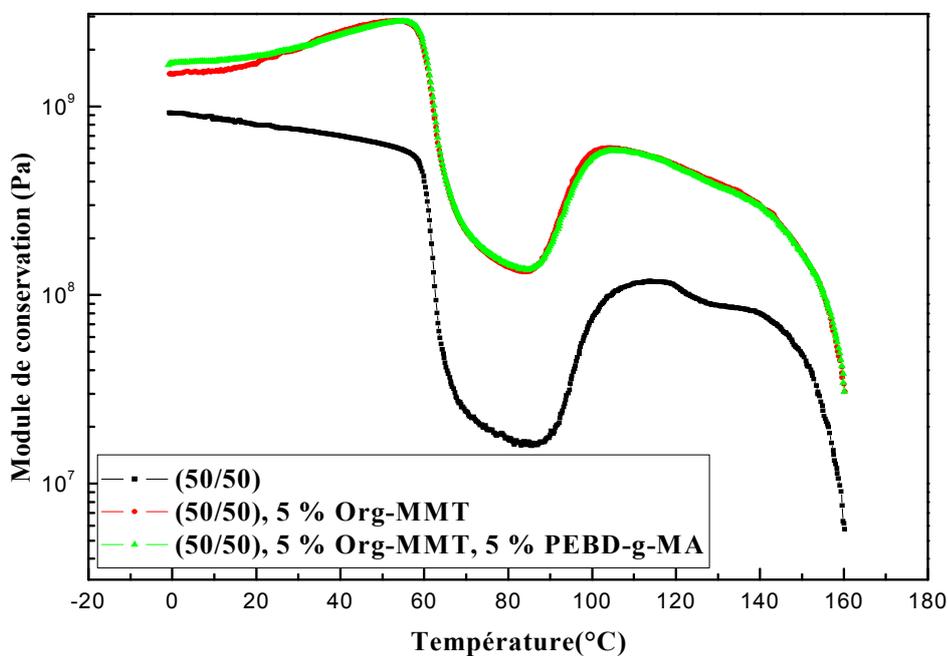


Figure IV.10 Variations du module de conservation des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) avant et après l'ajout du PEBD-g-MA en fonction de la température.

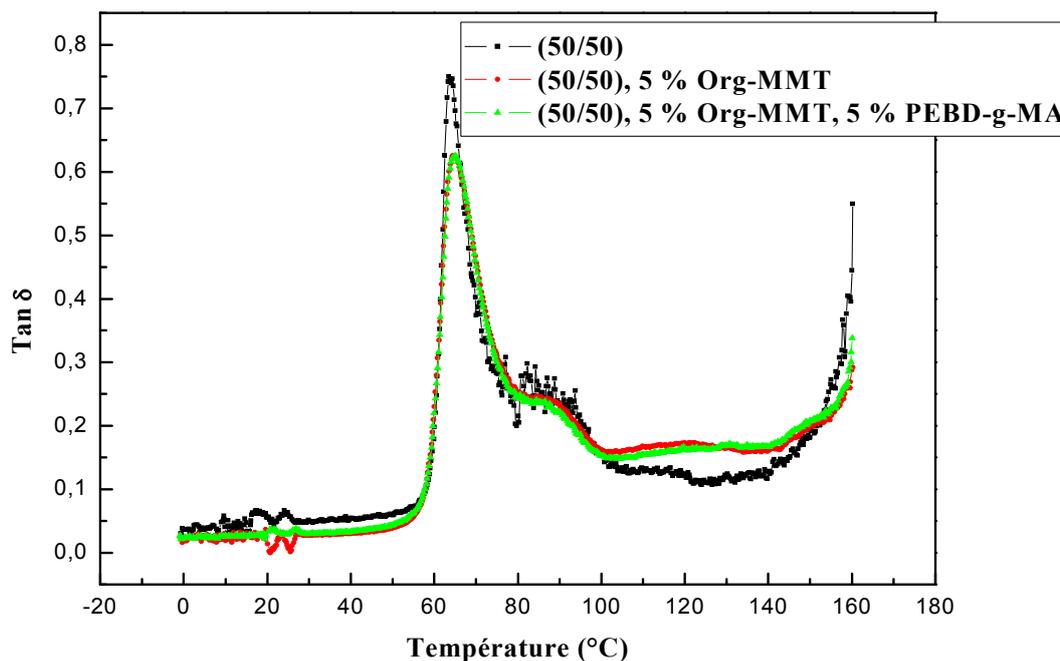


Figure IV.11 Variations de $\text{Tan } \delta$ des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT(50/50/5) avant et après l'ajout du PEBD-g-MA en fonction de la température.

IV.6 Propriétés thermiques des composites

Les figures IV.12, IV.13 et IV.14 représentent, respectivement, les thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage, du cycle de refroidissement et du second cycle de chauffage du PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) avant et après l'ajout de 5% d'Org-MMT.

Le thermogramme du premier cycle de chauffage du composite (PEBD/PEBDL) n'a pas permis d'observer la T_g de la phase PE et montre la faible influence d'Org-MMT sur les pics de fusion du PEBD et du PEBDL. La zone de transition vitreuse du PLA dans le composite montre un pic caractéristique du vieillissement physique qui n'a pas été détecté lors de l'analyse DMTA, probablement en raison de la différence entre les vitesses de balayage utilisées lors des essais de DSC et de DMTA. La forme du pic de fusion a changé après l'ajout de l'argile ce qui semble indiquer son influence sur le comportement de cristallisation de la phase PLA [9]. En effet, la zone de fusion ne montre plus qu'un seul pic dont la température au maximum est compatible avec la température de fusion de la phase cristalline ordonnée du PLA. Ceci laisse penser qu'Org-MMT se comporte comme un agent de nucléation en ne favorisant que la formation de cristaux ordonnés, ce qui est accord avec les résultats de l'analyse DRX.

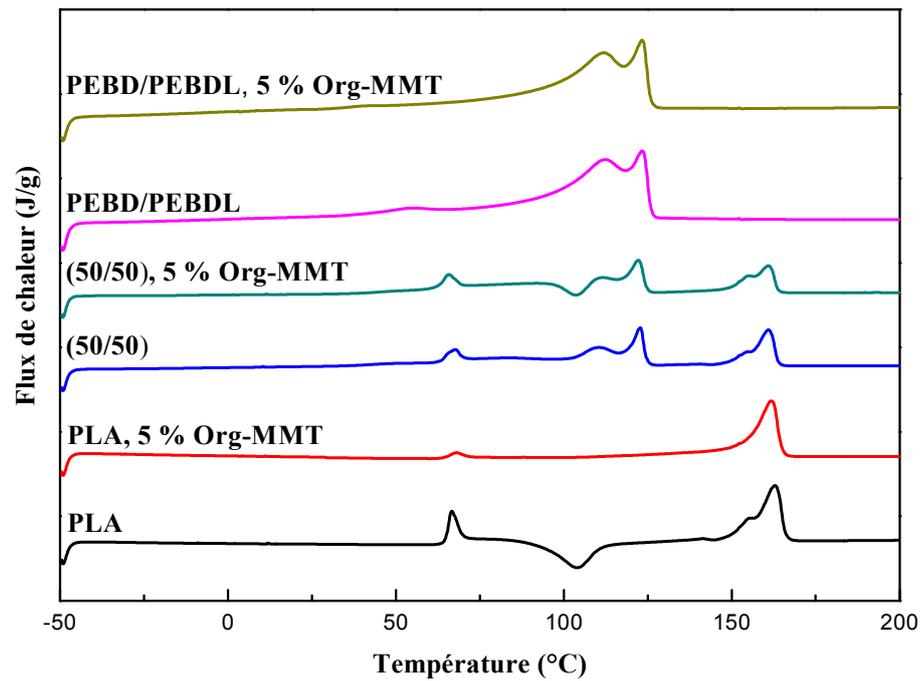


Figure IV.12 Thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) et du mélange correspondant.

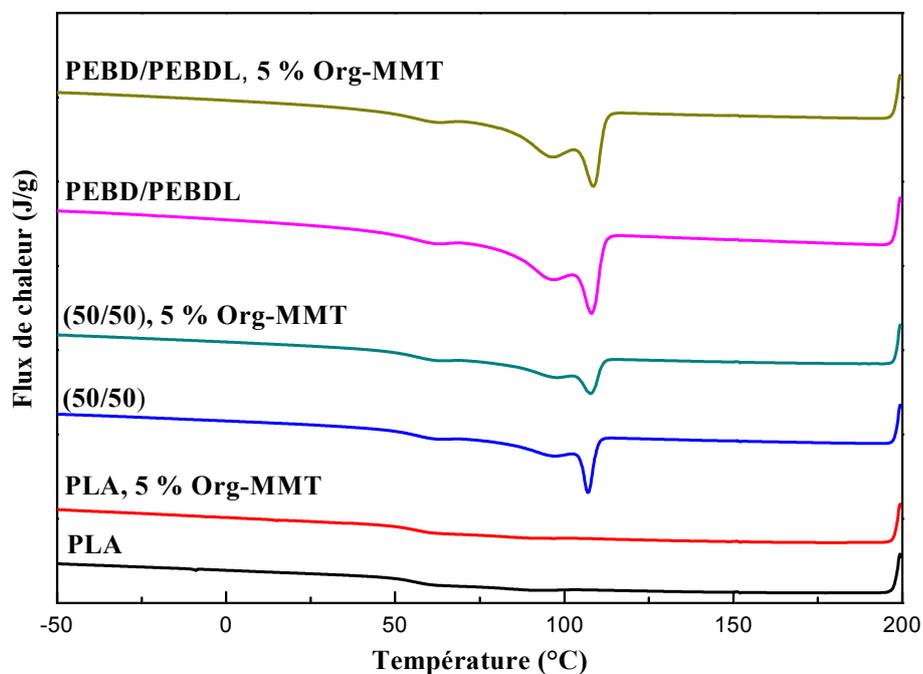


Figure IV.13 Thermogrammes DSC relatifs au cycle de refroidissement du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) et du mélange correspondant.

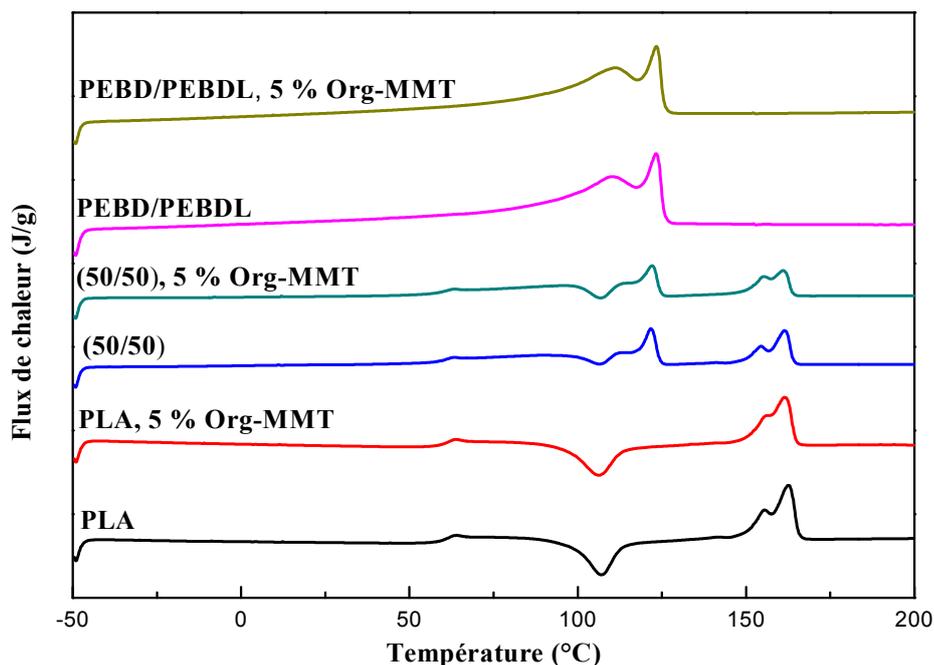


Figure IV.14 Thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage du composite PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) et du mélange correspondant.

L'aptitude du PLA à la cristallisation lors du cycle refroidissement est négligeable même en présence d'Org-MMT, ce qui fait que le thermogramme du composite soit identique à celui du mélange correspondant et ne comporte que les pics de cristallisation de la phase PE. Enfin, l'analyse des thermogrammes du second cycle de chauffage (figure IV.14) indique que la T_g de la phase amorphe PLA n'est pas affectée par la présence d'Org-MMT, ce qui concorde avec les résultats de DMTA. Les températures de fusion des phases de la matrice ne varient pas relativement à celles observées pour le mélange, mais des changements évidents se sont produits sur les contributions des phases cristallines ordonnées et désordonnées dans le processus de fusion de la phase PLA. En effet, la diminution de l'aire du pic de fusion à T_{f2} en faveur de celui qui se produit à T_{f1} suggère qu'en présence des nanoparticules d'argile, des cristallites moins ordonnées sont produites, ce qui augmente la contribution de la phase désordonnée dans le comportement de fusion [9]. Les propriétés thermiques du PLA, déterminées à partir du premier cycle de chauffage, du cycle de refroidissement et du second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT, sont résumées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 Analyses des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT à différents taux de PLA

Composites	PLA (%m.)	Premier chauffage				Refroidissement	Deuxième chauffage			
		T _g (°C)	T _{fl} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _g (°C)	T _{fl} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
100/0	100	--	--	162	--	60	59	156	162	29,5
70/30	72	--	--	162	24,7	59	59	155	162	25,2
50/50	54,7	--	154	161	18,3	57	59	155	160	18,6
30/70	34,6	64	--	160	11	--	59	156	161	--

Les figures IV.15, IV.16 et IV.17 représentent, respectivement, les thermogrammes DSC relatifs au premier cycle chauffage, le cycle de refroidissement et le second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avant et après l'ajout du PEBD-g-MA. Les thermogrammes du premier cycle de chauffage montrent la région de transition vitreuse de la phase amorphe de PLA, suivie d'un pic résultant de la superposition des pics résultant des processus de cristallisation et de fusion du polyéthylène et du PLA, respectivement. La forme du pic de fusion est influencée par l'ajout du compatibilisant, car on remarque que lorsque le PEBD-g-MA est incorporé aux composites, le processus de fusion montre un seul pic à une température intermédiaire entre celles des pics de fusion des fractions cristallines ordonnées et désordonnées. Ceci indique que les interactions PLA/PEBD-g-MA/(PEBD-PEBDL) et PLA/PEBD-g-MA/Org-MMT affectent notablement la réorganisation des chaînes de PLA lors de la cristallisation, ce qui génère des cristaux ayant différents ordres de perfectionnement et ce en fonction de la composition du mélange qui forme la matrice.

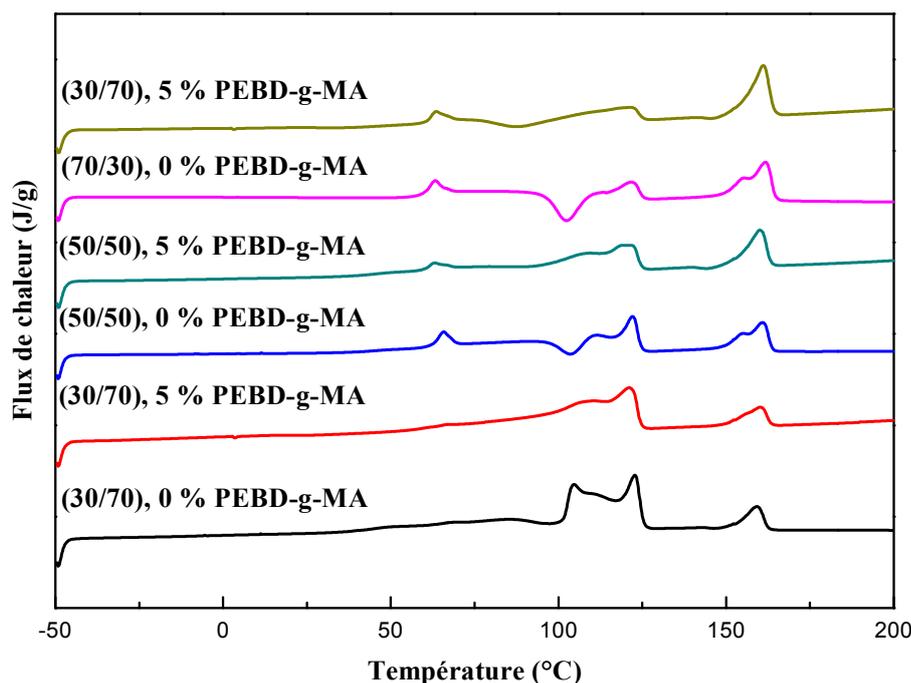


Figure IV.15 Thermogrammes du premier cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avec et sans PEBD-g-MA.

De même que pour les mélanges, les thermogrammes du cycle de refroidissement des composites à matrice compatibilisée ne représentent que les pics de cristallisation de la phase PE à cause de la faible tendance du PLA à la cristallisation. Les thermogrammes des seconds cycles de chauffage des composites à matrice compatibilisée ne révèlent aucune variation sur la T_g de la phase amorphe de PLA, mais montrent que le comportement de fusion exhibe à nouveau le caractère bimodal consistant en la présence des deux populations cristallines pseudo-orthorhombique et orthorhombique propres au PLA et dont la fusion se produit aux mêmes températures que celles de l'homopolymère. Le tableau IV.5 reporte les principales caractéristiques de la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT préparés en présence du PEBD-g-MA.

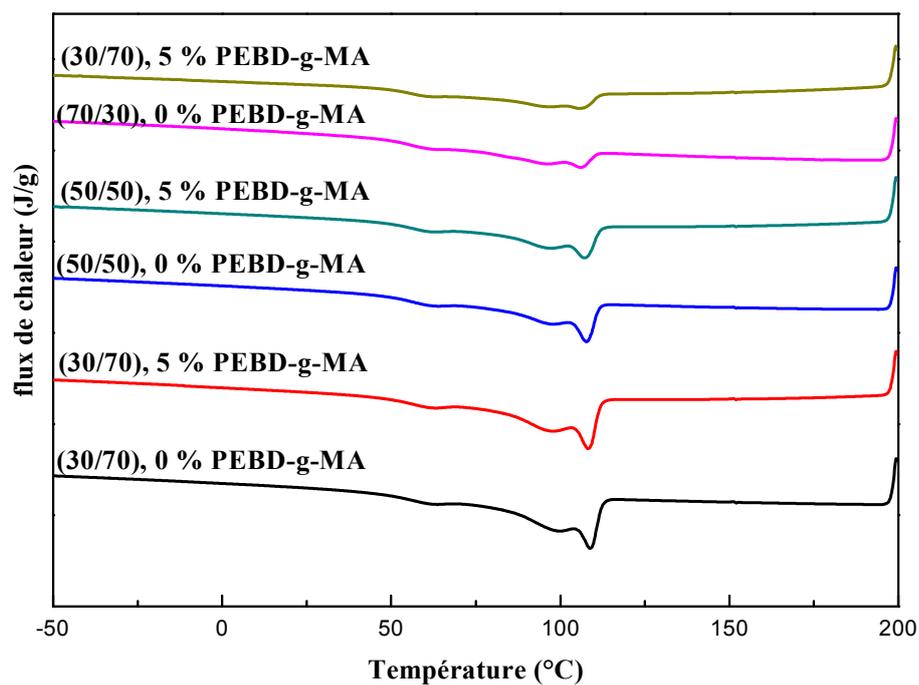


Figure IV.16 Thermogrammes du cycle de refroidissement des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avec et sans PEBD-g-MA.

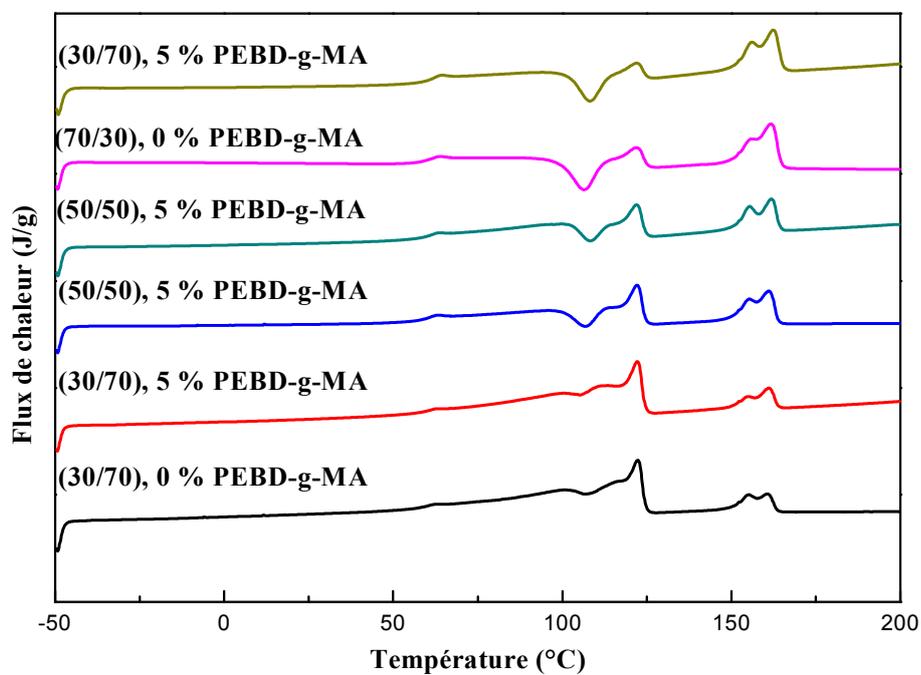


Figure IV.17 Thermogrammes du second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT avec et sans PEBD-g-MA.

Tableau IV.5 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT préparés en présence de PEBD-g-MA.

Composites	PLA (%m.)	Premier chauffage				Refroidissement	Deuxième chauffage			
		T _g (°C)	T _{fl} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _g (°C)	T _{fl} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
70/30	68,3	--	--	161	11,34	57	61	156	162	24,17
50/50	51	--	155	160	20,30	57	60	155	162	17,9
30/70	33	60	155	162	24,64	--	60	155	161	--

V. Dispersion sélective d'Org-MMT dans les phases du mélange ternaire

V.1 Effet de la dispersion d'Org-MMT sur la microstructure des composites

Les figures IV.18, IV.19 et IV.20 représentent les diagrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT où l'argile est dispersée selon les trois méthodes : directement avec les trois polymères, dans la phase PLA puis ajout de la phase PE et enfin dans le PE puis ajout du PLA.

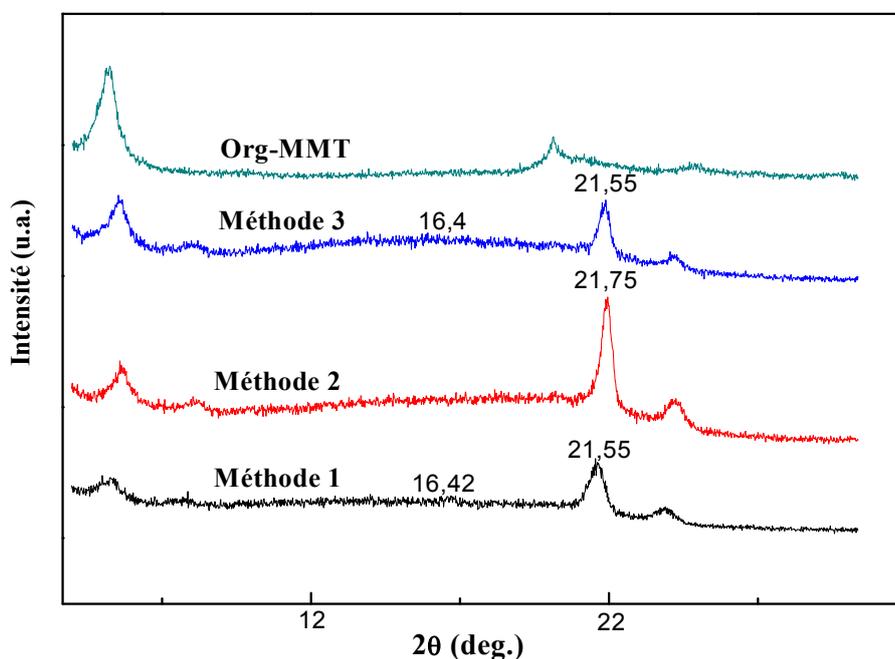


Figure IV.18 Diffractogrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.

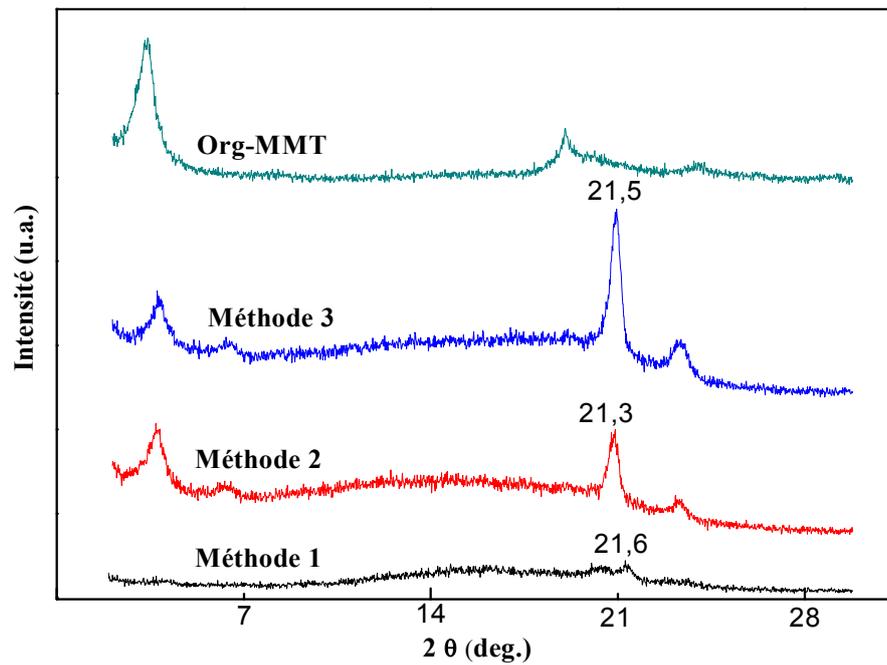


Figure IV.19 Diffractogrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (70/30/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.

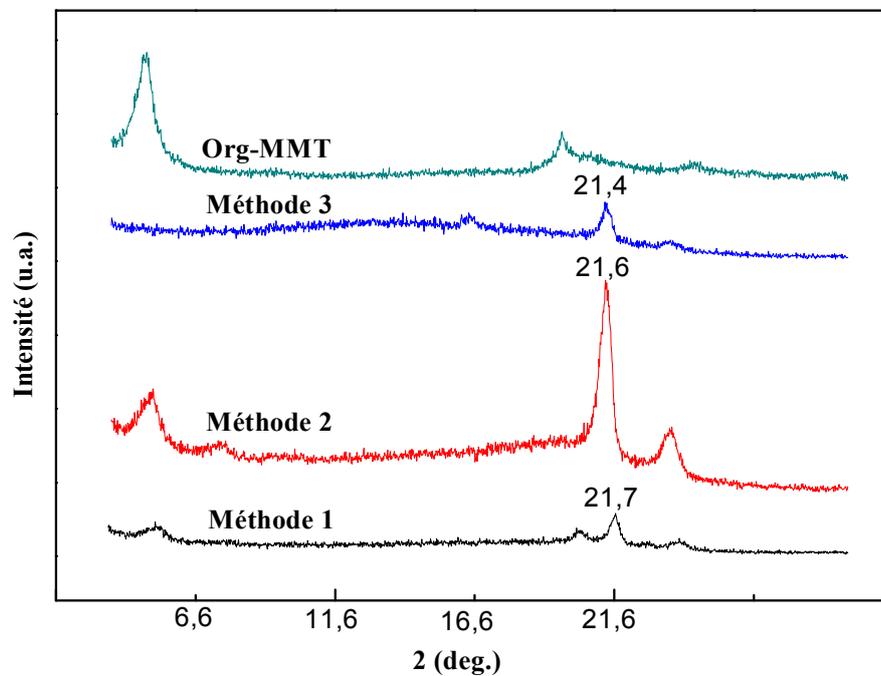


Figure IV.20 Diffractogrammes RX d'Org-MMT et des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (30/70/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.

La méthode de dispersion d'Org-MMT semble affecter notablement la microstructure des composites et plus particulièrement celle de la phase PLA dont la taille des cristaux diminue quel que soit le type de dispersion. Lorsque la phase PLA est minoritaire, l'incorporation de l'argile selon les méthodes 3 et 1 augmente notablement la taille des cristaux de PE à cause du manque d'affinité d'Org-MMT pour cette phase. Cependant, la taille des cristaux de PLA diminue en raison de l'aptitude des particules d'argile à migrer vers la phase PLA et à jouer le rôle d'agent nucléant. Lorsque l'argile est dispersée dans la phase PLA, la taille des cristaux diminue encore à cause de la plus forte teneur en argile et de l'effet nucléant plus important.

La dispersion sélective d'Org-MMT dans la phase PLA du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) provoque la disparition du pic situé autour de 16,60 ° et caractéristique de la cristallisation du PLA. Ceci est dû à la teneur élevée de cette phase en nanoparticules, ce qui semble inhiber considérablement la tendance des chaînes de PLA à la cristallisation. A l'opposé, la cristallisation du PLA est encore possible lorsque la nanocharge est dispersée simultanément avec les trois polymères et dans la phase (PEBD/PEBDL). Aussi, la taille des cristaux de PE varie légèrement lorsqu'Org-MMT est dispersée selon les méthodes 1 et 3, mais un effet plus important est noté pour la phase PLA. En fait, la localisation préférentielle d'Org-MMT dans la phase PLA est favorisée par l'affinité structurale de l'argile pour les groupes polaires du PLA. Donc, quand celle-ci est dispersée dans cette phase, la possibilité de sa migration dans les domaines de PE pendant le mélange à l'état fondu est triviale, ce qui induit un effet mineur sur la structure cristalline du polyéthylène, cependant la taille des cristaux de PLA diminue.

L'incorporation d'Org-MMT dans la phase PLA quand cette dernière est majoritaire ne produit pas d'effet notable sur la taille des cristaux des domaines de PE à cause de sa concentration dans l'autre phase du mélange. Or, la taille des cristaux de PLA diminue sensiblement relativement à celle de la même phase dans le mélange PLA/(PEBD-PEBDL). Ces résultats méritent d'être confirmés par les études de DSC. Les valeurs des tailles des cristallites des phases PLA et PE dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT préparés selon les trois méthodes de dispersion sont reportées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 Valeurs des tailles des cristallites des phases PE et PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT préparés par les trois méthodes de dispersion.

PLA/(PEBD-PEBDL)	Org-MMT		PEBD/PEBDL		PLA	
	(%m.)	$2\theta_{001}$ (°)	$2\theta_{110}$ (°)	L (nm)	$2\theta_{110}$ (°)	L (nm)
(30/70)	0	--	21,7	20,7	16,7	26,7
	5(1)	4,1	21,7	21,3	16,7	20,1
	5(2)	4,1	21,6	20,7	16,6	14,4
	5(3)	4,1	21,4	24,4	16,5	19,7
(50/50)	0	--	21,8	19,2	16,8	18,6
	5(1)	4,1	21,5	19,7	16,7	16,7
	5(2)	4,1	21,7	18,3	--	--
	5(3)	4,1	21,5	21,7	16,4	15,7
(70/30)	0	--	21,7	24,5	16,6	9,6
	5(1)	4,1	21,5	21,8	16,7	8,3
	5(2)	4,2	21,3	19,7	16,8	5,6
	5(3)	4,1	21,6	20,7	16,6	8,1

V.2 Effets de la méthode de dispersion sur les propriétés viscoélastiques des composites

Les figures IV.21 et IV.22 représentent, respectivement, les variations du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température pour les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion. A l'état vitreux du PLA, les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT exhibent des modules de conservation différents en raison de la dispersion différentielle de la nanocharge au sein des phases des matériaux. Les composites préparés selon les méthodes de dispersion 1 et 2 montrent des modules de conservation plus élevés à cause de l'importante contribution de l'argile dans la promotion de la rigidité de la phase PLA. Cependant, le plus faible module du composite élaboré selon la dispersion 3 est probablement dû à la plus grande concentration de l'argile dans la phase PE se trouvant à l'état caoutchoutique. Les modules des composites des dispersions 1 et 3 augmentent progressivement à partir de 20°C, alors que celui du composite de la dispersion 2 reste constant jusqu'à 40°C, puis il commence à augmenter à son tour. Ce comportement, attribué déjà au vieillissement physique du PLA, est à l'origine d'une augmentation notable du module de conservation avant la transition vitreuse [7-9]. Dans cet

intervalle de température, les composites des dispersions 1 et 2 conservent des modules supérieurs dus à une plus grande contribution de la rigidité de la phase PLA.

Lorsque la T_g de la phase PLA est atteinte, le module décroît brusquement. Le composite de la dispersion 1 exhibe un module plus important dans les domaines de températures se trouvant après la T_g et la cristallisation froide de la phase PLA. En effet, avant la cristallisation froide, la présence de l'argile à la fois dans les deux phases de la matrice rigidifie l'ensemble du matériau et limite l'effet plastifiant important de la phase PE, ce qui lui permet d'avoir un module plus important. Or, quand la nanocharge se trouve concentrée seulement dans la phase PLA qu'elle rigidifie, la phase PE exerce un effet plastifiant plus notable et diminue, par conséquent, le module. Le composite de la dispersion 3 conserve un module plus faible que ceux des composites précédents du fait de la plus faible rigidité de la phase PLA.

Lors de la cristallisation froide de la phase PLA, la méthode de dispersion 1 fournit le composite au module le plus élevé, ce qui signifie que les chaînes de PLA y présentent une plus grande aptitude à cristalliser et à augmenter la rigidité du matériau. Or, quand la concentration de la nanocharge dans la phase PLA est importante, ces nanoparticules tentent d'inhiber les mouvements de réorganisation des chaînes et ralentissent le processus de cristallisation. Ainsi, la phase cristalline formée est moins importante et sa contribution dans la promotion de la rigidité du composite est plus faible.

En conclusion, quand la nanocharge se trouve dispersée en faible concentration dans la phase PLA, elle exerce un effet nucléant et contribue à la formation d'une importante phase cristalline qui augmente le module de conservation, comme c'est le cas des composites de la dispersion 1 et 3 (ce dernier présente aussi un module proche de celui de la dispersion 2). Or, lorsque l'argile est sélectivement dispersée dans la phase PLA pour laquelle elle présente une plus grande affinité, plus de restrictions sont imposées à la mobilité moléculaire des chaînes, ce qui résulte en un processus de réorganisation plus lent et peut être également une structure moins organisée.

En outre, la figure IV.22 montre que la dispersion sélective d'Org-MMT n'affecte en aucun cas la T_g de la phase PLA. En effet, les composites sont le siège de deux effets antagonistes ; le premier est rigidifiant et est dû aux nanoparticules d'argile et le second et plastifiant et est assuré par la phase PE qui se présente sous son état caoutchoutique au cours de la transition vitreuse de la phase PLA.

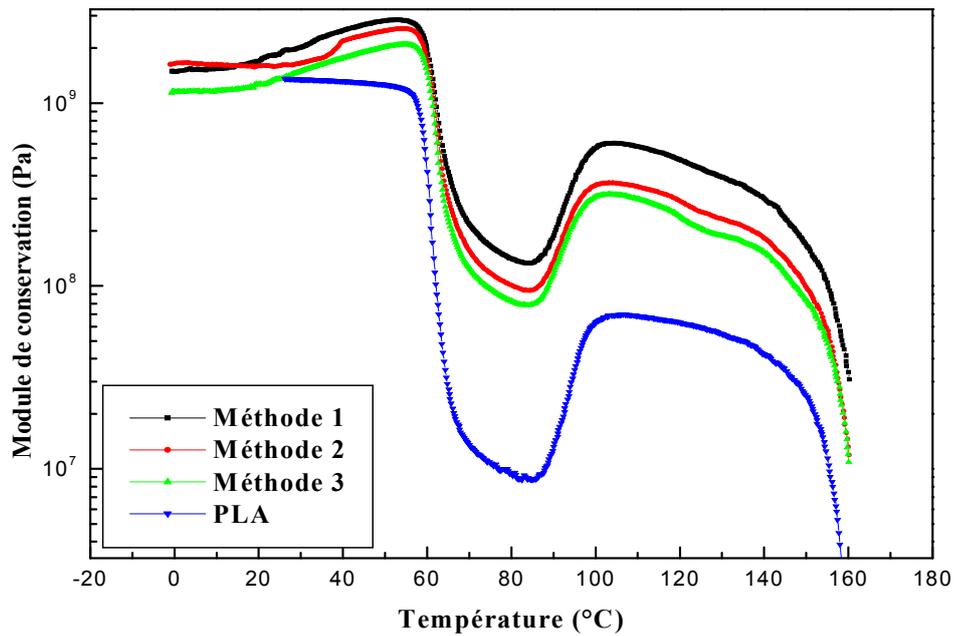


Figure IV.21 Variations du module de conservation des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) en fonction de la méthode de dispersion et de la température.

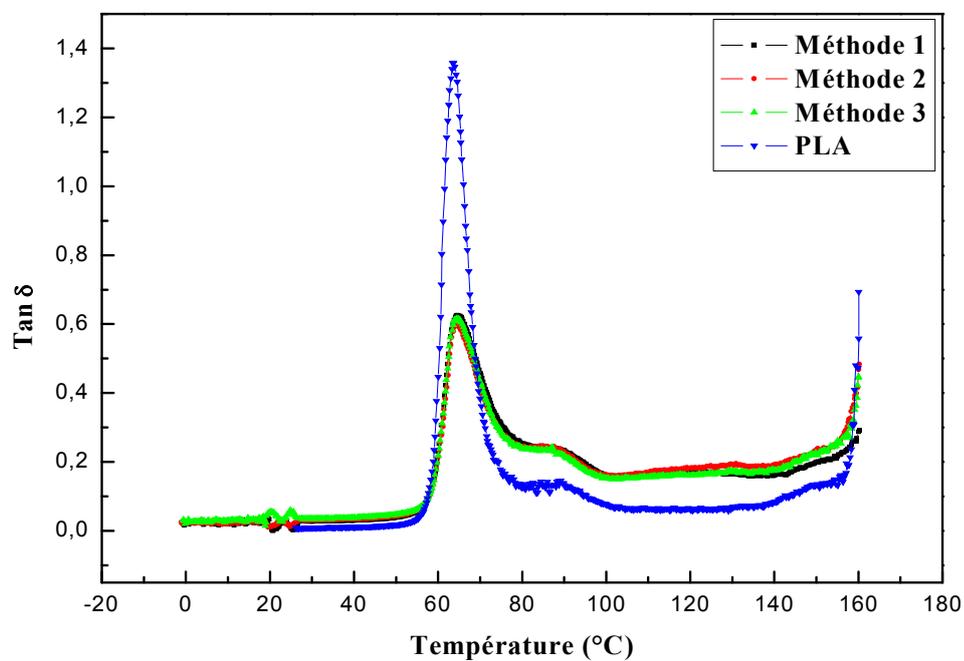


Figure IV.22 Variations du facteur de perte des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MT (50/50/5) en fonction de la méthode de dispersion et de la température.

V.3 Effets de la méthode de dispersion sur les propriétés thermiques des composites

Les figures IV.23, IV.24 et IV.25 représentent, respectivement, les thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage, du cycle de refroidissement et du second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion.

La figure IV.23 donnant les premiers cycles de chauffage des composites, montre que, par analogie avec le mélange formant la matrice, la région de transition vitreuse de la phase PLA révèle un pic témoignant de l'occurrence du vieillissement physique, suivi de deux autres pics résultant de la superposition des pics de cristallisation et de fusion du PLA et du PE. Le pic exothermique révèle des caractéristiques assez différentes de celles des autres composites, ce qui pourrait être dû à un changement notable dans le processus de cristallisation après la dispersion de la nanocharge au sein de la phase PLA du mélange ternaire. Cette constatation semble également être soutenue par un changement dans le comportement de fusion qui n'exhibe plus deux pics mais seulement un seul ayant pour maximum une température intermédiaire entre celles caractérisant la phase PLA dans le mélange sans Org-MMT. Aussi, l'effet nucléant d'Org-MMT est mis en évidence grâce au glissement de l'intervalle de température où apparaît le pic exothermique vers de plus faibles valeurs ce qui suggère que la cristallisation du PLA est nettement favorisée en présence des particules d'Org-MMT.

Les thermogrammes obtenues lors du refroidissement et qui sont donnés par la figure IV.24 sont pratiquement identiques car ils ne concernent que la phase PE des composites. En effet, il a été déjà signalé que le PLA n'entretient qu'une minime cristallisation à froid en raison de sa faible vitesse de cristallisation relativement à la vitesse de refroidissement lors du balayage en température suivi au cours de l'analyse [10]. Les thermogrammes des cycles de refroidissement sont représentatifs de la phase PE qui n'est que faiblement affectée par Org-MMT à cause du manque d'affinité entre les deux composants.

Les thermogrammes des seconds cycles de chauffage des composites montrent d'abord la transition vitreuse de la phase PLA qui se produit à la même température pour les trois composites, comme il a été observé dans les variations de $\tan \delta$. Le comportement de cristallisation de la phase PLA dans le composite préparé selon la méthode de dispersion 2 paraît moins important, ce qui met en cause l'effet inhibiteur provoqué par la concentration élevée en nanocharge, comme il a été signalé dans les résultats de DMTA. Aussi, malgré que ces composites présentent la même composition, le pic de fusion, qui présente à nouveau deux endothermes, montre dans le cas de la dispersion 2 une enthalpie plus faible, ce qui

confirme l'inhibition de la cristallisation lors de la dispersion de concentrations importantes de particules d'argile dans la phase PLA. Les caractéristiques thermiques des composites élaborés selon les méthodes de dispersion 1, 2 et 3 sont reportées dans le tableau IV.7.

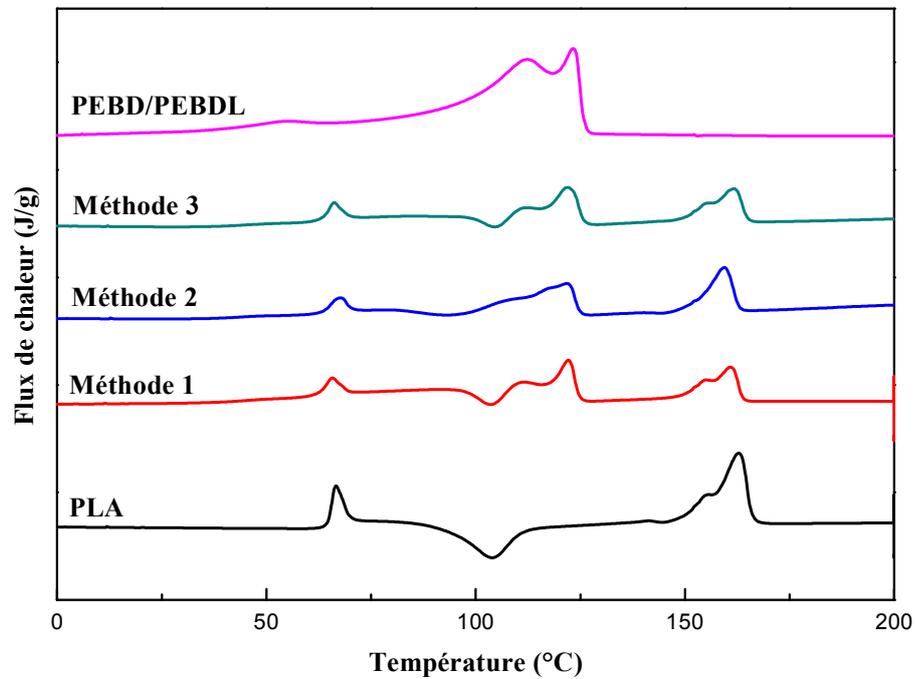


Figure IV.23 Thermogrammes du premier cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion d'Org-MMT.

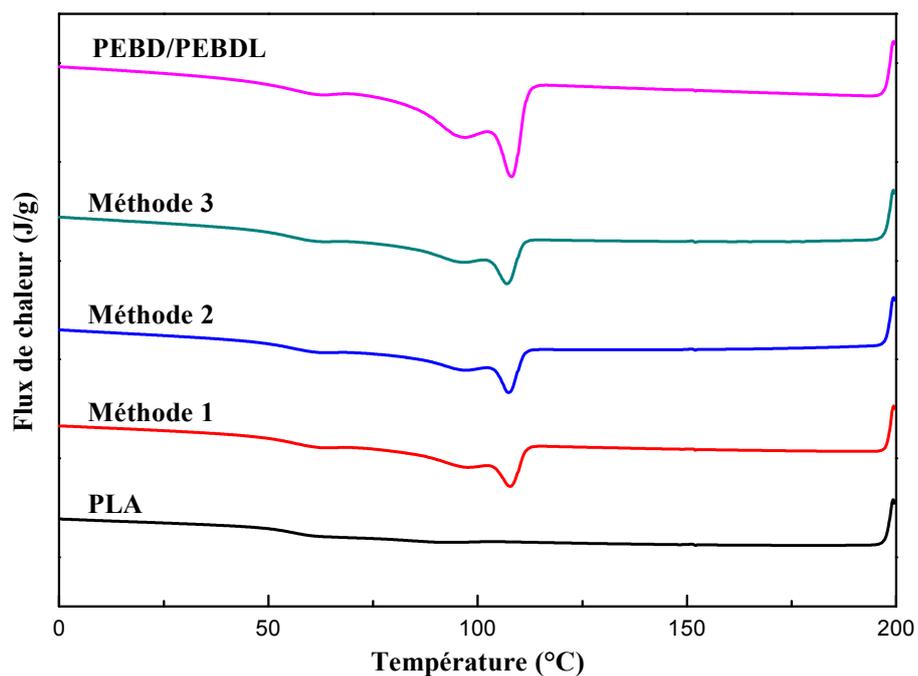


Figure IV.24 Thermogrammes du cycle de refroidissement des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion d'Org-MMT.

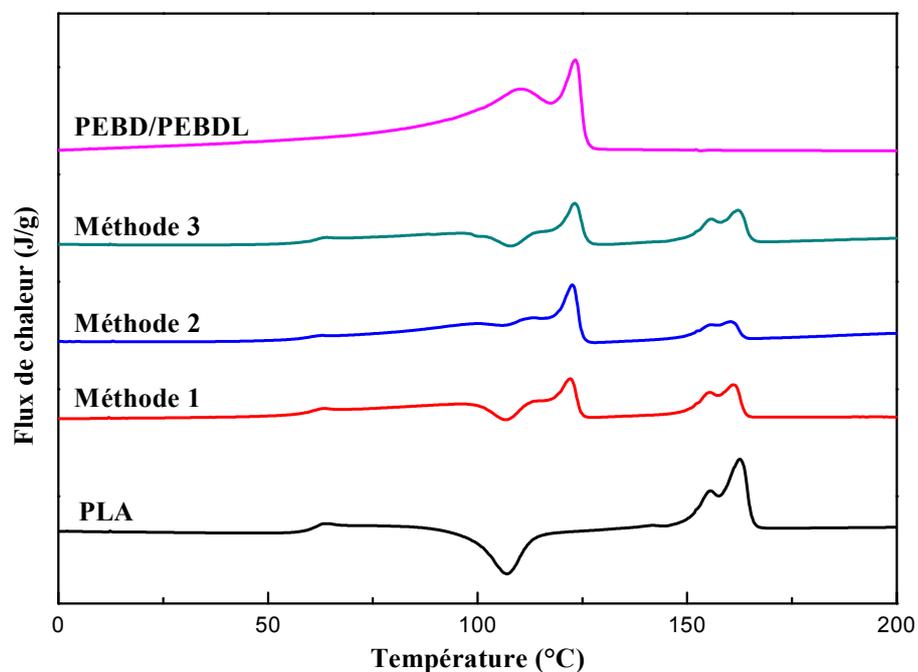


Figure IV.25 Thermogrammes du second cycle de chauffage des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les trois méthodes de dispersion d'Org-MMT.

Tableau IV.7 Analyse des thermogrammes DSC pour la phase PLA dans les composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) préparés selon les différentes méthodes de dispersion de la nanocharge

Composites	PLA (%m.)	Premier chauffage				Refroidissement	Deuxième chauffage			
		T _g (°C)	T _{fl} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _g (°C)	T _{fl} (°C)	T _{f2} (°C)	ΔH _f (J/g)
PLA	100	--	--	162	--	60	59	156	162	29,5
Méthode 1	54,7	--	154	161	18,3	57	59	155	160	18,6
Méthode 2	54,7	--	--	161	17,3	--	59	155	161	18,6
Méthode 3	34,6	--	155	160	17,8	--	60	156	162	--

Références bibliographiques :

- [1] **L. As'habi, S.H. Jafari, H.A Khonakdar, L. Hussler, U. Wagenknecht et G. Heinrich**, «Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLDPE/nanoclay hybrid: Synergistic role of LLDPE and clay», *Thermochimica Acta*, Vol. 565, pp 102– 113, 2013.
- [2] **R.M. Silverstein, F. X. Webster et D. J. Kiemle**, «Identification spectrométrique de composés organiques», 7^{ème} édition, Ed.De Boeck, Bruxelles, 2007.
- [3] **M. Guessoum, S. Nekkaa, F. Fenouillot-Rimlinger, et N. Haddaoui**, «Effects of Kaolin Surface Treatments on the Thermomechanical Properties and on the Degradation of Polypropylene», *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2012, page 9, 2012.
- [4] **W. Oueslati, H. Ben Rhaiem, B. Lanson et A. Ben Haj Amara**, «Selectivity of Na-montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation (Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺) by quantitative analysis of XRD patterns», *Applied Clay Science*, Vol. 43, pp 224–227, 2009.
- [5] **L. Jiang, J. Zhang et MP. Wolcott**, «Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms», *Polymer*, Vol. 48, pp 7632–7644, 2007.
- [6] **N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai et T. Ogihara**, «Structure and thermal/mechanical properties of poly(*l*-lactide)-clay blend», *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.35, pp389-396, 1997.
- [7] **S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun et A. Bergeret**, «Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends», *Polymer Bulletin*, Vol. 72, pp 1177–1195, 2015.
- [8] **M. Pluta, M. Murariu et M. Alexandre**, «Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp 925-931, 2008.
- [9] **M. Pluta**, «Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization», *Polymer*, Vol. 45, pp 8239-8251, 2004.
- [10] **K. Fukushima, D. Tabuani et M. Arena**, «Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites», *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 73, pp 540-549, 2013.

Chapitre V :

***Propriétés environnementales des mélanges
PLA/(PEBD-PEBDL) et de leurs composites***

Chapitre V

Propriétés environnementales des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et de leurs composites

V.1 Etude des propriétés d'absorption d'eau

Les mesures de l'aptitude à l'absorption d'humidité par le PLA et le système (PEBD/PEBDL) et ses variations après leur mélange et l'élaboration du système PLA/(PEBD-PEBDL) sont indiquées sur la figure V.1 en fonction du taux d'humidité.

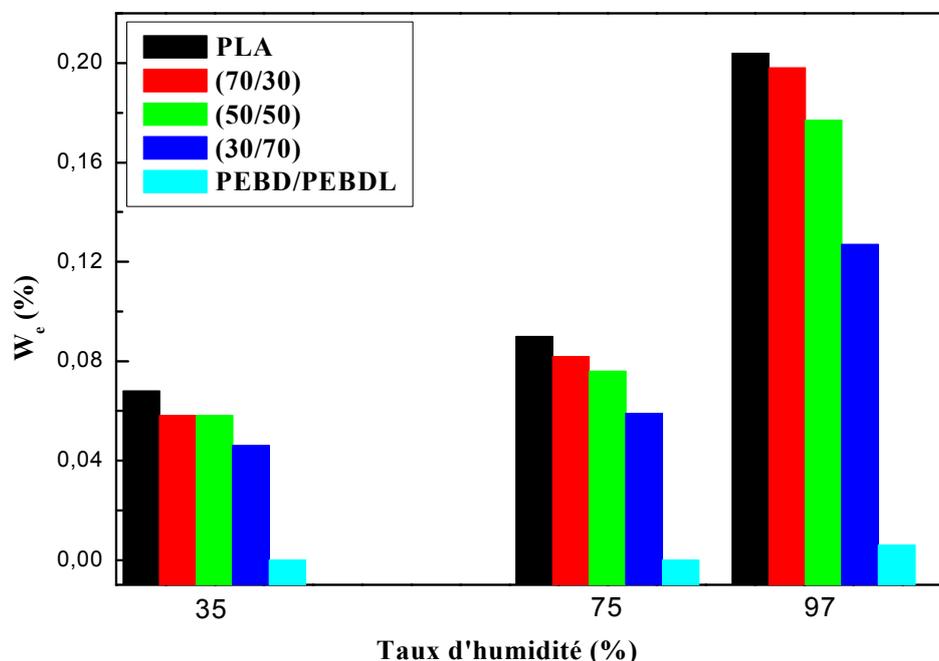


Figure V.1 Variations de l'absorption d'humidité du PLA, (PEBD/PEBDL) et les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction du taux d'humidité.

A priori, le film de (PEBD/PEBDL) pur montre une grande résistance à l'absorption d'eau due au caractère hydrophobe des polymères non polaires PEBD et PEBDL [1]. L'absorption d'humidité est légèrement augmentée avec l'augmentation du taux d'humidité en raison de la contribution de l'interface entre le PEBD et le PEBDL qui présente une miscibilité partielle [2].

Par contre, le PLA présente une grande aptitude à l'absorption d'eau en raison de son caractère hydrophile relativement important causée par la grande tendance de ses groupes

polaires terminaux à s'associer aux molécules d'eau via la formation de ponts hydrogène [3]. En conséquence, on remarque une augmentation notable et importante de l'absorption d'eau avec l'augmentation du taux d'humidité.

Les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) présentent un comportement hydrophile intermédiaire entre ceux de ses composants. Ceci est attribué essentiellement à la contribution de la phase PLA et à l'extension de la dimension de l'interface résultant de l'immiscibilité du mélange ternaire. Aussi, il est noté que plus le taux d'humidité est élevé, plus l'absorption d'eau est plus importante. La composition du mélange est également déterminante car plus le taux de PLA augmente et plus le caractère hydrophile des films de PLA/(PEBD-PEBDL) est plus prononcé. La nature hydrophobe de la phase (PEBD/PEBDL) contribue ainsi à la réduction de l'hydrophilie du mélange ternaire ce qui semble favorable pour de nombreuses applications potentielles, notamment l'emballage.

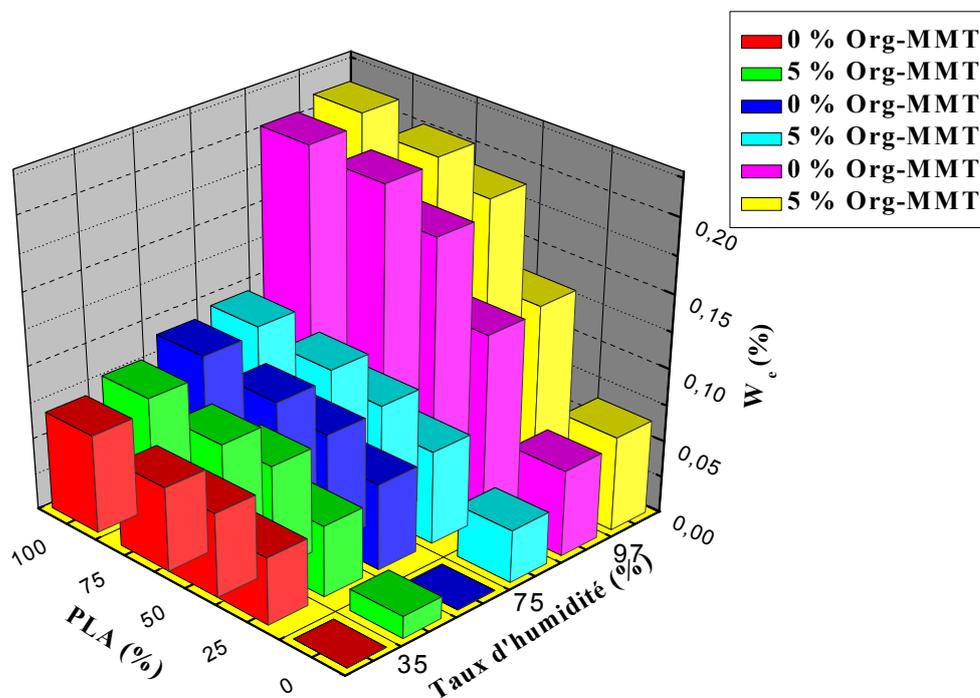


Figure V.2 Variations de l'absorption d'humidité par les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et leurs composites en fonction du taux d'humidité et de la composition

D'autre part, lorsqu'Org-MMT est incorporée aux mélanges, leur aptitude à l'absorption d'humidité est accrue comme il est illustré par la figure V.2. Ceci est dû à la grande capacité de l'argile au gonflement en contenant l'eau dans son espace interfoliaire. Aussi, l'argile comporte dans sa structure des groupes hydroxyles présents à la fois à la surface des feuillets et dans l'agent tensioactif intercalé dans son espace basal et qui ont une grande tendance à

former des ponts hydrogène avec des molécules d'eau [4]. En outre, la mauvaise adhésion résultant du manque d'affinité entre l'argile et la phase apolaire du polyéthylène contribue à l'extension de l'interface ce qui favorise la pénétration de la vapeur d'eau. Le gonflement de l'argile s'intensifie à mesure que le taux d'humidité augmente, ce qui permet un taux d'absorption d'eau plus élevé par les composites.

V.2 Etude de la perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau est l'une des propriétés les plus importantes des polymères à cause du rôle catalytique de l'eau qui contribue à établir le milieu favorable à la croissance microbienne responsable des processus dégradants [5, 6].

La figure V.3, représentant les variations de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction du taux de PLA, montre que les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) présentent une perméabilité inférieure à celle du PLA pur. Ainsi, on observe au début une légère perméabilité attribuée au mélange (PEBD/PEBDL) pur en raison de la contribution de l'interface entre ces deux polymères dans le processus de diffusion des molécules d'eau. Dans le cas de ce mélange, la propriété barrière est renforcée par la structure cristalline imperméable du PE.

Une augmentation significative de la perméabilité est notée après l'addition de 30 % de PLA. Ceci est attribué principalement à l'effet de l'interface induit par l'immiscibilité du mélange, les zones amorphes du PLA permettant la diffusion de la vapeur d'eau et les groupes polaires qui interagissent avec des molécules d'eau via des ponts hydrogène [7]. Le manque d'adhésion à l'interface génère ainsi un chemin effectif pour la diffusion de la vapeur d'eau. Un résultat intéressant mérite d'être souligné et concerne le mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) qui présente une légère diminution de la perméabilité par rapport au mélange précédent et ce même à une teneur plus élevée en PLA. Cela pourrait résulter de la contraction de la voie de diffusion de l'eau due à une meilleure dispersion du PLA dans la phase (PEBD/PEBDL). Enfin, la perméabilité augmente à nouveau en raison de la contribution plus élevée en PLA.

Cocca et al. [8] ont étudié la perméabilité à la vapeur d'eau d'un film de PLA et ont constaté que l'augmentation de la propriété de barrière est attribuée à l'augmentation de la fraction des cristaux orthorhombiques ordonnés du PLA qui produit un empilement moléculaire plus serré des segments de chaînes du PLA résultant en la réduction de la diffusion de la vapeur d'eau à travers le film. Dans le cas des mélanges ternaires, l'ajout de la phase (PEBD/PEBDL) n'a pas affecté la population cristalline du PLA et donc aussi la perméabilité inhérente à la phase PLA. En conséquence, il semblerait que c'est plutôt le taux

de PLA et la morphologie qui gouvernent le comportement de perméabilité à la vapeur d'eau de ces systèmes.

D'autre part, l'Org-MMT induit une augmentation de la perméabilité des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL). Ceci est certainement dû à l'hydrophilie de l'argile et à la génération d'une interface supplémentaire, en particulier lorsqu'Org-MMT est localisée dans la phase polyéthylène. En outre, il semble que la faible perméabilité du composite à matrice PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) pourrait résulter de la viscosité du mélange qui a permis la migration des particules d'argile de la phase polyéthylène à celle du PLA, entraînant une diminution du trajet de diffusion des molécules d'eau.

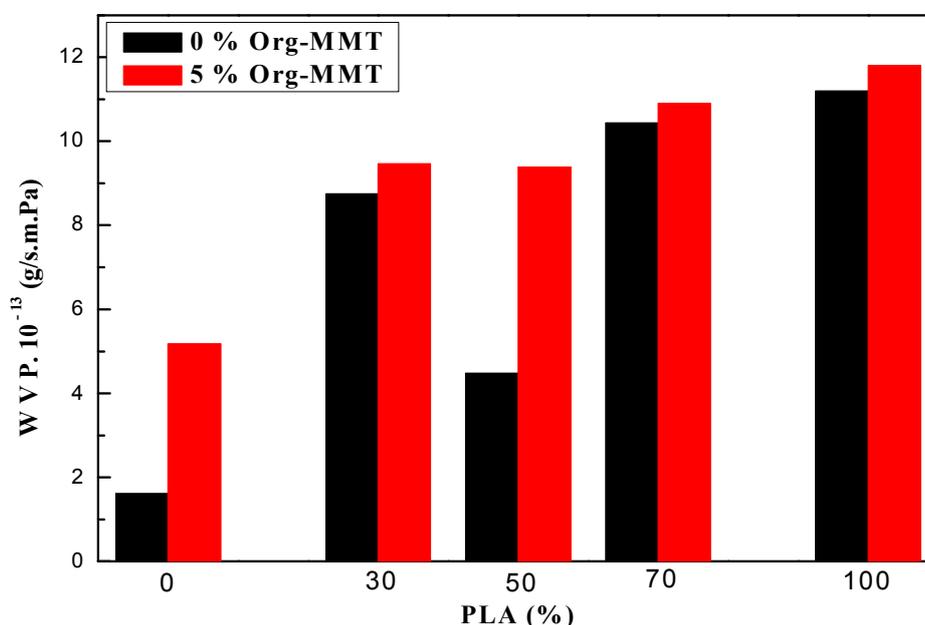


Figure V.3 Variations de la perméabilité à la vapeur d'eau des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) et de leurs composites en fonction du taux de PLA.

V.3 Evaluation de la biodégradabilité des mélanges et des composites

V.3.1 Evaluation de la biodégradation par la méthode d'enfouissement dans le sol

La figure V.4 représente les variations du pourcentage de la masse résiduel en fonction du temps d'enfouissement dans le sol pour le PLA et les mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL). La biodégradation du PLA et des mélanges est possible grâce aux micro-organismes contenus dans le sol et apportés par la boue activée. Dans ce contexte, il a été rapporté que la boue activée contient plusieurs types de micro-organismes susceptibles de dégrader les polyesters aliphatiques dont le PLA [9].

Le film du mélange (PEBD/PEBDL) ne révèle aucune perte de poids due à sa nature hydrocarbonée. En effet, les polymères conventionnels consistent en un squelette carboné résultant de liaisons covalentes carbone-carbone qui nécessitent beaucoup de temps et/ou la présence d'un catalyseur pour leur clivage et leur dégradation. Or, 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 témoigne la figure V.5. 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 (CO_2) et de l'eau (H_2O) après l'utilisation du PLA comme une source carbonée d'énergie [10]. Plusieurs chercheurs ont montré que la biodégradation des polyesters aliphatiques est un processus complexe impliquant plusieurs étapes dont essentiellement l'hydrolyse [11-13].

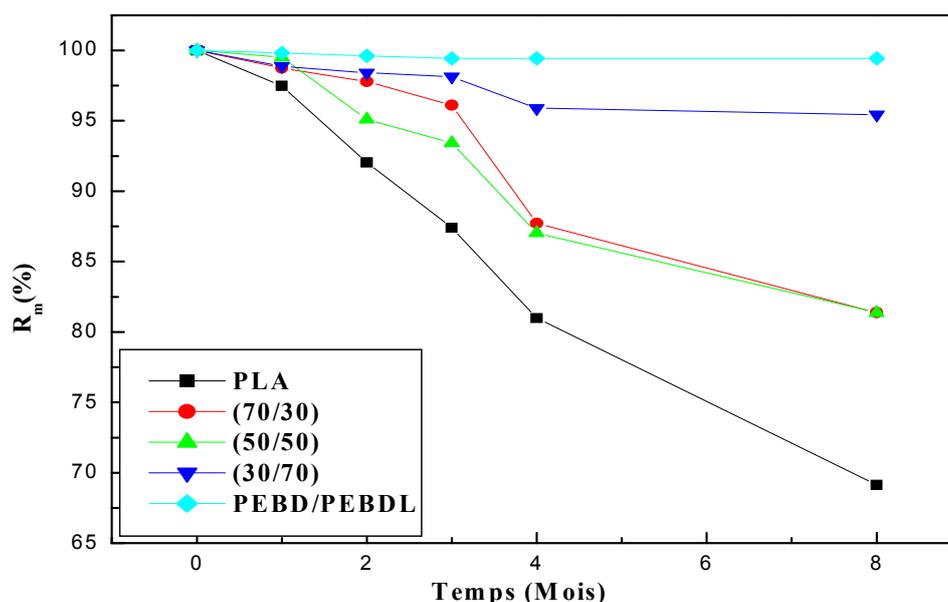


Figure V.4 Variations du pourcentage de masse résiduelle pour le PLA et les mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL).

Le comportement de biodégradation des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) est intermédiaire entre ceux du PLA et du mélange (PEBD/PEBDL). 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 différentes phases du mélange ternaire [14].

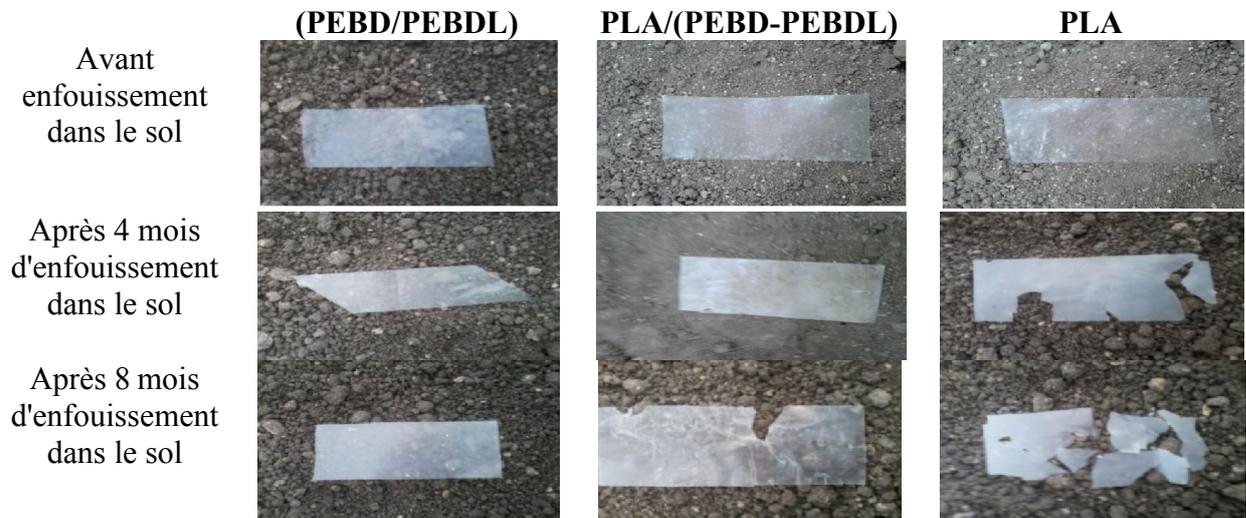


Figure V.5 Photographies illustrant l'évolution du processus de biodégradation du (PEBD/PEBDL), PLA et des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50).

D'autre part, la biodégradabilité des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) est significativement favorisée après l'incorporation d'Org-MMT, comme le montre la figure V.6. Ce résultat est attribué aux groupements hydroxyles terminaux de l'argile qui augmentent considérablement l'hydrophilie des échantillons composites en permettant l'accès plus aisée des micro-organismes vers l'intérieur des matériaux. En effet, la diffusion des micro-organismes responsables de la dégradation hydrolytique des chaînes de PLA est notablement facilitée vu leur présence dans l'eau provenant de l'environnement dégradant et qui diffuse en quantité plus importante vers l'intérieur du composite en raison du caractère hydrophile prononcé de l'argile. En d'autres termes, la fragilité accrue des composites aux attaques par les micro-organismes présents dans le sol est principalement due au rôle catalytique de l'interface polymère/argile qui induit une absorption plus importante d'eau chargée de micro-organismes qui accèdent plus facilement aux groupements clivables des chaînes de PLA [4, 5, 7, 15]. Après hydrolyse sévère, la fragmentation se produit et crée une plus grande surface de contact entre l'échantillon du composite et l'environnement dégradant [5,14].

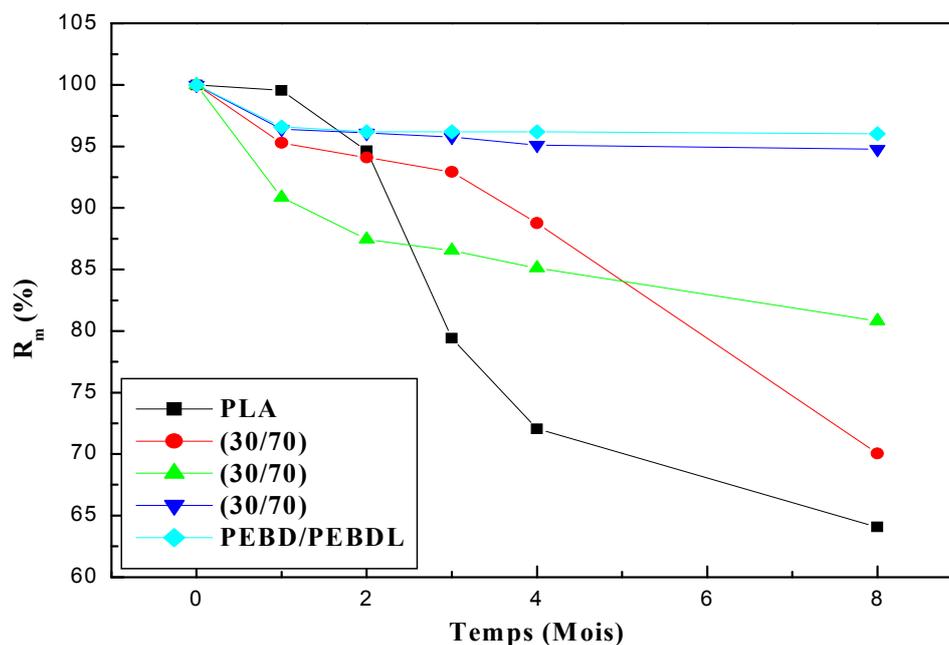


Figure V.6 Variations du pourcentage de masse résiduelle des composites PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT

V.3.2 Evaluation de la biodégradation par les bactéries

Les photographies (b)-(d) représentés sur la figure V.7 représentent, respectivement, les films de PLA, et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) exposés à la biodégradation microbienne par des bactéries de type *Staphylococcus Aureus* ATCC 25923. La photographie (a) représente un film témoin c'est-à-dire un échantillon non exposé aux bactéries. Après 35 jours d'incubation, on remarque qu'il n'y a aucune croissance des bactéries sur la surface du film du mélange (PEBD/PEBDL) en raison de la résistance de son squelette carboné à l'attaque microbienne. Les bactéries ne peuvent utiliser le film comme nutriment pour leur croissance et ne peuvent donc se développer à sa surface. Cependant, elles peuvent croître dans le milieu entourant le film car il contient la gélose Mueller Hinton indispensable à leur croissance.

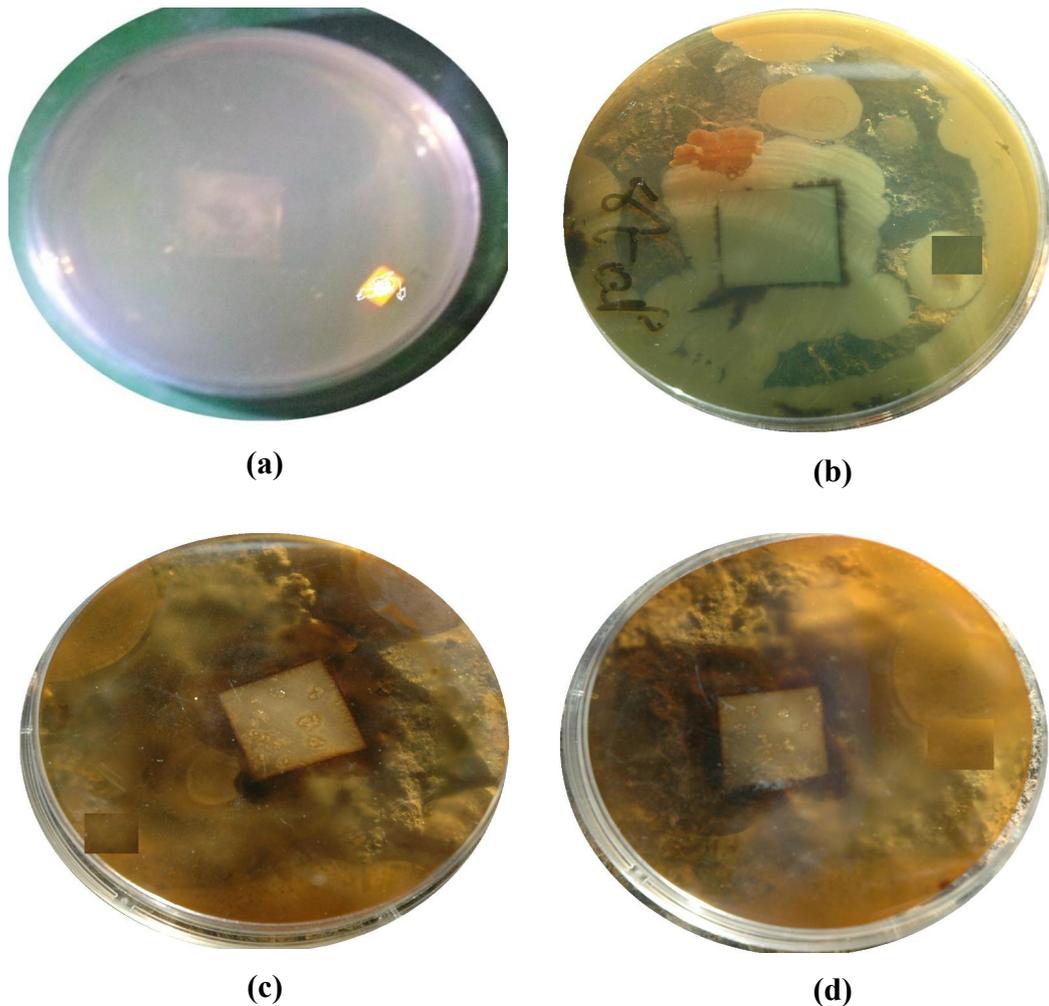


Figure V.7 Films de PLA et des mélanges (PEBD/PEBDL) et PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) exposés au *Staphylococcus Aureus* : (a) le témoin, (b) (PEBD/PEBDL), (c) PLA et (d) PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50).

Par contre, les films de PLA et du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) montrent une détérioration notable après la croissance des bactéries à leur surface. Des fissurations et des trous sont constatés sur le film de PLA et d'une manière moins importante sur celui du mélange à cause de la contribution de la phase PE. L'utilisation du PLA comme nutriment pour la croissance de la bactérie est due à la consistance de son squelette qui comporte des liaisons facilement clivables par les micro-organismes. Ainsi, en se servant du PLA constituant ces films comme source de nutriment, les bactéries sont susceptibles de se développer tout en altérant les films.

D'autre part, dans le cas des composites, la figure V.8 montre une croissance plus importante des bactéries à la surface des films. En effet, une détérioration significative des composites PLA/Org-MMT (photographie (c)) et PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) (photographie (d)) est constatée en raison du rôle catalytique important de l'argile dans la

promotion de la biodégradation des mélanges et ce à cause de sa nature biologique [16, 4, 7, 17].

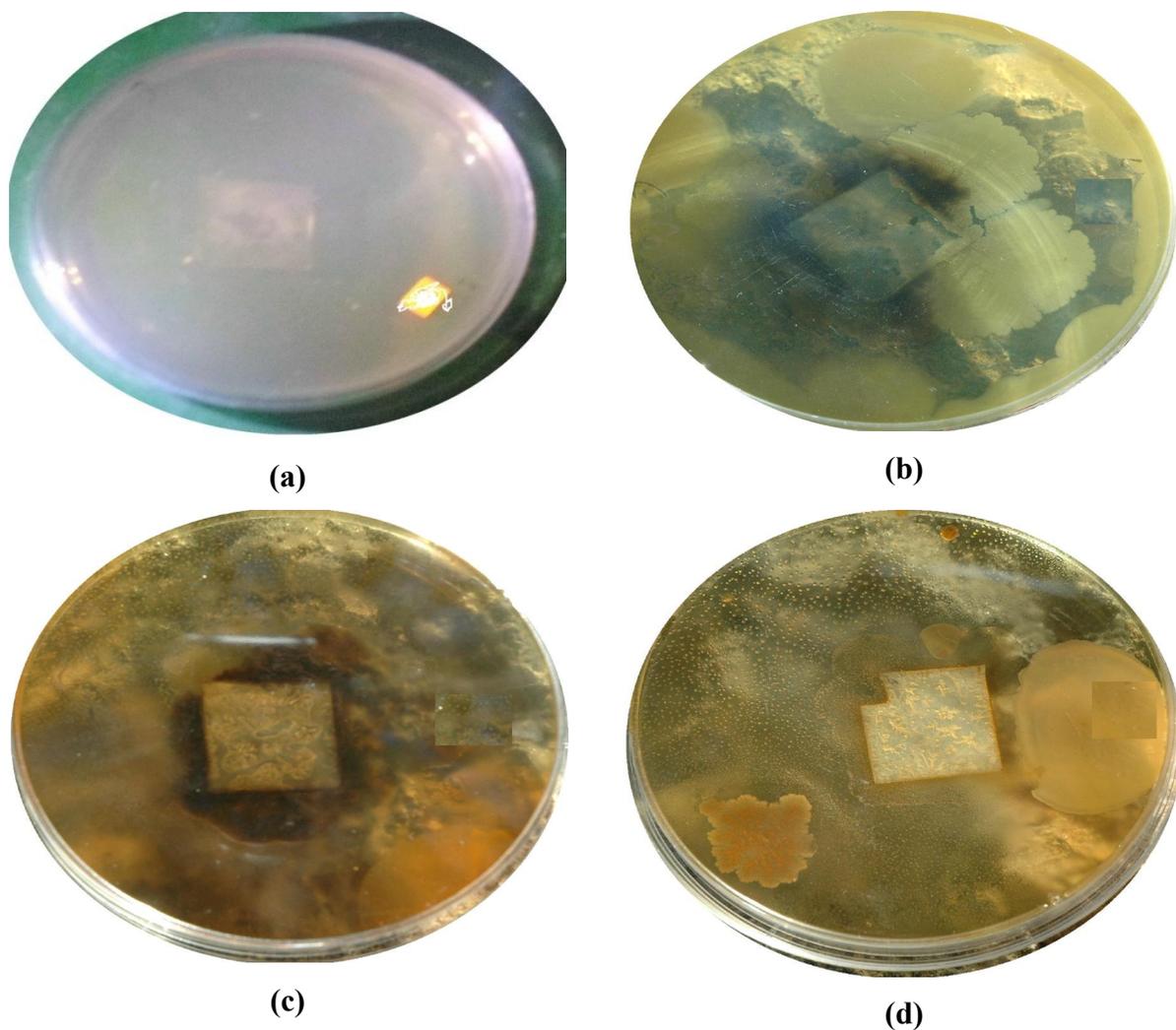


Figure V.8 Films de composites exposés au *Staphylococcus Aureus* : (a) le témoin, (b) (PEBD/PEBDL)/Org-MMT, (c) PLA/Org-MMT et (d) PLA/(PEBD-PEBDL)/Org-MMT (50/50/5).

Références bibliographiques:

- [1] **N. Sarifuddin et H. Ismail**, « Comparative study on the Effect of Bentonite or Feldspar Filled Low Density Polyethylene/ Thermoplastic Sago Starch/ Kenaf Core Fiber Composites», *Bioressources*, Vol. 8, pp 4238-4257, 2013.
- [2] **I.S. Bhardjaw, V. kumar et K. Palanivelu**, «Thermal characterisation of LDPE and LLDPE blends», *Thermochimica Acta*, Vol.131, pp 241-246, 1988.
- [3] **Sh. Khoramnejadian** , «Study of water absorption and biodegradation of potato starch based polyethylene», *Advances in Environmental Biology*, Vol. 5, pp 3156-3158, 2011.
- [4] **Q. Zhou et M. Xanthos**, «Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp 1450-1459, 2008.
- [5] **K.M. Madhavan Nampoothiri, N. Nair et P. John**, «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 8493-8501 , 2010.
- [6] **M. Jamshidian, E. Arab Tehrany et F. Cleymand**, «Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film», *Carbohydrate Polymer*, Vol. 87, pp 1763-1773, 2012.
- [7] **KI. Park et M.A. Xanthos**, «A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, pp 834-844, 2009.
- [8] **M. Cocca, M.L. Lorenzo et M. Malinconico**, «Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid)», *European Polymer Journal*, Vol. 47, pp 1073-1080, 2011.
- [9] **I. Ikada**, «Electron Microscope Observation of Biodegradation of Polymers», *Journal of environmental polymer degradation*, Vol. 7, pp 197-201, 1999.
- [10] **K. Fukushima, D. Tabuani et M. Arena**, «Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites», *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 73, pp 540-549, 2013.
- [11] **J. Lunt**, «Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 59, pp 145-152, 1998.

- [12] **K. Kim, M. Yu , X. Zong, J. Chiu, D. Fang, Y.S. Seo, B.S. Hsiao, B.Chu et M. Hadjiargyrou**, «Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D,L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications», *Biomaterials*, Vol. 24, pp 4977-4985, 2003.
- [13] **S. Li et S. McCarthy**, «Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide) », *Biomaterials*, Vol. 20, pp 35-44, 1999.
- [14] **L. As’habi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, R. Boldt, U. Wagenknecht et G. Heinrich**, « Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence», *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.7, pp 21–39 , 2013.
- [15] **AS. Abreu, M. Oliveira et AV. Machado**, «Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends», *Applied Clay Science*, Vol. 104, pp 277-285, 2015.
- [16] **K.M. Nampoothiri, N. Nair et P. John**, «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 8493–8501, 2010.
- [17] **A.S. Abreu, M. Oliveira et A.V. Machado**, «Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends», *Applied Clay Science*, Vol. 104, pp 277–285, 2015.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est la formulation et caractérisation de mélanges ternaires PLA/(PEBD-PEBDL) en fonction du taux de PLA, avant et après l'addition d'une montmorillonite organophile avec un taux de 5%. En raison du caractère immiscible du mélange, un taux de 5% de PEBD-g-MA a été ajouté. Les propriétés viscoélastiques, thermo-rhéologiques, morphologiques et environnementales ont été caractérisées en fonction de la composition.

Au terme de l'étude des mélanges ternaires, nous avons pu formuler les conclusions suivantes:

- ✓ Le couple de malaxage est d'autant plus faible que le taux de PLA augmente. En présence de PEBD-g-MA, l'augmentation du couple de malaxage des mélanges est d'autant plus prononcée que la teneur en PLA est plus élevée et ce à cause du plus grand taux de réactions entre les groupements anhydrides maléiques du compatibilisant et les fonctions portées par le PLA,
- ✓ La réaction entre le PEBD-g-MA et le PLA a été confirmée par la disparition de la bande caractéristique de l'anhydride maléique du spectre IRTF des mélanges compatibilisés,
- ✓ La taille des cristaux des phases PLA et polyéthylène augmente en raison de l'effet perturbateur exercé par chacune des phases du mélange sur le processus de cristallisation de l'autre phase,
- ✓ La microscopie électronique à balayage a montré que l'inversion de phase se produit pour une composition proche de (60/40),
- ✓ Dans la région vitreuse du PLA, les mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) présentent des modules de conservation plus faibles que celui du PLA à cause de l'effet plastifiant exercé par la phase PE,
- ✓ Dans la zone caractéristique de la cristallisation froide du PLA, les mélanges présentent des modules de conservation supérieurs dus à la phase PE qui favorise la réorganisation des chaînes du PLA et augmente leur aptitude à la cristallisation,
- ✓ Le mélange PLA/(PEBD-PEBDL)(50/50) compatibilisé a montré un module de conservation supérieur à cause de la plus grande rigidité de l'interface entre les deux phases, relativement à son homologue non compatibilisé. Ceci a été confirmé par la

diminution du pic de $\text{Tan } \delta$ de PLA, ce qui est synonyme d'une meilleure résistance interfaciale suite à la compatibilisation,

✓ Les températures de transition vitreuse et de fusion de la phase PLA ne sont pas affectées par la phase PE à cause de l'immiscibilité du mélange.

Par ailleurs, la caractérisation des mélanges après l'ajout de l'argile commerciale a permis de conclure que :

✓ L'augmentation notable des couples de malaxage des composites à matrices compatibilisées est due aux éventuelles interactions entre les groupes anhydride maléique portés par le compatibilisant et les groupements fonctionnels du PLA et d'Org- MMT,

✓ La concentration élevée de la nanocharge au sein de la matrice a conduit à la formation d'un microcomposite,

✓ Dans les domaines de températures avant et après la transition vitreuse du PLA, les composites ont présenté un module de conservation plus élevé que les mélanges purs PLA/(PEBD-PEBDL) en raison de l'augmentation de la rigidité des matériaux grâce à la nanocharge,

✓ La rugosité des films augmente avec l'incorporation d'Org-MMT mais reste toujours liée à la teneur en PLA,

✓ L'analyse du comportement thermique a montré que les particules d'argile affectent le processus de cristallisation des composites en provoquant des variations dans les contributions des phases cristalline ordonnée et désordonnée de la phase PLA,

✓ La dispersion d'Org-MMT selon les méthodes 3 et 1 augmente la taille des cristaux de PE à cause de l'absence d'interactions entre les deux composants, mais diminue celle des cristaux de PLA,

✓ La disparition du pic situé vers $16,60^\circ$ et caractéristique du PLA confirme que la dispersion de l'argile dans cette phase du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) affecte notablement sa cristallisation,

✓ Les composites préparés selon les méthodes de dispersion 1 et 2 ont montré des modules de conservation plus élevés à cause de l'importante contribution de l'argile dans la promotion de la rigidité de la phase PLA.

✓ Le faible module du composite élaboré selon la dispersion 3 est probablement dû à la plus grande concentration de l'argile dans la phase PE se trouvant à l'état caoutchoutique.

Enfin, l'étude des propriétés environnementales des mélanges et des composites élaborés a permis de dégager les conclusions qui suivent :

- ✓ L'aptitude à l'absorption d'eau des mélanges PLA/(PEBD-PEBDL) est fortement favorisée par l'immiscibilité du système, l'augmentation du taux d'humidité relative du milieu et de la teneur en PLA et par la présence de l'argile,
- ✓ La morphologie co-continue du système a contribué à la diminution de la diffusion de la vapeur d'eau du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) (50/50) et ce malgré la concentration élevée en PLA et la présence d'Org-MMT,
- ✓ L'incorporation du PE au PLA n'a pas porté préjudice à sa biodégradation au sein des mélanges et des composites,
- ✓ L'incompatibilité du mélange est un facteur promoteur qui accélère le processus de biodégradation en raison de l'accès facile des microorganismes aux chaînes du polymère via l'interface.
- ✓ Org-MMT a révélé un effet catalytique notable qui favorise la biodégradation du mélange ternaire.

Perspectives

Perspectives

Pour une poursuite potentielle de cette étude, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- Caractérisation mécanique des mélanges et des nanocomposites réalisés
- Effectuer l'analyse thermogravimétrique des mélanges et des composites pour déterminer les effets de la composition en polymères et de l'argile sur la stabilité thermique des deux types de systèmes,
- Elaborer des formulations avec d'autres compositions du mélange (PEBD/PEBDL) et plus particulièrement celles pour lesquelles le mélange est totalement miscible,
- Elaborer des composites avec différents taux d'argile organo-modifiée,
- Chercher une composition optimale en termes de teneurs en PLA, PEBD et PEBDL pour garantir les meilleures performances mécaniques et environnementales,

Annexe

Annexe

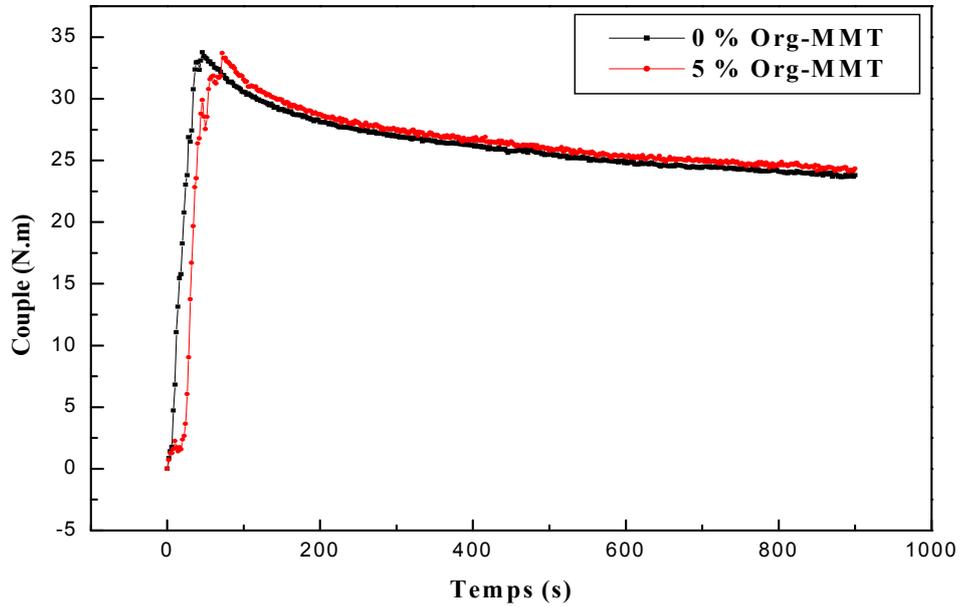


Figure A1: Variations du couple de malaxage du composite (PEBD/PEBDL)/Org-MMT en fonction du temps.

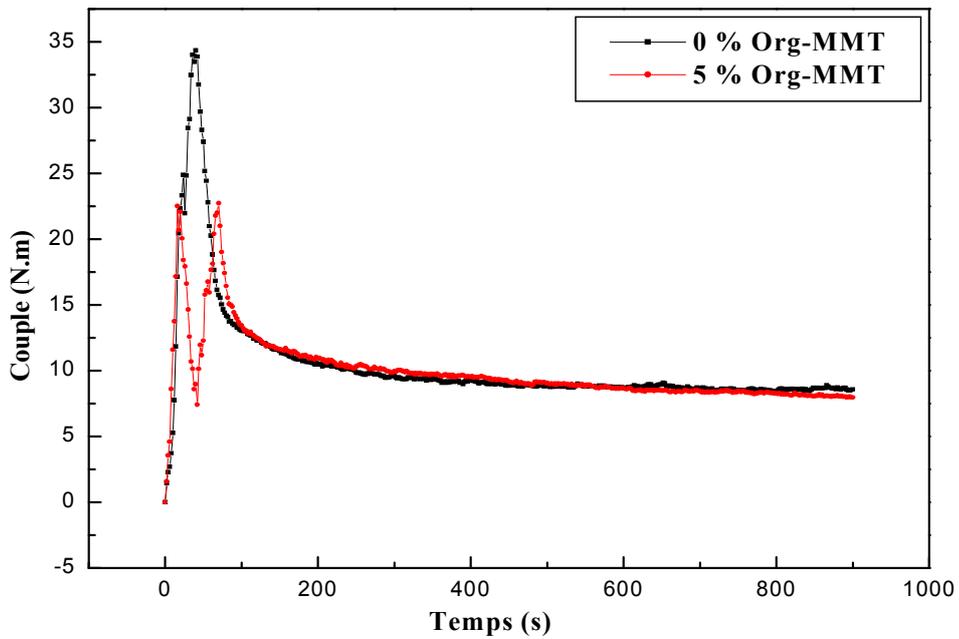


Figure A2: Variations du couple de malaxage du composite PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (30/70/5) en fonction du temps.

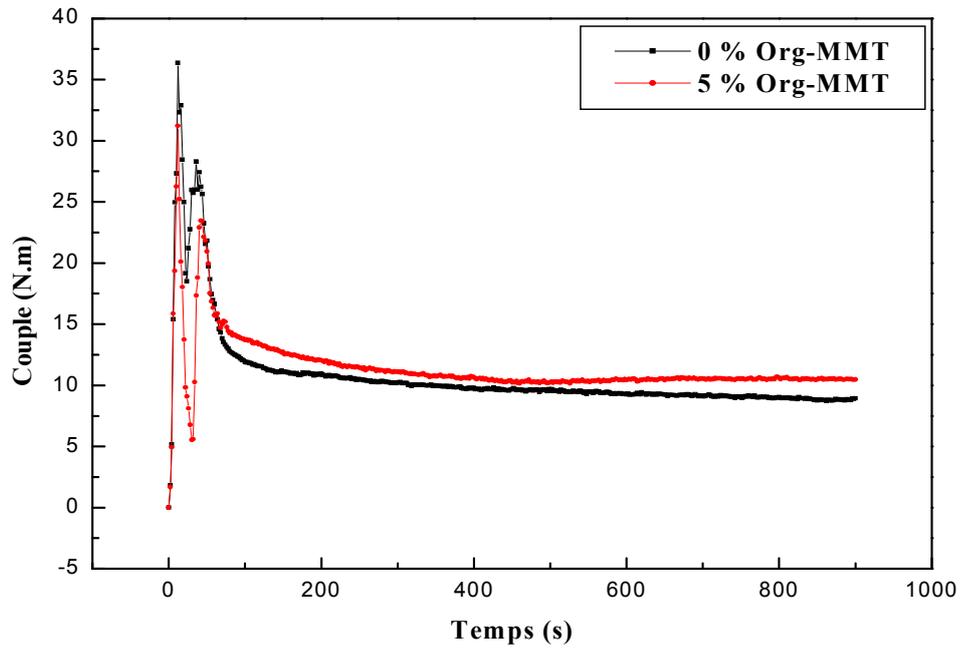


Figure A3: Variations du couple de malaxage du composite PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) en fonction du temps.

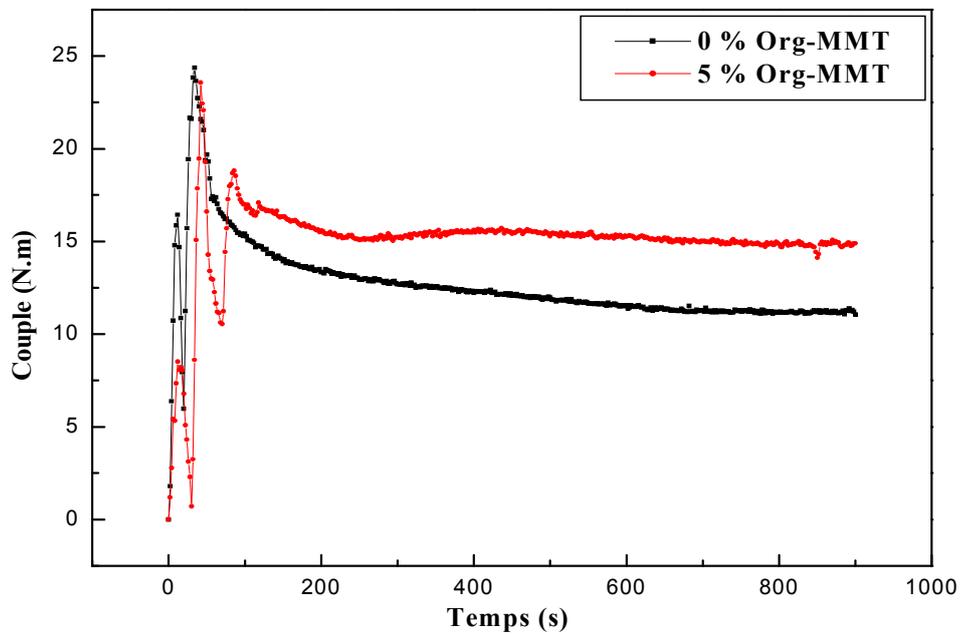


Figure A4: Variations du couple de malaxage du composite PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (70/30/5) en fonction du temps.

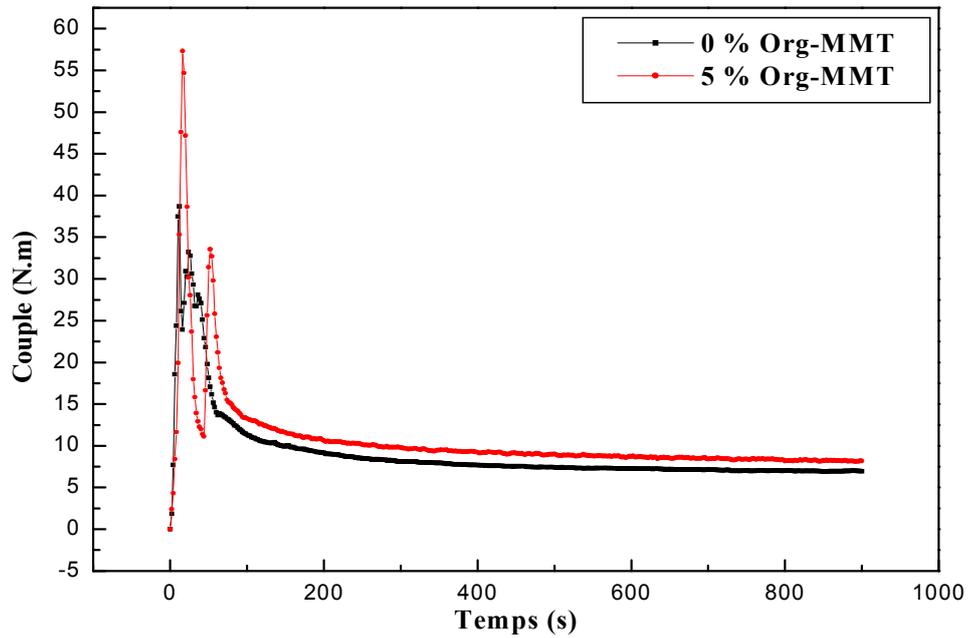


Figure A5: Variations du couple de malaxage du composite PLA/Org-MMT en fonction du temps.

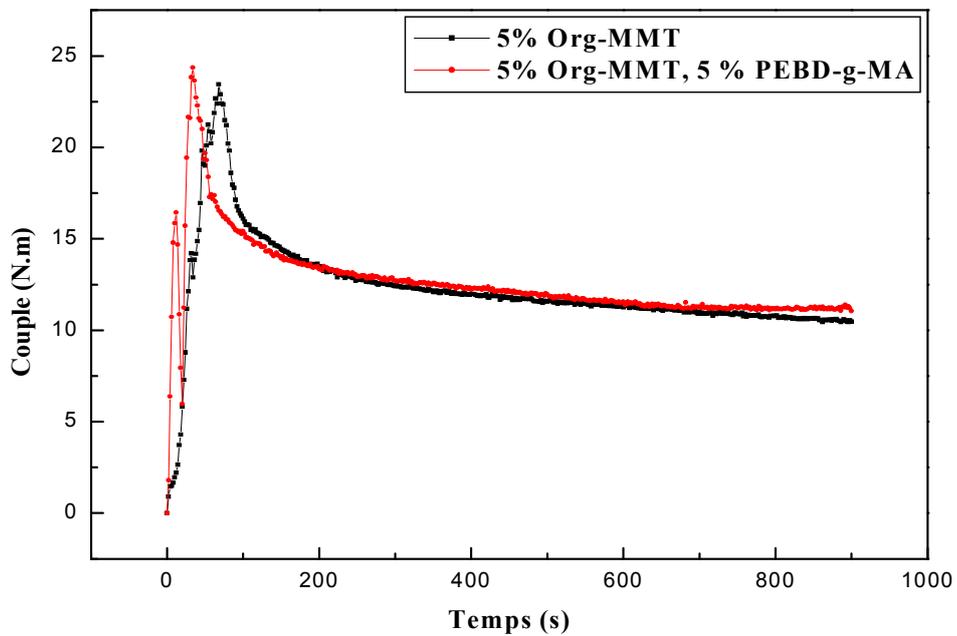


Figure A6 : Variations du couple de malaxage du composite PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (30/70/5) après l'incorporation du PEBD-g-MA.

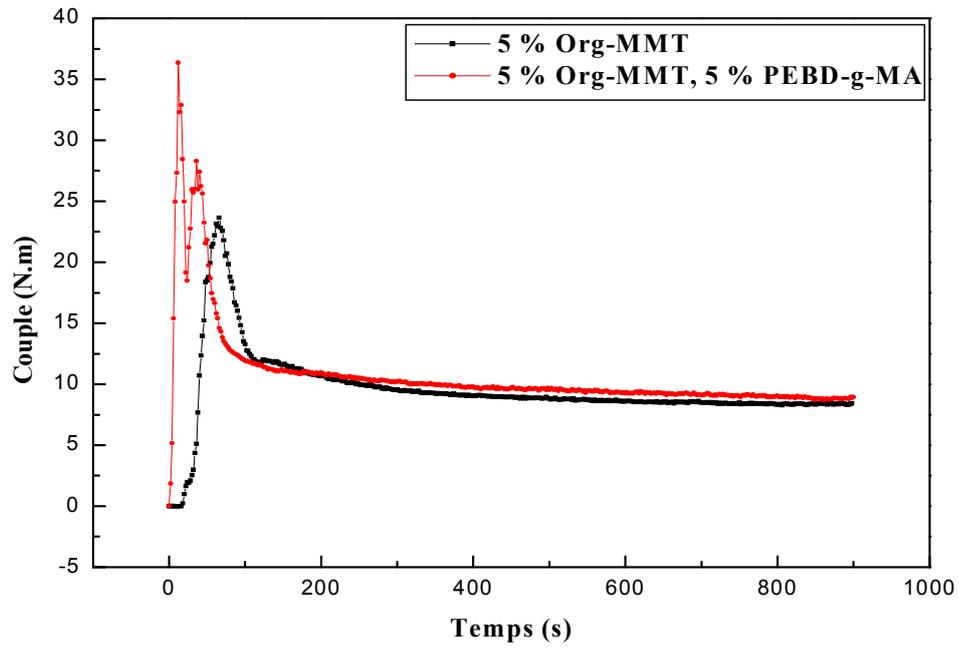


Figure A7 : Variations du couple de malaxage du composite PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (50/50/5) après l'incorporation du PEBD-g-MA.

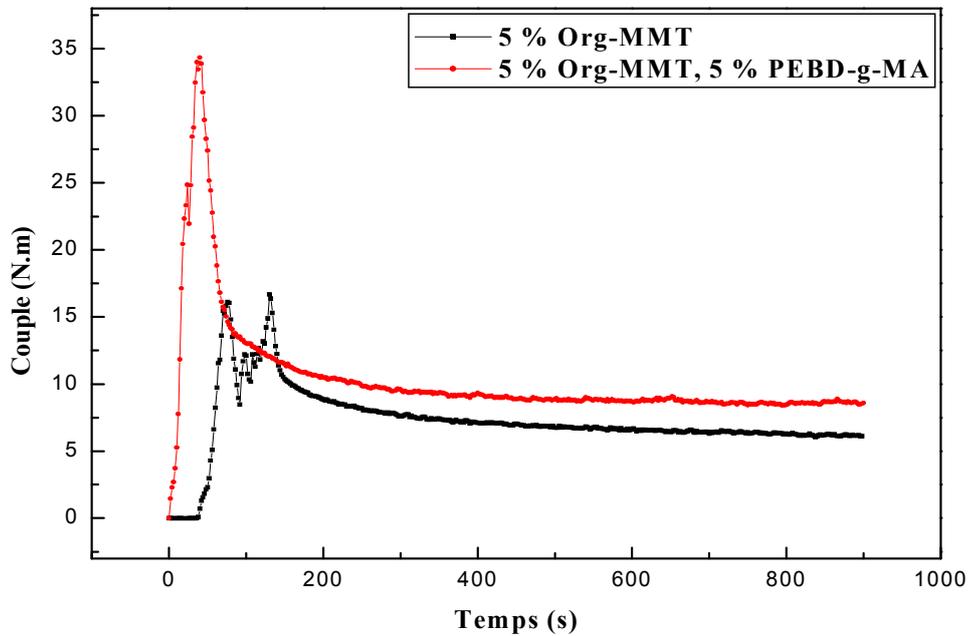


Figure A8 : Variations du couple de malaxage du composite PLA/(PEBD/PEBDL)/Org-MMT (70/30/5) après l'incorporation du PEBD-g-MA.

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse consiste à étudier les propriétés des mélanges et composites à base de poly(acide lactique) (PLA) et du mélange polyéthylène basse densité et polyéthylène basse densité linéaire (PEBD/PEBDL) (50/50). L'évolution des propriétés du PLA a été suivie après l'ajout de différents taux du mélange de polyéthylène, notamment 30, 50 et 70% et/ou l'incorporation d'un taux de 5% d'une montmorillonite organophile commerciale et d'un agent compatibilisant qui est le PEBD greffé par l'anhydride maléique (PEBD-g-MA). Les résultats des propriétés viscoélastiques ont montré que le module de conservation du mélange PLA/(PEBD-PEBDL) décroît avec la diminution du taux de PLA. Après l'ajout du PEBD-g-MA et de l'argile, le module augmente en raison de l'amélioration de l'adhésion et l'augmentation de la rigidité du matériau. L'analyse par la diffraction des rayons-X a montré que la méthode de dispersion de l'argile conditionne notablement les performances des composites. L'incorporation du mélange (PEBD/PEBDL) au PLA n'a pas été préjudiciable à la biodégradation des mélanges et des composites.

Mots-clés : Poly (acide lactique), Polyéthylène, Argile, Compatibilisation, Composite, Interface, Propriétés viscoélastiques, Biodégradation.

Abstract:

The work presented in this thesis consists in studying the properties of blends and composites based on poly (lactic acid) (PLA) and the mixture of low density polyethylene and linear low density polyethylene (LDPE/LLDPE) (50/50). The evolution of the PLA properties was followed after the addition of different concentrations of the polyethylene mixture, namely 30, 50 and 70%, and the incorporation of 5% of a commercial organophilic montmorillonite and the compatibilizing agent which is LDPE grafted with maleic anhydride (LDPE-g-MA). The study of the viscoelastic properties showed that the storage modulus of the PLA/(LDPE-LLDPE) mixture decreases with the decrease in the PLA concentration. After the addition of the LDPE-g-MA and the nanoclay, the modulus increases due to improved adhesion and the increase in the materials stiffness. X-ray diffraction analysis showed that the dispersion method of the nanoclay particles affects significantly the performance of the composites. The incorporation of the mixture (LDPE/LLDPE) to the PLA was not detrimental to the biodegradation of the whole blends and composites.

Keywords: Poly(lactic acid), Polyethylene, Nanoclay, Compatibilization, Composite, Interface, Viscoelastic properties, Biodegradation.

ملخص :

العمل المقدم في هذه الأطروحة هو دراسة خصائص الخلائط و المواد المركبة القائمة على البولي لاكتيك اسيد و خليط البولي ايثيلين منخفض الكثافة و البولي ايثيلين الخطي منخفض الكثافة (50/50). توبع تطور خصائص البولي لاكتيك اسيد بعد إضافة معدلات مختلفة من خليط البولي ايثيلين خصوصا 30,50 و 70 % و دمج 5 % من المونتموريلونيت العضوية التجارية و عون توافقى هو البولي ايثيلين منخفض الكثافة المعدل مع الانهيدريد مالبيك, و قد اظهرت نتائج الخصائص اللزجة ان معامل التخزين للخليط بولي لاكتيك اسيد (بولي ايثيلين منخفض الكثافة - البولي ايثيلين الخطي منخفض الكثافة) يتناقص بتناقص معدل البولي لاكتيك اسيد. بعد اضافة العون التوافقي و المونتموريلونيت يتزايد معامل التخزين و هذا راجع الى التحسن في التلاصق وزيادة صلابة المواد. وأظهر تحليل الأشعة السينية أن طريقة تشتيت المونتموريلونيت يحدد بشكل كبير اداء المركبات. إضافة خليط بولي ايثيلين منخفض الكثافة - البولي ايثيلين الخطي منخفض الكثافة) للبولي لاكتيك اسيد لا يضر التحلل البيولوجي للخلائط و المركبات.

كلمات مفتاحية : البولي لاكتيك اسيد, البولي ايثيلين, المونتموريلونيت, المواد المركبة, الخصائص اللزجة, التحلل البيولوجي.