

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS -Sétif 1-
Faculté de **Technologie**
Département de **Génie des Procédés**

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Techniques

FILIÈRE: Génie des Procédés

OPTION : Matériaux Polymères

Thème

Effets du taux d'amidon, de la compatibilisation et d'une nanocharge sur les propriétés rhéologiques, thermiques et l'hydrophilie des mélanges (PEBD/PEBD-L)/amidon plastifié

Réalisé par:

Melle TOUMI Nora

Encadré par:

Dr. GUESSOUM Melia

Date de soutenance: juin 2014

Jury de Soutenance:

Président: NEKKAA Sorya

Professeur

UFA, SETIF 1

Encadreur: GUESSOUM Melia

Maître de conférences

UFA, SETIF 1

Examineur: DOUIBI A/malek

Maître de conférences

UFA, SETIF 1

Remerciements

Je tiens à remercier Dieu qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.

*Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude à mon encadreur M^{me} le Docteur **GUESSOUM Melia** pour m'avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité, ses précieux conseils, son assistance, sa patience, sa gentillesse, je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée pendant toute la réalisation de ce mémoire.*

Je voudrai adresser mes vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

*A mon enseignante M^{me} le Professeur **NEKKAA Sorya** .Vous m'avez honoré en acceptant avec grande sympathie de siéger parmi mon jury de soutenance. Veuillez trouver ici l'expression de mon grand respect.*

*Un remerciement très particulier tend vers mon enseignant M^r le Docteur **DOUIBI Abdelmalek** pour ses précieux conseils, pour sa générosité. Aussi, je tiens à le remercier vivement d'avoir également présidé mon jury de soutenance.*

Je ne pourrais oublier de remercier tous mes enseignants et enseignantes.

*Un grand merci à mon collègue M^r **DAHIEL Hocine** qui m'a beaucoup aidé, je le remercie aussi pour ses encouragements.*

Mes remerciements vont aussi à toute La promotion 2013-2014 de 2^{ème} année Master, Génie des Procédés pour leur présence.

Un grand merci à SARROUB Ibtissem, MERJEM et ILHEM

Je voudrais aussi remercier les membres de l'unité MAPROGAZ et PIPE-SETIF et Dr. Messaoud Ramdani du Département du BIOLOGIE.

Toute ma gratitude va à M^{elle} ZOUAOUI Samia de m'avoir bien accueillie au sein de son laboratoire à GKPLAST.

Enfin, je ne pourrais oublier de remercier mes parents pour leur soutien tout au long de cette épreuve dans les meilleurs et les plus difficiles moments.

TOUMI NORA

Dédicaces

*À mes très chères parents : **mon père** et **ma mère** qui ont été toujours une grande source d'amour, de tendresse et d'encouragements, ceux qui ont attendu avec patience les fruits de leur bonne éducation*

*À mes très chères sœurs **Hiba, Noudjoud, Meriem et Khadidja***

*À mes très chers frères **Soufiane et Zoubir***

*À ma chère grande mère **Louiza** que Dieu la garde*

*À toute ma famille sans oublier ceux qui ont été près de moi en toute période de joie et de bonheur en particulier mes tantes **Melia et Farida**.*

*À tous mes très chères amies et mes collègues surtout **Ilhem, Fatima, Meriem, Nassima, Wafa, Nadjat, Imen, Dounia, Houria, Zineb, Samira, Ibtissem et Nazifa**.*

À tous ce qui m'aiment et que j'aime

*Et enfin à toute la promotion de Génie des procédés **2013/2014** et spécialement option : **Matériaux Polymères**.*

TOUMI NORA

Annexes

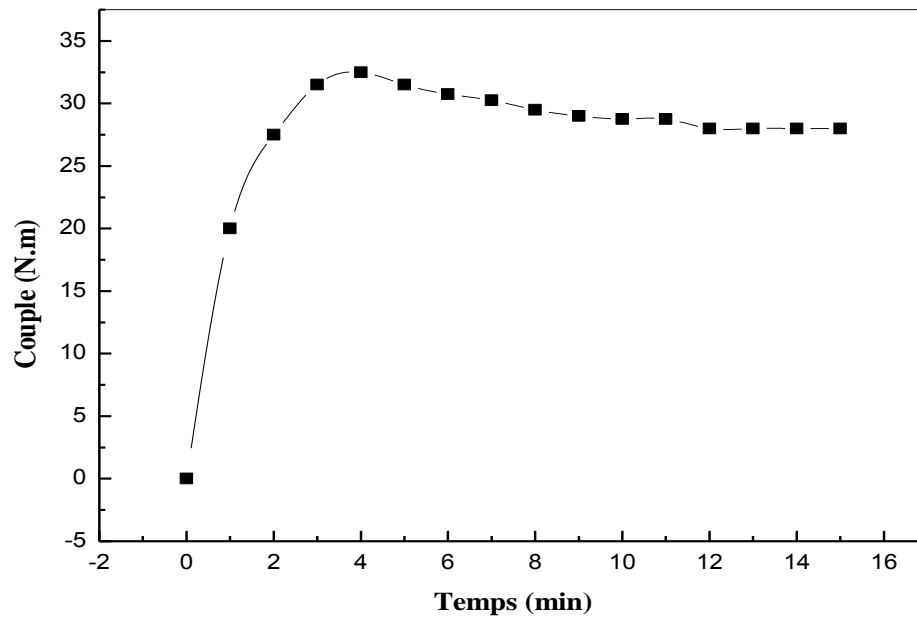


Figure.1. Variations du couple de malaxage du mélange PEBD-L/PEBD (90/10) en fonction du temps.

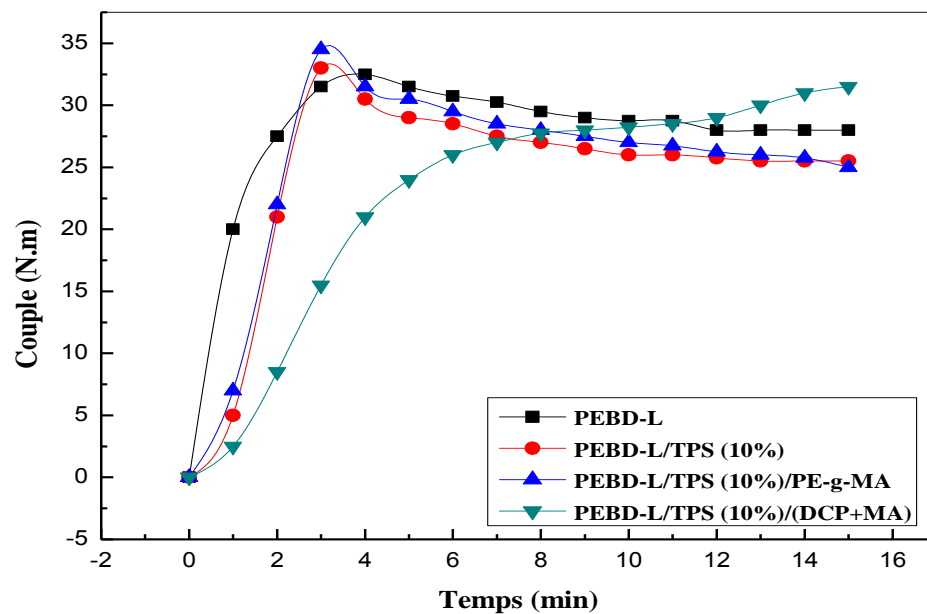


Figure.2. Variations du couple de malaxage du composite PEBD-L/TPS à 10% de TPS en fonction du temps lors de la compatibilisation par le PE-g-MA et par le système (DCP+MA).

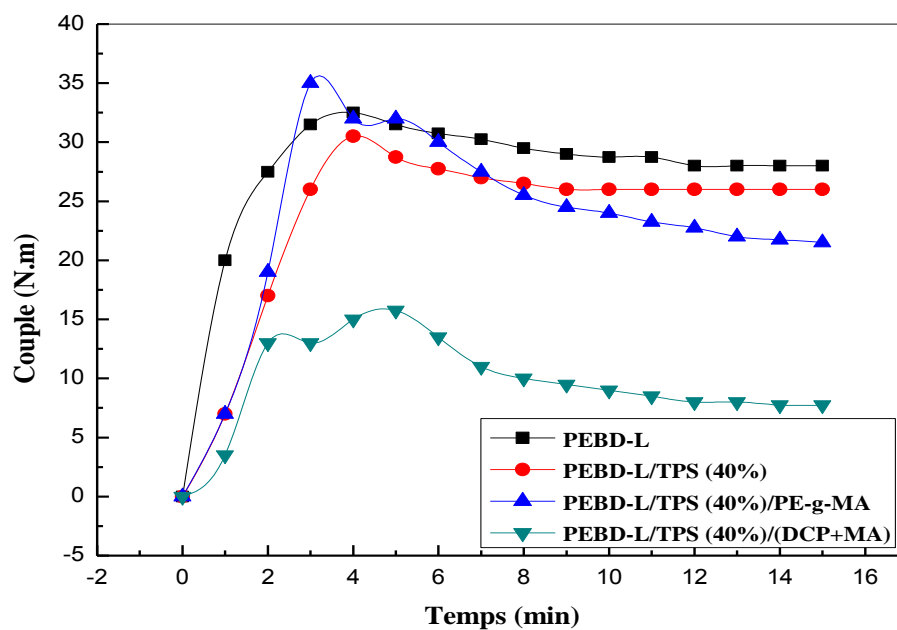


Figure.3. Variations du couple de malaxage du composite PEBD-L/TPS à 40% de TPS en fonction du temps lors de la compatibilisation par le PE-g-MA et par le système (DCP+MA).

Tableau.1. Valeurs du couple de malaxage des formulations PEBD-L/TPS.

Couple (N.m) Formulation	Couple_{max} (N.m)	Couple_{final} (N.m)
PEBD-L	32.5	28
PEBD-L/TPS 10%	33	25.5
PEBD-L/TPS 20%	33	25.5
PEBD-L/TPS 40%	30.5	26
PEBD-L/PE-g-MA 10%	33	27.1
PEBD-L/TPS 10%/PE-g-MA	34.5	25
PEBD-L/TPS 20%/PE-g-MA	31	24.75
PEBD-L/TPS 40%/PE-g-MA	35	21.5
PEBD-L/PE-g-MA/MMT	35.5	28
PEBD-L/TPS 10%/PE-g-MA/MMT	35.5	25.5
PEBD-L/TPS 20%/PE-g-MA/MMT	37	23
PEBD-L/TPS 40%/PE-g-MA/MMT	37	22
PEBD-L/TPS 10%/(DCP+MA)	31.5	31.5
PEBD-L/TPS 20%/(DCP+MA)	15	10
PEBD-L/TPS 40%/(DCP+MA)	15.75	7.75

Tableau.2. Valeurs de la teneur en eau des composites PEBD-L/TPS en fonction de la composition de la formulation

Taux de charge (%) TE (%)	0	10	20	40
PEBD-L	0,55	-	-	-
PEBD-L/TPS 10%	-	0,66	-	-
PEBD-L/TPS 20%	-	-	1,66	-
PEBD-L/TPS 40%	-	-	-	2,27
PEBD-L/PE-g-MA 10%	0,24	-	-	-
PEBD-L/TPS 10%/PE-g-MA	-	0,48	-	-
PEBD-L/TPS 20%/PE-g-MA	-	-	1,10	-
PEBD-L/TPS 40%/PE-g-MA	-	-	-	2,82
PEBD-L/PE-g-MA/MMT	0,34	-	-	-
PEBD-L/TPS 10%/PE-g-MA/MMT	-	0,97	-	-
PEBD-L/TPS 20%/PE-g-MA/MMT	-	-	1,15	-
PEBD-L/TPS 40%/PE-g-MA/MMT	-	-	-	3,04
PEBD-L/TPS 10%/(DCP+MA)	-	0,29	-	-
PEBD-L/TPS 20%/(DCP+MA)	-	-	1,67	-
PEBD-L/TPS 40%/(DCP+MA)	-	-	-	2,92

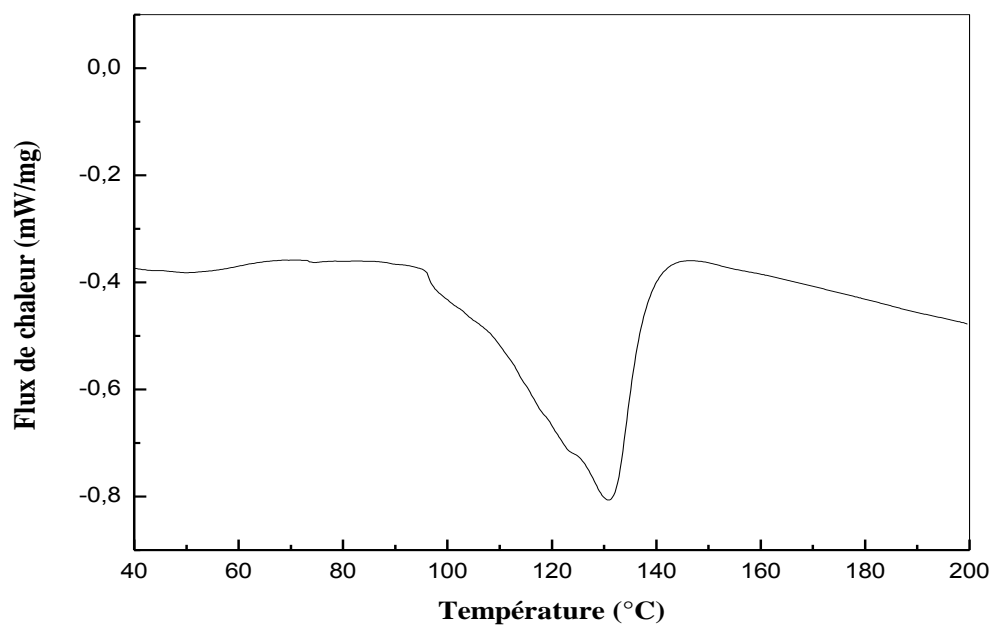


Figure 4. Variation du flux de chaleur du PEBD-L en fonction de la température.

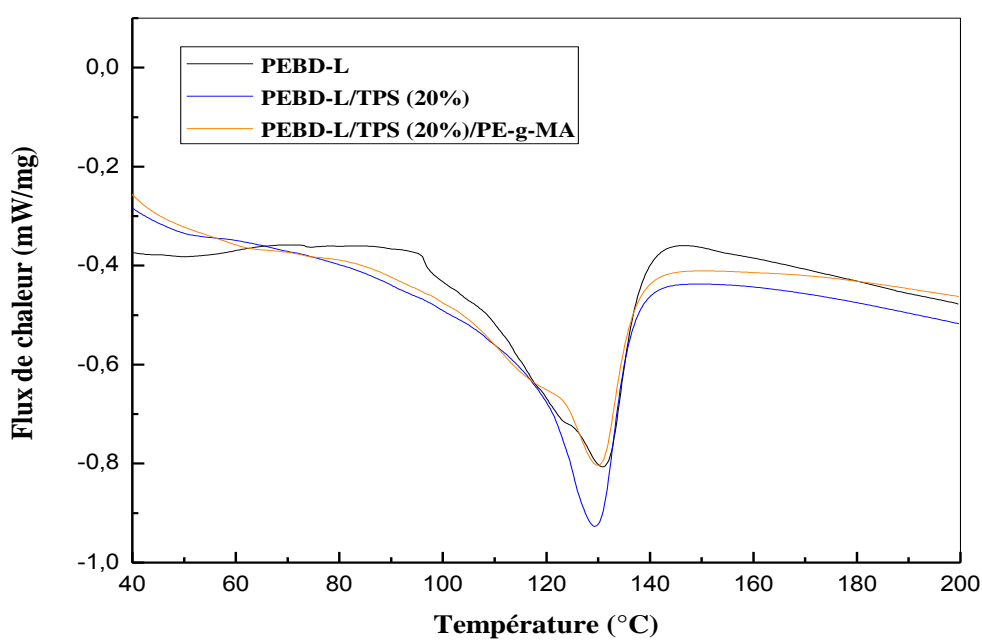


Figure 5. Thermogrammes des composites PEBD-L/PE-g-MA/TPS.

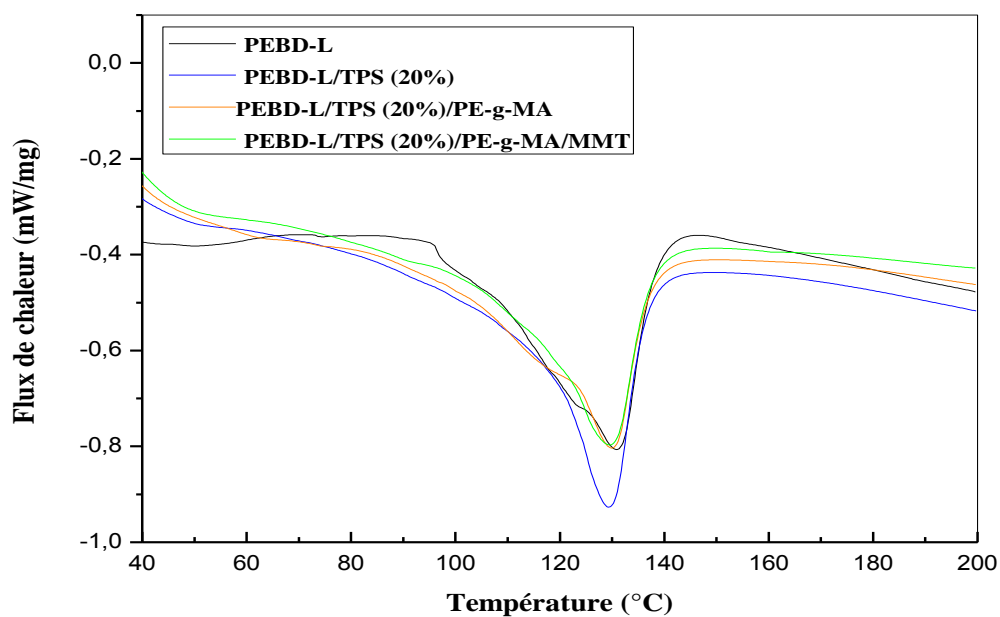


Figure 6. Thermogrammes des composites PEBD-L/PE-g-MA/TPS/MMT.

Tableau .3. Tailles moyennes des granules d'amidon avant et après plastification par le glycérol

Échantillons	Petites particules (µm)	Grandes particules (µm)
Amidon	4	8
Amidon avant plastification dans le mélangeur interne	6	10
Amidon après plastification dans le mélangeur interne	6	11

Chapitre I Les mélanges de polymères

I.1. Introduction à la notion de mélange de polymères

Depuis longtemps, la science des matériaux tente de mettre au point de nouveaux produits pour répondre aux besoins du développement technologique. Le choix des matériaux à base de polymères s'est imposé dans divers secteurs industriels comme l'emballage alimentaire, l'industrie automobile et aérospatiale, le secteur médical ainsi que celui de l'électronique et de l'optique photonique. Ce choix repose sur le fait que les plastiques présentent des avantages décisifs par rapports à d'autres matériaux classiques tels que les métaux. Or, la plupart de ces domaines d'application requièrent des matériaux qui combinent plusieurs propriétés [3].

L'industrie des polymères favorise de plus en plus la technologie élevée et les matériaux à valeur ajoutée élevée ; ceux-ci sont obtenus, soit au moyen de synthèse de nouveaux monomères, ou en développant de nouvelles méthodes de polymérisation ou encore en mélangeant des polymères [4]; cette dernière s'est avérée la stratégie la plus convenable pour les raisons suivantes :

- L'opportunité de développer de nouvelles propriétés ou améliorer d'autres pour satisfaire les besoins des clients,
- La capacité d'améliorer la transformation des matériaux qui sont autrement limités dans leur capacité d'être transformés en produits finis,
- La capacité de réduire le coût des matériaux avec peu de sacrifice dans les propriétés,
- Permettre un développement plus rapide des matériaux polymériques modifiés pour satisfaire les besoins naissant en déviant l'étape de polymérisation de nouveaux monomères aux propriétés inconnues,
- Développer des matériaux aux propriétés améliorées qui peuvent montrer un degré de synergisme, et générer rapidement et économiquement une gamme de matériaux de différentes propriétés chimiques et mécaniques [4].

I.2. Types de mélanges de polymères

Un mélange de polymères est un mélange d'au moins deux polymères ou copolymères comportant plus de 2% de chaque composant [5], on distingue :

I.2.1. 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 [6].

I.2.2. 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.

I.2.3. 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 [7].

I.2.4. 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 [8].

I.3. Thermodynamique des mélanges de polymères

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:

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

ΔH_m : Enthalpie du mélange

T : Température absolue

ΔS_m : Entropie du mélange

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

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

ϕ_i étant la fraction volumique d'un composant i dans le mélange, et T et P sont respectivement la température et la pression.

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 du mélange est négative. En d'autres termes, l'opération de malaxage doit être exothermique ce qui exige des interactions spécifiques entre les composants du mélange. Ces interactions peuvent varier des forces ioniques très fortes aux faibles interactions telles que les liaisons hydrogène, et les interactions du type ion-dipôle, dipôle-dipôle ou encore donneur-accepteur. Tous ces effets contribuent à l'obtention de l'énergie libre de mélange négative et la miscibilité du système [9].

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 faible température peut être perdue à hautes températures. Ceci se produit à une température caractéristique appelée température de solution critique inférieure (Lower Critical Solution Temperature) (LCST). La température de solution critique supérieure (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 [10].

I.4. Morphologies des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères acquièrent lors de la mise en œuvre, ou après celle-ci, des particularités physiques qu'il est important de connaître. L'identification des morphologies constitue une priorité majeure [11].

Les principales morphologies qui peuvent être développées dans les mélanges de polymères non miscibles mis en œuvre à l'état fondu sont de trois types (**figure I.1**):

- Une morphologie particulaire où le polymère 1 est dispersé au sein du polymère 2,
- Une morphologie bi-continue où les phases 1 et 2 sont interconnectées,
- Une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère 2 dans le polymère 1 [12].

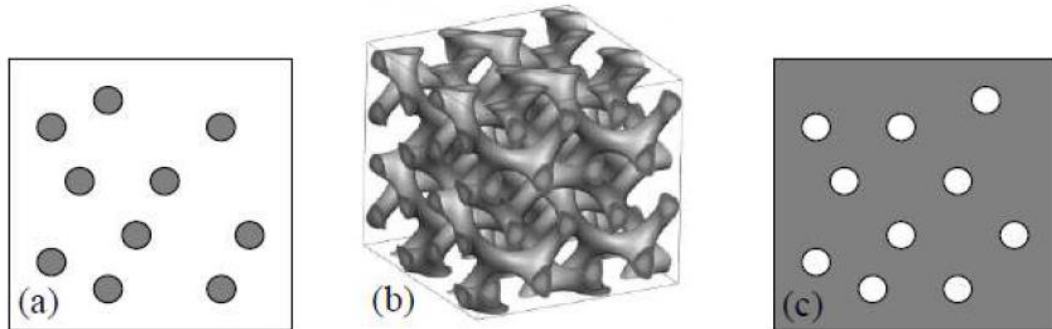


Figure I.1. Morphologie des mélanges (a) particulaire de 1 dans 2, (b) bicontinue et (c) particulaire de 2 dans 1 [12].

I.5. Propriétés des mélanges de polymères

I.5.1. Propriétés physiques

Les propriétés physiques d'un mélange dépendent de sa miscibilité, de sa composition et de sa structure. On trouve différentes techniques pour déterminer la compatibilité d'un mélange, parmi lesquelles on peut citer:

- la microscopie électronique à balayage (MEB),
- l'analyse calorimétrique différentielle (DSC),
- la résonance magnétique nucléaire (RMN),
- la spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF),
- la rhéologie [13].

I.5.2. Propriétés optiques

La transparence optique d'un mélange dépend de la dimension des particules et des indices de réfractions des deux polymères, par conséquent, un manque de transparence n'indique pas forcément une incompatibilité [13].

I.5.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés d'un mélange, dépendent de sa composition (donc des constituants qui le forme). Si on considère un mélange A/B, les propriétés de ce mélange **PM** dépendent de **PA** et **PB**.

$$\mathbf{PM} = f(\mathbf{PA}, \mathbf{PB}, \mathbf{XA}, \mathbf{XB})$$

Où **XA**, **XB** sont les fractions de **A** et **B** dans le mélange et **PA**, **PB** sont les propriétés du polymère A et du polymère B, respectivement.

On peut citer trois cas possibles pour la variation de **PM**:

- **1^{er} cas : Additivité** : les contributions individuelles s'additionnent

$$\mathbf{PM} = \mathbf{XA} \times \mathbf{PA} + \mathbf{XB} \times \mathbf{PB}$$

- **2^{ème} cas : Antagonisme** : Il n'y a pas de contribution mutuelle

$$\mathbf{PM} < \mathbf{XA} \times \mathbf{PA} + \mathbf{XB} \times \mathbf{PB}$$

- **3^{ème} cas : Synergisme** : Amélioration des contributions individuelles

$$\mathbf{PM} > \mathbf{XA} \times \mathbf{PA} + \mathbf{XB} \times \mathbf{PB} \quad [13]$$

L'équation générale décrivant des trois cas :

$$\mathbf{PM} = \mathbf{XA} \times \mathbf{PA} + \mathbf{XB} \times \mathbf{PB} + \Phi_{A-B} \times (\mathbf{PA} \times \mathbf{PB})^{1/2}$$

Sachant que Φ_{A-B} : facteur d'interaction entre **A** et **B**

- Si $\Phi_{A-B} = 0$: **Additivité**.
- Si $\Phi_{A-B} < 0$: **Antagonisme**.
- Si $\Phi_{A-B} > 0$: **Synergisme** [13].

I.6. Les méthodes d'obtention de mélanges

La structure des mélanges de polymères est très étroitement liée à la technique utilisée. Les techniques les plus utilisés dans pour l'obtention de mélanges sont :

I.6.1. Mélange à l'état fondu

C'est la méthode la plus répandue pour la préparation des mélanges polymériques dans l'industrie. Les constituants du mélange sont mélangés à l'état fondu, dans des extrudeuses ou des mélangeurs [8]. La température doit être supérieure à la température de transition vitreuse et même à la température de fusion, pour que la dispersion soit efficace.

Le mélange à l'état fondu présente des inconvénients qui résident dans la consommation élevée d'énergie et les changements chimiques défavorables dans le mélange, causés principalement par le cisaillement fort qui peut provoquer une dégradation des polymères [8].

I.6.2. Mélange en solution

La préparation des mélanges polymériques en solution est réalisée à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant, le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par précipitation ou par évaporation du solvant.

Le mélange en solution est fréquemment utilisé dans des études académiques à l'échelle du laboratoire et est moins approprié à l'échelle industrielle, vue le coût et la non disponibilité des solvants et la difficulté d'enlèvement d'immense quantité de solvants organiques parfois toxiques [14].

I.7. Compatibilisation des mélanges de polymères

La compatibilisation d'un mélange de polymères immiscibles est de loin la méthode la plus appropriée pour la conversion d'un système hétérophasique en un alliage hautement performant, caractérisé par des propriétés stables et reproductibles. Aussi, puisque les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses constituants et de leurs concentrations mais, aussi de la morphologie, il est également exigé dans toute opération de compatibilisation que celle-ci soit stable et inchangée par les conditions ultérieures de transformation. Ainsi, l'affinement et la stabilisation de la morphologie et l'augmentation de l'adhésion interfaciale permettent souvent la promotion d'un mélange sans intérêt industriel à un matériau pour lequel les propriétés bénéfiques des deux constituants sont mises à profit et les insuffisances sont efficacement camouflées [15].

I.7.1. Objectifs de la compatibilisation

Les trois effets principaux recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont :

- La diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion;
- La stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau ;
- L'augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide afin de favoriser, notamment, le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint [12].

I.7.2. Méthodes de compatibilisation

I.7.2.1. Compatibilisation non réactive (Utilisation d'un copolymère préformé)

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide (**figure I.2**). Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases.

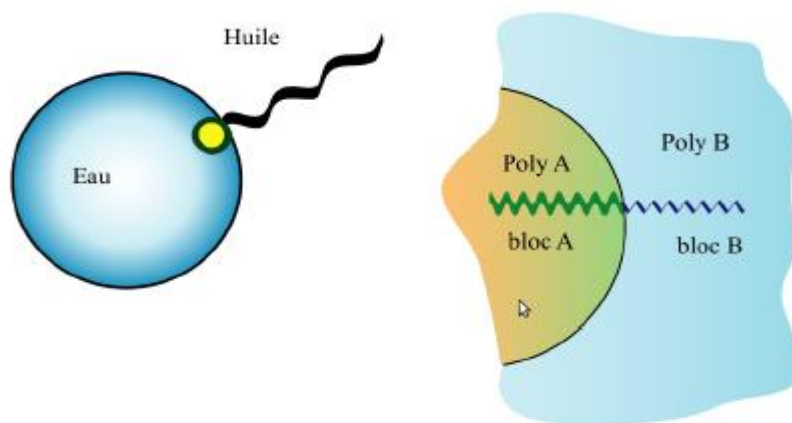


Figure I.2. Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange [16].

Par analogie, un copolymère pourra être utilisé comme compatibilisant, s'il peut présenter des interactions avec chacune des phases en présence. En effet, la méthode la plus classique pour la compatibilisation d'un mélange de polymères est l'incorporation d'un troisième composant au système immiscible. Ce composant, sous forme d'un copolymère greffé ou à bloc, doit comporter des segments capables d'entretenir des interactions avec les chaînes des polymères du mélange telles que les liaisons hydrogène ou encore les interactions du type dipôle- dipôle, ion- dipôle ou couple acide- base de Lewis. Par ailleurs, la nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère jouent un rôle fondamental sur son effet émulsifiant [16].

I.7.2.2. Compatibilisation réactive (in-situ)

La compatibilisation réactive consiste en la promotion de réactions chimiques spécifiques entre les constituants d'un mélange et ce durant la transformation au cours de laquelle, l'agent interfaciale est produit in-situ à partir des segments des deux polymères. La

compatibilisation réactive constitue ainsi une intégration de la chimie fine des polymères et des principes de la transformation de ces matériaux [17].

I.8. Greffage in-situ des polyoléfines

Parmi les techniques de modification chimiques par voie fondue, le greffage radicalaire de polyoléfines par les monomères polaires, dont l'anhydride maléique (MA) représenté par **la figure I.3.**, a reçu une attention particulière en raison du grand nombre d'applications potentielles.

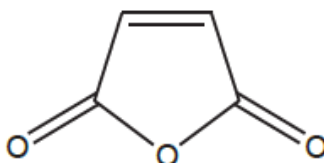


Figure I.3. Structure de l'anhydride maléique

En effet, les composés bifonctionnels peuvent être avantageusement combinés avec des peroxydes qui sont utilisés pour activer un polymère et au moins une des fonctions de ces composés qui vont ensuite servir comme liant entre les chaînes de polymères pour former des copolymères branchés ou greffés. Le greffage du monomère polaire peut, ainsi, améliorer l'adhésion et la compatibilité des polymères apolaires que sont les polyoléfines avec les substrats polaires (polyamides, polyesters, verre, papier) [10].

Malgré le succès commercial des polyoléfines greffées par MA, le mécanisme de greffage n'est pas encore clair. En effet, le processus de greffage se produit simultanément avec la réticulation et/ou la scission de chaînes qui limitent toutes les deux l'efficacité de la fonctionnalisation en consommant une partie des radicaux utiles.

La technique d'amorçage la plus conventionnellement utilisée pour cela est l'amorçage à l'aide de peroxyde. Le peroxyde joue le rôle d'abstracteur d'atomes d'hydrogène sur le squelette macromoléculaire, ce qui va créer un macroradical sur la chaîne polymère avec lequel va pouvoir réagir un monomère présent dans le milieu [18].

Chapitre II Les nanocomposites polymères /Argile

II.1. Les nanocomposites

Les nanocomposites à matrice polymère constituent une classe de matériaux émergents aux propriétés prometteuses. Celle-ci repose sur la dispersion à l'échelle nanométrique de particules dans la matrice polymérique [19].

II.1.1. Définition

Définir les nanocomposites comme une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire ou amas », ayant des dimensions micrométriques. Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles [20].

II.1.2. Les éléments constituant un nanocomposite

II.1.2.1. La matrice

Dans un nanocomposite, le polymère joue le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées [21].

Les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- **Thermoplastiques** (Polypropylène(PP), Polystyrène(PS), Polyamide(PA), Polychlorure de vinyl(PVC), polycarbonate(PC), Polyméthacrylate de méthyl(PMMA).....
- **Thermodurcissables** (époxy, polyester insaturé...)
- **Elastomères**

II.1.2.2. Les charges

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone....), sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très empirique car leur influence sur le renforcement n'est pas encore très claire.

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges comme ; leur structure (taille, forme), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion de la charge dans la matrice polymère [22].

a) Structure

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage [22].

b) Surface spécifique

C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. Plus la taille de particule est petite plus la surface spécifique est grande, elle est de l'ordre de 10 à 40 m²/g pour les kaolins, et de 400 m²/g pour certaines silices [22].

c) Nature des interactions

L'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments.

Ce traitement de surface peut être par le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interaction entre la charge et le polymère, d'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage permet d'améliorer l'état de dispersion des charges. Pour les renforts utilisés dans les nanocomposites on trouve principalement :

- La silice ;
- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile) ;
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles) [23].

II.2. Les argiles

II.2.1. Généralités sur les argiles

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

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature dont la montmorillonite,
- Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [24].

II.2.2. Structure et propriétés de la montmorillonite

À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [25]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique, $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(\text{2-x})\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$, dépend du gisement dont elle est extraite [26].

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2:1 est représentée dans la **figure II.1**. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine (O), entourée de deux couches de tétraèdres de silice (T). Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple l'ion aluminium (Al^{3+}) sera remplacé par l'ion magnésium (Mg^{2+}). Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations connus sous le nom d'ions compensateurs, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (**figure II.2**).

Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

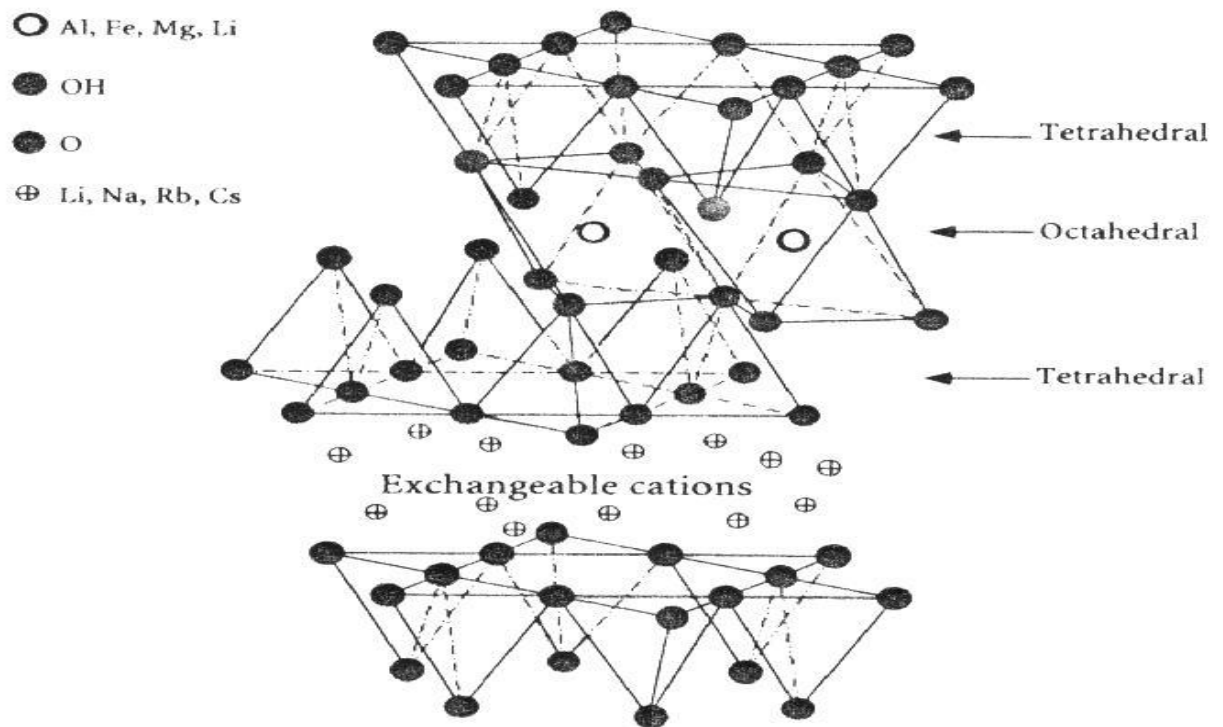


Figure II.1. Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [25].

II.2.3. Niveaux d'organisation de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette) ou en particules primaires ou agrégats, comme schématisé dans la **figure II.2** [26]. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [26].

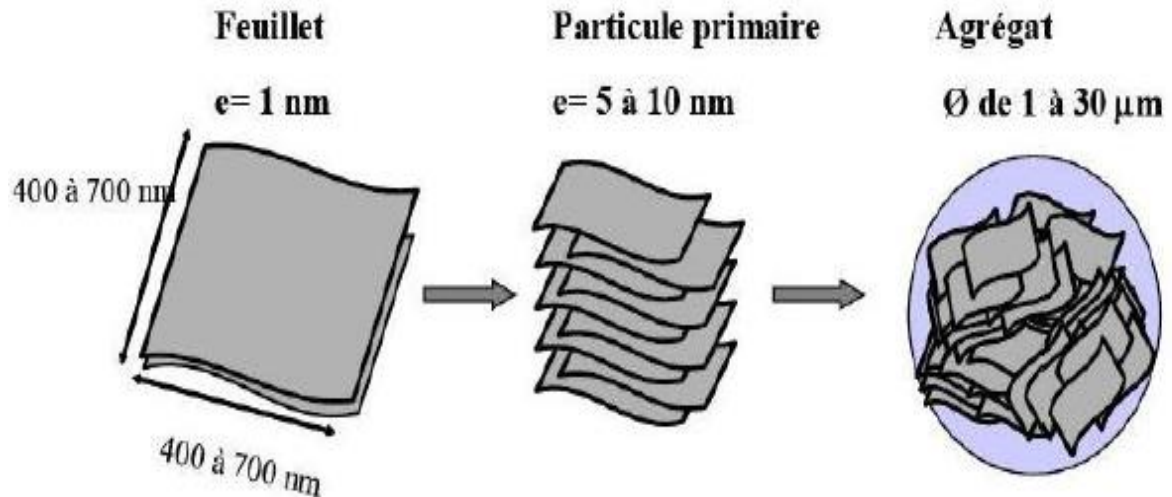


Figure II.2. Organisation multi-échelle de la montmorillonite [26].

II.3. La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement de polymères, et ce, pour plusieurs raisons :

- Avec une épaisseur faible (7 \AA pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé [25].
- Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances.
- Un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrières aux gaz [25].
- Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [25].

II.4. Organophilisation de la montmorillonite

II.4.1. Intérêt de l'échange cationique

La modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile. A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés rend l'argile hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est impossible. Alors l'un des inconvénients des argiles est leur incompatibilité avec les polymères hydrophobes, ce qui cause souvent leur agglomération

dans la matrice polymérique. Il convient donc de procéder à une modification de cette propriété pour assurer une bonne dispersion de l'argile qui devient ainsi hydrophobe et par conséquent compatible avec les polymères spécifiques [27].

II.4.2. Définition de l'échange cationique

La méthode la plus couramment employée pour la modification chimique des phyllosilicates est l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles tels que les alkylammoniums primaires, secondaires, tertiaires, et quaternaires ou les alkylphosphoniums. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire, comme c'est illustré par la **figure II.3.** [28].

Les premières conséquences de l'échange des cations compensateurs par les chaînes alkyles sont : l'augmentation de la distance interfoliaire, qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyles dans l'espace interfoliaire, la diminution de l'énergie de surface du matériau inorganique et enfin l'amélioration des caractéristiques de mouillage de la nanocharge par le polymère [28].

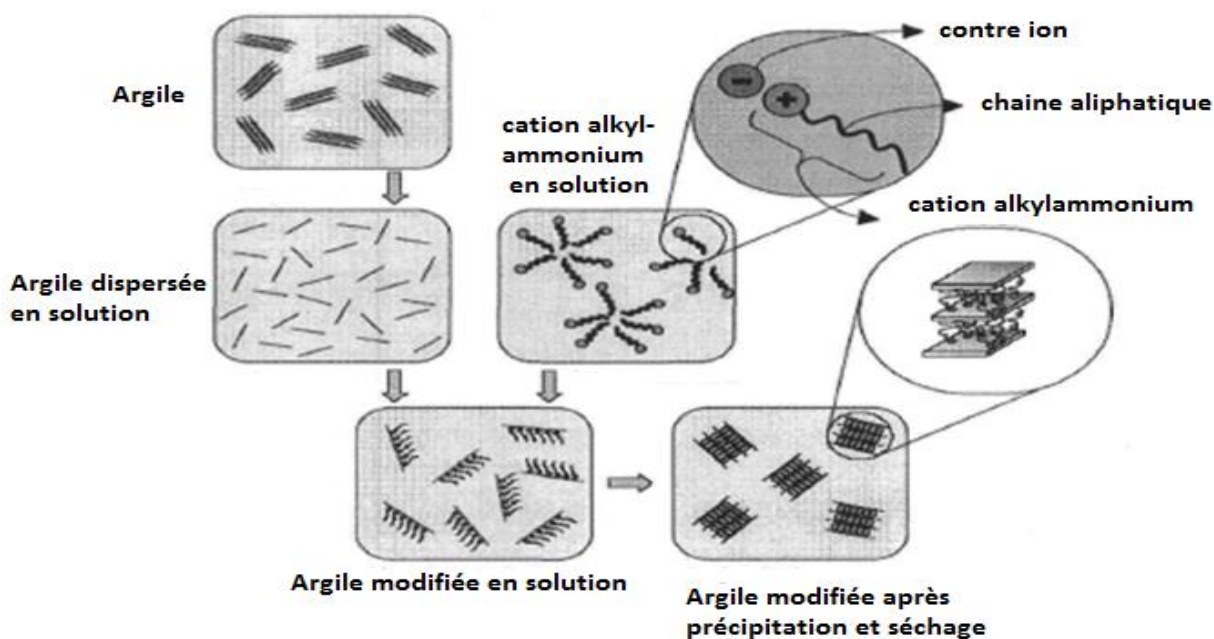


Figure II. 3. Illustration schématique du traitement de surface de l'argile [29].

II.5. Morphologie des nanocomposites

L'introduction de charges lamellaires dans une matrice polymère engendre différentes morphologies qui sont représentés dans la **figure II.4.** [30].

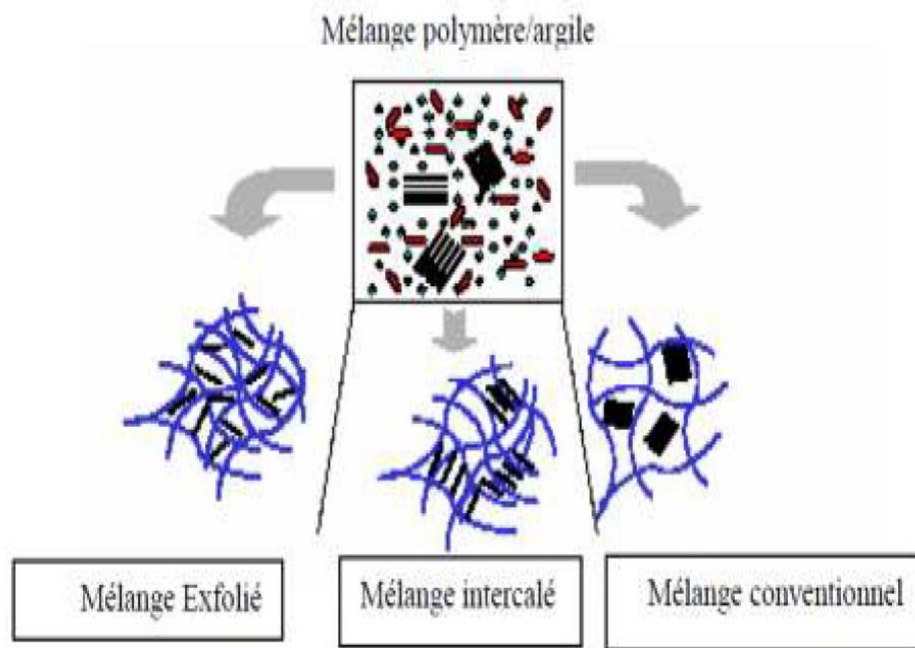


Figure II.4. Schéma des morphologies des nanocomposites [30].

- **Microcomposites**

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées et non miscibles, on obtient en général les propriétés des microcomposites [30].

- **Nanocomposite intercalé**

Une (ou parfois) plusieurs chaînes de polymère sont intercalées entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée [31].

- **Nanocomposite exfolié**

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile, augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [32].

II.6. Modes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile

Il y a quatre voies possibles pour l'élaboration des nanocomposites qui sont représentées dans la **figure II.5**.

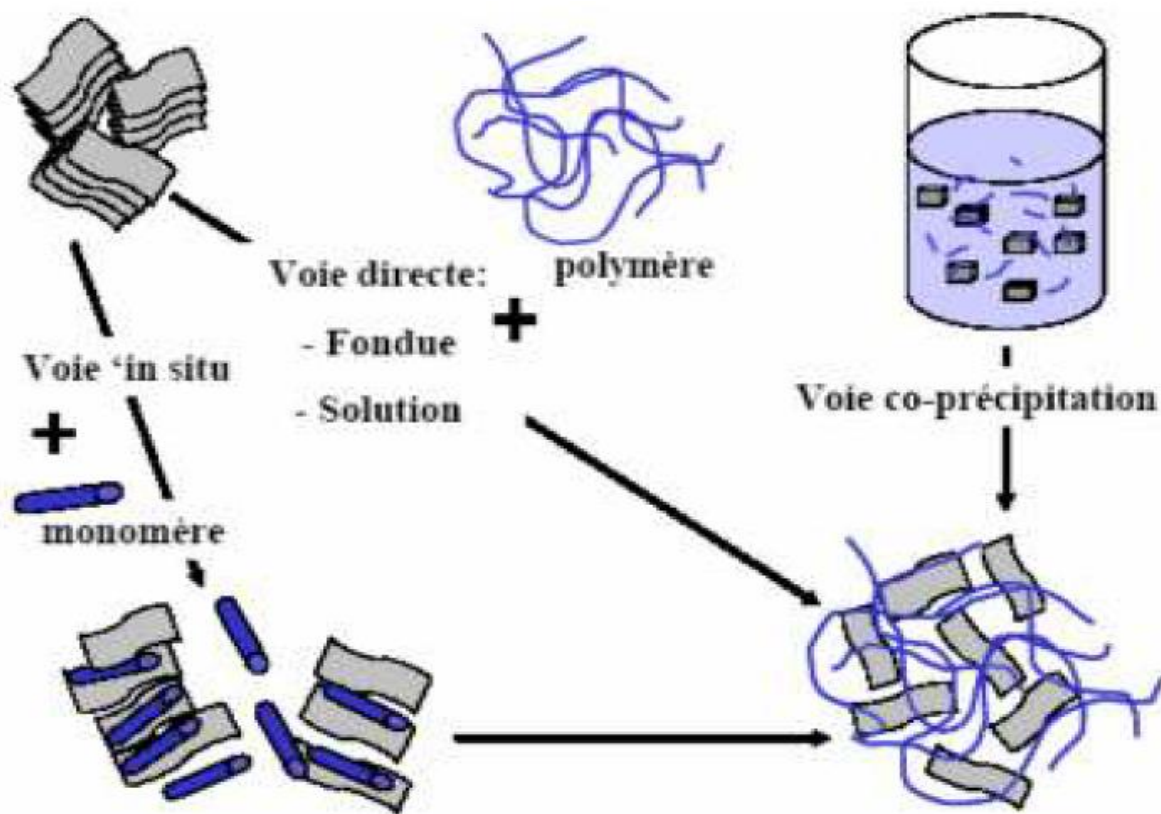


Figure II.5. Différents modes d'élaboration des nanocomposites [33].

- **La voie in situ** où la montmorillonite est dispersée directement dans le monomère. Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile. L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère [34].

- **La voie solvant** où la montmorillonite est introduite dans un solvant du polymère. Le nanocomposite est obtenu après évaporation du solvant. L'utilisation d'un solvant organique représente un milieu de faible viscosité qui facilite le gonflement de la charge et sa dispersion. L'insertion du polymère ou du monomère est donc plus aisée. En revanche, outre l'emploi de solvants parfois toxique, le principal désavantage de cette voie est la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant [34].

- **La voie de précipitation** où les nanofeuillets sont synthétisés 'in situ' en présence du polymère. Ainsi un poly (vinyl alcool) nanocomposite a été obtenu en cristallisant des feuillettes d'hectorite à partir de gel de silice et d'hydroxydes métalliques dans une solution aqueuse de poly (vinylalcool) [34].
- **Le procédé de réalisation par voie fondue** peut être décrit succinctement de la façon suivante. Les nanocharges sont introduites avec le polymère dans un outil de mélange type malaxeur (Haake, Brabenders...) ou en extrudeuse (monovis, bivis...) [34].

II.7. Propriétés des nanocomposites polymère/argile

II.7.1. Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillettes est le facteur permettant cette amélioration.

Les feuillettes intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillettes exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide (PA) va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés.

En revanche, le module d'un nanocomposite à base de polyméthylméthacrylate (PMMA)/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu la contrainte à la rupture d'un matériau selon la nature des interactions argile/matrice.

Pour les nanocomposites à base de PA, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillettes de l'argile et le PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par l'anhydride maléique PP-g-MA [35].

II.7.2. Propriétés au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques, notamment dans les domaines du bâtiment et du transport, L'addition de produits anti-feu halogénés classiques représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillettes de silicates présentaient une amélioration non négligeable de

la résistance au feu, un engouement grandissant pour ces systèmes est mis en évidence et ce pour substituer les matériaux formulés à base d'agents anti-feu par des polymères nanocomposites. Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de monoxyde et de dioxyde de carbone CO et de CO₂, respectivement. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [35].

II.7.3. Propriétés barrière aux gaz

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère, comme le montre la **figure II.6**. Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière [35].

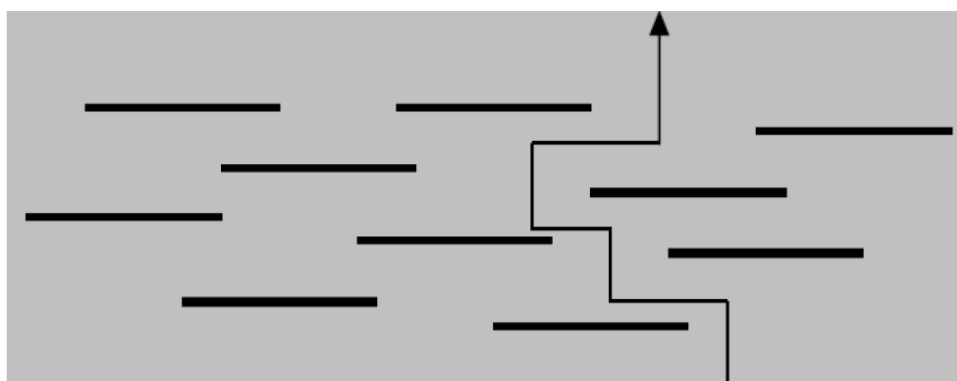


Figure II.6. Augmentation de la tortuosité dans les polymères nanocomposites [35].

II.7.4. Applications industrielles

- Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs);
- Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels);
- Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance);
- En électricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés);
- Dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules) [36].

Chapitre III Les polymères biodégradables

III.1. Les biopolymères

III.1.1. Définition

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux.

Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées: les polysaccharides, les protéines et la lignine. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels.

Seulement, très souvent on assimile aux biopolymères leur caractère dégradable. Avec ce point de vue, la lignine d'origine naturelle (mais pourtant un polyphénol), non biodégradable ne peut donc apparaître comme un biopolymère. Dans la même idée, le caoutchouc naturel issu de l'Hévéa (le polyisoprène cis 1,4) est un polymère naturel qui devrait être considéré comme un biopolymère. Cependant, celui-ci présente une dégradation meilleure que celle de son équivalent synthétique, le terme biodégradable ne peut lui être attribué [37].

III.1.2. Classification

Parmi les matériaux biodégradables issus de ressources renouvelables se trouvent :

- **Les polymères synthétiques** fabriqués par polycondensation de monomères naturels obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels (polyesters comme le poly (acide lactique) (PLA)).
- **Les polymères issus de la fermentation par des bactéries** comme les polyesters tels que le PHB (Poly Hydroxy Butyrate), le PHV (Poly Hydroxy Valérate) et le PHBV (3 Poly Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy Valérate).
- **Les polymères naturels** qui sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants comme les végétaux, les animaux et les micro-organismes. On trouve par exemple les polysaccharides (amidon, cellulose, agar, alginate, pectine, gomme, lignine, chitine), les protéines (gélatine, protéines de soja, caséine, gluten, blé, soie et laine), ou encore les lipides (de source végétale ou animale).

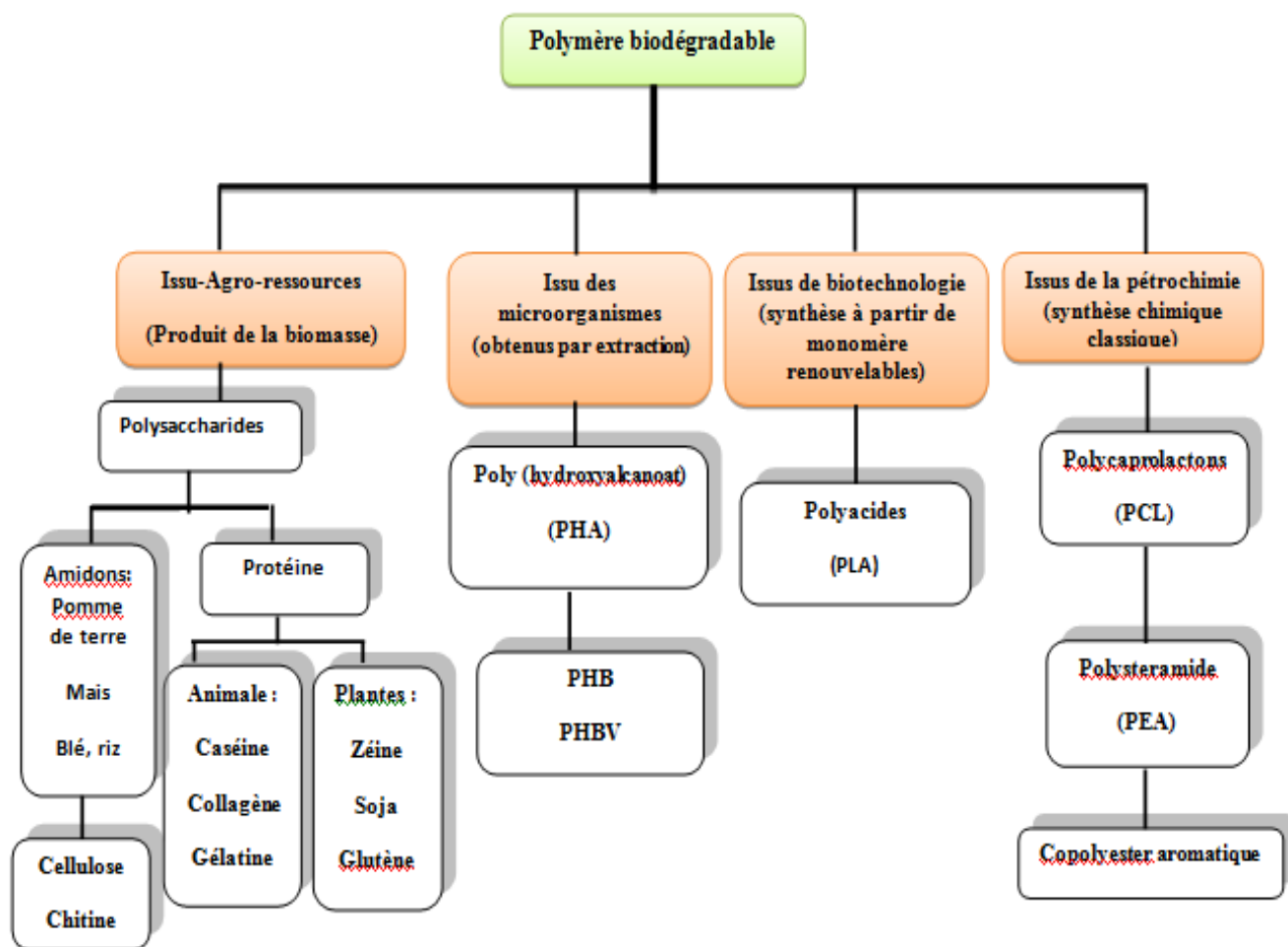


Figure III.1. Classification des polymères biodégradables [38]

III.2. Applications des polymères biodégradables

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

III.2.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [39]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-coglycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture

et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [40].

III.2.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [41]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in-situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'oeuvre. En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [41].

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [42].

III.2.3. En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage.

À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par

exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes. Trois types de biopolymères, le PLA, les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage. Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1. Les applications en emballage des biopolymères [43].

Polymères	Applications	Producteurs
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légumes, fi lets	Novamont, Rodenburg Biopolymers, Biotec, etc.
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers etc.	Innovia fi lms, Eastman Chemicals BV, Mazzucchelli,
Poly lactide	Raviers et pots, (PLA) bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage fi lm divers, blisters, etc.	Natureworks LLC, Mitsui Chemicals, Shimadzu, Galactic, etc.
Polyhydroxyalcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers et couverts and jetables	Metabolix, Procter Gamble

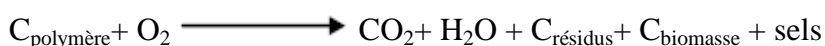
III.3. Biodégradation des polymères

III.3.1. Définition de la biodégradation

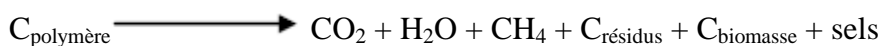
La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en eau (H₂O), dioxyde de carbone (CO₂) et/ou méthane (CH₄), une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique.

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

❖ Conditions aérobiques



❖ Conditions anaérobiques



Au cours de la dégradation d'un matériau, sa structure se simplifie progressivement.

La biodégradation peut donc avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux.

Il existe trois éléments clés indispensable pour la biodégradation [44]:

- **Les microorganismes**

La base de tout processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par le processus.

- **L'environnement**

Certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation, comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité.

- **Le substrat**

La structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré d'hydrophobicité, la stéréochimie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

III.3.2. Etapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes : la dégradation primaire (ou partielle) et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes. Il y a fragmentation du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et le microorganisme augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes des polymères) ou des exo-enzymes (clivages des unités monomères terminales de la chaîne principale).

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomère formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bioassimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 , CH_4 , azote (N_2), hydrogène (H_2)), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse [45].

III.3.3. Les facteurs biologiques de la biodégradation

III.3.3.1. Les microorganismes

Le terme « microorganisme » couvre un groupe hétérogène d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart, unicellulaire. Les microorganismes appartiennent à deux principaux groupes :

- Les procaryotes qui n'ont pas de noyau. Ils comprennent les eubactéries ;
- Les eucaryotes dont l'ADN est contenu dans un noyau délimité par une double membrane.

Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires et les champignons.

Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation.

III.3.3.2. Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorables à ces réactions biochimiques. Elles sont produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes).

L'activité d'une enzyme est reliée à sa structure conformationnelle, qui présente certaines régions spécifiques à la surface, formant ainsi un site actif. L'activité de l'enzyme disparaît avec la perte de sa conformation. L'interaction entre l'enzyme et le substrat a lieu sur ce site actif et conduit à la réaction chimique. Les sites actifs sont spécifiques pour un substrat donné ou une série de substrats.

Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, estérases, isomérases, réductases, lyases et ligases. Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques. Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont typiquement l'hydrolyse et l'oxydation biologiques [39].

III.3.4. Mesure de la biodégradabilité des polymères

Étant donné les différents mécanismes disponibles pour la biodégradation d'un polymère, elle ne dépend pas seulement de la chimie des polymères, mais aussi de la présence des systèmes biologiques impliqués dans le processus. Lors de l'instruction de la biodégradabilité d'un matériau, l'effet de l'environnement ne peut être négligé. L'activité microbienne et donc la biodégradabilité est influencée par la:

- Présence de micro-organismes ;
- Disponibilité de l'oxygène ;
- Quantité d'eau disponible ;
- Température ;
- Chimie de l'environnement (électrolytes, pH, etc.).

Afin de simplifier l'ensemble de l'image, les environnements dans lesquels se produit la biodégradation sont divisés dans les deux environnements, aérobie, où l'oxygène est disponible, et anaérobie, où aucune présence d'oxygène. Ces deux éléments peuvent à leur tour être subdivisés en aquatiques et de milieux hautement solides.

De nombreuses méthodes pour mesurer la biodégradabilité des polymères ont été développées. En raison des définitions légèrement différentes ou à l'interprétation du terme

«biodégradabilité», les différentes approches ne sont donc pas équivalentes en termes d'informations qu'ils fournissent ou l'importance pratique. Depuis l'exposition environnementale typique qui comprend l'incubation d'un substrat polymère par des microorganismes ou des enzymes, seul un nombre limité de mesures sont possibles. Il s'agit notamment de celles relatives aux substrats, aux micro-organismes, ou aux produits réactifs. Quatre approches communes disponibles pour étudier les processus de biodégradation sont utilisées.

- Contrôle de la croissance microbienne.
- Contrôle de l'épuisement des substrats.
- Suivi des produits de la réaction.
- Surveillance des changements dans les propriétés du substrat.

Les mesures pour tester la biodégradabilité des polymères sont généralement basées sur une ou plusieurs de ces quatre approches de base [45].

III.4. L'amidon

III.4.1. Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles et constitue la principale source d'énergie pour la vie animale où la moitié de l'amidon produit industriellement est destiné à l'alimentation humaine. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions (1) comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et (2) comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs Industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. Il est devenu également, ces dernières années, une matière première intéressante pour la production de plastiques bio-basés et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence [46].

III.4.2. Structure de l'amidon natif

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisés, insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photo-synthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- Amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon;
- Amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon.

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique. L'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles: des lipides, des protéines et des matières minérales. Le **tableau III.2.** présente les différents constituants de l'amidon natif selon l'origine botanique, ainsi que certaines caractéristiques physicochimiques.

Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques des différents types d'amidon [47].

<i>Amidon</i>	<i>Amylose</i> (%)	<i>Lipides</i> (%)	<i>Protéines</i> (%)	<i>Minéraux</i> (%)	<i>Cristallinité</i> (%)	<i>Teneur en eau (%)</i>
<i>Blé</i>	26-27	0,63	0,30	0,10	36	13
<i>Maïs</i>	26-28	0,63	0,30	0,10	39	12-13
<i>Maïs cireux</i>	< 1	0,23	0,10	0,10	39	-
<i>Amylmaïs</i>	52-80	1,11	0,50	0,20	19	-
<i>Pomme de terre</i>	20-24	0,03	0,05	0,3	25	18-19

La composition chimique de l'amidon peut sembler d'une grande simplicité, mais elle est à l'origine d'une grande variété d'édifice macroscopiques. L'amidon est en fait une substance hétérogène, constituée de deux composants principaux, l'amylose et l'amylopectine, qui seraient synthétisés par des enzymes différentes et dont les proportions varient selon l'origine végétale de l'amidon [46].

III.4.2.1. Amylose

L'amylose est un polymère à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glucidiques (**Figure III.2**). La conformation et le mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène [48].

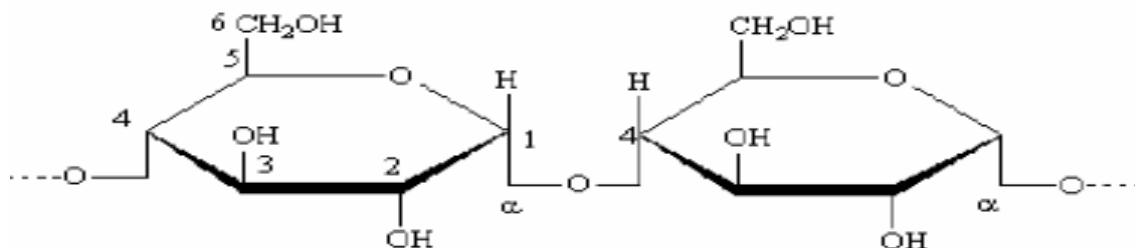


Figure III. 2. Structure de l'amylose [48].

III.4.2.2. Amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié, composé de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose liées par des liaisons glucidiques α -1,4, mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons α -1,6 glucidiques aux points de ramifications, formant ainsi une molécule arborescente (**Figure III.3.**) [48].

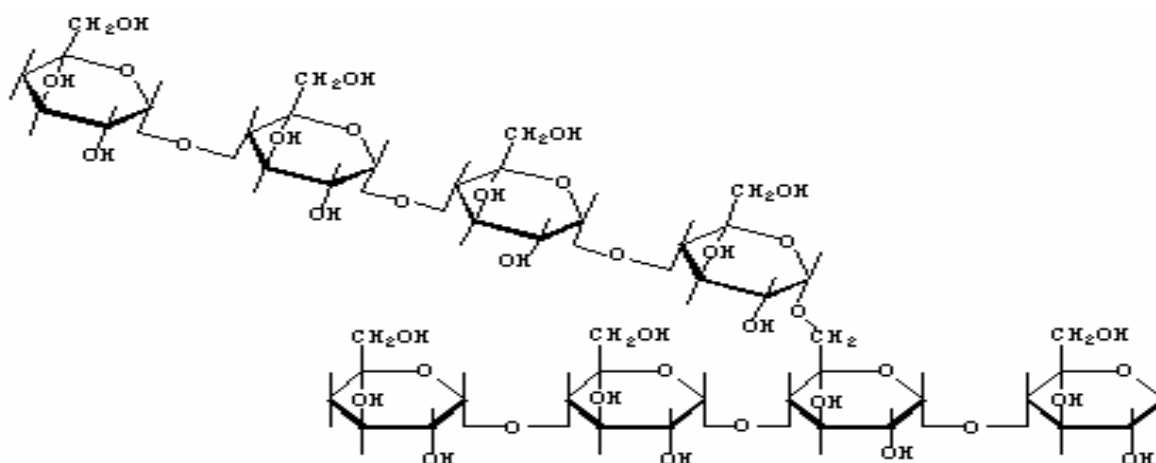


Figure III.3. Structure de l'amylopectine [48].

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées, mais elles sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées; il en résulte la formation de sortes de grappes plus ou moins étagées [49]. Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline [47].

III.4.3. Structure des granules d'amidon

L'amidon est stocké sous forme de granules dans les amyloplastes. Ces granules semi cristallins présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de la teneur en amylose (**Tableau III.3.**) [49].

Tableau III.3. Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique [47].

<i>Origine botanique</i>	<i>Forme</i>	<i>Diamètre (μm)</i>
<i>Blé</i>	lenticulaire, polyédrique	2-38
<i>Maïs</i>	Polyédrique	5-25
<i>Orge</i>	Lenticulaire	2-5
<i>Riz</i>	Polyédrique	3-8
<i>Pomme de terre</i>	Ellipsoïdale	15-100

Il est souvent possible de déterminer l'origine de l'amidon par simple examen microscopique. Cet examen permet d'observer des stries concentriques autour d'un point central : le hile [49]. Suivant son origine botanique, l'amidon natif se présente sous forme de grains de diverses formes (sphères, ellipsoïdes, plaquettes, polygones) et des dimensions compris entre 0,5 et 175 μm (**Figure III.4.**) [50].

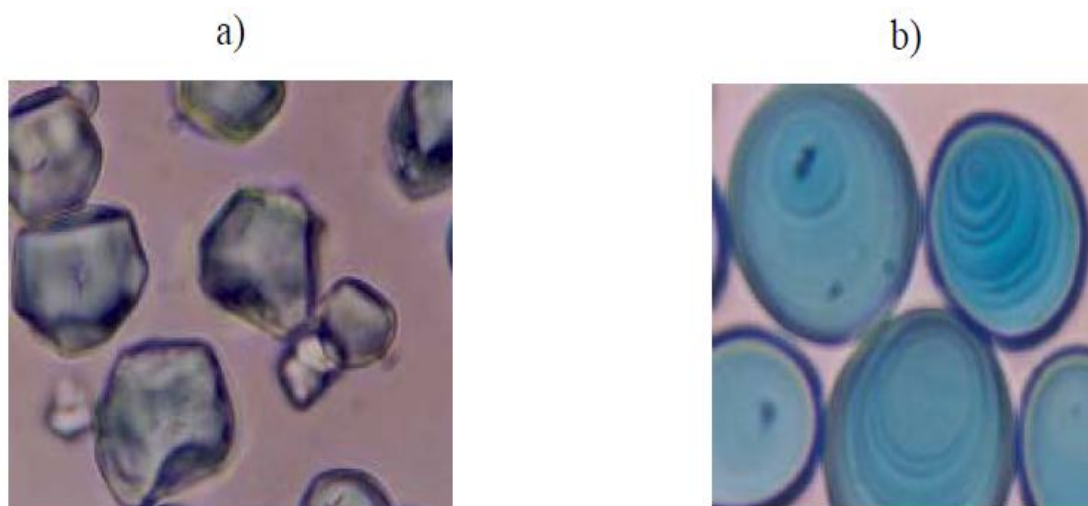


Figure III.4. Grains d'amidon de maïs : (a) de pomme de terre (b) observés en Microscopie optique (grossissement x100) [50].

Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes, comme l'illustre la **figure III.5.** [47].

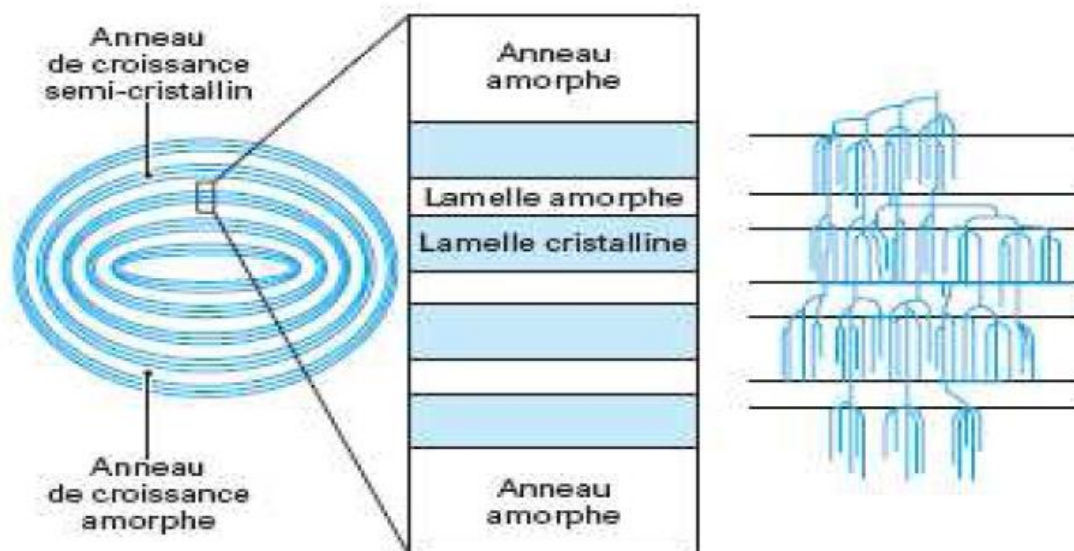


Figure III.5. Structure du granule d'amidon [46].

III.4.4. Transformation de l'amidon

L'amidon natif ne trouve que peu d'utilisation dans l'industrie sans traitement hygrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. A température ambiante, l'amidon est complètement insoluble dans l'eau. En présence d'un excès d'eau, avec un chauffage optimal, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et se solubilise, c'est la gélatinisation en raison de la grande viscosité de la solution. Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermomécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau. C'est la cuisson-extrusion [51].

III.4.4.1. Sorption

Avec l'augmentation de la température, la création d'interactions amidon-eau devient thermodynamiquement favorable. Il y'a donc fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'absorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit un pont par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire [52].

III.4.4.2. Gélatinisation

L'absorption d'eau croît avec la température et au-delà d'un point critique, la structure des granules d'amidon s'effondrent, ce qui permet la solubilisation de l'amylose et de l'amylopectine pour former une solution colloïdale : l'empois d'amidon. C'est le stade de la gélatinisation. La structure cristalline disparaît, les doubles hélices se dissocient et s'associent à des molécules d'eau et la viscosité de la suspension augmente considérablement. La température de gélatinisation du grain d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux et est assimilable à une fusion. Elle dépend donc de l'origine botanique de l'amidon, de la quantité d'eau, ainsi que des éventuels solutés présents dans l'eau [51].

III.4.4.3. Rétrogradation

Au cours du refroidissement de l'empois d'amidon, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, ce qui donne lieu à un phénomène de rétrogradation. La rétrogradation est la recristallisation de l'amidon hydraté. Les chaînes reforment des hélices similaires à celles présentes dans le granule. Ces hélices s'associent pour former un milieu hétérogène contenant des zones riches en amidon qui jouent le rôle de nœud de réticulation.

Lorsque la concentration en amidon est suffisante, il se forme un gel physique qui s'accompagne d'un changement de viscosité et d'une augmentation de l'opacité. La rétrogradation est un phénomène qui est influencé par la mobilité des molécules. La teneur en eau, la température et le temps sont donc des facteurs importants qui contrôlent ce phénomène. L'amylopectine, en raison de sa taille plus importante et des nombreuses ramifications est plus longue à rétrograder [51].

III.4.5. Plastification de l'amidon

Pour mettre en œuvre de l'amidon, il est nécessaire qu'il perde sa structure granulaire native semi-cristalline et acquière un comportement proche de celui d'un thermoplastique fondu. L'amidon à l'état natif ne présente pas de comportement thermoplastique intrinsèque.

A l'instar des polymères semi-cristallins conventionnels dont la phase cristalline peut être fondue sous l'action d'un chauffage, l'amidon natif fond mais à une température supérieure à sa température de dégradation. Pour rendre l'amidon "thermoplastique", il faut le déstructurer et le plastifier (**Figure III.6**).

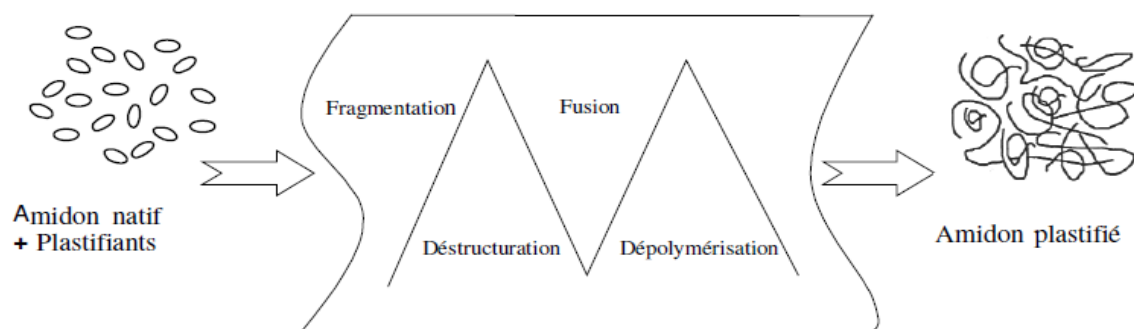


Figure III.6. Plastification de l'amidon par extrusion [52].

Lors de l'extrusion, quatre phénomènes se produisent à différents niveaux : fragmentation des grains d'amidon, rupture des liaisons hydrogène entre les molécules (déstructuration + plastification), fusion et dépolymérisation (rupture des chaînes macromoléculaires) partielle de l'amidon. L'amidon passe d'une forme solide granulaire à une phase fondue homogène sous l'effet thermomécanique. Au niveau macromoléculaire, les chaînes d'amidon sont organisées sous forme de strates concentriques entre lesquelles s'établissent des liaisons hydrogènes. La mise en forme d'un polymère induit un ramollissement, voire une fusion de celui-ci. Les interactions entre chaînes doivent être minimales, de sorte que les chaînes puissent glisser entre elles et conduire à un fluide visqueux. Pour diminuer les interactions entre chaînes et favoriser le glissement de celles-ci, des agents de déstructuration-plastification doivent être utilisés, qui auront respectivement les actions suivantes :

- L'agent déstructurant est un composé capable de rompre les liaisons hydrogènes en s'intercalant entre les chaînes glucosidiques, diminuant ainsi l'intensité des forces polaires (**Figure III.7.**).
- Le plastifiant est un composé chimique qui permet d'augmenter la mobilité des macromolécules. Il s'agit généralement d'un solvant lourd du polymère.

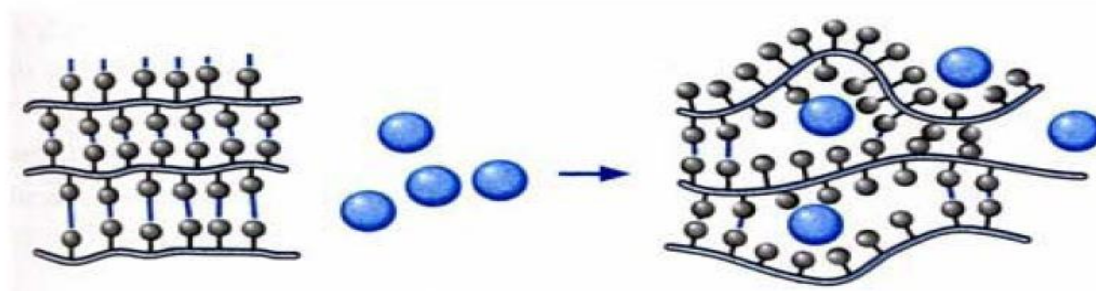


Figure III.7. Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [52].

III.4.6. Plastifiants de l'amidon

De nombreux auteurs se sont penchés sur le pouvoir plastifiant de certaines molécules sur l'amidon. Etant donné son caractère hydrophile, l'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon [53]. Cependant l'eau est un plastifiant volatil susceptible de s'évaporer pendant la mise en œuvre ou pendant le stockage ultérieur des matériaux obtenus. La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation des interactions intermoléculaires. Cette reformation se traduit notamment par une réorganisation de chaînes (phénomène de rétrogradation ou de densification). D'autres molécules moins volatiles sont donc utilisées. Il s'agit le plus souvent de composés comportant des groupements hydroxyles (polyols) favorisant la compatibilité avec l'amidon et diminuant l'intensité des interactions hydrogène entre chaînes. Parmi ceux-ci, le plus utilisé dans la littérature est le glycérol. D'autres polyols tels que les glycols, sorbitol, xylitol, fructose, glucose, l'urée, maltose sont aussi parfois utilisés [48].

Quel que soit le composé utilisé, l'eau est généralement présente au sein du matériau amylacé et influence ses propriétés. Il s'agit donc d'un système ternaire pouvant présenter différentes phases. Ainsi, à haute teneur en glycérol, certains auteurs notent l'apparition de domaines enrichis ou appauvris en glycérol. Récemment, il a été proposé un diagramme de phase pour le système amidon/eau/glycérol en fonction de la teneur en plastifiants, mettant en évidence les différentes interactions pouvant se produire (**Figure III.8.**). En fonction du taux de glycérol et d'humidité relative, le plastifiant se trouverait sous différents états dans la matrice amylacée.

Le plastifiant peut occuper les sites de sorption spécifique de l'amidon à faible teneur en eau et en glycérol, ou au contraire se trouve dans un état libre lorsque ces sites de sorption sont saturés, à forte humidité relative ou à concentration élevée en glycérol. Entre ces deux extrêmes, de complexes interactions entre les trois constituants du système peuvent se produire, le maximum de glycérol susceptible de jouer un rôle de plastifiant en se fixant sur les sites de sorption spécifique de l'amidon serait dépendant de la teneur en eau [54].

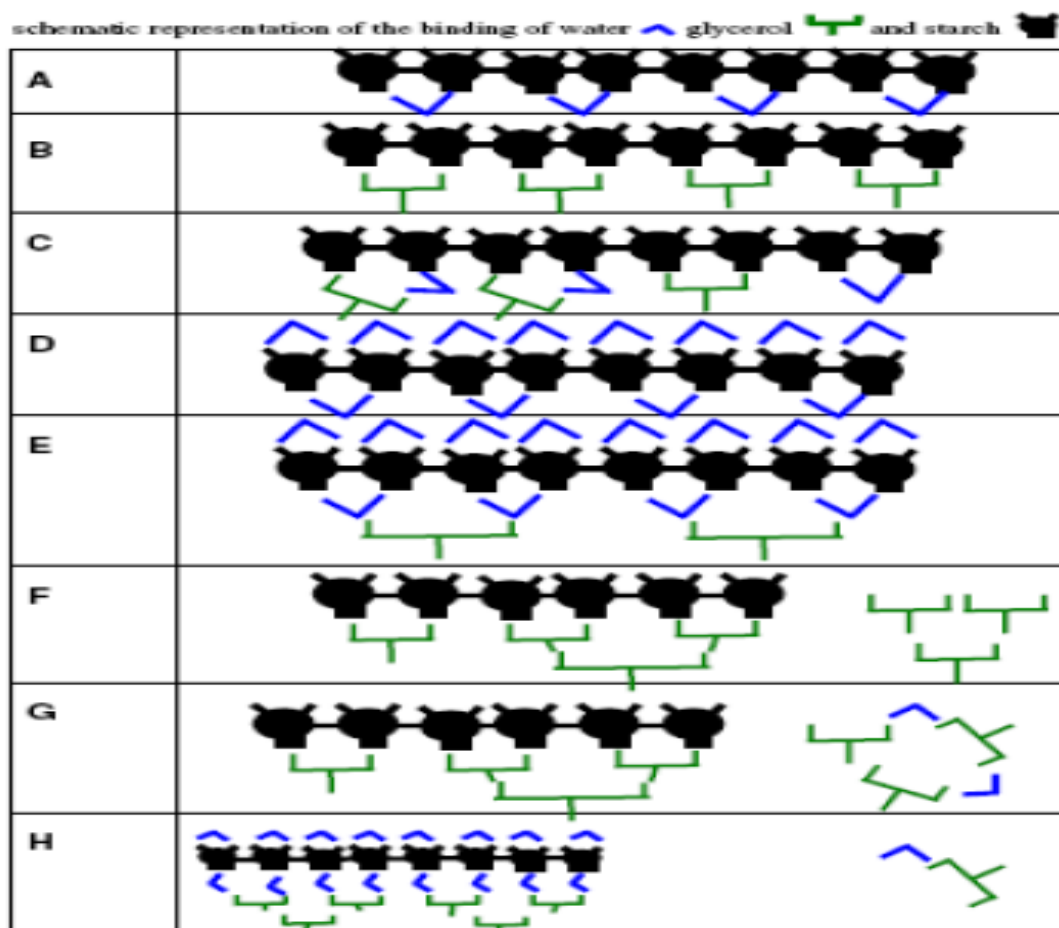
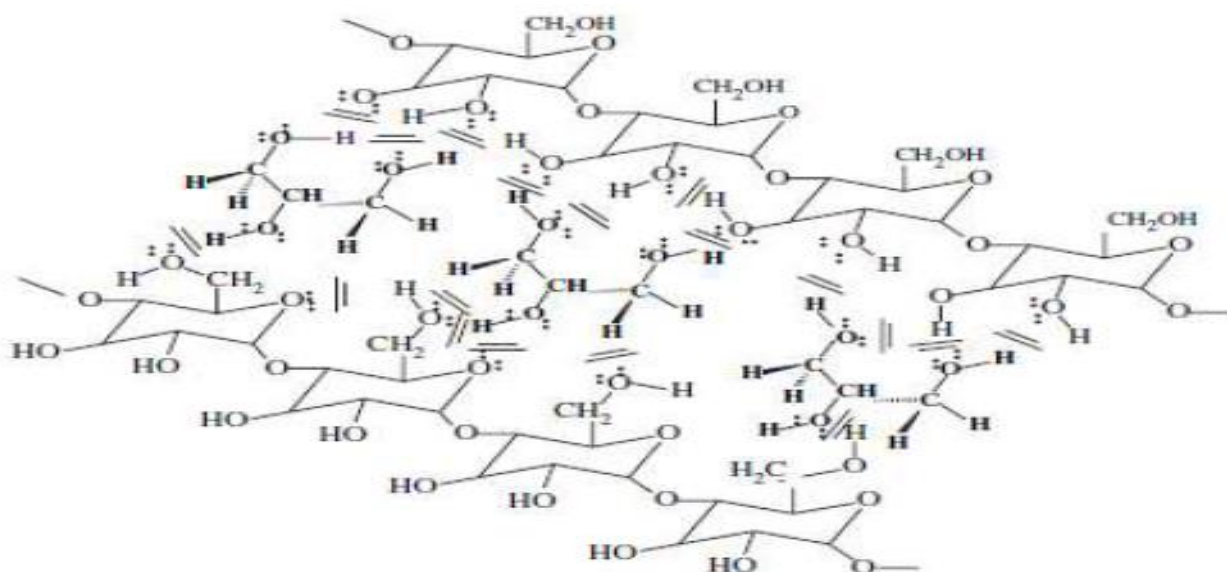


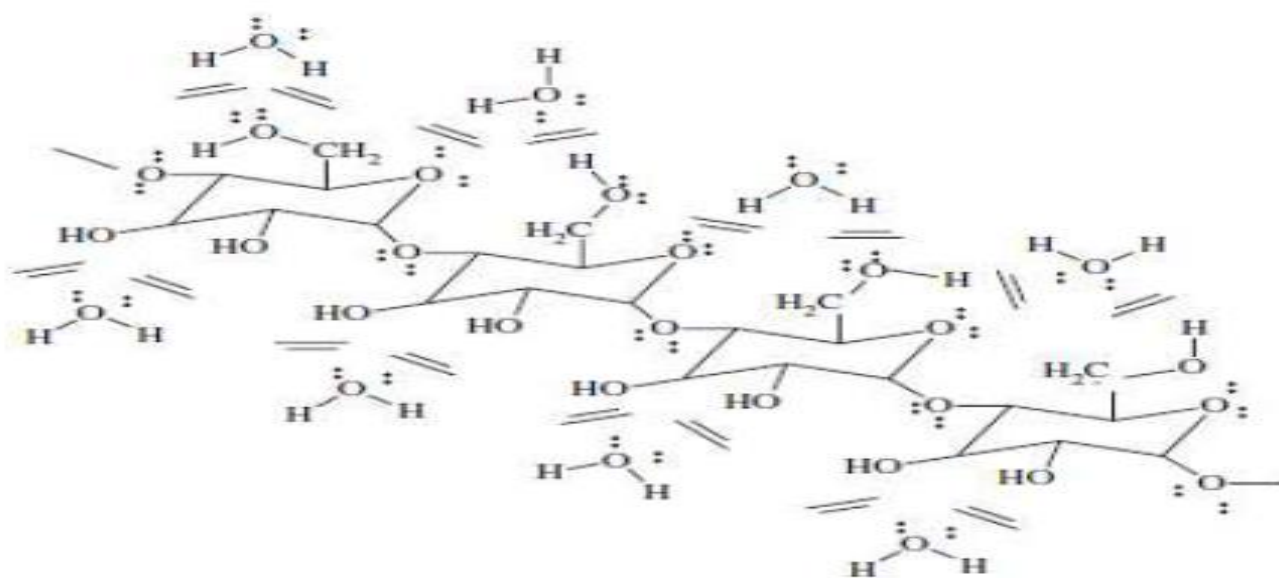
Figure III.8. Schéma représentant les liaisons entre l'amidon, le glycérol et l'eau [55].

III.4.7. Interaction amidon/plastifiant (TPS)

Le processus de transformation de l'amidon en thermoplastique (TPS) concerne la transformation des granules d'amidon semi-cristallins en des matériaux homogènes par destruction des liaisons hydrogène entre les macromolécules sous l'effet du cisaillement et de la température et en présence d'un plastifiant. Dans ce processus, de nouvelles liaisons hydrogènes entre plastifiant et amidon sont formées en remplacement des liaisons hydrogènes entre les molécules d'amidon, l'amidon est ainsi plastifié (**Figure III.9.**)[56].



(a) : Interactions entre l'amidon et le glycérol.



(b) : Interactions entre l'amidon et l'eau.

Figure III.9. Interactions plastifiant-amidon [57].

L'amidon thermoplastique à deux principaux inconvénients par rapport à la plupart des plastiques couramment utilisés, il est le plus souvent soluble dans l'eau et possède de mauvaises propriétés mécaniques. Sa résistance à l'eau ou les propriétés mécaniques peuvent être améliorées en le mélangeant avec certains polymères synthétiques, ou en ajoutant des fibres [56].

III.4.8. Propriétés de l'amidon plastifié**III.4.8.1. Propriétés physiques et thermiques**

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

La contrainte et l'allongement à la rupture dans les films d'amidon sont affectés par la teneur en glycérol. La contrainte diminue et la déformation augmente de manière significative avec l'augmentation du glycérol dans tous les films d'amidon [58]. Quand un plastifiant, tel que le glycérol, a été incorporé dans un réseau d'amidon, les interactions directes et la proximité entre les chaînes d'amidon ont été réduites. Par conséquent, en vertu des forces de traction, les mouvements des chaînes d'amidon sont facilités sur les films plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [58].

III.4.8.2. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu

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

- le rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéoplast).
- La filière rhéomètre, permettant des mesures en ligne au cours du procédé [59].

Chapitre IV Les mélanges à base d'amidon thermoplastique

IV.1. Mélanges amidon thermoplastique /polyéthylène

IV.1.1. Compatibilisation du système amidon/polyéthylène basse densité linéaire

Wang shujun et al. [60] ont réalisé une étude dans laquelle ils ont préparé puis caractérisé un mélange à base d'amidon thermoplastique et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBD-L). Pour cela, ils ont mélangé les composants selon l'ordre suivant: PEBD-L, amidon, glycérol, anhydride maléique (MA) et enfin le peroxyde de dicumyl (DCP) dans une extrudeuse à une vitesse de 15 trs/min et selon le profil de températures 140-145-150°C. Le TPS a été incorporé avec des taux de 50, 60, 70 et 90 %, alors que les concentrations du MA, du DCP et de glycérol ont été, respectivement, de 1% et 0,1% et 30%.

L'ajout du TPS polaire à la matrice polyéthylène apolaire a engendré la chute des propriétés en traction, à cause du manque d'adhésion entre les deux phases du mélange immiscible, ce qui a justifié l'emploi du MA et du DCP pour la synthèse in-situ de l'agent compatibilisant PEBD-L-g-MA. En effet, le greffage du MA sur le PEBD-L a été confirmé par suite à la mise en évidence, par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des groupements anhydride du MA à 1869 et 1791 cm^{-1} . La présence des groupes anhydrides sur la chaîne du PEBD-L a permis l'établissement de fortes interactions entre le copolymère et le TPS, ce qui a contribué à une nette amélioration des propriétés mécaniques des mélanges.

L'analyse thermogravimétrique des mélanges a montré une faible chute de la masse après l'évaporation de l'eau ou la sublimation du MA n'ayant pas réagit, aux environs de 100°C. Celle-ci est suivie d'une autre chute de masse vers 180°C due à l'évaporation du glycérol. La décomposition du TPS se produit aux alentours de 300°C alors que celle du PEBD-L est amorcée vers 400°C. D'autre part, il a été aussi noté que les mélanges compatibilisés présentaient une stabilité thermique supérieure à celles des mélanges sans MA, à cause de la réaction de greffage et l'amélioration de l'adhésion.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que la gélatinisation de l'amidon n'a pas été totale et que la rupture des mélanges s'accompagne de l'arrachement des grains, ce qui donne lieu à des microvides. En absence de MA, la séparation de phases est évidente. Mais, avec le MA, les grains d'amidon sont mieux plastifiés et forment

avec le PEBD-L une phase continue ne présentant aucune séparation de phase, ce qui supporte les résultats des essais mécaniques.

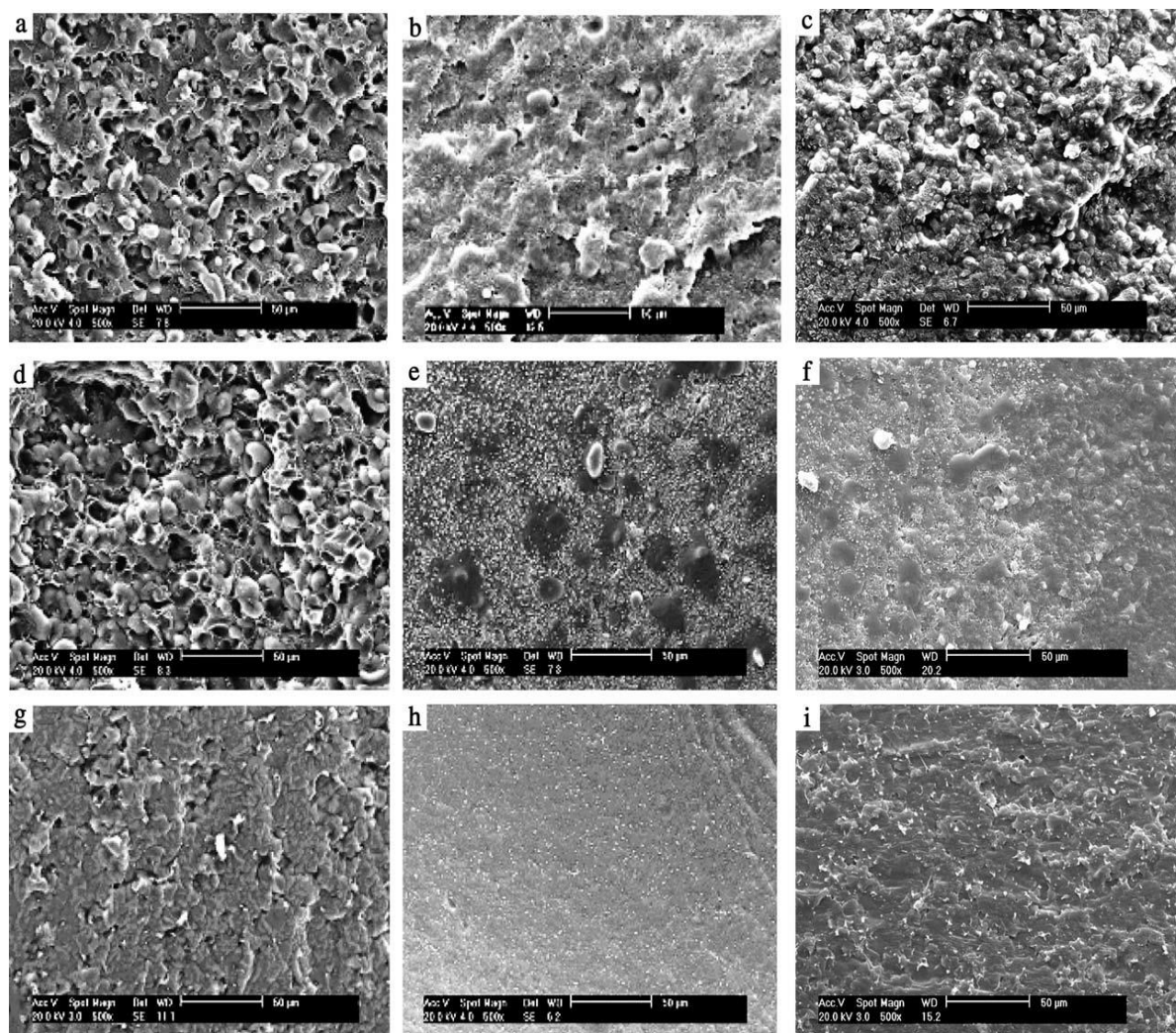


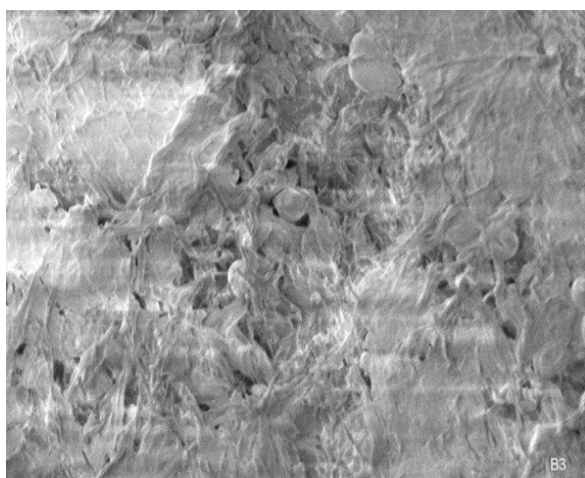
Figure IV.1. Microphotographies MEB des mélanges PEBD-L/TPS: Effets du taux de TPS et de la présence de DCP et de MA [60].

Waryat et al. [61] se sont aussi intéressés au même système TPS/PEBD-L compatibilisés par le PEBD-g-MA et ont étudié, en particulier, les propriétés mécaniques et la biodégradation. L'étude a été réalisée en trois étapes, la préparation de l'amidon thermoplastique, la synthèse de l'agent compatibilisant, et enfin la préparation du mélange biodégradable. L'amidon thermoplastique été préparé comme suit: après avoir mélangé pendant 5 minutes le glycérol et l'eau, l'amidon est ajouté et la suspension est gardée pendant 8 jours et ce pour que le glycérol soit absorbé par les granules d'amidon. Le mélange est ensuite transformé à 90°C et à 50 trs/min. Le compatibilisant est préparé dans une extrudeuse

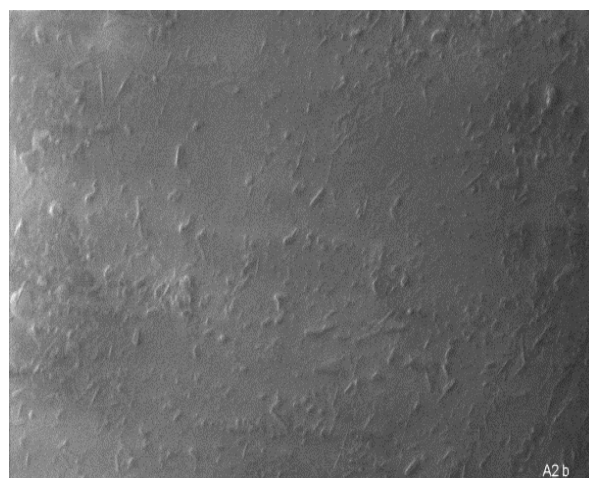
double vis, en utilisant 3 concentrations de MA, notamment 2,5, 5 et 7%, et un taux de DCP de 0,1% et ce à une vitesse de 90 trs/min et à une température de 150°C.

La caractérisation par microscopie électronique des mélanges avec et sans compatibilisant a montré que sans PEBD-L-g-MA, l'amidon ne révèle pas une bonne dispersion dans la matrice à cause de la grande tension interfaciale résultant de la différence de polarité entre les deux polymères. Or, par suite à l'ajout du PEBD-L-g-MA, une amélioration de la dispersion aboutit à la formation de matériaux homogènes à cause des interactions entre les groupements de l'amidon et l'anhydride maléique.

a/



b/



c/



d/

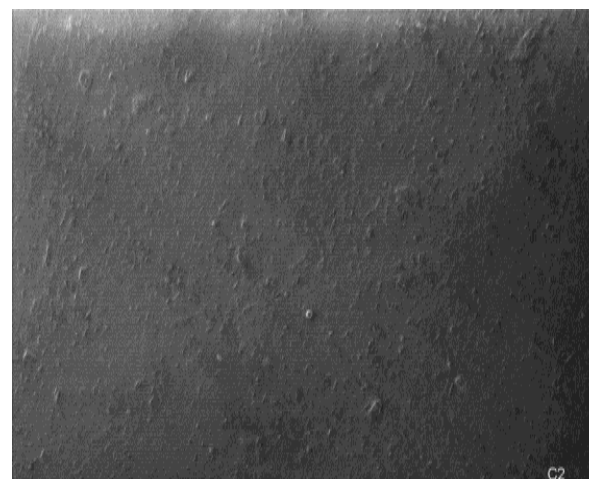


Figure IV.2. Microphotographies MEB des mélanges PEBD-L/TPS: a/ sans compatibilisant, et en présence de MA: b/2,5%, c/ 5% et d/ 7,5% [61]

L'incorporation de l'amidon tend à diminuer l'indice de fluidité et à augmenter le module d'élasticité. Les propriétés mécaniques, notamment la résistance à la traction s'accroît avec le compatibilisant à 2,5 et 5% d'anhydride maléique, résultant de la promotion de l'adhésion entre le PEBD-L et le TPS.

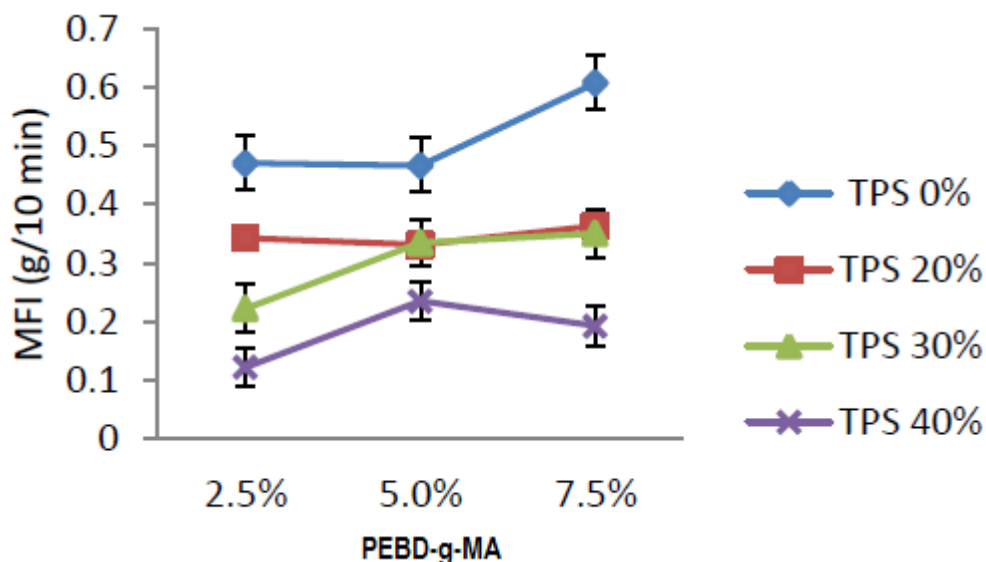


Figure IV.3. Variations de l'indice de fluidité en fonction du taux de TPS [61]

Quand le taux de MA est de 7,5%, la résistance à la traction diminue par suite aux interactions, lesquelles au lieu de s'établir entre le MA et le TPS, se produisent préférentiellement entre les groupements de MA qui se trouvent rapprochés quand le taux d'anhydride est élevé.

IV.1.2. Perméabilité aux gaz et à l'humidité et absorption d'eau

Euaphantasate et al. [62] se sont intéressés à l'étude de la capacité d'absorption d'eau et aux propriétés des mélanges PEBD-L/TPS. Pour cela, ils ont préparé des mélanges par extrusion bi-vis en malaxant ensemble et en une seule étape le PEBD-L, l'anhydride maléique, le glycérol et l'amidon dont le taux a été varié de 10 à 40%. Après extrusion, des films de 30 à 40 μm ont été préparé par soufflage. Les propriétés mécaniques et d'absorption d'eau ainsi que la perméabilité au CO_2 et à la vapeur d'eau ont été investies afin de conclure sur la possibilité d'utiliser ce système dans le domaine de l'emballage.

Les résultats ont montré que l'absorption d'eau est proportionnelle à la concentration de l'amidon dans le film et est rapide au début, au cours des premières heures d'exposition puis ralentit et enfin atteint un pallier de saturation. L'effet de la température est également important dans la mesure où la vitesse et la capacité d'absorption d'humidité sont d'autant plus

élevées que la température augmente. Les résultats des essais de traction ont montré que l'ajout du TPS conduit à une plus faible résistance mécanique, mais affecte peu la déformation à la rupture.

L'absorption d'humidité détériore notablement les propriétés en traction des films à cause du fait que la pénétration de la vapeur d'eau accentue l'interface entre les deux polymères immiscibles. Ces résultats ont été confortés par des observations au microscope électronique qui ont révélé le gonflement des granules d'amidon par suite à l'absorption de l'humidité, ce qui a permis l'apparition d'une interface plus importante.

L'étude de la perméabilité des films au dioxyde de carbone et à l'oxygène (O_2) est importante ce qui permet de considérer le système comme un bon candidat à l'emballage des fruits et des légumes frais. Pour cela, les taux d' O_2 et de CO_2 doivent être régulés de façon à ce que les produits emballés conservent leur fraîcheur et ce ménageant une atmosphère favorable par la diminution du taux d' O_2 émis et du maintien d'une quantité satisfaisante de CO_2 (emballage à atmosphère modifiée (MAP)). L'évaluation du facteur β , appelé perm-sélectivité et définit comme étant le rapport des coefficients de perméabilité au CO_2 et à l' O_2 des mélanges, a donné des valeurs comprises entre 2,5 et 2,9 impliquant une importante perméabilité au CO_2 . Cette grande perméabilité au CO_2 est due à la facilité de diffusion du CO_2 relativement à l' O_2 à cause du faible diamètre cinétique du CO_2 qui est de l'ordre de 3,3 Å contre une valeur de 3,46 Å pour l' O_2 .

Les valeurs des taux de transmission de la vapeur d'eau (Water Vapor Transmission Rate WVTR) varie de 31 à 63 $g\ m^{-1}\ j^{-1}$ et ce en fonction de la concentration de l'amidon dans le film. En effet, la structure à deux phases du mélange PEBD-L/TPS permet la pénétration de l'humidité à travers la surface, du fait que par sa présence, l'amidon affaiblit les interactions inter-chaînes dans la matrice PEBD-L ce qui crée des microvides et des rugosités susceptibles de faciliter le transfert de la vapeur d'eau. Cet aspect de surface a été révélé par la microscopie électronique à balayage qui a montré la transformation de la surface lisse du PEBD-L en une surface d'autant plus rugueuse que le taux d'amidon est plus important.

Tableau IV.1. Taux de transmission de la vapeur d'eau et taux de transmission de la vapeur d'eau spécifique (\mathcal{R}) des composites PEBD-L/amidon thermoplastique [62]

Taux d'amidon (%)	WVTR ($\text{g.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$)	Epaisseur (mm)	\mathcal{R} ($\text{g.mm.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$)
0	31.25 ± 0.92	0.0295	0.92 ± 0.04
10	52.23 ± 2.43	0.0327	1.71 ± 0.08
20	60.51 ± 2.43	0.0350	2.12 ± 0.08
30	63.02 ± 1.68	0.0357	2.25 ± 0.03
40	59.04 ± 5.04	0.0438	2.59 ± 0.26

IV.1.3. Composites à base d'amidon thermoplastique et de fibre végétale

Sarifuddin et al. [63] ont étudié les effets engendrés par l'addition de la bentonite et du feldspath comme charges minérales sur les propriétés mécaniques et physiques du composite PEBD/TPS/fibre de kenaf (KFC). La bentonite présente une taille moyenne de $23,1\mu\text{m}$ et une surface spécifique de $0,42\text{ m}^2/\text{g}$ alors que le feldspath a une taille moyenne de $13,6\mu\text{m}$ et une surface spécifique de $0,73\text{ m}^2/\text{g}$. La fibre de kenaf présente un diamètre moyen de 70 à $250\mu\text{m}$. Le TPS est préparé en utilisant 35% de glycérol. Le système PEBD/TPS étudié est de 90% PEBD et 10% TPS auquel on a ajouté 10 pcr de fibre de kenaf et fait varier le taux de charge minérale de 3 à 15 pcr .

L'étude des variations du couple en fonction du temps et de l'ajout des différentes charges a montré que le pic de stabilité, mesuré entre 18 et 20 minutes, est plus important pour les composites à charges minérales à cause de la formation d'agrégats. Aussi, les composites PEBD/TPS/bentonite présente un couple de stabilité plus élevé que celui des composites à feldspath, ce qui laisse penser que la bentonite impose des restrictions aux mouvements des chaînes plus importantes que celles engendrées par le feldspath. Aussi, les fortes interactions charge/matrice ainsi que la formation d'agrégats sont à l'origine d'une force de cisaillement importante d'où le développement d'un couple de malaxage plus élevé à la

stabilité. Par ailleurs, le plus faible couple de malaxage est développée pour les composites à feldspath ce qui synonyme de faibles interactions.

Les résultats en traction ont montré que les composites à bentonite exhibent un haut module, une déformation à la rupture plus faible et une contrainte à la rupture plus importante à cause de la petite taille des particules et de la surface spécifique élevée, résultant en une meilleure adhésion PEBD/bentonite. En effet, quand une plus grande surface spécifique est disponible, le mouillage des particules dispersées par la matrice est plus favorisé, ce qui entraîne une meilleure adhésion et donc aussi de bonnes performances (meilleur transfert de contraintes). Pour les taux supérieurs à 12 pcr, l'agglomération des particules produit des sites de concentration de contraintes qui engendrent la chute des propriétés. De plus, la forme cubique des particules de feldspath ne permet pas d'avoir une dispersion favorable à l'obtention de bonnes performances mécaniques.

L'analyse thermogravimétrique des composites PEBD/fibre de kenaf/TPS a montré que la perte de masse débute vers 200°C à cause de la volatilisation de l'eau adsorbée. Entre 300 et 370°C se produit la décomposition de l'amidon et des substances cellulosiques et l'évaporation du glycérol. La plus grande perte de masse est enregistrée au-delà de 400°C et est associée à la dégradation du PEBD. L'incorporation de la bentonite a augmenté la stabilité thermique des composites et ce en raison de sa structure minérale. Le feldspath a aussi contribué à améliorer la stabilité thermique des composites en formant une couche carbonisée appelée char et qui a joué le rôle de barrière contre le transfert de la chaleur vers l'intérieur de l'échantillon et a diminué la quantité de produits volatiles.

L'absorption d'eau par les composites a été attribuée aux fibres de kenaf et au TPS. On s'attendait à ce que le feldspath et la bentonite jouent le rôle de barrière contre la pénétration de l'eau, mais au contraire elle est devenue plus importante. Ceci a été attribué en premier au caractère hydrophile des deux charges et en second aux microvides de trouvant à l'interface polymère/charge. Par ailleurs, la bentonite a montré un caractère hydrophile supérieur à celui du feldspath en raison des groupements hydroxyles superficiels qui interagissent rapidement avec l'eau. L'absorption d'eau est aussi proportionnelle aux taux de charges.

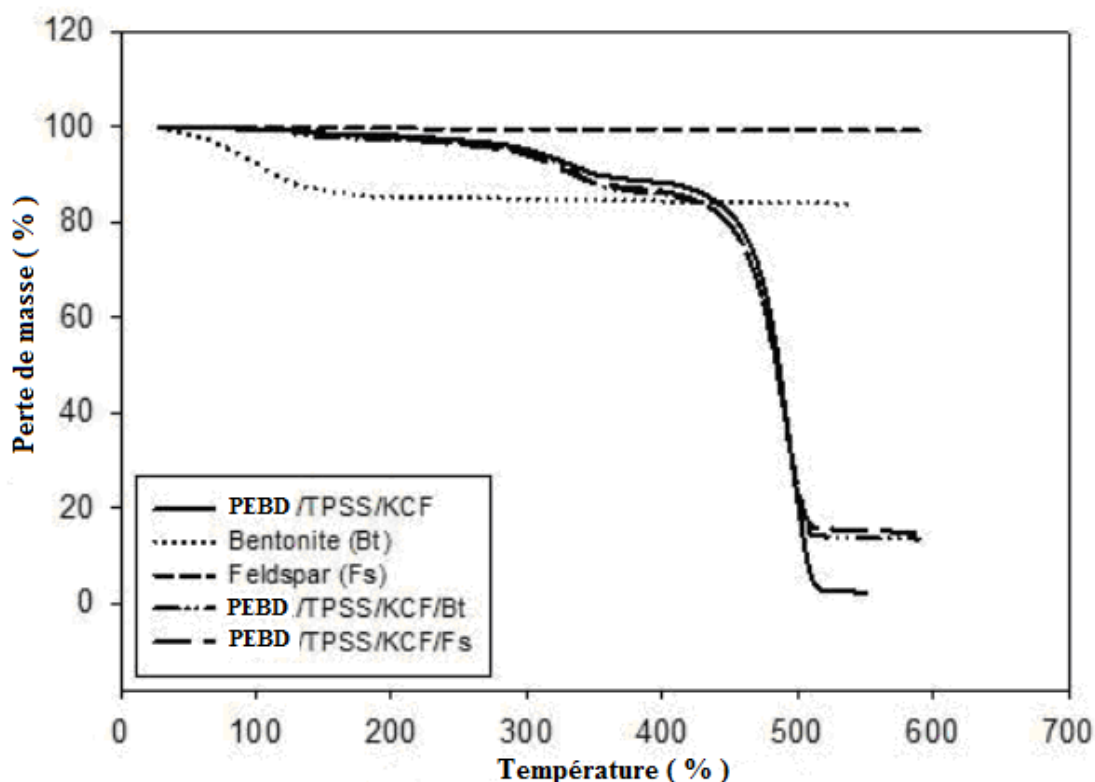


Figure IV.4. Thermogrammes TG des minerais de bentonite, de feldspath et de leurs composites [63].

Les observations morphologiques ont aussi révélé que la taille, la forme et la nature de la surface de la bentonite et du feldspath affectent considérablement les interactions à l'interface polymère/charge.

IV.1.4. Nanocomposites à base d'amidon thermoplastique et de polypropylène

Ferreira et al. [64] ont étudié l'effet de l'ajout d'une argile nanométrique sur les propriétés du système TPS /PP (70/30). Le mélange du polypropylène plastifié par l'acétyl tributylcitrate (ATBC) et l'amidon plastifié par le glycérol a été effectué par extrusion bi-vis en présence d'un agent de compatibilisation qui est le PP modifié par l'anhydride maléique (PP-g-MA). Une argile commerciale organophilisée (C30B) a été incorporée avec des taux de 1, 2,5 et 5%, relativement à la masse totale du mélange.

L'ajout de ATBC comme plastifiant pour le PP constituant la phase dispersée a permis d'éviter le phénomène d'exsudation du glycérol observée quand le PP n'est pas plastifié. Ce fait est dû essentiellement à la compatibilité de l'ATBC avec le glycérol. Aussi, l'ATBC a provoqué l'augmentation de la cristallinité et la diminution de la viscosité et la température de transition vitreuse T_g du PP.

Les résultats des observations microscopiques et de l'analyse dynamique mécanique (DMA) ont mis en évidence l'inefficacité du compatibilisant utilisé dans la promotion du mélange à un système compatible à cause de son faible taux de greffage par l'anhydride maléique. L'ajout de la nanocharge a contribué à la compatibilisation du mélange, mais en contrepartie, il a causé des altérations importantes au sein de la phase PP, en diminuant sévèrement la cristallinité, malgré que l'argile se trouve dispersée préférentiellement dans la phase majoritaire amidon. De ce fait, une diminution significative de l'absorption d'eau par la matrice est observée, par suite à l'effet barrière exercé par les nanoparticules.

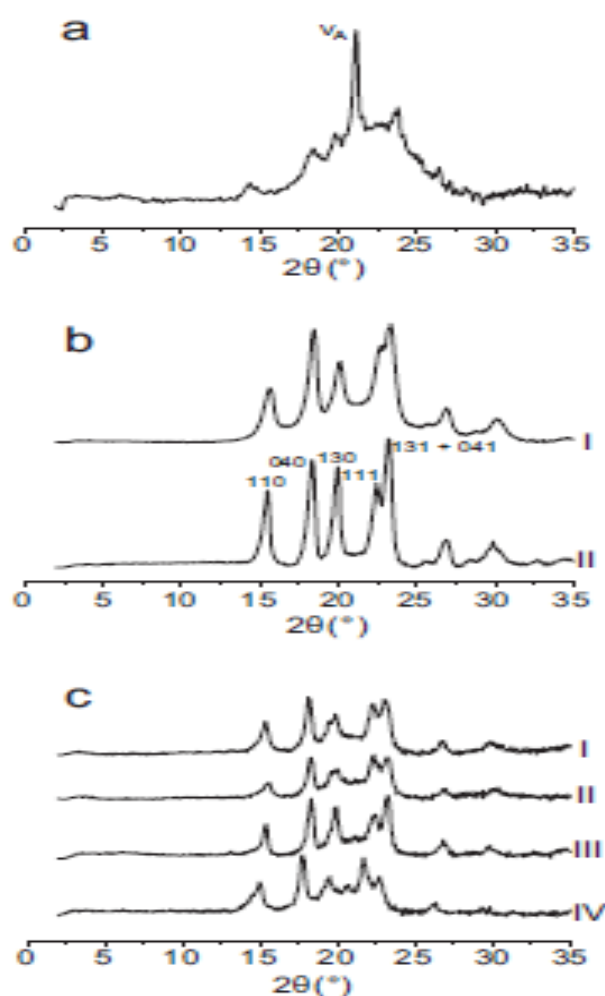


Figure IV.5. Diffractogrammes DRX de: a/ TPS, b/(-I-): PP, (-II-): PP plastifié par ATBC, c/ (-I-): TPS /PP (70/30)/PP-g-MA,(-II-): TPS /PP (70/30)/PP-g-MA/ C30B (1%),(-III-): TPS /PP (70/30)/PP-g-MA/ C30B (2,5 %), (-IV-): TPS /PP (70/30)/PP-g-MA/ C30B (5%) [64]

IV.2. Promotion de la plastification de l'amidon

Ning et al. [65] ont étudié les effets de l'acide citrique (AC) sur les propriétés du mélange PEBD-L/amidon/glycérol. La plastification de l'amidon ainsi que le mélange avec le polymère ont été effectués en une seule étape. La présence de l'acide a contribué à l'amélioration de la dispersion et la plastification de l'amidon et ce grâce à son acidité qui a contribué à la fragmentation et la dissolution des grains. Cette amélioration, qui s'est révélée par la réduction de la taille des granules d'amidon, est dépendante de la concentration de l'AC. En conséquence, un renforcement significatif des propriétés mécaniques, notamment en traction est observé, relativement aux mélanges sans acide citrique.

L'effet de l'acide citrique sur la plastification de l'amidon a aussi été mis en évidence par la diffraction des rayons X, qui a montré que la structure cristalline de l'amidon disparaît en présence de AC.

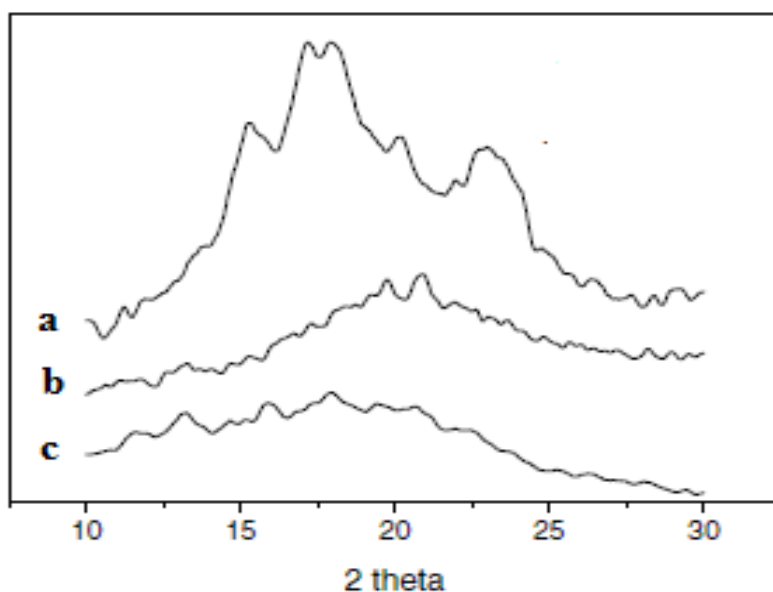


Figure IV.6. Diffractogrammes DRX de: a/ amidon natif, b/ amidon plastifié par le glycérol, c/ amidon plastifié par le glycérol et le l'acide citrique [65].

L'analyse DRX des mélanges PEBD-L/TPS avec et sans AC a montré que la structure cristalline du PEBD-L n'est pas affectée par le mélange avec l'amidon, car les pics de diffraction du polymère n'ont pas changé et indiquent toujours une structure orthorhombique, caractérisée par les pics de diffraction à 2θ d'environ: $21,28^\circ$, $23,58^\circ$ et $29,06^\circ$.

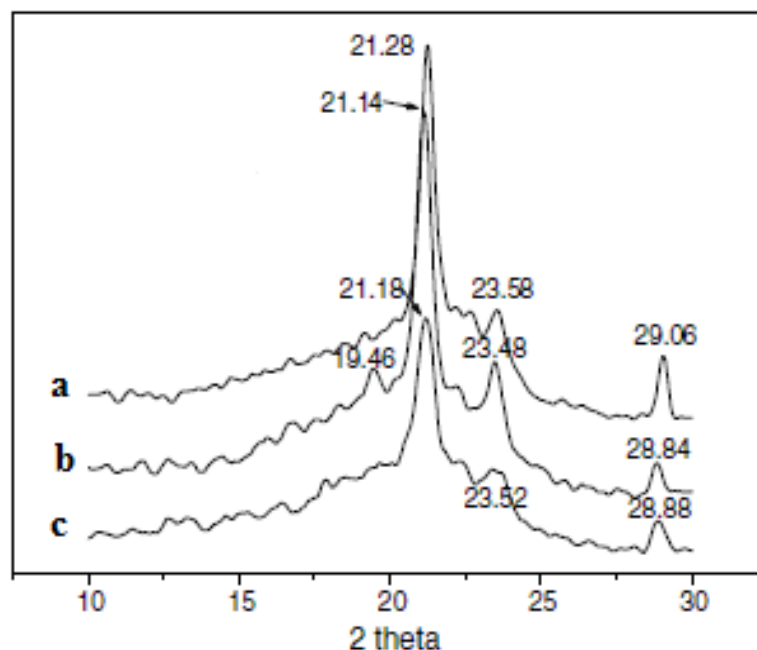


Figure IV.7. Diffractogrammes DRX de: a/PEBD-L, b/ PEBD-L/amidon plastifié par le glycérol, c/ PEBD-L/ amidon plastifié par le glycérol et le l'acide citrique [65].

Mais, au contraire, les distances entre les plans réticulaires ont été légèrement augmentées, ce qui stipule que l'ordre d'arrangement des macromolécules dans la structure cristalline a été affecté. Par ailleurs, en présence d'AC, la variation des distances inter-réticulaires a été minimisée, rendant ainsi compte d'une meilleure dispersion des deux matériaux l'un dans l'autre. L'addition d'AC a, d'autre part, contribué à l'augmentation de la résilience et de l'absorption d'eau des mélanges.

Tableau IV.2. Valeurs des distances inter-réticulaires du PEBD-L, PEBD-L/amidon plastifié par le glycérol et du PEBD-L/ amidon plastifié par le glycérol et l'acide citrique [65].

Echantillon	110		200		210	
	2θ	Distance interplanaire, d_{hkl} (Å)	2θ	Distance interplanaire, d_{hkl} (Å)	2θ	Distance interplanaire, d_{hkl} (Å)
PEBD-L	21.28	4.1757	23.58	3.7734	29.06	3.0939
GPTPS/PE	21.14	4.2031	23.48	3.7892	28.84	3.0960
CATPS/PE	21.18	4.1952	23.52	3.7829	28.88	3.0919

Chapitre V Matériaux et techniques expérimentales

V.1. Objectif

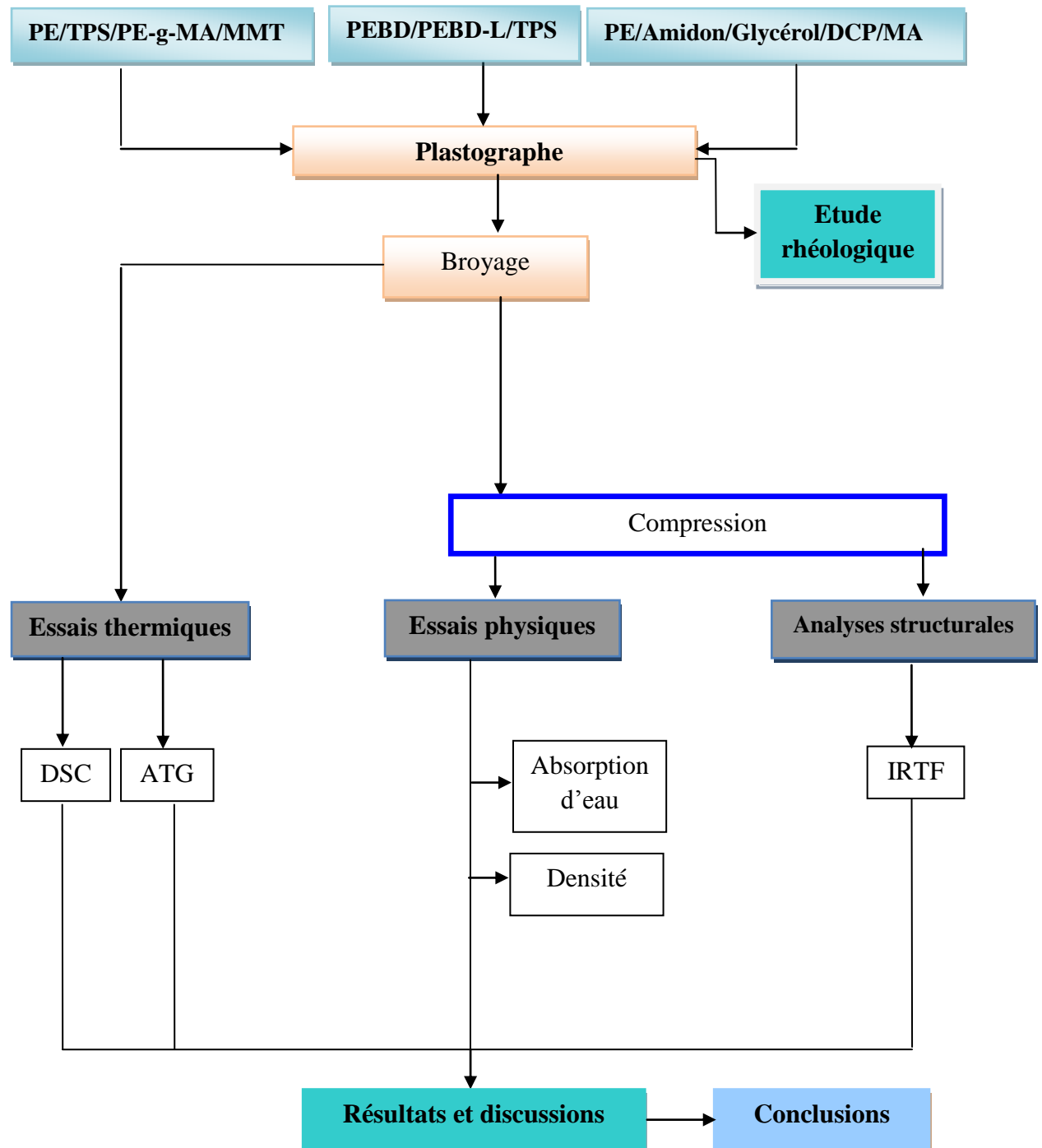
Le principal objectif de cette étude réside dans l'élaboration et la caractérisation de matériaux biodégradables à base d'un polymère synthétique dérivant du pétrole, le polyéthylène et d'un bioplastique préparé à partir de ressources végétales, l'amidon. Du fait de leur immiscibilité pouvant engendrer un comportement fragile, nous avons aussi tenté de compatibiliser ces systèmes par voies réactive et non réactive et de les renforcer par une argile nanométrique.

Le but de ce chapitre est, en premier, de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites et des nanocomposites polyéthylène /amidon thermoplastique et polyéthylène /amidon thermoplastique/ montmorillonite organophile. En second, le mode opératoire emprunté pour l'élaboration de ces matériaux ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées sont soigneusement décrites.

Les composites et nanocomposites polyéthylène /amidon thermoplastique et polyéthylène /amidon thermoplastique/ montmorillonite organophile ont été élaborés dans un mélangeur interne puis caractérisés par les essais suivants:

- La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ;
- La microscopie optique ;
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) ;
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ;
- Etude de couple de malaxage ;
- L'absorption d'eau ;
- Densité.

V.2. Organigramme du protocole pratique

**Figure V.1.** Protocole expérimental

V.3. Matériaux utilisés

➤ Polyéthylène basse densité (PEBD)

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;
- La température de fusion : 170-200 °C;
- Forme : Granulés translucides.

➤ Polyéthylène basse densité linéaire (PEBD-L)

Le PEBD-L utilisé est du type Equate EFDC 7087 fabriqué par la firme Equate. Il est caractérisé par les données suivantes:

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

➤ Composés utilisés pour la compatibilisation réactive

➤ Peroxyde de dicumyle (DCP)

Le peroxyde utilisé est le peroxyde de dicumyle se présentant sous forme d'un solide cristallin blanc et ayant la formule chimique décrite par la **figure V.2**.

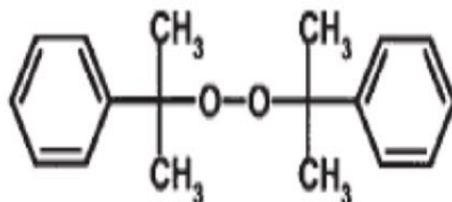


Figure V.2. Structure chimique du peroxyde de dicumyle [66].

➤ **Anhydride Maléique (AM)**

L'anhydride maléique employé dans cette étude est fabriqué par Prolabo. Il a les caractéristiques suivantes:

- Pureté: 98% ;
- Structure chimique: $C_4H_2O_3$;
- Présentation: cristaux blancs à transparents.

➤ **Montmorillonite organophile**

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom commercial Nanomer 1.34TCN synthétisée par la firme Nanocor. C'est une montmorillonite (MMT) organophile car elle est modifiée par un alkylammonium du type méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium dont la structure est donnée par la **figure V.4**.

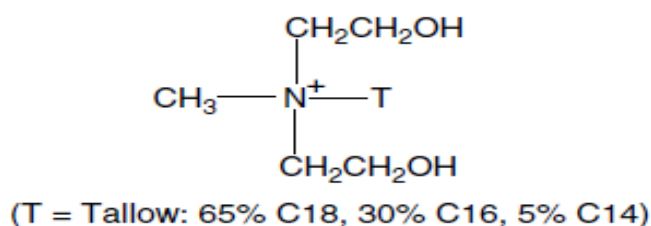


Figure V.3. Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium [67]

➤ **Amidon**

L'amidon de maïs utilisé est un grade commercial. Il se présente sous forme d'une poudre ayant une granulométrie moyenne, déterminée par microscopie optique, de l'ordre de 4 à 8 μm .

➤ **Plastifiant**

Le plastifiant utilisé avec l'amidon est le glycérol qui possède une densité de 1,25. Sa structure chimique est représentée sur le schéma de la **figure V.4**.

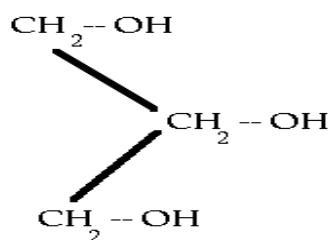


Figure V.4. Structure du glycérol

V.4. Préparation de l'amidon plastifié (TPS)

Dans cette étude, l'amidon plastifié est préparé selon le protocole expérimental qui suit [61]. En premier lieu, l'amidon est placé dans une étuve à 80°C pendant 3 heures pour le faire sécher. Ensuite, il est introduit dans mixeur où il agit dans le but de séparer les grains agglomérés. Une proportion de glycérol équivalente à 30 % massique est versée progressivement sur l'amidon sous agitation. Après l'addition complète du glycérol, la formulation est mélangée à haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. Enfin, le mélange obtenu est placé dans un sachet en plastique et conservé pendant 24h pour permettre la diffusion du plastifiant au sein des grains de l'amidon. Au bout de cette période, des masses d'environ 50 g des formulations amidon/glycérol sont malaxées dans le mélangeur interne de type Brabender. Les étapes de la procédure suivant laquelle a été préparé l'amidon sont illustrées par l'organigramme de la **figure V.5**.

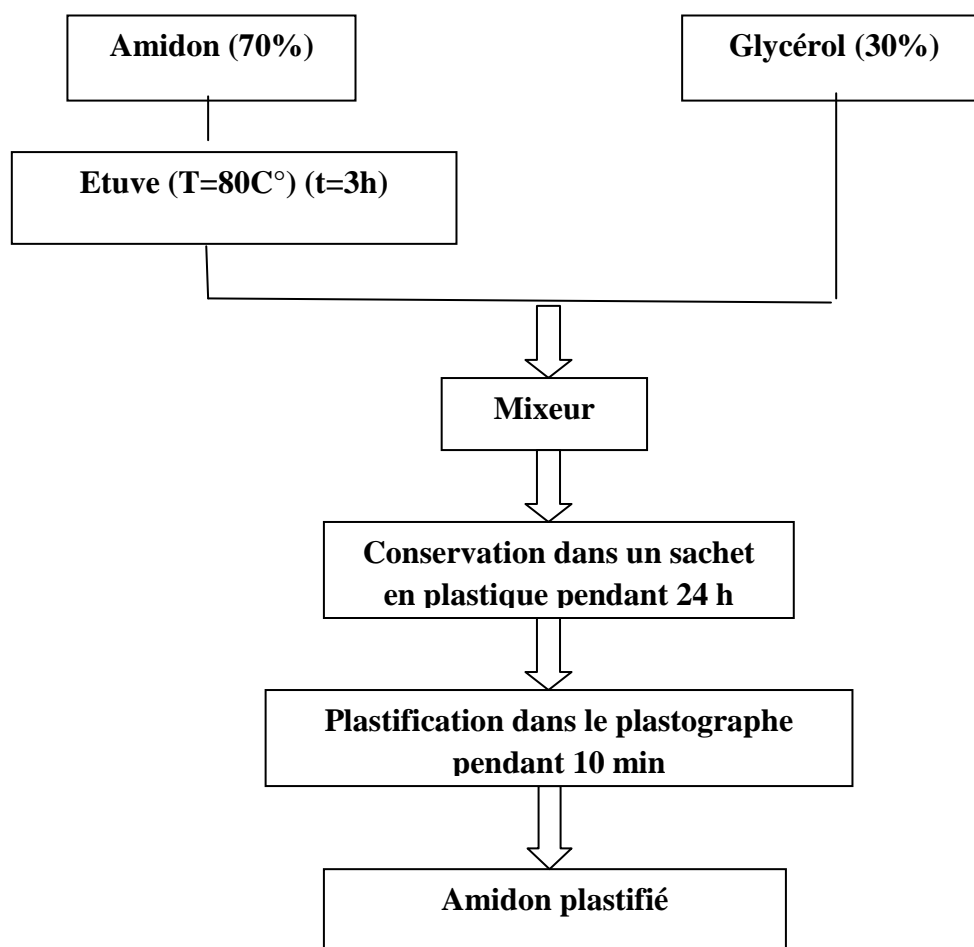


Figure V.5. Organigramme de plastification de l'amidon

V.5. Préparation du PEBD-g-AM

L'agent compatibilisant PEBD-g-AM a été préparé dans un mélangeur interne 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 30trs/min pendant une quinzaine de minutes. Après cela, le PEBD-g-AM a été broyé en utilisant un broyeur du type Brabender [61].

V.6. Préparation des composites

Les composites comportant comme matrice le mélange (PEBD-PEBD/L) (10/90) et le TPS avec des taux de 10, 20 et 40 % ont été préparés dans un mélangeur interne, en malaxant des masses de formulation égales à 44.16 g, à une température de 180°C, une vitesse de 30 trs/min et pendant un temps de mélange de 15 minutes, au bout duquel les mélanges sont extraits de la chambre du mélangeur puis refroidis à l'air libre.

Les mélanges ont été compatibilisés par deux méthodes différentes, notamment réactive et non réactive. La première méthode a consisté en l'ajout de l'agent compatibilisant PEBD-g-AM avec un taux de 10 % aux systèmes (PEBD-PEBD/L)/TPS. Par ailleurs, la compatibilisation réactive a été entretenue en mélangeant et en une seule étape les polymères (PEBD-PEBD/L), l'amidon, le glycérol (avec un taux de 30% par rapport à la masse de l'amidon), 1% d'anhydride maléique et à la fin 0,1% de DCP. Le taux d'amidon incorporé est de 10, 20 et 40%.

Les nanocomposites (PEBD-PEBD/L)/TPS/(MMT) ont été élaborés en incorporant aux formulations préparées précédemment avant et après compatibilisation un taux de MMT organophile égale à 5%. Les matériaux ainsi préparés ont été, par la suite, broyés puis caractérisés. Les formulations élaborées sont reportées dans les **tableaux V. 1 et V.2**.

Tableau V.1. Formulations (PEBD-PEBD/L)/TPS/(MMT) avec et sans PEBD-g-AM.

PEBD %	PEBDL %	TPS %	PE-g- A M%	MMT %
10	90	0	-	-
10	90	10	-	-
10	90	20	-	-
10	90	40	-	-
10	90	0	10	-
10	90	10	10	-
10	90	20	10	-
10	90	40	10	-
10	90	0	10	5
10	90	10	10	5
10	90	20	10	5
10	90	40	10	5

Tableau V.2. Formulations (PEBD-PEBD/L)/Amidon/glycérol compatibles en présence de DCP et de AM.

PEBD %	PEBDL %	Amidon %	Glycérol %	DCP %	AM %
10	90	20	30	0.1	1
10	90	20	30	0.1	1
10	90	20	30	0.1	1

V.7. Préparation des films

Pour la préparation des films destinés à la spectroscopie infrarouge et aux essais d'absorption d'eau, nous avons utilisé une presse manuelle Polylab sous les conditions de travail suivantes :

- Température des plateaux : 180°C ;
- Temps de préchauffage : 4 min ;
- Temps de dégazage : 1 min ;
- Temps de compression : 4 – 5 min ;
- Refroidissement à l'air libre.

V.8. Essais de caractérisation

V.8.1. Mesure du couple de malaxage

Au cours de la préparation des formulations, nous avons procédé à l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du le temps, afin d'avoir une idée sur les effets de l'incorporation du TPS et de la MMT ainsi que ceux de la compatibilisation sur la viscosité des mélanges.

V.8.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Lorsqu'une radiation infrarouge (IR) traverse un film mince de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorption situées dans la région allant de 4000 à 400 cm^{-1} qui sont dues à des vibrations et rotations particulières des groupes atomiques. L'analyse spectrale de films des formulations préparées a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type **Perkin**

Elmer 1000. Aussi, nous avons analysé, sous forme de pastille dans le bromure de potassium (KBr), l'amidon natif et l'amidon plastifié par le glycérol.

V.8.3. Caractérisations thermiques

V.8.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique de type **Perkin Elmer TGA 4000**. Un balayage de gaz inerte est assuré dans le compartiment balance, afin de protéger le mécanisme effectuant les pesées de tout risque d'oxydation. Le four contrôle l'atmosphère et la température de l'échantillon. Dans cette étude, les mesures ont été réalisées selon un balayage en température allant de l'ambiante jusqu'à 600°C, à une vitesse de 10°C / min, sous atmosphère inerte (azote). A partir des thermogrammes TG et DTG, donnant respectivement les variations de la perte de masse et la dérivé de la perte de masse par rapport au temps, en fonction de la température, nous avons évalué les températures: de début (T_{dd}), maximale (T_{dmax}) et finale (T_{fd}) de décomposition, les pertes de masse, la vitesse d'évolution de chaque stade (V_d) et enfin la masse résiduelle (m_{res}).

V.8.3.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Cet essai a été effectué au laboratoire de l'unité « Maprogaz » d'El Eulma, en utilisant un appareil DSC 200 de marque **Netzsch**. L'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon de 25 °C jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il a été possible de déterminer la température de gélification de l'amidon, la température de fusion T_f des composites, et d'évaluer leurs taux de cristallinité χ_c selon l'équation suivante [68]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (\text{éq.V. 1})$$

Avec :

ΔH_f : Enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré,

ΔH_f^0 : Enthalpie de fusion d'un PEBD totalement cristallin à la température d'équilibre thermodynamique. Une valeur de ΔH_f^0 de l'ordre de 276 J/g a été considérée [68].

V.8.4. Mesure de la densité

Les mesures de densité ont été effectuées sur un appareil balance du type **Ohaus** selon la norme ISO 1183, méthode A, conçue pour les matériaux possédant une densité supérieure à

1. le protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'essai consiste aux étapes suivantes :

- 1- Préparer le pycnomètre ;
- 2- Tarer la balance ;
- 3- Prendre un échantillon dont le poids varie de 1 à 5g ;
- 4- Mettre l'échantillon sur la corbeille, et enregistrer la masse W_a ;
- 5- Tarer la balance à nouveau puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion ;
- 6- Enregistrer la masse volumique selon la formule suivante :

$$d = \frac{W_a \times p(fl)}{W_a - W_{fl}} + 0.0012 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{éq. V. 2})$$

Où :

d: la masse volumique de l'échantillon exprimée en g/cm³

p(fl): la masse volumique du liquide d'immersion exprimée en g/cm³

W_a: le poids de l'échantillon dans l'air, exprimé en g

W_{fl}: la valeur absolue de la poussée hydrostatique, exprimé en g

0,0012 g/cm³ = la masse volumique de l'air dans les conditions normales

V.8.5. Evaluation du caractère hydrophile des mélanges

V.8.5.1. Teneur en eau

La teneur en eau (TE) d'un matériau hygroscopique est définie par la quantité d'eau contenue dans un produit, exprimée en pourcentage du poids de ce produit. C'est un paramètre qui permet de renseigner sur l'hydrophilie des formulations que nous avons réalisées ainsi que sur les additifs qui peuvent l'affecter. Un échantillon, sous forme de film, de masse initiale m_0

est séché dans une étuve à une température de 40°C pendant 24 heures puis pesé pour évaluer sa masse m_1 . La teneur en eau est évaluée à partir de l'équation suivante [69]:

$$TE(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{éq. V. 3})$$

m_0 : la masse initiale de l'échantillon humide

m_1 : la masse de l'échantillon sec

V.8.5.2. Absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a pour but d'évaluer le caractère hydrophile des composites et nanocomposites et leur capacité à absorber l'eau. Pour cela, des films d'une épaisseur moyenne de 0.05 mm, séchés et ayant une masse initiale (m_0) ont été plongés dans un récipient rempli d'eau distillée et leur masses ont été périodiquement mesurées (m_t) jusqu'à la saturation. L'absorption d'eau WA (%) est évaluée par l'équation suivante [69]:

$$WA(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{éq. V.4})$$

V.8.6. Microscopie optique

Les observations au microscope optique ont été effectuées au moyen d'un microscope optique Axioskop 40 de marque **Zeiss**. Pour cela, nous avons analysé l'amidon et le mélange amidon/ glycérol avant et après malaxage dans le plastographe afin de mettre en évidence l'effet du glycérol et/ou la température et le cisaillement sur la taille des grains d'amidon et sur le processus de gélatinisation.

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire a été consacré à la préparation et caractérisation de matériaux biodégradables basés sur la matrice PEBD-L/PEBD (90/10) qu'on a noté PEBD-L et l'amidon plastifié (TPS). Le système PEBD-L/PEBD (90/10) est miscible, contrairement à son mélange avec l'amidon qui est complètement incompatible. Pour cela, deux tentatives de compatibilisation ont été entreprises, notamment par un agent surfactant qui le PE-g-AM et par le mélange réactif par l'emploi de peroxyde et d'anhydride maléique. Une nanocharge, nanomer 1.34 TCN, a également été ajouté dans le but de renforcer les performances des mélanges PEBD-L/TPS.

D'après les résultats obtenus, il a pu être conclu d'après l'analyse infrarouge, le déplacement de la bande de vibration de la fonction carbonyle de l'anhydride maléique vers un nombre d'onde plus faible, ce qui met en évidence la réaction entre l'agent compatibilisant et les groupes hydroxyles de l'amidon.

L'analyse des résultats de l'évolution du couple de malaxage a permis de déduire que:

- ❖ Le couple de stabilité de l'ensemble des mélanges dépend étroitement du taux d'amidon ;
- ❖ La compatibilisation des mélanges et l'ajout de la MMT organophile affectent faiblement les valeurs du couple de malaxage ;
- ❖ Les effets combinés de la plastification par le glycérol et de la compatibilisation diminuent le couple de mélange.

Par ailleurs, l'analyse thermique par la caractérisation calorimétrique différentielle et thermogravimétrique a montré:

- ❖ La diminution du taux de cristallinité avec l'augmentation du taux de TPS ;
- ❖ La diminution de la stabilité thermique des mélanges relativement à la matrice.

D'autre part, l'étude du caractère hydrophile des composites a révélé que la teneur en eau et la capacité des mélanges à l'absorption d'eau sont essentiellement dictées par le taux de TPS et augmentent avec l'ajout de la MMT à cause de son caractère hydrophile.

Introduction

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

Or, cette surexploitation intensive des matières plastiques s'est accompagnée de l'accumulation d'énormes quantités de déchets par suite à leur résistance inhérente aux attaques microbiennes. Malgré l'importance considérable accordée aux procédés de recyclage, et aux opérations de gestion des déchets plastiques, les polymères recyclés présentent encore des propriétés médiocres et les risques environnementaux liés à leur mise en décharge continuent à sévir

Ainsi, face à la raréfaction du pétrole et aux inquiétudes environnementales, les polymères issus des ressources renouvelables se montrent attractifs et prometteurs car ils présentent de nombreux avantages. Ils peuvent, notamment, constituer des candidats adéquats pour la substitution des polymères synthétiques issus des ressources fossiles, réduire la pollution grâce à leur biodégradabilité et enfin diminuer la production de gaz à effet de serre .

Parmi la famille des polymères bio-ressourcés, et plus particulièrement celle des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique. On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes et est considéré comme le biopolymère le plus abondant après la cellulose. Ce polymère disponible, peu coûteux et d'origine naturelle n'est pas un polymère conventionnel mais plutôt complexe, car il nécessite des transformations dans le but de le rendre thermoplastique et de faciliter son incorporation aux polymères conventionnels auxquels, il peut conférer la propriété de biodégradabilité [1]. Parmi ces derniers, le mélange miscible polyéthylène à basse densité (PEBD)/ polyéthylène à basse densité linéaire (PEBD-L) (10/90) est largement utilisé dans le domaine du film agricole et pour emballage [2]. L'association de l'amidon à ce système est considérée comme une solution élégante et adaptée car elle permet de venir à bout des déchets engendrés par sa large consommation.

L'objectif de ce mémoire entre dans ce contexte et vise à l'élaboration de mélanges (PEBD)/ PEBD-L (10/90) avec des taux d'amidon thermoplastique (TPS), allant de 10 à 40%. La différence de polarité entre la matrice polyéthylène et le TPS a nécessité le recours à la compatibilisation:

- non réactive par l'ajout d'un agent surfactant qui est le polyéthylène greffé par l'anhydride maléique (AM) ;
- réactive par l'ajout du système formé d'AM et de peroxyde de dicumyl (DCP) et la synthèse in-situ du compatibilisant.

Afin de prévenir la détérioration des performances mécaniques du système (PEBD)/PEBD-L (10/90) totalement miscible et réduire la haute hydrophilicité des mélanges par suite à l'incorporation du TPS, un taux de 5% de montmorillonite organophile a été aussi ajouté.

Cette étude a ainsi porté sur trois types de séries de mélanges, notamment, les mélanges non compatibilisés polyéthylène /TPS, les mélanges polyéthylène /TPS compatibilisés par voie réactive et non réactive et enfin les nanocomposites polyéthylène /TPS/ montmorillonite organophile.

Le mémoire a été conçu en une partie théorique et une autre expérimentale. Les chapitres dédiés à l'étude théorique ont porté essentiellement sur les mélanges de polymères et les méthodes de leur compatibilisation, les polymères biodégradables et les nanocomposites. L'étude pratique a été détaillée en deux chapitres portant en premier sur la description des essais de caractérisation mis à profit puis sur les résultats et leurs discussions. Enfin, une conclusion et des perspectives relatives aux principaux résultats de ce travail sont formulées.

Liste des figures

Figure I.1.	Morphologie des mélanges (a) particulaire de 1 dans 2, (b) bicontinue et (c) particulaire de 2 dans 1.....	6
Figure I.2.	Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange.....	9
Figure I.3.	Structure de l'anhydride maléique.....	10
Figure II.1.	Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie montmorillonite.....	14
Figure II.2.	Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	15
Figure II.3.	Illustration schématique du traitement de surface de l'argile.....	16
Figure II.4.	Schéma des morphologies des nanocomposites.....	17
Figure II.5.	Différents modes d'élaboration des nanocomposites.....	18
Figure II.6.	Augmentation de la tortuosité dans les polymères nanocomposites.....	20
Figure III.1.	Classification des polymères biodégradables.....	22
Figure III.2.	Structure de l'amylose.....	30
Figure III.3.	Structure de l'amylopectine.....	30
Figure III.4.	Grains d'amidon de maïs : (a) de pomme de terre (b) observés en Microscopie optique (grossissement x100).....	31
Figure III.5.	Structure du granule d'amidon.....	32
Figure III.6.	Plastification de l'amidon par extrusion.....	34
Figure III.7.	Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	34
Figure III.8.	Schéma représentant les liaisons entre l'amidon, le glycérol et l'eau.....	36
Figure III.9.	Interactions plastifiant-amidon.....	37
Figure IV.1.	Microphotographies MEB des mélanges PEBD-L/TPS: Effets du taux de TPS et de la présence de DCP et d'AM.....	40
Figure IV.2.	Microphotographies MEB des mélanges PEBD-L/TPS: a/ sans compatibilisant, et en présence de AM: b/2,5%, c/ 5% et d/ 7,5%.....	41

Figure IV.3.	Variations de l'indice de fluidité en fonction du taux de TPS.....	42
Figure IV.4.	Thermogrammes TG des minerais de bentonite, de feldspath et de leurs composites.....	46
Figure IV.5.	Diffractogrammes DRX de: a/ TPS, b/(-I-): PP, (-II-): PP plastifié par ATBC, c/ (-I-): TPS /PP (70/30)/PP-g-AM,(-II-): TPS /PP (70/30)/PP-g-MA/ C30B(1%),(-III-): TPS /PP (70/30)/PP-g-AM/ C30B (2,5 %), (-IV-): TPS /PP (70/30)/PP-g-AM/ C30B (5%).....	47
Figure IV.6.	Diffractogrammes DRX de: a/ amidon natif, b/ amidon plastifié par le glycérol, c/ amidon plastifié par le glycérol et le l'acide citrique.....	48
Figure IV.7.	Diffractogrammes DRX de: a/PEBD-L, b/ PEBD-L/amidon plastifié par le glycérol, c/ PEBD-L/ amidon plastifié par le glycérol et le l'acide citrique.....	49
Figure V.1.	Protocole expérimental.....	51
Figure V.2.	Structure chimique du peroxyde de dicumyle.....	52
Figure V.3.	Structure chimique de l'ion méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium.....	53
Figure V.4.	Structure du glycérol.....	54
Figure V.5.	Organigramme de plastification de l'amidon.....	55
Figure VI.1.	Spectre infrarouge du mélange PEBD/PEBD-L (10/90).....	61
Figure VI.2.	Spectres infrarouge de l'amidon et du TPS.....	62
Figure VI.3.	Spectre IRTF du PEBD-g-AM.....	63
Figure VI.4.	Spectres infrarouge du PEBD-L et des composites PEBD-L/TPS, compatibilisés avec PE-g-AM et le système (DCP+AM).....	64
Figure VI.5.	Spectre infrarouge de la MMT organophile 1.34 TCN.....	65
Figure VI.6.	Spectres infrarouge des composites PEBD-L /TPS et nanocomposites PEBD-L /TPS/MMT compatibilisées avec PE-g-AM et à 20% de TPS.....	66
Figure VI.7.	Variations du couple de malaxage des composites PEBD-L/TPS en fonction du temps et du taux de TPS.....	67
Figure VI.8.	Variations du couple de malaxage des composites PEBD-L/PE-g-	68

	AM/TPS en fonction du temps et du taux de TPS.....	
Figure VI.9.	Variations du couple de malaxage des composites PEBD-L/TPS compatibilisés par le système (DCP+AM) en fonction du temps et du taux de TPS.....	68
Figure VI.10.	Variations du couple de malaxage du composite PEBD-L/TPS à 20% de TPS en fonction du temps lors de la compatibilisation par le PE-g-AM et par le système (DCP+AM).....	69
Figure VI.11.	Variations du couple de malaxage des nanocomposites PEBD- L/PE-g-AM /TPS/MMT en fonction du temps et du taux de TPS..	70
Figure VI.12.	Thermogrammes de l'amidon et du système amidon/glycérol.....	71
Figure VI.13.	Microphotographies optiques de l'amidon natif et de l'amidon plastifié par le glycérol avant et après malaxage dans le plastographe.....	73
Figure IV.14.	Variations du flux de chaleur des mélanges PEBD-L/TPS en fonction de la température et du taux de TPS.....	74
Figure VI.15.	Thermogrammes TG et DTG de l'amidon et du TPS.....	76
Figure VI.16.	Thermogrammes TG et DTG du PEBD-L.....	77
Figure VI.17.	Thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/TPS.....	78
Figure VI.18.	Thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/PE-g AM/TPS à 20% de TPS.....	80
Figure VI.19.	Thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/TPS, PEBD-L/PE-g-AM/TPS et PEBD-L/PE-g-AM/TPS/MMT à 20% de TPS.....	81
Figure VI.20.	Variations de l'absorption d'eau des mélanges PEBD-L/TPS en fonction du taux de TPS et du temps d'immersion.....	83
Figure VI.21.	Variations de l'absorption d'eau par les mélanges PEBD-L/TPS à 20% de TPS avant et après compatibilisation en fonction du temps d'immersion.....	84
Figure VI.22.	Effet de la MMT sur l'absorption d'eau des mélanges PEBD- L/PE-g-AM/TPS à 20% de TPS.....	85
Figure VI.23.	Variations de la teneur en eau des mélanges PEBD (50)/TPS avant et après compatibilisation en fonction du taux de TPS.....	86
Figure VI.24.	Effet de la MMT organophile sur la teneur en eau des mélanges	87

	PEBD (50)/PE-g-AM/TPS.....
Figure VI.25.	Variations de la densité des composites PEBD-L/TPS en 88 fonction du taux de TPS.....

Liste des tableaux

Tableau III.1.	Les applications en emballage des biopolymères.....	24
Tableau III.2.	Caractéristiques physico-chimiques des différents types d'amidon....	29
Tableau III.3.	Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique..	31
Tableau IV.1.	Taux de transmission de la vapeur d'eau et taux de transmission de la vapeur d'eau spécifique (\mathfrak{R}) des composites PEBD-L/amidon thermoplastique.....	44
Tableau IV.2.	Valeurs des distances inter-réticulaires du PEBD-L, PEBD- L/amidon plastifié par le glycérol et du PEBD-L/ amidon plastifié par le glycérol et l'acide citrique.....	49
Tableau V.1.	Formulations (PEBD-PEBD/L)/TPS/(MMT) avec et sans PEBD-g- AM.....	56
Tableau V.2.	Formulations (PEBD-PEBD/L)/Amidon/glycérol compatibles en présence de DCP et de AM.....	57
Tableau VI.1.	Caractéristiques thermiques du processus de gélatinisation de l'amidon natif et thermoplastique.....	72
Tableau VI.2.	Valeurs du taux de cristallinité des mélanges PEBD-L/TPS.....	75
Tableau VI.3.	Valeurs des paramètres de décomposition de l'amidon natif et plastifié.....	77
Tableau VI.4.	Valeurs des paramètres de décomposition des composites PEBD- L/TPS.....	82

Perspectives

A partir des conclusions et des résultats dégagés de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- Etude des propriétés mécaniques des mélanges étudiés ;
- Caractérisation par la diffraction des rayons X de l'amidon natif et plastifié et des mélanges ;
- Effectuer des essais de biodégradation.

Références bibliographiques

- [1] : P. Malumba, S. Janas, C. Deroanne, T. Masimango, F. Béra, « **Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique** », Biotechnol. Agron. Soc. Environ, Vol.: 15, (2011), pp 315-326.
- [2] : R.L. Morgan, M.J. Hill, P.J. Barham, “**Morphology, melting behavior and co-crystallization in polyethylene blends: the effect of cooling rate on two homogeneously mixed blends**”, Polymer, Vol.: 40, (1999), pp 337-348.
- [3] : N. Mechbal, « **Evolution de la morphologie des mélanges de polymères non miscible en écoulement élongationnel et en cisaillement** », Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, (2008), 203p.
- [4]: W. Baker, G.H. Hu, « **Introduction**», In: W. Baker, G.H. Hu and C.E. Scott, «**Reactive polymer blending** », Ed.: Hanser Publishers, Munich, (2001).
- [5]: L. A. Utracki, « **Polymer Blends** », Report Rapra Technology, Vol.: 11, (2000), 1-170p.
- [6]: N. A. Wilkinson, A.J. Ryan, « **Polymer processing and structure development**», Ed.: Springer, London, (1998).
- [7]: L.M. Robeso, « **Polymer blends: a comprehensive Review**», Ed.: Hanser, Munich, (2007).
- [8]: Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Hlavatà, A. Sikora, « **Polymer blends** », In: «**Encyclopedia of polymer science and technology**», Vol.: 01, Ed.: John Wiley & Sons, New York, (2005).
- [9]: L. A. Utracki, «**Polymer alloys and blends, thermodynamics and rheology**», Ed.: Hanser Publishers, Munich, (1989).
- [10]: C. Koning, V. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jérôme, «**Strategies for compatibilization of polymer blends**», Progress in Polymer Science, Vol. : 23, (1998) , pp 707-757.
- [11] : S. Pimbert, «**Etude de mélanges de polymères : systèmes miscibles, non miscibles**

- et mélanges polymères- additifs**», Ed. : Universitaires Européennes, France, (2010).
- [12]: N. Mnif, **«Elaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage»**, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2008) ,193p.
- [13] : R. Omeir, S. Merzouki, **«Etude de l'effet de la nature des phases et de la compatibilisation sur la variation des propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges Polypropylène/Polyéthylène basse densité»**, Mémoire d'Ingéniorat, Université Ferhat Abbas- Sétif, (2008), 81p.
- [14]: L.A. Ultracki, **« Economics of polymer blends »**, Polym. Eng. Sci., Vol.22, (1982), pp 1166-1175.
- [15]: L. A. Utracki, **«Commercial polymer blends»**, Ed: Chapman and Hall, London, (1998).
- [16]: A. Colbeaux, **«Compatibilisation de mélanges polypropylene/polyethylene par extrusion réactive »**, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2001), 340p.
- [17]: C. Chevallier, **«Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques»**, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne, (2012) ,203p.
- [18] : M. D. Belekian, **«Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxyle et/ou d'alcoxyamines»**, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, (2012), 201p.
- [19]: P. Meneghetti, S. Qutubuddin, **«Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites»**, Thermochemica Acta, (2006), pp 74-77.
- [20] : A. Loiseau, **«Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèle laponite/polyoxyde d'éthylène»**, Thèse de Doctorat, Université du Maine, France, (2006), 211p.
- [21] : A. Rachini, **«Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications»**, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace,

- Mulhouse, France, (2007), 211p.
- [22]: S. Wallf, M.J. Wang, E.H. Tan, «**Surface energy of fillers and its effect on rubber reinforcement**», I, KautschukGummiKunststoffe, Vol.: 47, (1994), pp780-798.
- [23]: B.K.G. Theng, «**Clay polymer interactions summary and perspectives**», Polymer, Vol.: 30, (1982), pp 1-10.
- [24]: K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, “**Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review**”, Water Research, Vol.: 42, 2008, pp1343-1368.
- [25]: M. Alexandre, P. Dubois, “**Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, proprieties and uses of materials**”, Journal of Science and Engineering, Vol.: 28, 2000, pp 01-36.
- [26] : E. Reynaud, «**Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques**», Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2000), 180p.
- [27]: Q. H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, D.R. Paul, « **Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development**», Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.: 5, (2005), pp 1574-1592.
- [28]: S.S. Ray, M. Bousmina, « **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world** », Progress in Materials Science, Vol.: 50, (2005), pp 962-1079.
- [29] : K. Boubekri, «**Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène**», Thèse de Doctorat, Université de Laval, Canada (2006), 110p.
- [30] : C. Boulechfar, «**Synthèse des nanocomposites à matrice des polyoléfines**», Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2007).
- [31] : M. Moreaud, «**Propriétés morphologiques multi-échelles et prévision du comportement diélectrique des nanocomposites**», Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, (2006), 208p.
- [32]: J.H. Koo, « **Polymer nanocomposites: processing, characterization and applications**», McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, New York, (2006).

- [33] : A. Moulachcen, **«Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite»**, Mémoire de Magister, Université de Boumerdès, Algérie, (2008).
- [34] : S. Solariski, **«Développement de nouveaux filment de polylactide nanocomposites»**, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, (2006), 210p.
- [35] : F. Peurton, **«Nanocomposites à matrice thermoplastiques et renforts plaquettaires : relations élaboration- structure-propriétés»**, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille I, France, (2008), 198p.
- [36] : M. Ünal, **«Preparation and characterization of SEBS-clay nanocomposites»**, Thèse de Doctorat, Université de Sabanci, Turquie, (2004).
- [37] : N. Jarroux, **« Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications »**, Techniques de l'ingénieur, Vol.: AM 3580, Paris, (2012).
- [38]: E. Schwach, L. Avérous, **«Starch-based biodegradable blends: morphology andbiodegradable multiphase systems based on plasticized starch»**, J. Macromol. Sci. Part C, Polym. Rev., Vol.: C4, (2004), pp 231–274.
- [39]: D. P. Martin, S. F. Williams, **«Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, Biochem»**, Engineering Journal, Vol.: 16, (2003), pp 97–105.
- [40]: O. Pillai, **“Polymers in drug delivery”**, Curr. Open. Chem. Biol.,Vol.: 5, (2001), pp 447–451.
- [41]: E. Chiellini, R. Solaro, **«Biodegradable polymers and plastic»**, kluwer academic/plenumpublishers, New-York, Etats Unis, (2003).
- [42] : C. Mazollier, A. Taullet, **«Paillages et ficelles biodégradables: une alternative pour lemaraîchage »**, Bio. Alter. Agri., Vol. : 59, (2003), pp 10–13.
- [43] : H. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, **« Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique »**, J. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., Vol. : 10, (2006), pp 185–196.
- [44]: D.L. Kaplan, J.M. Mayer, D. Ball, J. MacCassie, A.L. Allen, P. Stenhouse, **«Fundamentals of biodegradables polymers»**, In : C. Ching, D.L. Kaplan, E.L.

- Thomas (eds), **«Biodegradables polymers and packing»**, Teckning publishing, Inc., Pennsylvania, Etats Unis (1993).
- [45]: K. P. David, **«Biodegradable Polymers»**, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, Grande Bretagne, (2006).
- [46] : B. Boursier, **«Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires»**, Techniques de l'Ingénieur, (2005).Disponible sur<<http://www.techniques-ingenieur.fr/base>>. «documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html ». Consulté le : 25/04/2014.
- [47]: A. Guilbot, C. Mercier, **«Starch», In: "The polysaccharides»**, Vol. : 3, Ed.: G.O. Aspinall, New-York, Etats Unis, (1985).
- [48] : E. Schwach, **«Etude de système multi phases biodégradable à base d'amidon»**, Thèse de Doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne, France, (2004), 222p.
- [49]: D.J. Gallant, B. Boucher, M. Baldwin, **«Microscopy of starch: evidence of a new level ofgranule organization»**, Carb. Polym., Vol.: 32, (1997), pp 177-191.
- [50]: S. Mishra, T. Rai, **«Morphology and functional properties of corn, potato and tapiocastarches»** Food Hydrocolloids, Vol.: 20, (2006), pp 557-566.
- [51] : E. Landreau, **«matériaux issus de ressources renouvelables mélange amidon plastifié / PA11 compatibilités»**, Thèse de Doctorat, Reims Champagne-Ardenne, France, (2008).
- [52]: K. Poutanen, P. Forsell, **«Modification of starch properties with plasticizers »**, Trends in Polymer Science, Vol.: 4, (1996), pp 128-132.
- [53]: I. Tomka, **«Thermoplastic starch»**, Adv. Exp. Med. Biol., Vol.: 302, (1991), pp 627-637.
- [54] : L. Belard, **«Nouvelles stratégies d'hyrophobation des matériaux à base d'amidon plastifié»**, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne –Ardenne, France, (2007) ,196p.
- [55] : F. Teyssandier, **«Formulation et morphologie de mélange de polymères thermoplastiques à base d'amidon»**, Thèse de Doctorat, Institut National des Science Appliquées de Lyon, (2011), 214p.

- [56]: L. Hongsheng, X. Fengwei, Y. Long, C. Ling, L. Lin, «**Thermal processing of starch-based polymers**», Progress in Polymer Science, Vol.: 34, (2009), pp 1348-1368.
- [57]: D. S. Rosa, C. L. Carvalho, F. Gaboardi, M. L. Rezende, M. I. B. Tavares, M. S. M. Petro, M. R. Calil, «**Evaluation of enzymatic degradation based on the quantification of glucosein thermoplastic starch and its characterization by mechanical and morphological properties and NMR measurements**»; Polymer Testing, Vol.: 27, (2008), pp 827-834.
- [58]: S .Mali, L.B. Karam, L.P. Ramos, M.V. E. Grossmann, «**Relationships among the Composition and Physicochemical Properties of Starches with the Characteristics of Their Films**», Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol.: 52, (2004), pp 7720-7725.
- [59]: G. Valle, A. Buléon, P.J. Carreau, P.A. Lavoie, «**Vergnes relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch**». Journal of Rheology, Vol.: 42(3), (1998), pp 507-525.
- [60]: W. Shujun, Y. Jiugao, Y. Jinglin., «**Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends**», Polymer Degradation and Stability, Vol.: 87, (2005), pp 385-401.
- [61]: Waryat, M. Romli, A. Suryani, I. Yuliasih, S. Johan, «**Using of a compatibilizer to improve morphological, physical and mechanical properties of biodegradable plastic from thermoplastic starch/LLDPE blends**» ,IJET-IJENS, Vol. :13, (2013), pp115-122.
- [62]: N. Euaphantasate, P. Prachyawasin, S. Uaopon, P. Methacanon, «**Moisture sorption characteristic and their relative properties of thermoplastic starch/linear low density polyethylene films for food packaging**», Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.: 18, (2008), pp 103-109.
- [63]: S. Norshahida, I. Hanafi, «**Comparative Study on the Effect Bentonite or feldspar filled low-density polyethylene/thermoplastic sago starch/kenaf core fiber composites**», BioResources, Vol.: 08, (2013), pp 4238-4257.
- [64]: H. W. Ferreira, R. Rachel, Khalili, J.M. Mario, «**Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene**», Journal

- Industrial Corps and Products, Vol.: 52, (2014), pp 38-45 .
- [65]: N. Wang, J. Yu, Maxiao fei, Y. Wu, «**The influence of citric and on the properities of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends**», Journal Carbohydrate Polymers, Vol.: 67, (2007), pp 446-453.
- [66]: S. Mani, «**Fundamentals aspects of cross linking control of PDMS rubber at high temperatures using tempo nitroxide**». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon I, France, (2011), 119p.
- [67]: G. Maluceli, S. Ronchetti, N. Lak, A. Priolo, N.T. Dintcheva, F. P. La Mantia, «**Intercalation effects in LDPEL/o-montmorillonites nanocomposites**», European Polymer Journal, Vol.: 43, 2007, pp 328-335.
- [68]: Y. Lei, W. Qinling, C. M. Clemons, W. Guo, «**Phase structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/high density polyethylene based on recycled materials**», Journal of Applied Polymer Science, Vol.: 113, (2009), pp 1710-1719.
- [69]: D. Salarrbashi, S. Tajik, M Ghasemlou, S. Shojaee-Aliabadi, M.S. Noghabi, R. Khaksar, «**Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging**», Carbohydrate Polymers Journal, Vol.: 98, (2013), pp 1127-1136.
- [70]: R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, «**Identification spectrométrique de composés organiques**», 7^{ème} édition, édition de boeck, Université Bruxelles, (2007).
- [71]: N. K. Kalfoglou, D.S. Skafidas, J. K. Kallitsis, J.C. Lambert, L. VanderStappen, «**Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends**», Polymer, Vol.: 36, (1995), pp 4453-4462.
- [72]: M. Guessoum, S. Nekkaa, F. Fenouillot, N. Haddaoui, «**Effects of kaolin surface treatments on the thermomechanical properties and on the degradation of polypropylene**», International Journal of Polymer Science, (2012), 09p.
- [73]: Z. Maache-Rezzoug, I. Zarguili, C. Loisel, D. Queveau, A. Buléon, «**Structural Modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C.Hydrothermal treatment** », Carbohydr. Polym, Vol.: 74, (2008), pp 802-812.

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI.1. Résultats de l'analyse infrarouge

VI.1.1. Analyse infrarouge du mélange PEBD/PEBD-L (10/90)

La **figure VI.1.**, représentant le spectre infrarouge de la matrice PEBD/PEBD-L (10/90), qui sera notée dans le reste du mémoire PEBD-L, montre un spectre infrarouge typique de la structure du polyéthylène. Il illustre clairement les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_2$ aliphatique dans l'intervalle compris entre 2980 et 2830 cm^{-1} et la vibration 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 en bout de chaîne. Une bande intense est visualisée vers 720 cm^{-1} et est caractéristique des balancements des groupements méthylènes $-(\text{CH}_2)_n-$ lorsque n est supérieure à 4[70].

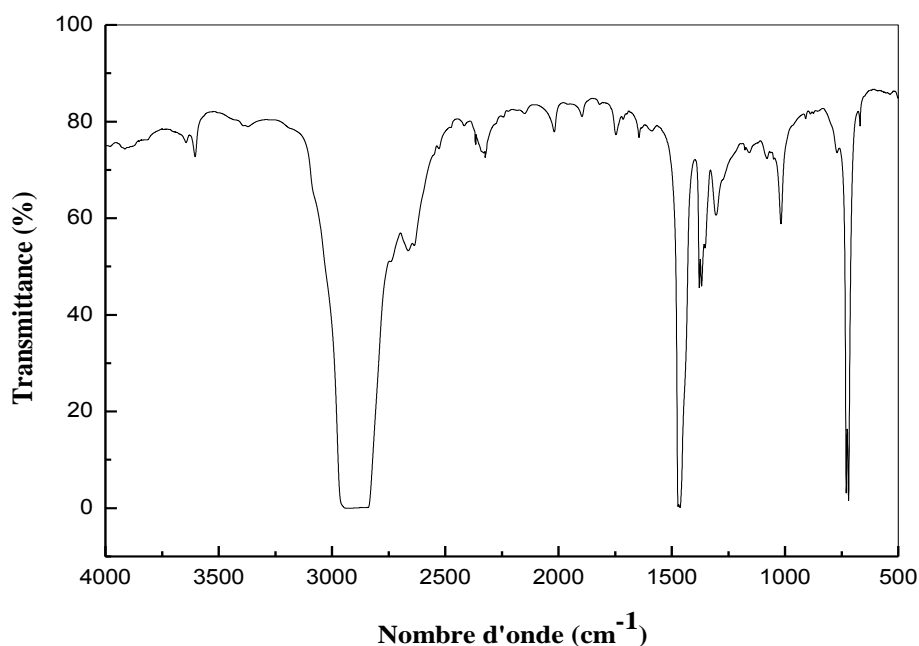


Figure VI.1. Spectre infrarouge du mélange PEBD/PEBD-L (10/90).

VI.1.2. Analyse infrarouge de l'amidon et du TPS

La **figure VI.2.** regroupe les spectres IR de l'amidon natif et l'amidon plastifié. Le spectre IRTF de l'amidon natif révèle les vibrations de valence des groupements hydroxyles sous forme d'un large massif situé entre 3800 et 3100 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des liaisons C-H des $-\text{CH}_2-$ de l'amidon se trouvent entre 2970 et 2840 cm^{-1} . La bande d'absorption observée vers 1630 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence de la liaison O-H de l'eau adsorbée à la surface des grains d'amidon. La bande située aux alentours de 1425 cm^{-1} correspond aux déformations des C-H des groupes $-\text{CH}_2-$. La région des nombres d'onde comprise dans l'intervalle 1200 et 980 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons éther C-O-C présentes dans les structures de l'amylose et l'amylopectine.

Par ailleurs, nous remarquons que le spectre IRTF du complexe amidon/ glycérol est identique à celui de l'amidon car il associe les spectres de ce dernier et du glycérol, qui lui est presque identique [70].

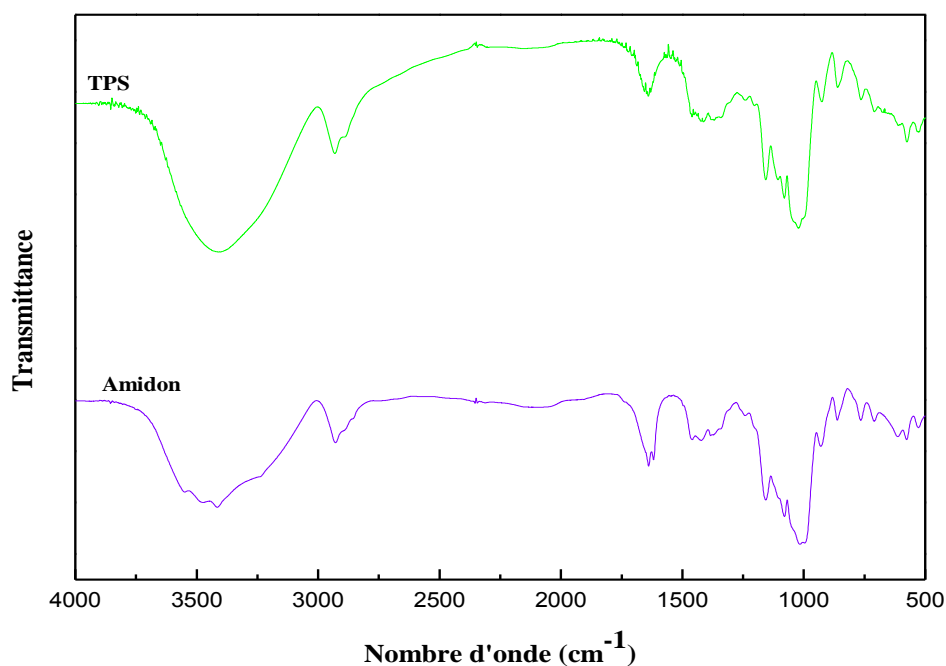


Figure VI.2. Spectres infrarouge de l'amidon et du TPS.

VI.1.3. Analyse infrarouge des mélanges PEBD-L/TPS avant et après compatibilisation

Le spectre IRTF du PEBD-g-AM exhibe clairement les vibrations d'élongation des liaisons C–H saturés des groupements $\text{--CH}_2\text{--}$ entre 2950 et 2840 cm^{-1} . Le spectre révèle aussi la bande caractéristique du groupement carbonyle de l'anhydride vers 1785 cm^{-1} et les vibrations de déformation des groupements alkyles vers 1450 et 1380 cm^{-1} comme c'est illustré par la **figure VI.3**.

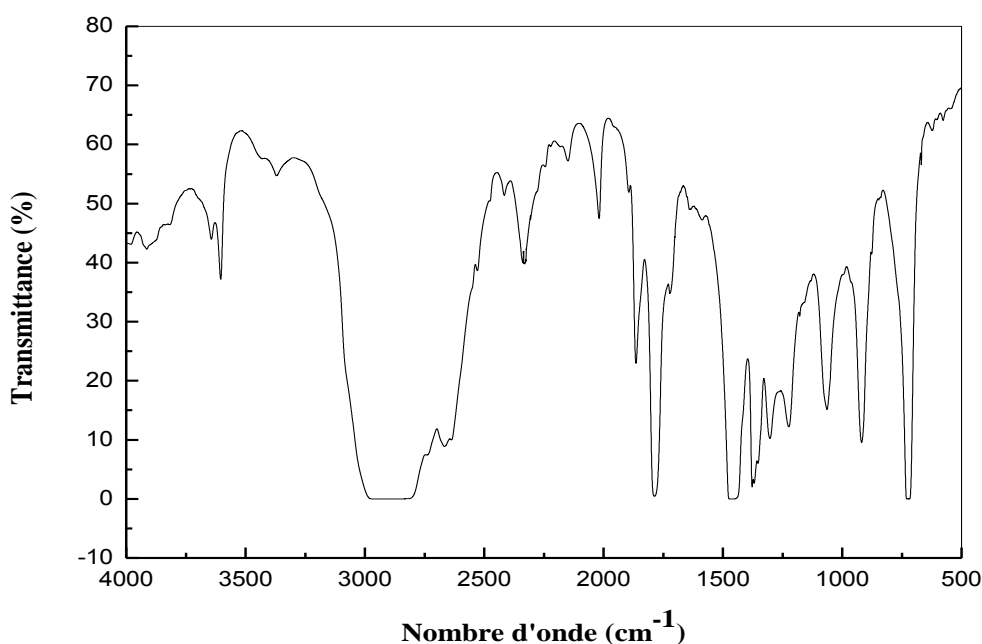


Figure VI. 3. Spectre IRTF du PEBD-g-AM.

Le spectre infrarouge du mélange contenant 20% de TPS ne rend pas compte de l'existence d'interactions spécifiques entre les deux polymères à cause de leurs caractères complètement différents, apolaire pour le PEBD-L et polaire pour le TPS; ainsi, le spectre du mélange rassemble simplement les bandes des deux constituants du composite.

Par ailleurs, le spectre du composite PEBD-L/TPS diffère de celui du mélange PEBD-L/TPS/PE-g-AM par le changement de la position du nombre d'onde du carbonyle. Nous observons que le nombre d'onde du carbonyle qui était à 1785 cm^{-1} a glissé vers 1725 cm^{-1} par suite à l'ouverture du cycle de l'anhydride maléique lors de sa réaction avec les hydroxyles de l'amidon. Elle apparaît sous forme d'un petit épaulement sur la bande à 1630 cm^{-1} , ce qui constitue une indication sur le déroulement d'une réaction entre le groupement anhydride du PEBD-g-AM et les hydroxyles de l'amidon. La réaction entre les groupements anhydrides du PEBD-g-AM et les hydroxyles du TPS peut être schématisée comme suit [71] :

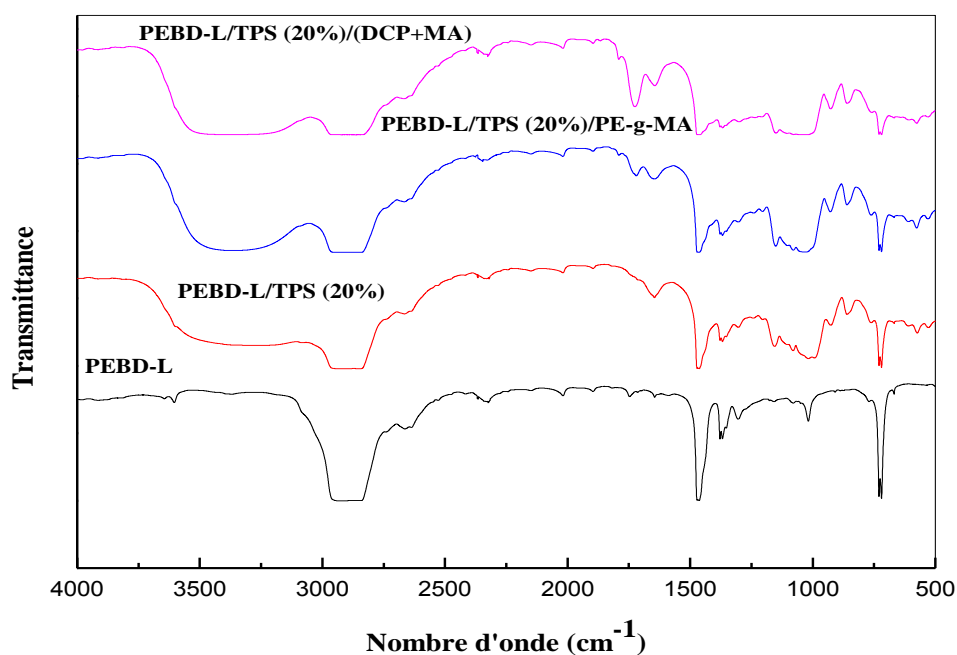
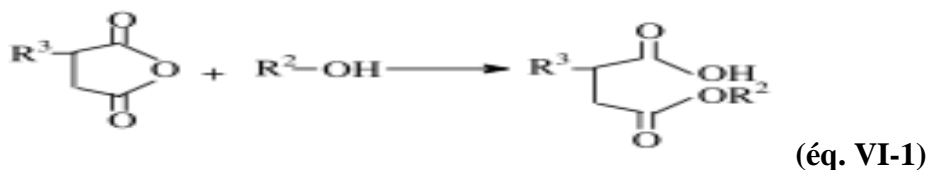


Figure VI.4. Spectres infrarouge du PEBD-L et des composites PEBD-L/TPS, compatibilisés avec PE-g-AM et le système (DCP+AM).

D'autre part, le spectre IRTF du mélange PEBD-L/TPS compatibilisé par l'ajout d'AM et de DCP comporte les mêmes bandes d'absorption que le spectre du mélange compatibilisé par le PE-g-AM. Cependant, nous remarquons que dans ce cas, la bande caractéristique de la vibration d'élongation du carbonyle de l'anhydride maléique est plus intense car il ne réagit pas complètement lors de la compatibilisation réactive et reste donc dans le mélange.

VI.1.4. Analyse infrarouge des composites avec PE-g-AM et MMT

Le spectre infrarouge de la montmorillonite organophile nanomer 1.34 TCN reporté dans la **figure VI.5.**, montre les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements OH vers 3400 et 3100 cm^{-1} et symétrique et asymétrique des C-H des groupes

CH_2 et CH_3 du sel d'ammonium méthyl dihydroxyéthyl hydrogéné tallow à 2920 et 2850 cm^{-1} . L'eau adsorbée à la surface de l'argile hydrophile est repérée 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 des C-H des groupements CH_2 et CH_3 se trouve à 1470 cm^{-1} . Une forte bande caractérisant les vibrations de la liaison Si-O-Si contenue dans la structure de la silice formant la montmorillonite est détectée vers 1050 cm^{-1} . Les vibrations de déformation des liaisons Al-OH sont détectées vers 915 cm^{-1} [72].

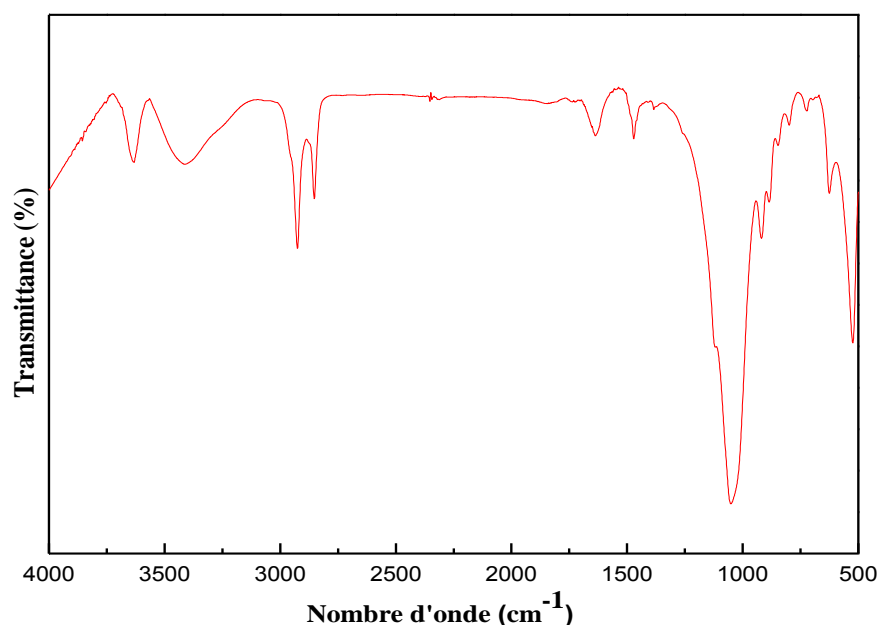


Figure VI.5. Spectre infrarouge de la MMT organophile 1.34 TCN.

Comme c'était le cas pour les composites précédents, le spectre infrarouge du nanocomposite PEBD-L/TPS/PE-g-AM/MMT représenté dans la **figure IV.6.**, montre aussi le glissement du nombre d'onde caractéristique des anhydrides vers une valeur de 1725 cm^{-1} , ce qui est en faveur du déroulement de réactions des hydroxyles avec le groupement anhydride. On remarque, aussi, un élargissement visible de la bande d'absorption des groupements hydroxyles à cause de leur concentration élevée dans le composite du fait de leur présence dans les structures de l'amidon, du glycérol et de la MMT.

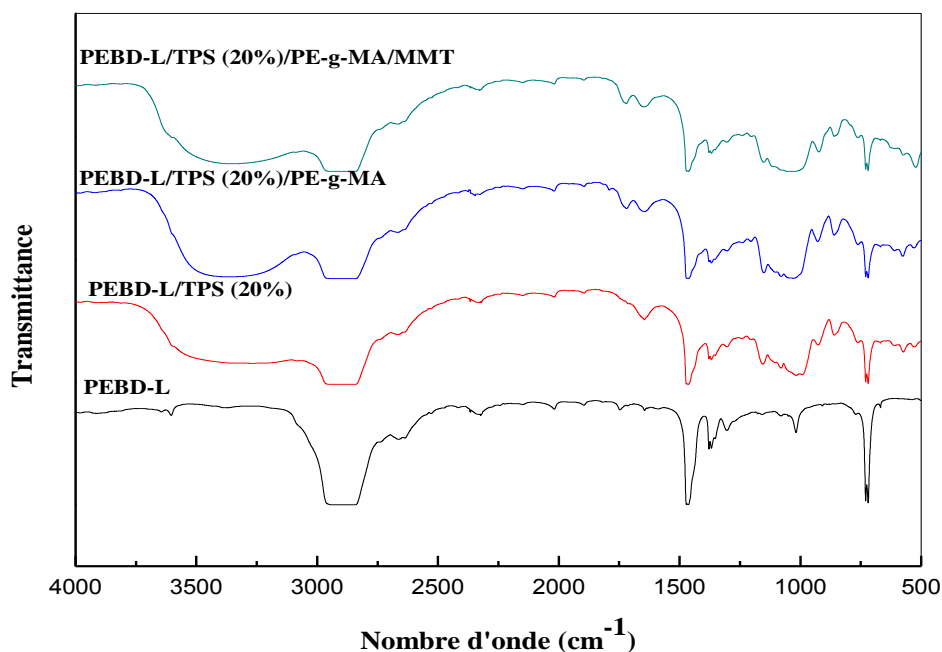


Figure VI.6. Spectres infrarouge des composites PEBD-L /TPS et nanocomposites PEBD-L /TPS/MMT compatibilisées avec PE-g-AM et à 20% de TPS.

VI.2. Etude des variations du couple de malaxage

VI.2.1. Variations du couple de malaxage des composites avant et après compatibilisation

Les **figures VI.7. et VI.8.** représentent les variations du couple de malaxage de la matrice PEBD-L et des composites PEBD-L/TPS en fonction du taux de TPS, avant et après compatibilisation. L'allure des courbes du couple en fonction du temps exprime au début, une augmentation due à la résistance du mélange qui n'a encore pas atteint l'état de fusion. Une décroissance progressive du couple est ensuite enregistrée pour atteindre définitivement une valeur constante. Cette décroissance du couple est sans doute attribuée à l'effet de plastification de la masse fondue, intervenant après la diminution des interactions entre les chaînes voisines.

Après l'incorporation du TPS, nous observons d'après la **figure VI.7** une diminution notable du couple de malaxage par rapport à celui la matrice. Ce fait peut être attribué à la présence du glycérol dans la phase TPS et de son action comme agent plastifiant sur l'ensemble des composites.

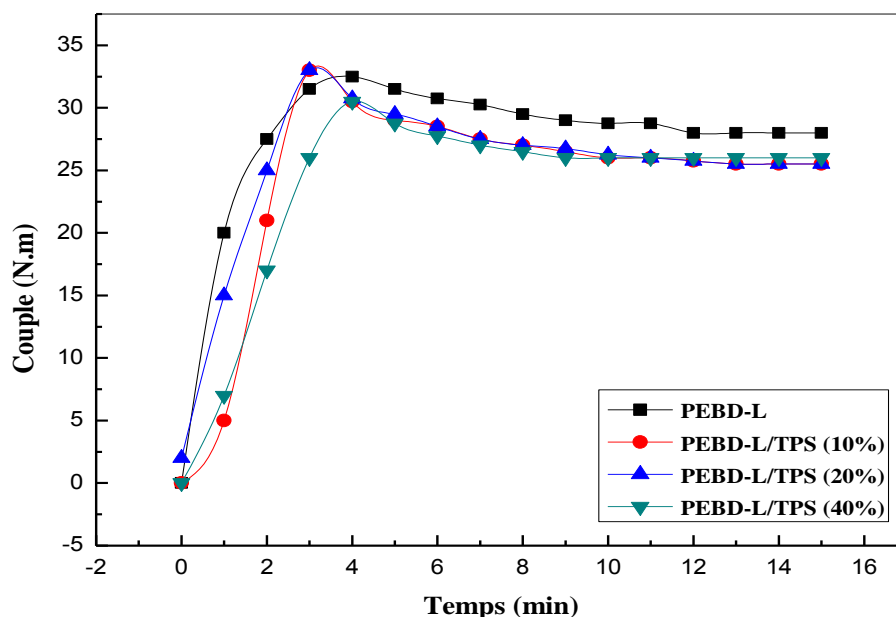


Figure VI.7. Variations du couple de malaxage des composites PEBD-L/TPS en fonction du temps et du taux de TPS.

La **figure VI.8.** met en évidence l'effet de l'ajout de l'agent compatibilisant PE-g-AM sur la viscosité des mélanges PEBD-L/TPS. Pour ce qui est de l'effet du PE-g-AM sur le PEBD-L seul, nous pouvons déduire d'après les valeurs des couples à la stabilité que l'ajout du PE-g-AM n'affecte pas le couple de mélange. Aussi, dans le cas des mélanges PEBD-L/PE-g-AM/TPS, nous remarquons que plus le taux de TPS est important, plus le couple de malaxage est faible. En effet, l'association des effets du PE-g-AM et du glycérol, dont le taux dans le composite augmente avec celui du TPS, accentue la chute du couple de malaxage. Par ailleurs, il paraît aussi plausible de penser que la diminution du couple de malaxage après l'ajout du compatibilisant pourrait être attribuée aux interactions entre le TPS et les groupes anhydrides du PE-g-AM, ce qui a pour conséquence de faciliter le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres lors du malaxage, ce qui s'est traduit par la diminution de la viscosité.

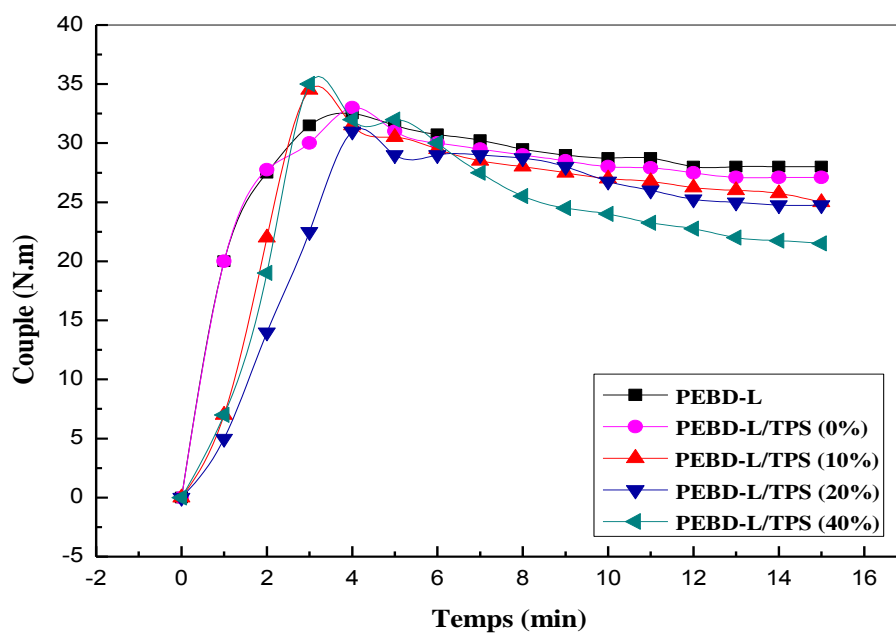


Figure VI.8. Variations du couple de malaxage des composites PEBD-L/PE-g-AM/TPS en fonction du temps et du taux de TPS.

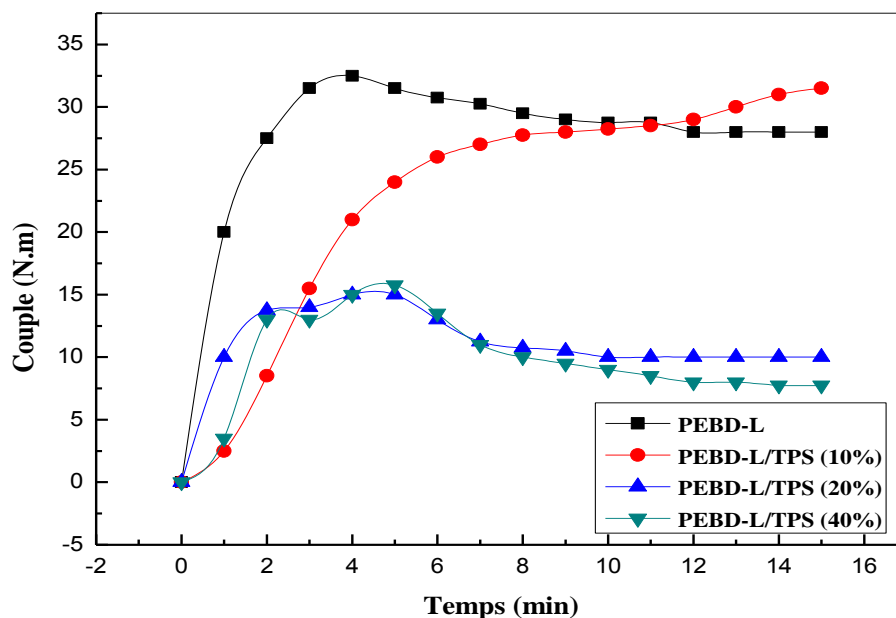


Figure VI.9. Variations du couple de malaxage des composites PEBD-L/TPS compatibilisés par le système (DCP+AM) en fonction du temps et du taux de TPS.

La **figure VI.9.** exprime les variations du couple de malaxage au cours de la compatibilisation du mélange PEBD-L/TPS par extrusion réactive en ajoutant du DCP et de l'anhydride maléique. Une chute remarquable du couple est notée en augmentant le taux de TPS. En effet, il semble que par l'ajout du DCP et l'augmentation de la concentration du TPS, et qui équivaut aussi à la diminution du taux de PEBD-L, les réactions de scissions de chaînes de la matrice deviennent plus importantes et aboutissent, par conséquent, à la diminution de la viscosité du mélange.

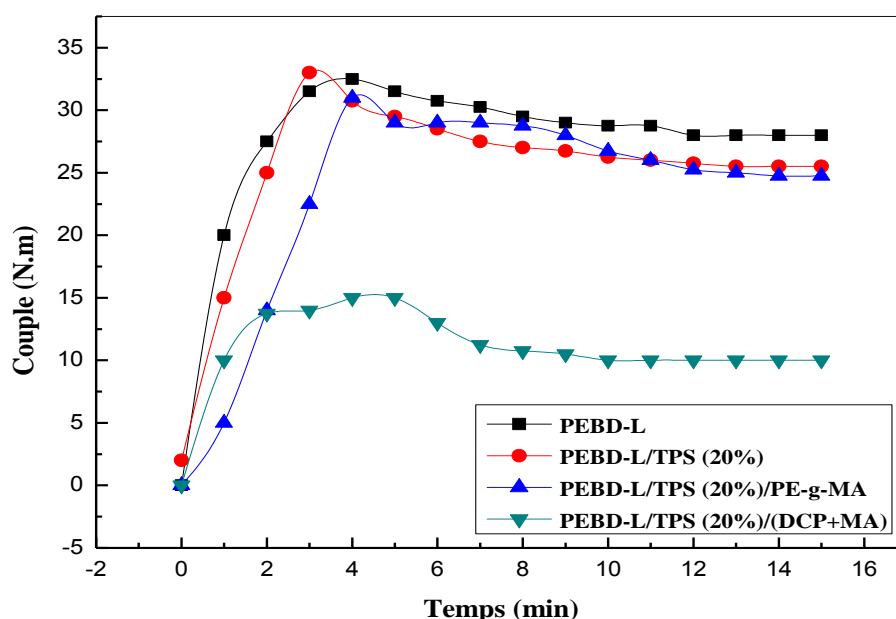


Figure VI.10. Variations du couple de malaxage du composite PEBD-L/TPS à 20% de TPS en fonction du temps lors de la compatibilisation par le PE-g-AM et par le système (DCP+AM).

En comparant les couples de malaxage des mélanges à 20% de TPS compatibilisés par la méthode directe (ajout du PEBD-g-AM) et par la méthode indirecte (ajout du système DCP et AM), on remarque que la première méthode de compatibilisation a permis de conserver une valeur de viscosité proche de celle de la matrice, ce qui assure de meilleures conditions de transformation du mélange, comme c'est illustré par la **figure VI.10.** Or, pour la deuxième méthode, le taux de DCP ajouté semble être élevé pour la contribution de la matrice dans le mélange total, ce qui a fait prédominer les réactions de coupure de chaîne et fait dégrader la matrice plutôt que de la compatibiliser avec le TPS.

VI.2.2. Variations du couple de malaxage des nanocomposites en fonction du taux de TPS

La **figure VI.11.** donnant les variations du couple de malaxage des nanocomposites PEBD-L/PE-g-AM/TPS/MMT en fonction du temps et du taux de TPS montre que l'incorporation de l'argile organophile n'affecte pas le couple du mélange à cause de sa taille nanométrique et son affinité pour le TPS de nature polaire.

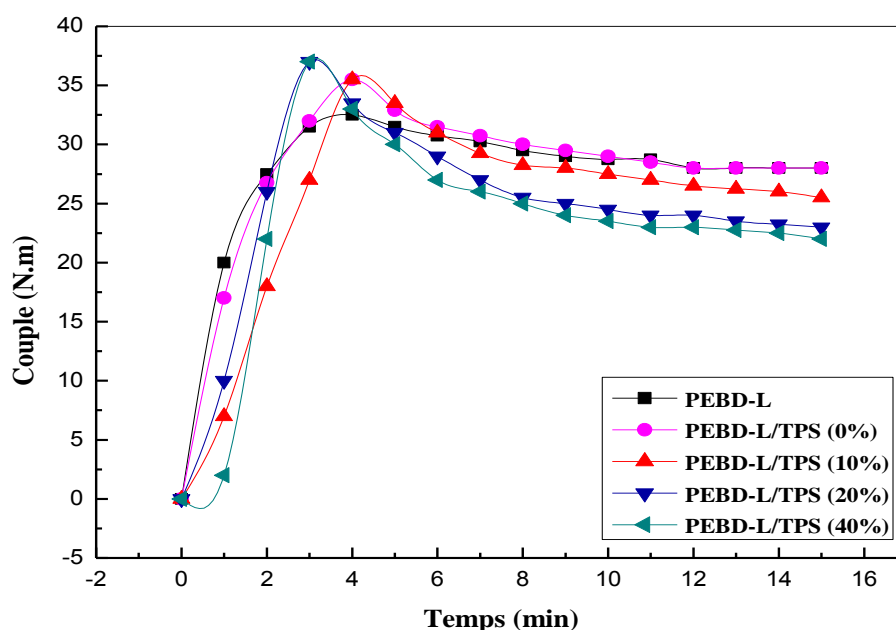


Figure VI.11. Variations du couple de malaxage des nanocomposites PEBD-L/PE-g-AM/TPS/MMT en fonction du temps et du taux de TPS.

VI. 3. Variations des propriétés thermiques des composites

VI.3.1. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

VI.3.1.1. Gélatinisation de l'amidon

Les thermogrammes de l'amidon et du système amidon/glycérol mettent en évidence la transition de premier ordre correspondant à l'évolution de la structure de l'état d'ordre (structure semi-cristalline) à l'état de désordre (structure amorphe) nommée gélatinisation. Celle-ci se présente sous la forme d'un endotherme, caractérisé par les températures critiques (température initiale, température du pic et température finale) et l'enthalpie de gélatinisation. La température à laquelle commence le phénomène de gélatinisation est

appelée température de gélatinisation et notée T(G). Cette température dépend de l'origine botanique de l'amidon et de la teneur en eau. Maache-Rezzoug et al. [73] ont conclut que la quantité minimale d'eau requise pour une transformation totale de l'amidon selon un processus coopératif de gélatinisation est de 14 moles d'eau par mole d'anhydroglucose, soit une fraction volumique d'eau supérieure à 0,7. Lorsque la teneur en eau est inférieure à 70%, un second endotherme associé à la fusion est présent. Il apparaît tout d'abord comme un épaulement du pic associé à la gélatinisation vers les plus hautes températures. La température du pic de fusion augmente lorsque la teneur en eau diminue alors que celle du pic de gélatinisation reste constante. Lorsque la teneur en eau atteint une valeur seuil (30-35% pour l'amidon de pomme de terre), le pic G disparaît.

A partir des thermogrammes de l'amidon natif et de l'amidon thermoplastique, donnés dans la **figure VI.12.**, nous avons mis en évidence l'apparition d'endothermes de gélatinisation attribués à la disparition de la structure en double hélice des amylopectines (dédoublément des chaînes d'amylopectines dans les parties cristallines du granule) [1].

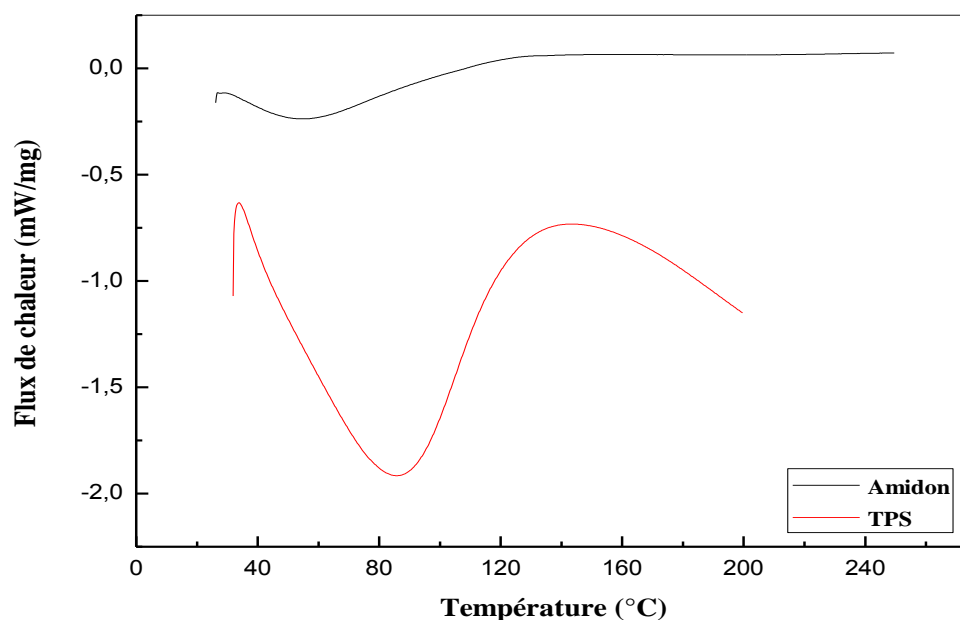


Figure VI.12. Thermogrammes de l'amidon et du système amidon/glycérol.

A partir des thermogrammes, nous avons évalué les paramètres de gélatinisation reportés dans le **tableau VI.1.**

Tableau VI.1. Caractéristiques thermiques du processus de gélatinisation de l'amidon natif et thermoplastique.

	T_d (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)
Amidon natif	29	55	130	125
TPS	33	85	140	462

Ainsi, l'amidon natif présente une température initiale de gélatinisation de 29 °C, une température du pic égale à 55 °C et enfin une température finale de 130 °C. L'enthalpie de gélatinisation est évaluée à 125 J/g. Après l'ajout du glycérol, l'amidon thermoplastique obtenu présente un endotherme dont les températures caractéristiques ont été déportées vers des valeurs plus élevées. Ainsi, le TPS a une température initiale de 33°C, une température du pic égale à 85 °C et enfin une température finale de 140 °C. L'enthalpie de gélatinisation est de l'ordre de 462 J/g.

Afin de mieux caractériser la gélatinisation de l'amidon, nous avons représenté dans la **figure VI.13.**, les microphotographies optiques de l'amidon natif, l'amidon plastifié par le glycérol avant et après malaxage dans le plastographe. Les grains d'amidon (**figure VI.13. (A)**) natif présentent une taille moyenne comprise entre 4 et 8 µm. Après plastification, les grains d'amidon augmentent de dimensions (**figure VI.13. (B)**). Celles-ci sont situées dans l'intervalle 6-10 µm. Par suite à la plastification de l'amidon dans le mélangeur interne, les grains d'amidon se dilatent encore et ne montrent plus de hile, ce qui est synonyme d'une perte partielle de la structure cristalline ordonnée (**figure VI.13. (C)**). Dans ce cas, les granules plastifiés de l'amidon montrent une taille moyenne comprise entre 6 et 11 µm.

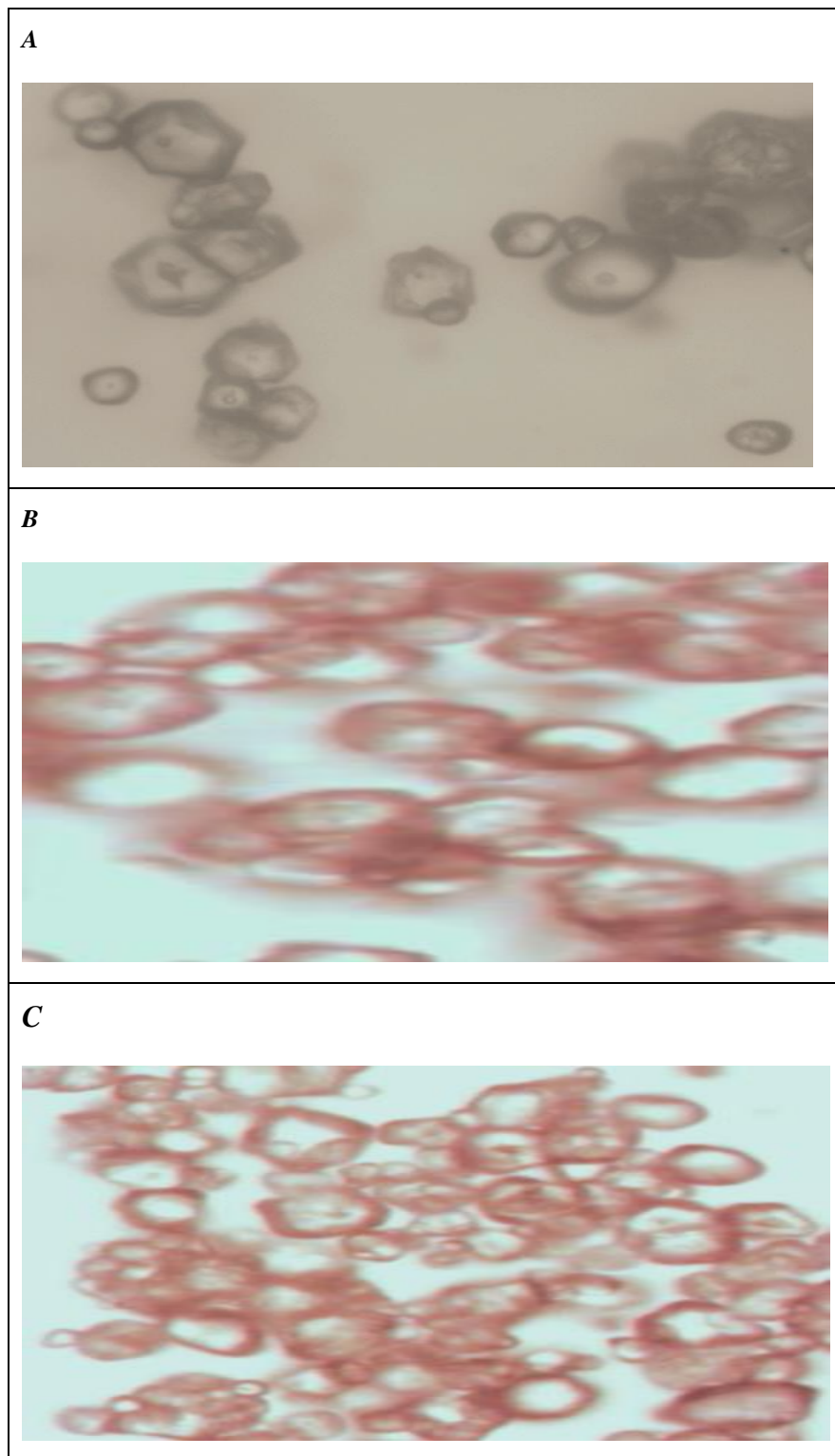


Figure VI.13. Microphotographies optiques de l'amidon natif (A) et de l'amidon plastifié par le glycérol avant (B) et après malaxage dans le plastographe (C).

VI.3.1.2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle des mélanges PEBD-L/TPS

L'évaluation de la cristallinité des mélanges PEBD-L /TPS avec augmentation du taux de TPS a été réalisée à partir des surfaces des endothermes représentées dans les thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, qui sont reportés dans la **figure IV.14**. Le calcul du taux de cristallinité de la matrice PEBD-L laquelle est, rappelons- le, formé du mélange PEBD/PEBD-L (10/90) a donné une valeur de 25 %. A ces proportions, le mélange PEBD/PEBD-L est complètement miscible. En effet, la forme des pics endothermiques témoignent du déroulement d'une co-cristallisation, synonyme d'un réarrangement simultané des chaînes des deux polymères ensemble pour former des cristallites mixtes à base de segments du PEBD et du PEBD-L. En conséquence, nous notons que l'endotherme présente un seul maxima correspondant à la température de fusion des cristallites formés à la fois des deux polymères.

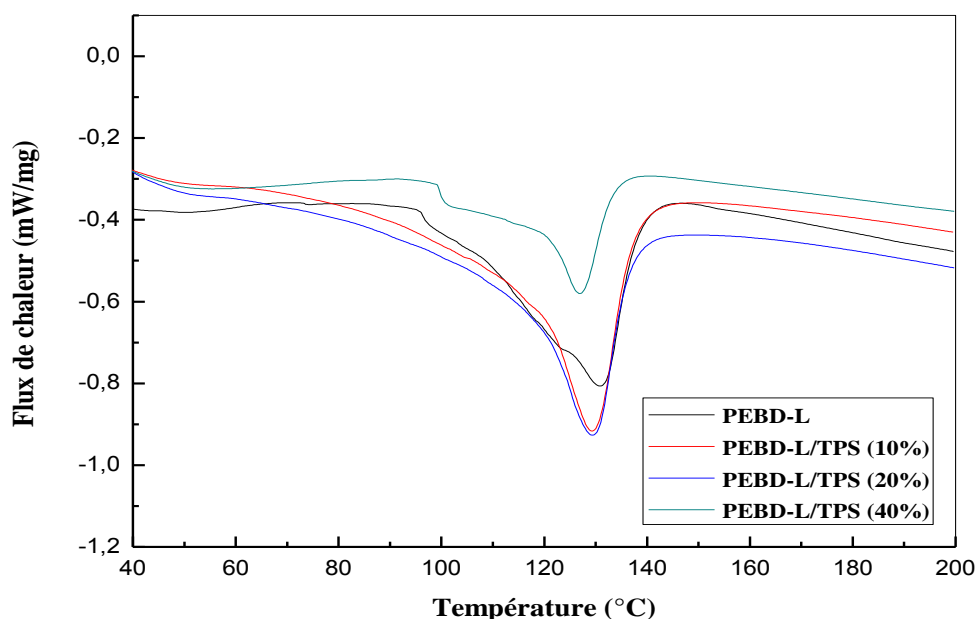


Figure IV.14. Variations du flux de chaleur des mélanges PEBD-L/TPS en fonction de la température et du taux de TPS.

Après le mélange avec le TPS, nous avons observé que l'aire des endothermes est d'autant plus réduite que le taux de TPS est plus élevé, ce qui exprime la diminution du taux de cristallinité des composites quand la quantité de TPS incorporée augmente. Ce résultat peut être attribué au fait que la présence des granules d'amidon empêche les chaînes du polymère de s'organiser convenablement pour s'arranger en cristallites. Aussi, nous avons remarqué que

les pics de fusion s'élargissent en présence d'amidon ce qui signifie que les populations cristallines formées dans les mélanges PEBD-L/TPS sont constituées de cristaux présentant des tailles et des niveaux de perfectionnement différents. Les variations de la cristallinité en fonction du taux de TPS sont données par le **tableau VI.2.**

Tableau VI.2. Valeurs du taux de cristallinité des mélanges PEBD-L/TPS.

Formulations	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
PEBD-L	131	69	25
PEBD-L/TPS 10%	129	69	25
PEBD-L/TPS 20%	129	55	16
PEBD-L/TPS 40%	127	5	1
PEBD-L/TPS (20%) /PE-g-MA	130	40	10
PEBD-L/TPS (20%)/PE-g-MA/MMT	129	50	12

Par ailleurs, nous avons également conclu que la compatibilisation des mélanges PEBD-L /TPS par l'ajout de 10% de PE-g-AM et l'incorporation de la MMT n'affectent pratiquement pas la cristallinité du mélange à 20% de TPS. Ainsi, ce composite possède un taux de cristallinité d'environ 12 et dont la valeur se trouve dictée par le taux de granules de l'amidon qui grâce à leurs tailles importantes, relativement à celles de la MMT, imposent des restrictions aux mouvements des chaînes au cours de leurs réarrangements et ne leurs permettent pas d'adopter des configurations favorables à la cristallisation. Le processus de cristallisation est donc conditionné par la phase amidon dont la présence affecte aussi considérablement la taille et le degré de perfectionnement des cristallites. D'autre part, le caractère polaire de la MMT favorise sa dispersion sélective dans la phase amidon, raison pour laquelle elle ne peut pas affecter la cristallisation de la matrice.

VI.3.2. Stabilité thermique de l'amidon, du TPS et des mélanges PEBD-L /TPS

VI.3.2.1. Stabilité thermique de l'amidon et du TPS

La **figure IV.15.** donnant les variations de la perte de masse et de la dérivé de la perte de masse de l'amidon en fonction de la température exprime sa stabilité thermique lorsqu'il est à l'état natif et plastifié par le glycérol. Ainsi, l'amidon natif se décompose selon deux stades. Au cours du premier stade, l'amidon perd l'eau adsorbée à sa surface vers 100°C. Durant le

second stade qui est le plus important, la perte de masse est caractérisée par la température de début de décomposition vers presque 277°C, devient maximale lorsque la température atteint 320°C et s'achève quand elle est de 350°C avec une masse résiduelle de 15 %. La perte de masse quand la température est maximale est d'environ 43 %.

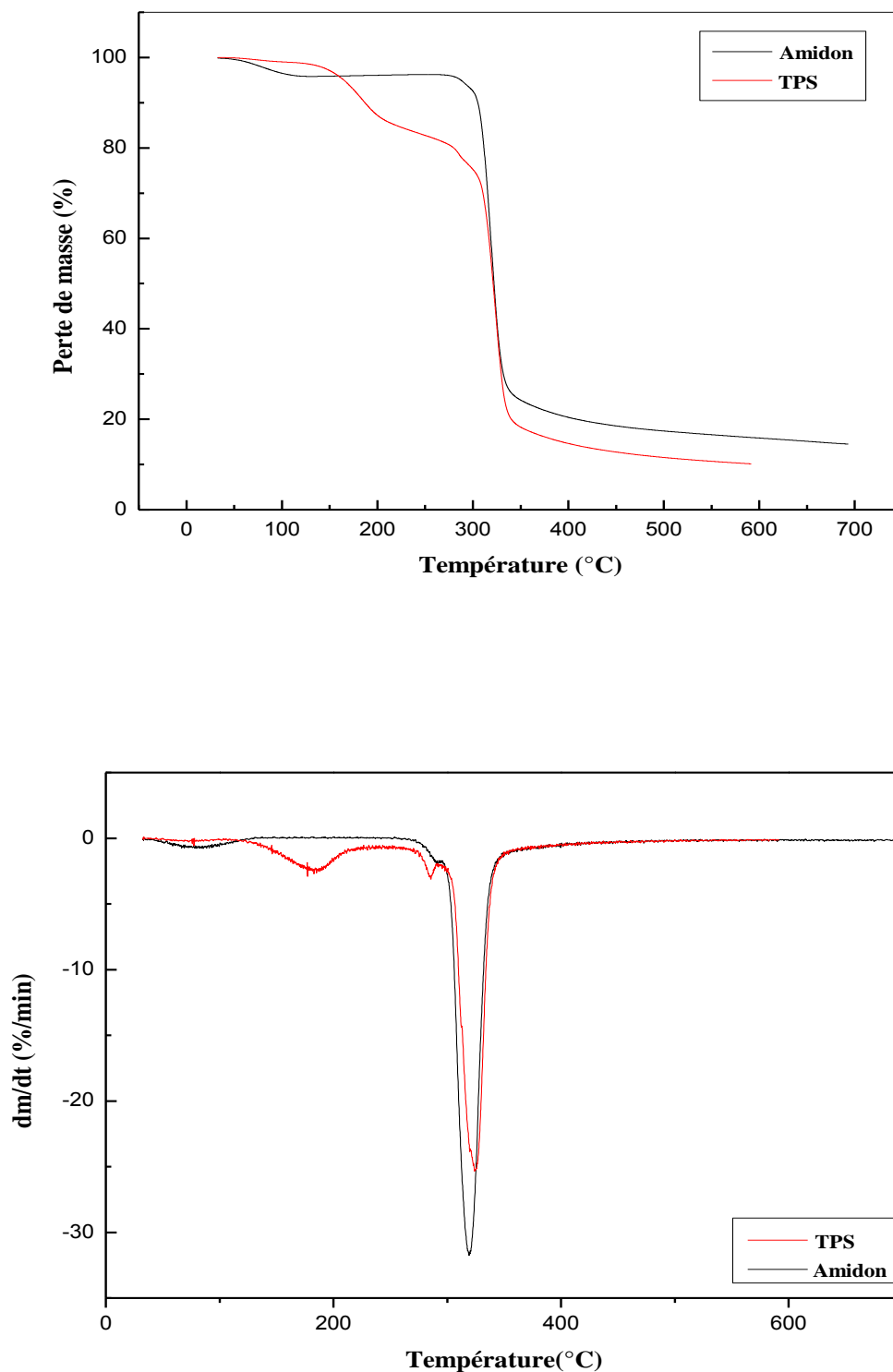


Figure VI.15. Thermogrammes TG et DTG de l'amidon et du TPS.

En présence de glycérol, la stabilité thermique de l'amidon n'est pas notablement affectée et présente les mêmes températures de début, de fin et de décomposition maximale. En effet, la perte de masse concerne tout d'abord le glycérol dont l'évaporation s'amorce vers 125°C. La perte de masse à la température maximale qui est de 180°C est de 9 %, alors que la masse résiduelle est de l'ordre de 84 %. Aux environs de 290°C, on observe un petit pic correspondant à l'ébullition puis la décomposition du reste du glycérol (**tableau VI.3**).

Tableau VI.3. Valeurs des paramètres de décomposition de l'amidon natif et plastifié.

Paramètres Amidon		T _{dd} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	V _d (%/min)	Perte de masse (%)	m _{résiduelle} (%)
Amidon natif		271	350	318	0,29	43	15
TPS	1	125	211	180	4,97	9	10
	2	296	349	325	0,45	63	81

VI.3.2.2. Stabilité thermique des mélanges PEBD-L /TPS

Le PEBD-L montre une perte de masse qui se produit en un seul stade qui débute vers 400 °C, devient maximale quand la température atteint 485°C pour laquelle la perte de masse est égale à 77 %, et se termine à 508°C avec une masse résiduelle presque nulle, comme le montre la **figure VI.16**.

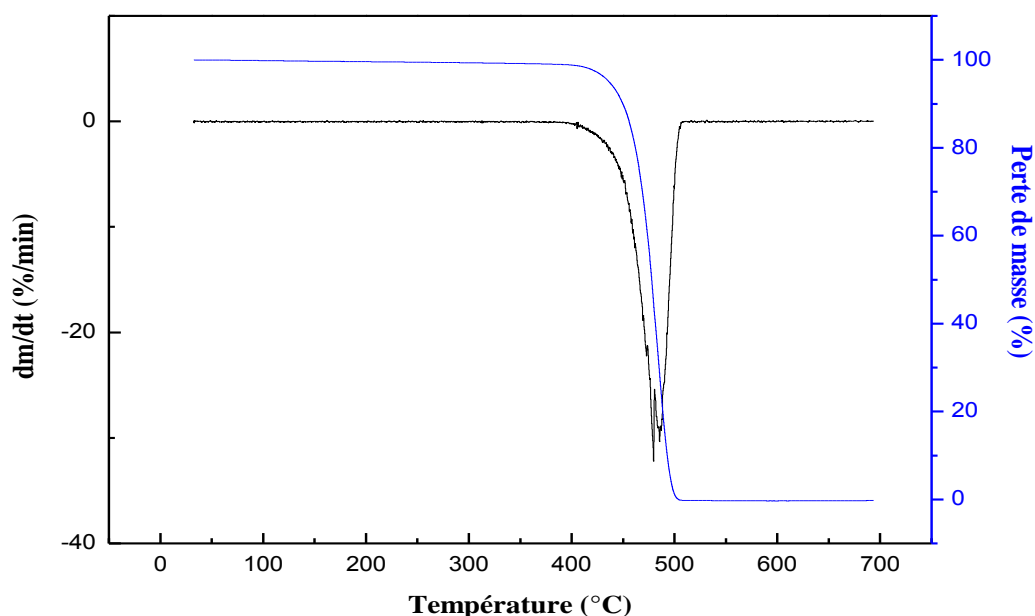


Figure VI.16. Thermogrammes TG et DTG du PEBD-L.

Les thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/TPS, illustrés par la **figure VI.17.** montrent que la stabilité thermique de ces systèmes est affectée par l'incorporation de l'amidon.

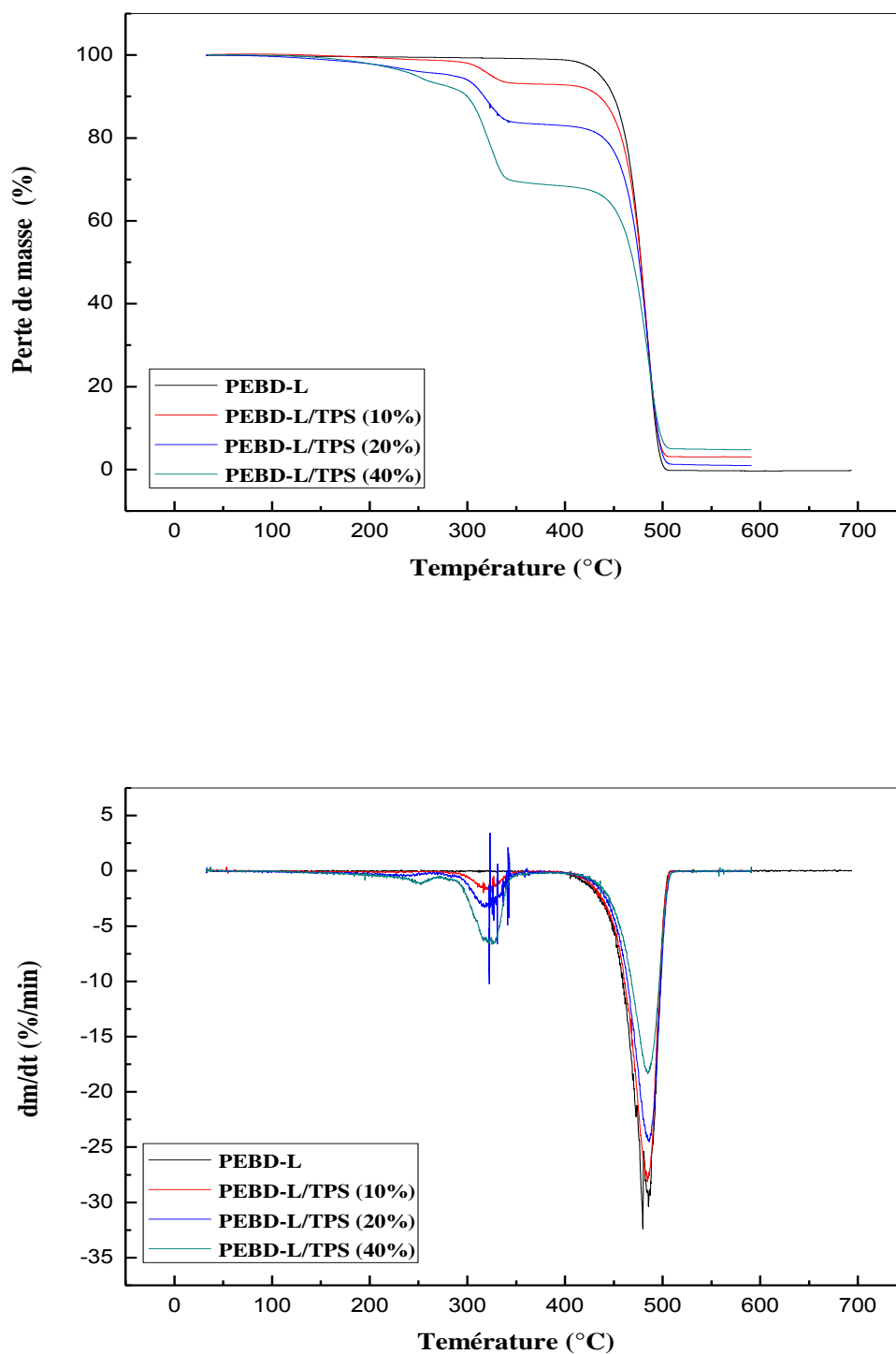


Figure VI.17. Thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/TPS.

Contrairement la matrice qui s'est décomposé en un seul stade, les mélanges de PEBD-L/TPS montrent une perte de masse en trois stades successifs, dépendant des constituants des composites. La première chute de masse des mélanges commence aux alentours de 125 °C et s'achève vers 270 °C. Cette première phase est caractéristique de la décomposition du glycérol. Le second stade de décomposition concerne la dégradation thermique de l'amidon et s'amorce vers une température de 290°C devient maximal à 321 °C et se termine vers 345°C. Dans ce contexte, nous avons noté que l'aire du pic est proportionnelle à la proportion de l'amidon dans le mélange. Le dernier stade de décomposition est caractéristique de la décomposition de la matrice PEBD-L, dont la perte de masse est amorcée vers 400 °C, et devient maximale quand la température est égale à 485 °C. Enfin, la décomposition du mélange se termine vers 508 °C avec une masse résiduelle presque nulle.

VI.3.2.3. Effets du PE-g-AM et de la MMT sur la stabilité thermique des mélanges PEBD- L/TPS

Les thermogrammes TG et DTG reportés sur la **figure VI.18.** permettent de mettre en évidence l'effet neutre du PE-g-AM sur la stabilité thermique des mélanges PEBD-L/TPS. On remarque dans ce cas, que pour un taux de TPS de l'ordre de 20%, la compatibilisation du mélange par l'ajout de 10% de PE-g-AM n'affecte pas les paramètres de décomposition de la matrice PEBD-L car le PE-g-AM possède une stabilité thermique identique à celle de la matrice. Par conséquent, les thermogrammes exhibent le même nombre de stades de décomposition que le mélange à 20% de TPS non compatibilisé.

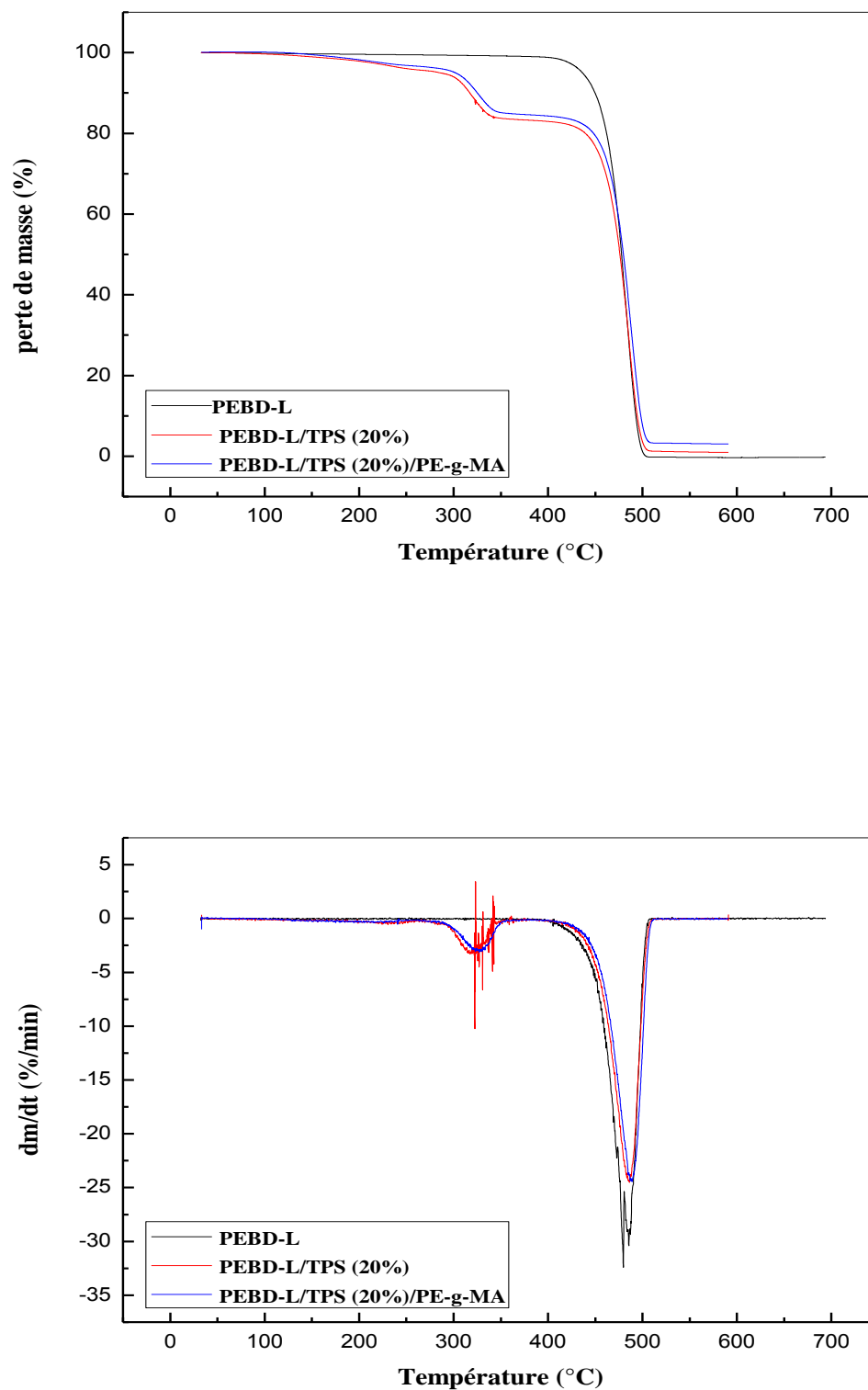


Figure VI.18. Thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/PE-g-AM/TPS à 20% de TPS.

L'ajout de la montmorillonite organophile n'a pas aussi affecté la forme des thermogrammes et les paramètres de décomposition des mélanges PEBD-L/PE-g-AM/TPS à 20% de TPS, à l'exception d'une légère augmentation notée sur la valeur de la température de début de décomposition, comme c'est illustré par les thermogrammes TG et DTG reportés sur la **figure VI.19**. Les valeurs caractéristiques de la stabilité thermique des composites étudiés sont résumées dans le **tableau VI.4**.

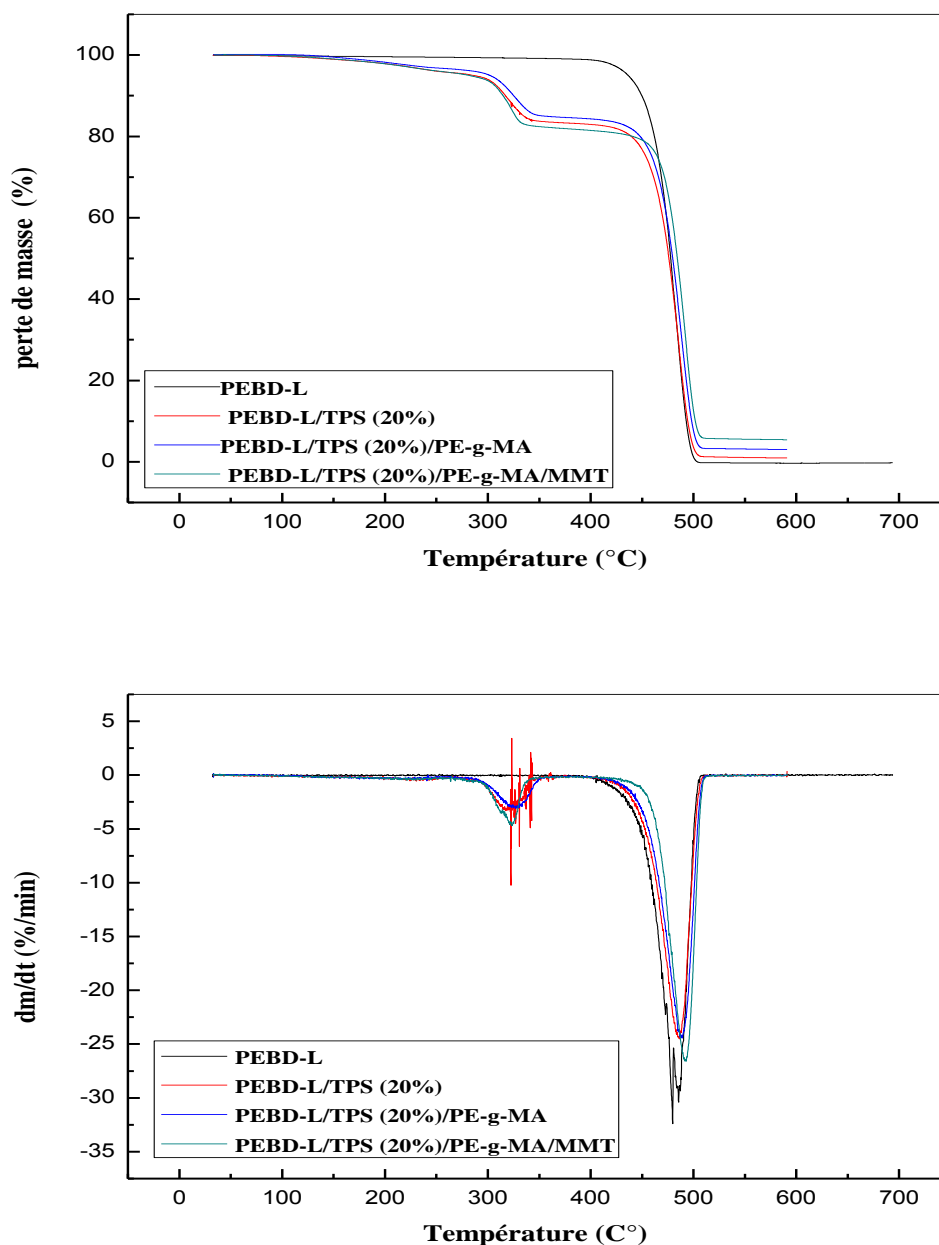


Figure VI.19. Thermogrammes TG et DTG des mélanges PEBD-L/TPS, PEBD-L/PE-g-AM/TPS et PEBD-L/PE-g-AM/TPS/MMT à 20% de TPS.

Tableau VI.4. Valeurs des paramètres de décomposition des composites PEBD-L/TPS.

Paramètres Composites		T _{dd} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	V _d (%/min)	Perte de masse (%)	m _{résiduelle} (%)
PEBD-L		400	508	485	0,47	77	0
PEBD-L/TPS 10%	Amidon	290	345	321	5,94	6	3
	PE	410	508	485	0,47	21	
PEBD-L/TPS 20%	Amidon	288	347	319	3,21	11	1
	PE	416	508	486	0,57	51	
PEBD-L/TPS 40%	Amidon	286	349	323	1,63	23	4
	PE	419	510	484	0,61	71	
PEBD-L/TPS 20%/PE-g- MA	Amidon	290	351	327	3,47	11	3
	PE	418	512	488	0,51	71	
PEBD-L/TPS 20%/PE-g- MA/MMT	Amidon	292	337	323	2,85	14	5
	PE	441	514	492	0,45	73	

VI.4. Analyse du caractère hydrophile des mélanges PEBD-L/TPS

VI.4.1. Etude de l'absorption d'eau

VI.4.1.1. Dépendance de l'absorption d'eau du taux de TPS

L'amidon est un composé polaire par suite à la présence de groupements hydroxyles et éthers dans sa structure. Son incorporation au sein d'une matrice hydrophobe conduit à l'élaboration d'un matériau d'autant plus polaire que le taux d'amidon y est élevé. La confirmation de cette déduction est apportée par l'étude des variations de l'absorption d'eau par les mélanges PEBD-L/TPS en fonction de la concentration en amidon et du temps d'immersion. En effet, il a été noté que plus le taux d'amidon est élevé, plus l'absorption d'eau est importante. Ainsi, le caractère hydrophile des mélanges PEBD-L/TPS ne peut être attribué qu'à l'amidon car la matrice PEBD-L est hydrophobe.

L'allure des courbes données à la **figure VI.20.** met également en évidence l'effet du taux de TPS sur la cinétique d'absorption d'eau. Ainsi, il a été remarqué que la pente de la partie linéaire de la courbe d'absorption et le temps limite au bout duquel la saturation est obtenue dépendent étroitement du taux de TPS dans le mélange; plus celui-ci est élevé, plus la pente augmente et moins vite est atteinte la saturation.

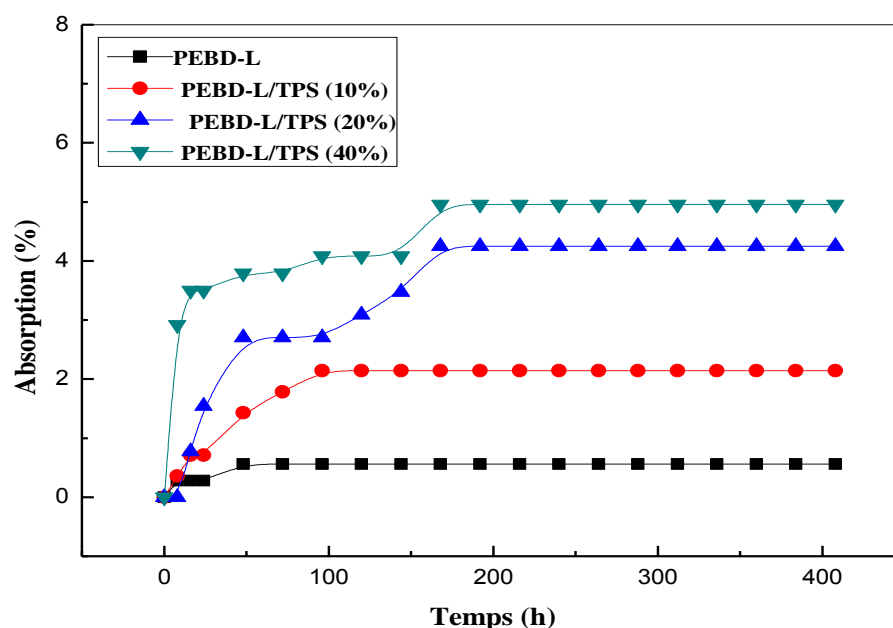


Figure VI.20. Variations de l'absorption d'eau des mélanges PEBD-L/TPS en fonction du taux de TPS et du temps d'immersion.

VI.4.1.2. Effets de la compatibilisation sur l'absorption d'eau

Afin de mettre en évidence l'effet de la compatibilisation du PEBD-L/TPS par le PE-g-AM et le système (DCP+AM), nous avons fixé le taux de TPS à 20% et tracé les variations de l'absorption d'eau en fonction du temps d'immersion dans la **figure VI.21**. Les résultats obtenus montrent que le caractère hydrophile des mélanges s'est accentué par la compatibilisation. L'interprétation de cet effet ne peut que faire intervenir une certaine contribution du compatibilisant dans la promotion de l'aptitude des mélanges à l'absorption d'eau. Ceci fait appel à la structure de l'agent compatibilisant ajouté ou encore crée in-situ dont la composition comporte des groupements polaires susceptibles d'attirer l'eau via des ponts hydrogènes. Ainsi, en introduisant le PE-g-AM et en convertissant une quantité de la matrice PEBD-L, initialement totalement hydrophobe, en une structure portant des groupes anhydrides hydrophiles, une certaine contribution de la matrice dans l'absorption d'eau a été induite ce qui n'a fait qu'accentuer le caractère hydrophile des mélanges, relativement aux composites non compatibilisés pour lesquels la matrice est complètement hydrophobe.

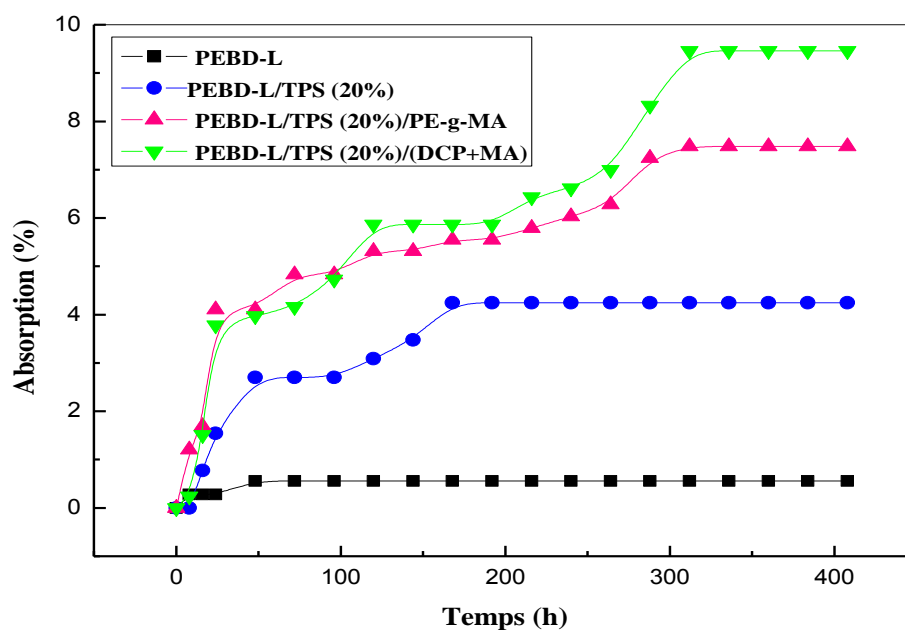


Figure VI.21. Variations de l'absorption d'eau par les mélanges PEBD-L/TPS à 20% de TPS avant et après compatibilisation en fonction du temps d'immersion.

VI.4.1.3. Effets de la MMT organophile sur l'absorption d'eau

Aussi, il a été conclut que l'incorporation de la MMT au sein du système PEBD-L/TPS compatibilisé par le PE-g-AM diminue le caractère hydrophile du mélange, mais à cause de la grande aptitude au gonflement de l'argile organophile ajoutée, les composites présentent une hydrophilie supérieure à celle des mélanges sans compatibilisant, comme c'est illustré par la figure VI.22.

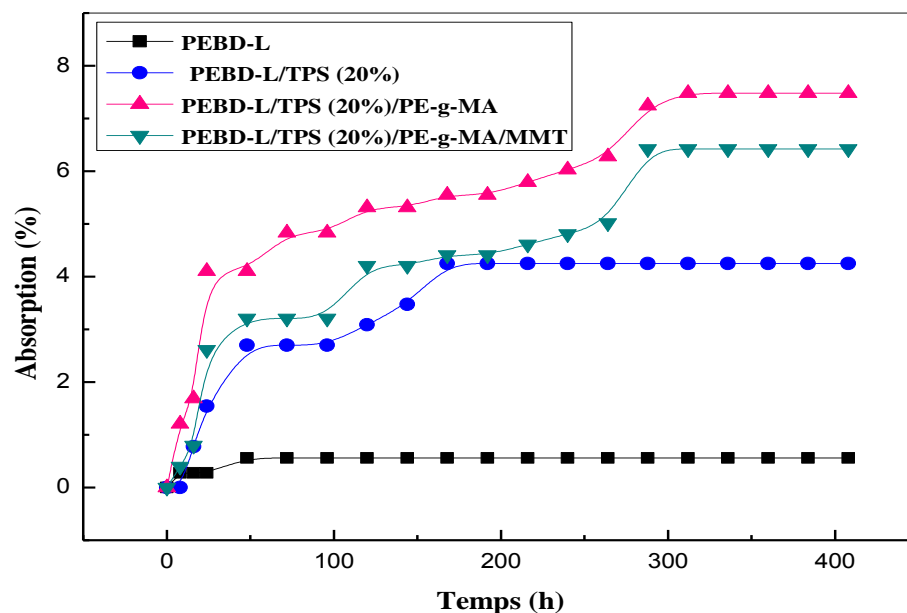


Figure VI.22. Effet de la MMT sur l'absorption d'eau des mélanges PEBD-L/PE-g-AM/TPS à 20% de TPS.

VI.4.2. Teneur en eau des mélanges PEBD-L/TPS

Les résultats de la teneur en eau des mélanges PEBD-L/TPS confortent ceux de l'absorption d'eau en vérifiant la proportionnalité entre le taux absorbé d'eau et la concentration en TPS. En effet, il a été noté que plus le taux de TPS augmente, le caractère hydrophile des mélanges devient plus prononcé, à cause d'une concentration plus élevée en groupements polaires. Par analogie avec les résultats de l'absorption d'eau, la compatibilisation par le PE-g-AM et le système (DCP+AM) accentue la rétention d'eau par les composites comme le montre les variations de la **figure VI.23**.

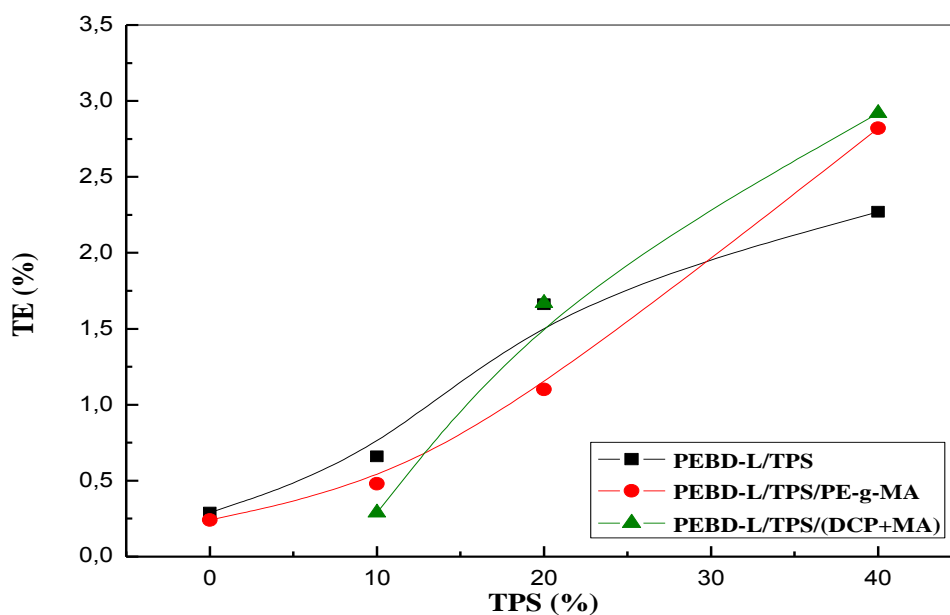


Figure VI.23. Variations de la teneur en eau des mélanges PEBD-L/TPS avant et après compatibilisation en fonction du taux de TPS.

La teneur en eau des composites semble être augmentée également par l'argile organophile ajoutée et ce cause de son caractère hydrophile, comme c'est représenté par la **figure VI.24**. Le rôle barrière qui devait être joué par la MMT n'est pas assuré, car pour que cela soit fait, il faut que l'argile soit exfoliée sous forme de plaquettes, ce qui ne semble pas être le cas dans nos composites.

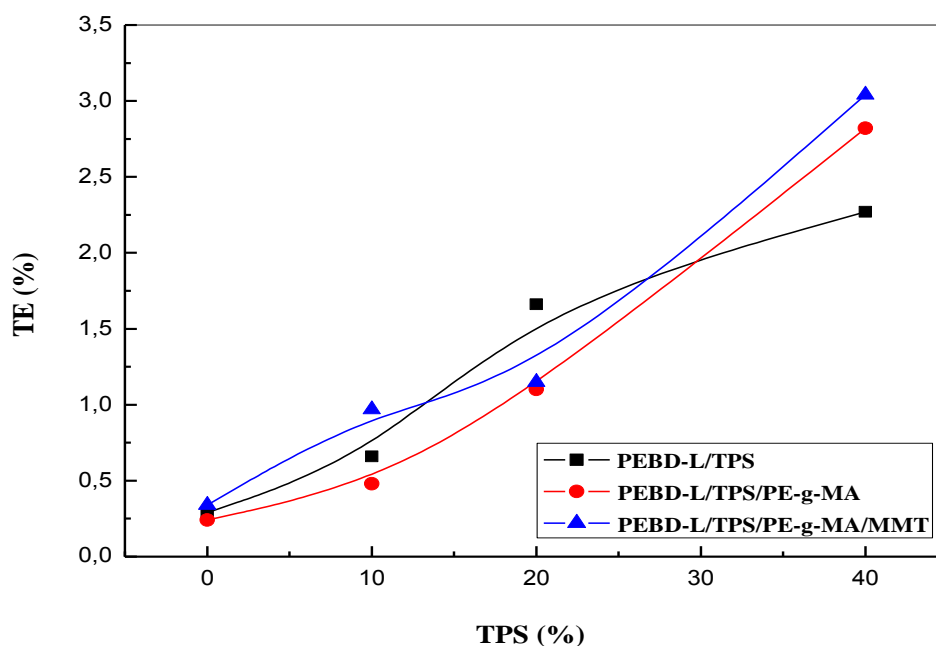


Figure VI.24. Effet de la MMT sur la teneur en eau des mélanges PEBD-L /PE-g-AM/TPS.

VI.5. Mesure de la densité des composites

Les variations de la densité des mélanges PEBD-L/TPS avec le taux de TPS, illustrées par la **figure V.25**, révèlent la diminution de la densité avec l'augmentation du taux de TPS. En effet, avec l'ajout du glycérol et la promotion de la gélatinisation des grains d'amidon, leur structure cristalline se trouve totalement déstructurée par suite à la perte de cristallinité. Ainsi, les mélanges ne comportent plus des granules denses d'amidon, mais des structures sous forme gélatinisées et donc de plus faible densité. En augmentant le taux de TPS, la proportion de la structure gélatinisée augmente et donc la densité diminue.

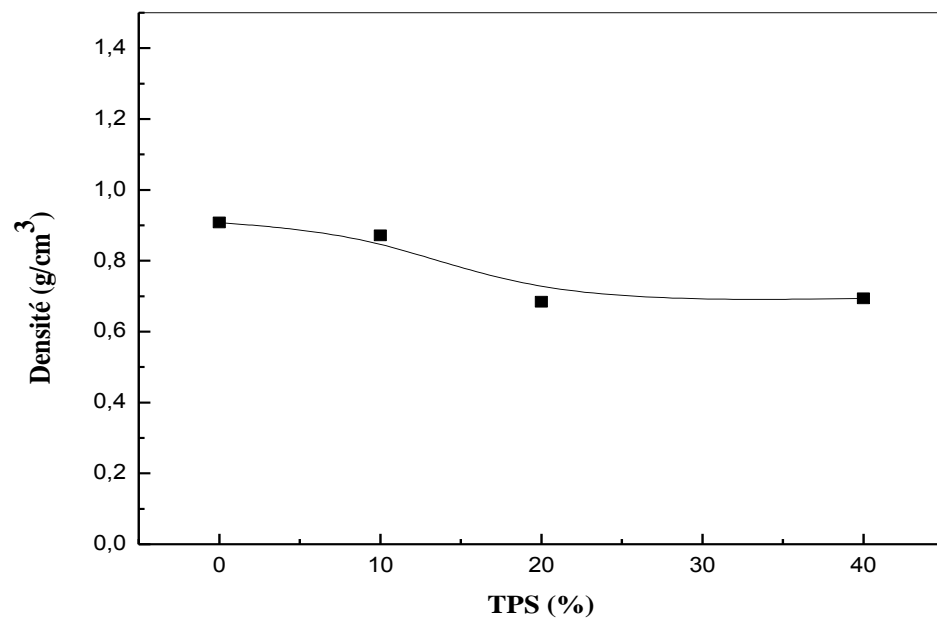


Figure VI.25. Variations de la densité des composites PEBD-L/TPS en fonction du taux de TPS.

Résumé:

Effets du taux d'amidon, de la compatibilisation et d'une nanocharge sur les propriétés rhéologiques, thermiques et l'hydrophilie des mélanges (PEBD/PEBD-L)/amidon plastifié.

L'amidon est un candidat attractif pour la substitution des polymères pétrochimiques traditionnels à cause de l'impact de ces derniers sur l'environnement. Son adjonction à ces polymères peut également constituer une alternative très adéquate pour leur conférer un caractère biodégradable. L'association de l'amidon aux polyéthylènes basse densité (PEBD) et basse densité linéaire (PEBD-L), qui sont très utilisés dans le domaine du film agricole et pour emballage, peut être d'un apport considérable pour réduire le tonnage des déchets engendrés par leur large utilisation. Cependant, la forte hydrophilie de l'amidon et son incompatibilité avec le polyéthylène limitent l'emploi de tels mélanges.

Le présent travail qui s'est attaché à l'élaboration de mélanges (PEBD/PEBD-L)/amidon plastifié, a pour objectifs d'analyser les effets du taux d'amidon, de la compatibilisation et de l'ajout d'une nanocharge sur les propriétés rhéologiques, thermiques et, plus particulièrement, d'absorption d'eau de ces matériaux. Au terme de cette étude, il a été déduit que le couple de malaxage, la cristallinité, la stabilité thermique et la capacité d'absorption d'eau dépendent fortement du taux d'amidon dans les mélanges. Néanmoins, la nanocharge et la compatibilisation n'ont pas permis de réduire l'hydrophilie du système.

Mots clés : amidon plastifié, polyéthylène, argile, mélange de polymères, nanocomposite.

Summary:

Effects of starch rate, compatibilization and a nanofiller on the rheological and thermal properties and on the hydrophilicity of (LDPE/LLDPE)/ plasticized starch blends

Plasticized starch is an attractive candidate for the replacement of traditional petrochemical polymers due to their impact on the environment. Its addition to these polymers may also be considered as an adequate alternative to confer them biodegradability. So, the combination of plasticized starch to low density and linear low density polyethylene, respectively LDPE and LLDPE, which are used in agricultural and packaging films, can reduce the tonnage of the wastes that they engender because of their huge use. But, the high starch hydrophilicity and its incompatibility with polyethylene limit the use of such blends.

The present work which has focused on the realization of (LDPE/LLDPE)/plasticized starch blends aims to analyze the effects of starch rate, compatibilization and a nanofiller on the rheological and thermal properties and particularly on the hydrophilicity of these materials. At the end of this study, it has been deduced that the mixing torque, cristallinity, thermal stability and the capacity of water absorption depend strongly on the rate of plasticized starch in the blends. Also, it appeared that the nanofiller and compatibilization did not contribute to the reduction of the blend hydrophilicity.

Keywords: plasticized starch, polyethylene, clay, polymer blend, nanocomposite.

Sommaire

Résumé

Remerciements.....	I
Dédicaces	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	VII
Sommaire.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1

Chapitre I Les mélanges de polymères

I.1. Introduction à la notion de mélange de polymères	3
I.2. Types de mélanges de polymères.....	4
I.2.1.. Mélange miscible.....	4
I.2.2. Mélange non miscible.....	4
I.2.3. Mélange partiellement miscible.....	4
I.2.4. Mélange compatible.....	4
I.3. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	4
I.4. Morphologies des mélanges de polymères.....	5
I.5. Propriétés des mélanges de polymères.....	6
I.5.1. Propriétés physiques.....	6
I.5.2. Propriétés optiques.....	6
I.5.3. Propriétés mécaniques.....	7
I.6. Les méthodes d'obtention de mélanges.....	7
I.6.1. Mélange à l'état fondu.....	7
I.6.2. Mélange en solution.....	8
I.7. Compatibilisation des mélanges de polymères.....	8
I.7.1. Objectifs de la compatibilisation.....	8

I.7.2. Méthodes de compatibilisation.....	9
I.7.2.1. Compatibilisation non réactive.....	9
I.7.2.2. Compatibilisation réactive.....	9
I.8. Greffage in-situ des polyoléfines.....	10

Chapitre II Les nanocomposites polymères /Argile

II.1. Les nanocomposites.....	11
II.1.1. Définition.....	11
II.1.2. Les éléments constituant un nanocomposite.....	11
II.1.2.1. La matrice.....	11
II.1.2.2. Les charges.....	11
a) Structure.....	12
b) Surface spécifique.....	12
c) Nature des interactions.....	12
II.2. Les argiles.....	12
II.2.1. Généralités sur les argiles.....	12
II.2.2. Structure et propriétés de la montmorillonite.....	13
II.2.3. Niveaux d'organisation de la montmorillonite.....	14
II.3. La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?.....	15
II.4. Organophilisation de la montmorillonite.....	15
II.4.1. Intérêt de l'échange cationique.....	15
II.4.2. Définition de l'échange cationique.....	16
II.5. Morphologie des nanocomposites.....	17
II.6. Modes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile.....	18
II.7. Propriétés des nanocomposites polymère/argile.....	19
II.7.1. Les propriétés mécaniques.....	19
II.7.2. Propriétés au feu.....	19
II.7.3. Propriétés barrière aux gaz.....	20
II.7.4. Applications industrielles.....	20

Chapitre III Les polymères biodégradables

III.1. Les biopolymères.....	21
III.1.1. Définition.....	21
III.1.2. Classification.....	21
III.2. Applications des polymères biodégradables.....	22
III.2.1. En médecine et pharmacie.....	22
III.2.2. En agriculture.....	23
III.2.3. En emballage.....	23
III.3. Biodégradation des polymères.....	25
III.3.1. Définition de la biodégradation.....	25
III.3.2. Etapes de la biodégradation.....	26
III.3.3. Les facteurs biologiques de la biodégradation.....	26
III.3.3.1. Les microorganismes.....	26
III.3.3.2. Les enzymes.....	27
III.3.4. Mesure de la biodégradabilité des polymères.....	27
III.4. L'amidon.....	28
III.4.1. Définition.....	28
III.4.2. Structure de l'amidon natif.....	29
III.4.2.1. Amylose.....	29
III.4.2.2. Amylopectine.....	30
III.4.3. Structure des granules d'amidon.....	31
III.4.4. Transformation de l'amidon.....	32
III.4.4.1. Sorption.....	32
III.4.4.2. Gélatinisation.....	33
III.4.4.3. Rétrogradation.....	33
III.4.5. Plastification de l'amidon.....	33
III.4.6. Plastifiants de l'amidon.....	35
III.4.7. Interaction amidon/plastifiant (TPS).....	36
III.4.8. Propriétés de l'amidon plastifié.....	38
III.4.8.1. Propriétés physiques et thermiques.....	38
III.4.8.2. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu.....	38

Chapitre IV

Les mélanges à base d'amidon thermoplastique

IV.1. Mélanges amidon thermoplastique /polyéthylène.....	39
IV.1.1. Compatibilisation du système amidon/polyéthylène basse densité	39
linéaire.....	
IV.1.2. Perméabilité aux gaz et à l'humidité et absorption d'eau.....	42
IV.1.3. Composites à base d'amidon thermoplastique et de fibre végétale.....	44
IV.1.4. Nanocomposites à base d'amidon thermoplastique et de polypropylène...	46
IV.2. Promotion de la plastification de l'amidon.....	47

Chapitre V Matériaux et techniques expérimentales

V.1. Objectif.....	50
V.2. Organigramme du protocole pratique.....	51
V.3. Matériaux utilisés.....	52
V.4. Préparation de l'amidon plastifié (TPS).....	54
V.5. Préparation du PEBD-g-AM.....	55
V.6. Préparation des composites.....	55
V.7. Préparation des films.....	57
V.8. Essais de caractérisation.....	57
V.8.1. Mesure du couple de malaxage	57
V.8. 2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	57
V.8.3. Caractérisations thermiques.....	58
V.8.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	58
V.8.3.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	58
V.8.4. Caractérisation physique : mesure de la densité.....	59
V.8.5. Evaluation du caractère hydrophile des mélanges.....	59
V.8.5.1. Teneur en eau.....	59
V.8.5.2. Absorption d'eau.....	60
V.8.6. Microscope optique.....	60

Chapitre VI Résultats et discussions

VI.1. Résultats de l'analyse infrarouge.....	61
VI.1.1. Analyse infrarouge du mélange PEBD/PEBD-L (10/90).....	61
VI.1.2. Analyse infrarouge de l'amidon et du TPS.....	62
VI.1.3. Analyse infrarouge des mélanges PEBD-L/TPS avant et après compatibilisation.....	63
VI.1.4. Analyse infrarouge des composites avec PE-g-MA et MMT.....	64
VI.2. Etude des variations du couple de malaxage.....	66
VI.2.1. Variations du couple de malaxage des composites avant et après compatibilisation.....	66
VI.2.2. Variations du couple de malaxage des nanocomposites en fonction du taux de TPS.....	70
VI. 3. Variations des propriétés thermiques des composites.....	70
VI.3.1. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle.....	70
VI.3.1.1. Gélatinisation de l'amidon.....	70
VI.3.1.2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle des mélanges PEBD-L/TPS.....	74
VI.3.2. Stabilité thermique de l'amidon, du TPS et des mélanges PEBD-L /TPS.....	75
VI.3.2.1. Stabilité thermique de l'amidon et du TPS.....	75
VI.3.2.2. Stabilité thermique des mélanges PEBD-L /TPS.....	77
VI.3.2.3. Effets du PE-g-MA et de la MMT sur la stabilité thermique des mélanges PEBD- L/TPS.....	79
VI.4. Analyse du caractère hydrophile des mélanges PEBD-L/TPS.....	82
VI.4.1. Etude de l'absorption d'eau.....	82
VI.4.1.1. Dépendance de l'absorption d'eau du taux de TPS.....	82
VI.4.1.2. Effets de la compatibilisation sur l'absorption d'eau.....	83
VI.4.1.3. Effets de la MMT organophile sur l'absorption d'eau.....	84
VI.4.2. Teneur en eau des mélanges PEBD-L/TPS.....	85
VI.5. Mesure de la densité des composites.....	87
CONCLUSION GENERALE.....	89
Perspectives.....	90
Bibliographie.....	91

Annexes.....	i
---------------------	----------