

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-**

**THESE**

*Présentée à*

**LA FACULTE DE TECHNOLOGIE**

*Département de Génie des Procédés*

*Pour l'obtention du titre de*

**DOCTEUR EN SCIENCES**

OPTION : Génie des polymères

Par

**Saliha CHAOUI**

**THEME**

*Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale*

**Devant le jury**

**Président**

Pr. D. BENACHOUR

Université de Sétif

**Rapporteur**

Dr. A. MEHAMHA

Université de Sétif

**Co-Rapporteur**

Pr. Jean Marc. LEFEBVRE

Université de Lille 1

**Examineurs**

Pr. M. SEKKAL

Université de Sidi Bel Abbas

Pr. M. KACI

Université de Bejaia

Pr. H. DJIDJELI

Université de Bejaia

**Invité**

Pr. R. SEGUELA

Université de Lille 1

## **Résumé :**

*Ce travail de recherche consiste à l'étude des relations structure-propriétés de polymères nanocomposites. Elle est divisée en deux grandes parties traitant chacune un matériau différent.*

*La première partie est consacrée à l'étude des nanocomposites à base de polypropylène, polypropylène greffé avec l'anhydride maléique, et montmorillonite organophile, préparés à l'état fondu. Différentes formulations ont été élaborées afin d'envisager l'influence de la composition du nanocomposite sur la qualité de dispersion de la montmorillonite organophile.*

*Le second volet de la thèse traite d'un matériau nanocomposite. Il s'agit d'un polymère biodégradable issu de l'agriculture biologique, poly(acide lactique) – PLA, associé à une argile non modifiée. Les films à étudier ont été obtenus à partir d'un procédé d'extrusion avec le procédé d'injection d'eau. Une étude des relations entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés mécaniques de nanocomposite de PLA et la montmorillonite non traitée a été réalisée.*

## **Abstract:**

*This research focuses on the study of structure-properties of polymer nanocomposites. It is divided into two main sections.*

*The first part is devoted to the study of nanocomposites based on polypropylene, polypropylene grafted with maleic anhydride, and organophilic montmorillonite, prepared in the molten state. Various formulations have been developed to consider the influence of composition of the nanocomposite on the quality dispersion of organophilic montmorillonite.*

*The second part treats a nanocomposite based on a biodegradable polymer which is derived from organic farming, polylactic acid - PLA, associated with unmodified clay. The films studied were obtained from the extrusion process with water injection. A study of the relationship between elaboration, microstructure and mechanical properties of nanocomposite of PLA and untreated montmorillonite was performed.*

## **ملخص:**

*تكرس هذه الأطروحة لدراسة خصائص مركبات النانو المؤلفة من البوليمر و الطين وتنقسم إلى قسمين رئيسيين، يتناول كل منها مادة مختلفة.*

*خصص الجزء الأول لدراسة مركبات النانو المؤلفة من البولي بروبلين والبولي بروبلين المطعم مع أنهيدريد المالنك ، و المنتموريوت العضوية (PP/PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub>) ، أعد في حالة منصهرة. وقد وضعت صياغات مختلفة للنظر في تأثير التكوين لمركبات النانو على نوعية تشتت المنتموريوت العضوية.*

*الجزء الثاني من الأطروحة يعالج مركبات النانو انطلاقا من بوليمر مستمد من الزراعة العضوية وقابل للتحلل ، حمض البوليلكتيك ( PLA- poly (acide lactique) ) ويرتبط مع الطين غير المعالجة. وتم الحصول على الشرائح المدروسة عن طريق عملية البثق بواسطة حقن المياه. وقد أجريت دراسة العلاقة بين التحضير ، البنية المجهرية والخواص الميكانيكية لمركبات النانو للحمض بوليلكتيك (PLA) والمنتموريوت غير المعالجة.*

## Dédicaces

Ce travail est dédié à :

- A la mémoire de mon très cher père
- A ma très chère maman
- A mon cher époux
- A mes petits princes Amir et Ilyes
- A mes chers frères et sœurs
- A toutes mes amies
- A mes collègues
- Et a tous ceux qui me sont chers

## Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction du docteur A. Mehamha au laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques de l'université de Sétif, en collaboration avec le laboratoire de structure et propriétés à l'état solide de l'université de Lille 1.

Monsieur le docteur A. Mehamha est à l'origine de ce travail, je le remercie vivement pour m'avoir encadré, je le remercie pour ses compétences scientifiques, et pour m'avoir soutenu avec enthousiasme pendant toutes ces années de travail.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur le professeur D. Benachour, notre directeur de laboratoire et mon ancien encadreur pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : madame le professeur M. Sekkal, monsieur le professeur M. Kaci et monsieur le professeur H. Djidjelli, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à monsieur le professeur Jean-Marc Lefebvre, directeur de laboratoire de structure et propriétés de l'état solide à l'université de Lille 1, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, il m'a fait profiter de ces riches connaissances scientifiques.

J'exprime mes chaleureux remerciements à madame le docteur V. Miri, qui m'a encadré lors de mon séjour à Lille, et a su avec sa gentillesse, me faire bénéficier de son expérience techniques et ses compétences scientifiques.

J'exprime ma parfaite gratitude à madame le docteur M-L. Cerrada, qui grâce à elle, j'ai été acceptée à l'institut des sciences et technologie des polymères à Madrid, ce qui m'a permis l'exploitation du mélangeur interne pour la préparation des mélanges de PP nanocomposite, et l'analyse de nos échantillons par diffraction RX.

J'exprime ma parfaite gratitude à monsieur le professeur R. Seguela pour sa gentillesse, son accessibilité, son écoute et toutes ses réponses à mes questions.

Je tiens à remercier toutes les personnes du LSPES, qui de par leur bonne humeur ont fait que, venir au laboratoire a toujours été un plaisir. En particulier, je tiens à remercier le docteur G. Stoklet mon collègue de bureau, pour toute l'aide qui m'a été donné.

Un grand merci à toutes les personnes du département de génie des procédés, pour toute l'aide qui m'ont apportée pour réaliser ce travail.

Je remercie beaucoup tous mes collègues et amies, pour leur encouragement et leur soutiens. Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

# Sommaire

|                         |      |
|-------------------------|------|
| Dédicaces.....          | i    |
| Remerciements.....      | ii   |
| Sommaire.....           | iii  |
| Liste des tableaux..... | vii  |
| Liste des figures.....  | viii |

|                   |   |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 1 |
|-------------------|---|

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

|  |    |
|--|----|
| I.1. Nano composites Hybrides.....   | 3  |
| I.1.1. Définitions.....  | 3  |
| I.2. Effet de taille : du micro au nano.....   | 6  |
| I.3. Structure et propriétés de la montmorillonite.....  | 7  |
| I.3.1. Structure de la montmorillonite.....  | 7  |
| I.3.2. La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?.....                                     | 8  |
| I.4. Technologie des nanocomposites Polymer/argile.....  | 9  |
| I.4.1. voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique.....                              | 11 |
| I.4.1.1. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution.....                                   | 11 |
| I.4.1.2. Intercalation de polymère par la polymérisation in situ.....                                    | 11 |
| I.4.1.3. Intercalation du polymère à l'état fondu.....   | 12 |
| I.4.2. Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.....                              | 13 |
| I.5. Nanocomposites à matrice polypropylène.....   | 14 |
| I.5.1. Compatibilisation chimique et coumpounding.....   | 14 |
| I.5.2. Influence de la présence de la nanocharges sur la microstructure de la matrice polypropylène..... | 16 |
| I.5.4. Stabilité de la morphologie.....  | 17 |
| I.5.5. Morphologie.....  | 18 |
| I.5.7. Rhéologie.....  | 21 |
| I.5.8. Propriétés mécaniques.....  | 22 |
| I.6. Les polymères biodégradables.....   | 23 |
| I.6.1. Classes des polymères biodégradables.....   | 24 |
| I.6.1.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....                     | 24 |
| I.6.1.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.....                                 | 26 |

|   |    |
|---|----|
| I.6.2. Dégradation des matériaux polymériques.....          | 28 |
| I.6.2.1. Biodégradation des polymères.....                  | 28 |
| I.6.2.1.1. Les différentes étapes de la biodégradation..... | 29 |
| I.6.3. Les facteurs biologiques de la biodégradation.....   | 30 |
| I.6.3.1. Les microorganismes.....                           | 30 |
| I.6.3.2. Les enzymes.....                                   | 30 |
| I.6.5. Mesure de la biodégradabilité des polymères.....     | 30 |
| I.6.6. Application des polymères biodégradables.....        | 31 |
| I.7. Poly (acide lactique).....                             | 33 |
| I.7.1.Méthodes de synthèse du PLA.....                      | 34 |
| I.7.2. Propriétés du PLA.....                               | 35 |
| I.7.3. Applications.....                                    | 36 |
| I.7.3.1.Applications médicales et pharmaceutiques.....      | 37 |
| I.7.3.2.Applications comme films/emballages.....            | 37 |
| I.8. Nano-biocomposites.....                                | 38 |
| I.8.1. PLA et ces nanocomposites.....                       | 39 |

## **Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales**

|  |    |
|--|----|
| II.1. Matériaux .....                                      | 41 |
| II.1.1. Polypropylène nanocomposite.....                   | 41 |
| II.1.1.1.Purification de la bentonite.....                 | 42 |
| II.1.1.2.Modification organique de la montmorillonite..... | 42 |
| II.1.2 PLA nanocomposite.....                              | 43 |
| II.2 Préparation des mélanges.....                         | 43 |
| II.2.1.Polypropylène nanocomposite.....                    | 43 |
| II.2.1.1.Préparation des films.....                        | 45 |
| II.2.2.PLA nanocomposite.....                              | 45 |
| II. Méthodes de caractérisations.....                      | 46 |
| II-1 Diffraction des rayons X .....                        | 46 |
| II.2. microscopie électronique à transmission.....         | 47 |
| II.3. Analyse calorimétrique différentielle.....           | 47 |
| II.4. Analyse thermogravimétrique.....                     | 47 |
| II.5. Rhéologie dynamique.....                             | 48 |
| II.6. Analyse mécanique dynamique.....                     | 48 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| II.7. Traction uniaxiale..... | 48 |
|-------------------------------|----|

### **Chapitre III: Caractérisation des nanocomposites PP/montmorillonite modifiée**

|   |    |
|---|----|
| III.1. Diffraction des rayons X (DRX).....                | 49 |
| III.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)..... | 53 |
| III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....             | 55 |
| III.4. Rhéologie en mode dynamique.....                   | 56 |
| III.5. Comportement lors du mélange.....                  | 64 |
| III.6. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....      | 66 |
| III.7. Analyse dynamique mécanique (DMA).....             | 74 |
| Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T < T_g$ ..... | 74 |
| Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T > T_g$ ..... | 75 |
| III.8. Traction uniaxiale .....                           | 81 |

### **Chapitre IV : Caractérisation des nanocomposites PLA/Montmorillonite non modifiée**

|  |     |
|--|-----|
| IV. Mise au point de la dégradation par hydrolyse du PLA et de PLA nanocomposite.....  | 90  |
| IV.1. Caractérisation de nanocomposite PLA/montmorillonite non modifiée.....   | 91  |
| IV.1.1. Diffraction des Rayons X.....  | 91  |
| IV. 1.2. Microscopie électronique à transmission.....  | 93  |
| IV.1.3. Analyse enthalpique différentielle DSC.....  | 96  |
| IV.1.3.1. Comportement à la 1 <sup>ière</sup> chauffe .....  | 96  |
| IV.1.3.1.1. Evolution des grandeurs thermiques en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse au cour de la première chauffe ..... | 98  |
| -Température de fusion.....  | 98  |
| Température de cristallisation froide.....   | 98  |
| -Température de transition vitreuse.....   | 98  |
| IV.1.3.2. Comportement à la 2 <sup>ème</sup> chauffe.....  | 101 |
| IV.1.3.2.1. Evolution des grandeurs thermiques en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse au cours de la deuxième chauffe..... | 102 |
| -Température de fusion.....  | 102 |
| -Température de transition vitreuse.....   | 102 |
| -Température de cristallisation froide.....  | 102 |
| IV.4. Analyse dynamique mécanique (DMA) .....  | 105 |
| IV.4.1. Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T < T_g$ .....  | 106 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.4.2. Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T > T_g$ .....                                  | 106 |
| IV.5. Traction uniaxiale .....   | 108 |
| IV.4.1. Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de séjour.....                    | 109 |
| IV.6. Evolution de la cristallisation induite sous l'étirement en fonction du temps de séjour..... | 113 |
| Conclusion générale.....   | 117 |
| Références.....  | 119 |
| Annexes  |     |

## Liste des tableaux

**Tableau I.1.** Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques

**Tableau I.2.** Les propriétés mécaniques des nanocomposites intercalés de PP et du PP chargé avec le talc à 25 ° C

**Tableau I.3.** La famille des biopolymères d'origine naturelle

**Tableau 1.4.** Les applications en emballage des biopolymères

**Tableau.II.1.** Différentes caractéristiques du polypropylène utilisé

**Tableau II.2.** Différentes caractéristiques de l'agent compatibilisant utilisé

**Tableau II.3.** Conditions de mélangeage utilisées pour la réalisation des nanocomposites de polypropylène

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

**Tableau II.5.** Conditions de mélangeage utilisées pour la réalisation des nanocomposites de PLA

**Tableau IV.1.** Résultats des l'indices de fluidité exprimés en g/10min des granules de PLA non séchés et des granules séchés, en fonction du temps de séjour à 190°C dans l'extrudeuse

**Tableau IV.2.** Effet de l'extrusion avec injection d'eau sur les valeurs des indices de fluidité du PLA pur et ses nanocomposites

**Tableau.IV.3.** Valeurs des Mz (Kg/mol)

## Liste des figures

**Figure I.1.** Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par la montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre

**Figure I.2.** Organisation multi-échelle de la montmorillonite

**Figure I.3.** Structure typique des phyllosilicates 2 :1

**Figure I.4.** Illustration schématique de deux types de nanocomposite polymère/couches silicates thermodynamiquement réalisables

**Figure I.5.** Micrographes de nanocomposite PP/argile organophile, (a) PP pur, (b) PP/4.6 pds% (c) PP/8.4 pds%

**Figure I.6.** Images TEM de nanocomposites de polypropylène préparé par moulage par injection (a) avant recuit, (b) après recuit, échelle 500nm

**Figure I.7.** Diffractogrammes RX de trois types des nanocomposites à base de polypropylène avec 5%pds de l'argile organophile C18 et 10%pds de PP-g-MA, le taux de polarité pour l'NC1 égale à 0,37% pds en MA pour le NC1, 0,94% pds pour le NC2 et 1,3 %pds pour NC3.

**Figure I.8.** Images TEM pour NC2 nanocomposites polypropylène

**Figure I.9.** Diffractogrammes RX des nanocomposites polypropylène et montmorillonite organophile avec différents taux de PP-g-MA/ST

**Figure I.10.** Illustration schématique des changements morphologiques dans les nanocomposites TPO/PP-g-MA/OMMT avec l'augmentation du rapport PP-g-MA/argile organophile à une concentration fixe de montmorillonite

**Figure I.11** Classement des polymères biodégradables

**Figure I.12.** Structure moléculaire du poly(acide lactique) (PLA)

**Figure II.1.** Photos de la micro-extrudeuse DSM 15.

**Figure III.1.** Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na et de montmorillonite modifiée Mmt-C<sub>18</sub>

**Figure III.2.** Diffractogrammes RX de PP nanocomposites avec un rapport PP-g-Ma/Mmt-C<sub>18</sub> = 1/1

**Figure III.3.** Diffractogrammes RX de PP nanocomposites dont le rapport PP-g-Ma /Mmt-C<sub>18</sub> = 1/1, 2/1, 3/1

**Figure III.4.** Diffractogrammes RX à grands angles des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.5.** Diffractogrammes RX à grands angles des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III.6.** Micrographes TEM du PPC15A5 (a, b, c), PPC10A5 (d, e).

**Figure. III.7.** Courbes de l'analyse thermogravimétrique du PPC0A0, PPC5A5 et PPC1515.

**Figure III.8.** Evolution du module élastique G' en fonction de G'' pour la matrice PP et le mélange PPC0A7.

**Figure III.9.** Effet de l'agent compatibilisant sur l'évolution du module de conservation G' et de la viscosité complexe  $\eta^*$ .

**Figure III.10.** Effet de l'argile sur l'évolution du module de conservation G' et de la viscosité complexe  $\eta^*$ .

**Figure III.11.** Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.12.** Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.13.** Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence des nanocomposites. dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III. 14.** Evolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est 1 /1, 2/1, 3/1.

**Figure III.15.** Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques : Effet de l'agent compatibilisant.

**Figure III.16.** Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques : Effet de l'argile.

**Figure III.17.** Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.16.** Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III.19.** Evolution du couple au cours du mélange des nanocomposite dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 ( N=100tr /min, T=170°C, t<sub>m</sub>=10min).

**Figure III.20.** Evolution du couple au cours du mélange des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1 ( N=100tr /min, T=170°C, t<sub>m</sub>=10min).

**Figure III.21.** Thermogrammes de fusion et de cristallisation : effet de l'argile (a, b), effet de l'agent compatibilisant (c, d).

**Figure III.22.** Evolution du taux de cristallinité des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est : 1/1(a),1/1,1/2, 1/3 (b).

**Figure III.23.** Thermogrammes de la fusion (a) et de la cristallisation (b) des nanocomposites dont le rapport de PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.24.** Thermogrammes de la fusion (a) et de la cristallisation (b) des nanocomposites dont le rapport de PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> : 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III.25.** Evolution de T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 (a), 1/1, 1/2 1/3(b).

**Figure III.26.** Effet de l'argile et de l'agent compatibilisant sur : T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> (a), taux de cristallinité

**Figure III.27.** Évolution de E' (a), E''(b) et tangδ(c) en fonction de la température pour les nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 (b).

**Figure III.28.** Évolution de E' (a), E''(b) et tangδ(c), en fonction de la température pour les nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 1/2, 1/3.

**Figure III.29.** Evolution de T<sub>g</sub> et T<sub>s</sub> (a) et E' à 25 °C (b) des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.30.** Evolution de T<sub>g</sub> et T<sub>s</sub> (a) et E' à 25 °C (b) des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III.31.** Effet de l'agent compatibilisant et de montmorillonite modifiée sur l'évolution de E' à 25°C.

**Figure III.32.** Effet de l'agent compatibilisant et de montmorillonite modifiée sur l'évolution de la T<sub>g</sub> et T<sub>s</sub>.

**Figure III.33.** Courbes contrainte déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1 à température ambiante.

**Figure III.34.** Courbes contrainte déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA /Mmt C<sub>18</sub> est de 1/1 à 100°C (b).

**Figure III.35.** Courbes contrainte déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1,2/1, 3/1 à température ambiante.

**Figure III.36.** Courbes contrainte déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1,2/1, 3/1 à 100°C.

**Figure III.37.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture à température ambiante.

**Figure III.38.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement à T=100°C.

**Figure III.39.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la déformation à la rupture à température ambiante.

**Figure III.40.** Evolutions de la contrainte à la rupture à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.41.** Evolutions de la contrainte au seuil d'écoulement à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.42.** Evolutions de la déformation à la rupture à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1.

**Figure III.43.** Evolutions de la contrainte à la rupture à T ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III.44.** Evolutions de la déformation à la rupture à T ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure III.45.** Evolutions de la contrainte au seuil d'écoulement température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1.

**Figure IV.1.** Diffractogrammes RX vu sur la face des films du nanocomposite PLA-4-eau à préparés à différents temps de séjour en micro-extrudeuse.

**Figure IV.2.** Diffractogrammes RX vu sur la tranche des films de nanocomposite PLA-4-eau préparés à différents temps de séjour en micro-extrudeuse.

**Figure IV.3.** Micrographes TEM du films de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour de 5min dans la microextrudeuse.

**Figure IV.4.** Micrographes TEM du film de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour de 10 min dans la microextrudeuse.

**Figure IV.5.** Micrographes TEM du film de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour de 20 min dans la microextrudeuse .

**Figure IV.6.** Thermogrammes DSC d'un granulé du PLA.

**Figure IV.7.** Comparaison des thermogrammes à la 1<sup>ère</sup> première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4 eau en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse à 10°C/min.

**Figure IV.8.** Evolution de la température de fusion T<sub>f1</sub> à la 1<sup>ère</sup> chauffe (T<sub>f1</sub>) en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.9.** Evolution de la température de fusion T<sub>f2</sub> à la 1<sup>ère</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.10.** Evolution de la température de la cristallisation froide T<sub>fc</sub> à la 1<sup>ère</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.11.** Evolution de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> à la première chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.12.** Comparaison des thermogrammes à la 2<sup>ème</sup> première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4 eau en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse à 10°C/min.

**Figure IV.13.** Evolution de la température de fusion  $T_{f1}$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.14.** Evolution de la température de fusion  $T_{f2}$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV. 15.** Photos montrant la stabilité dimensionnelle du film du PLA-4-eau par rapport au film PLA-0.

**Figure IV.16.** Evolution de la température de la cristallisation froide  $T_{fc}$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.17.** Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

**Figure IV.18.** Evolution du module visqueux en fonction de la température pour différents temps de séjour des films de PLA-0 et PLA-4-eau.  $\varepsilon=0.1\%$ ,  $f=1\text{Hz}$ ,  $v=1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Figure IV.19.** Evolution du module visqueux en fonction de la température pour différents temps de séjour des films de PLA-0 et PLA-4-eau .  $\varepsilon=0.1\%$ ,  $f=1\text{Hz}$ ,  $v=1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Figure IV.20.** Evolution du module élastique à  $25^\circ\text{C}$  en fonction du temps de séjour des films de PLA-0 et PLA-4-eau.  $\varepsilon=0.1\%$ ,  $f=1\text{Hz}$ ,  $v=1^\circ\text{C}/\text{min}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

**Figure IV.21.** Courbes contrainte-déformation pour différents temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 obtenus à  $75^\circ\text{C}$  avec une vitesse de déformation initiale de  $10^{-2}\text{S}^{-1}$ .

**Figure IV.22.** Courbes contrainte-déformation pour différents temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-4-eau obtenus à  $75^\circ\text{C}$  avec une vitesse de déformation initiale de  $10^{-2}\text{S}^{-1}$ .

**Figure IV.23.** Effet de l'argile sur les propriétés mécaniques pour un temps de ré-extrusion de 20min.

**Figure IV.24.** Evolution de la contrainte nominale en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau à  $75^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{-2}\text{S}^{-1}$ .

**Figure IV.25.** Evolution de la déformation nominale en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau à  $75^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{-2}\text{S}^{-1}$ .

**Figure IV.26.** Effet de l'argile sur l'enchevêtrement des macromolécules.

**Figure IV.27.** Thermogrammes DSC à la première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4- étirés à  $75^\circ\text{C}$  à un taux de déformation vraie d'environ 200%.

**Figure IV.28.** Evolution de la température de fusion à la première chauffe films de PLA-0 et PLA-4-eau étirés à  $75^\circ\text{C}$  à différents temps de séjour : (a) 5min, (b) 10min, (c) 20min.

**Figure IV.29.** Evolution du taux de cristallinité à la première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4-eau étirés à  $75^\circ\text{C}$  à différents temps de séjour : (a) 5min, (b) 10min, (c) 20min

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Les nanocomposites à base de silicate ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micro et macro-composites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère, ...

Bien que la chimie d'intercalation des polymères lorsqu'ils sont mélangés avec des couches silicate appropriés a été connus depuis longtemps, le domaine des nanocomposites à base de polymère a pris de l'ampleur récemment. L'intérêt pour ces matériaux est stimulé grâce à deux choses: Premièrement, les travaux du groupe de recherche de Toyota sur les nanocomposite à base de Nylon-6 (N6) / montmorillonite (MMT), pour lesquels de très petites quantités de couches silicates ont abouti à des améliorations prononcées des propriétés thermiques et mécaniques. Deuxièmement, la possibilité de mélanger les polymères avec les phyllosilicates à l'état fondu, sans l'utilisation de solvants organiques. Aujourd'hui, des efforts sont en cours dans le monde, avec presque tous les types de matrices polymères.

De par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique est augmentée intensivement ces dernières années. Ainsi, au moins 50% des produits agro-alimentaires sont emballés dans un matériau plastique. Néanmoins, la grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination en fin de vie. Aujourd'hui ces matières représentent environ 30% du volume des déchets solides municipaux, en raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre.

De ce fait, de nouveaux matériaux d'emballage respectueux de l'environnement ont été développés, appelé « éco-emballages ».

Le travail de cette thèse a eu pour but l'étude des relations structures-propriétés de polymères nanocomposites. Il est divisé en deux grandes parties étudiant chacune un matériau différent.

La première partie est consacrée à l'étude d'un nanocomposite à base de polypropylène (PP) qui est un polymère issu de source fossile. Le polypropylène est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques. Il peut être modifié de plusieurs manières et ses grades renforcés par des fibres concurrencent même des polymères de technologie. Il est largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels comme l'emballage alimentaire, le soin médical et l'automobile.

Parmi les points faibles du PP, on pourra citer sa faible dureté et sa faible température de service. Pour augmenter sa stabilité thermique, les chercheurs ont essayé d'améliorer ses propriétés par le biais de nanorenforts. Ainsi, par intercalation à l'état fondu, un silicate approprié peut être mélangé avec le polypropylène pour obtenir un nanocomposite. Afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène non polaire et le silicate polaire, ce dernier est généralement modifié avec de longues chaînes alkyls. Cependant, en raison de la différence de polarité entre le PP et l'argile organophile, il est difficile d'obtenir une structure parfaitement exfoliée pendant le processus de mélange. L'utilisation d'oligomères fonctionnels comme agent compatibilisant peut être une solution pour améliorer la dispersion de l'argile dans le PP. Dans cette étude, des nanocomposites polypropylène /polypropylène greffé anhydride maléique /Montmorillonite modifiée ont été préparés à l'état fondu. Différentes formulations ont été élaborées afin d'analyser l'influence de la composition du nanocomposite sur la qualité de dispersion de la montmorillonite organophile et sur les propriétés mécaniques résultantes.

La seconde partie est consacrée à étudier un des biopolymères utilisables industriellement, polyacide lactique est l'un des candidats les plus prometteurs. De plus le PLA a des propriétés mécaniques très correctes et peut être envisagé comme remplaçant du polyéthylène téréphtalate qui est très largement utilisé dans l'industrie alimentaire.

Le travail de cette partie est focalisé sur l'étude des relations entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés mécaniques de nanocomposite à matrice d'acide polylactique (PLA) et renfort de montmorillonite non traitée (MMT). Cette argile non modifiée est incorporée par mélange dans le fondu en utilisant le procédé sous brevet (DSM) d'injection d'eau sous haute pression. L'objectif de l'utilisation de l'argile non modifiée est de diminuer le cout de la technologie des nanocomposites en évitant l'étape de l'organo-modification de la montmorillonite.

*Chapitre I*

*Synthèse bibliographique*

## I.1. Nanocomposites Hybrides

### I.1.1. Définitions

Nanocomposite, le mot est excessivement utilisé en ce moment, presque galvaudé, et pourtant ces matériaux ne datent pas d'hier.

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [1,2]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie.

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [3] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire." Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères : ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

- \_ La classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.
- \_ La classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes.

## I.2. Effet de taille : du micro au nano

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente plusieurs avantages directs comparés aux charges microniques classiques.

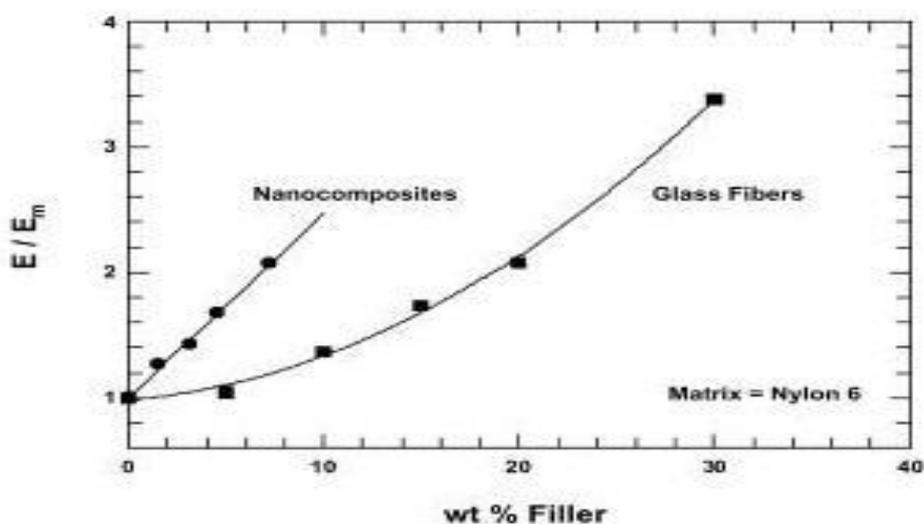
Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le coût global de revient d'un nanocomposite diffère très peu en général de celui

de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nanocharges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges (cf. Tableau 1.1) confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes [4] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique (cf. Figure 1.1). Lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort, ...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite.

**Tableau I.1.** Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques [5].

| Géométrie  | Renfort             | Dimensions caractéristiques | Facteur de forme (L/φ, L/e) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) |
|------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| Sphérique  | Noir de carbone     | 250 nm                      | 1                           | 7-12                                   |
|            | Silice pyrogénée    | φ=5-40 nm                   |                             | 50-400                                 |
| Tubulaire  | Nanotube de carbone | φ=1-50 nm<br>L=10-100μm     | >1000                       | 100-400                                |
| Lamellaire | Talc                | L=1-20μm                    | 5-20                        | 2-35                                   |
|            | Montmorillonite     | L=0.6-1μm                   | 600-1000                    | 700-800                                |



**Figure I.1.** Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [4].

Pour les renforts de taille micronique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du microcomposite. Au contraire, il sera difficile de faire abstraction des paramètres moléculaires de la matrice dans le cas de renforts nanométriques. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nanorenfort, vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites [6]. De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les interactions interparticules seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite.

De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de leur surface spécifique (cf. Tableau 1.1). Par exemple, à pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort micronique classique comme le talc. De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- être réactives vis-à-vis de la matrice, et ainsi participer à sa polymérisation, comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone [7].
- Avoir un effet nucléant et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines [8].
- Provoquer la formation de liaisons covalentes à l'interface. Par exemple, Sun et col. [9] a montré que des nanotubes fonctionnalisés par des esters avaient la possibilité de former des groupements amides avec des milieux aminés comme les protéines.

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée interphase [10]. Par la suite, une description plus précise de l'impact de cette troisième phase sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites sera donnée. Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles (<5%) [11, 13, 14]. Des travaux ont été faits pour étudier les paramètres microstructuraux qui sont à l'origine de ces améliorations.

Pour certains nano-renforts, à grande surface spécifique, le volume de l'interphase va très vite devenir non négligeable par rapport à celui de la matrice. Par exemple, dans le cas d'une matrice élastomère renforcée avec 12,5% en poids de noir de carbone ( $\phi = 30\text{nm}$ ), Wong et col. [10] évalue le volume de l'interphase à 30% en poids de la matrice. Par conséquent, dans l'hypothèse de la formation d'une interphase continue, ou non, les propriétés macroscopiques du nanocomposite

devraient être rapidement contrôlées par les propriétés de cette dernière. En pratique, deux synergies extrêmes entre les nanocharges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains nanocomposites [12, 15,16] :

– **Faible synergie ou interphase molle.** De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a sorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc.), diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.

– **Forte synergie ou interphase rigide.** L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires à la surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase [11, 13]. Ainsi, de nombreux travaux ont montré une relation entre la diminution de la mobilité locale des chaînes macromoléculaires au voisinage de la charge et une augmentation de la résistance thermique des nanocomposites [17, 18, 19].

Enfin, les propriétés variées des renforts (module élastique, stabilité thermique, etc...) et leur géométrie (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le développement de matériaux multifonctionnels promettant des combinaisons infinies des propriétés. Par exemple, l'insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin par exemple de minimiser le retrait de la matrice. À l'inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d'obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité (ex : amélioration des propriétés choc).

De même, le facteur de forme élevé de certains renforts permet également d'améliorer les propriétés barrière aux gaz de films ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) et représente une alternative aux emballages multicouches. Ainsi, dans l'industrie alimentaire, l'extrusion multicouche de matériaux barrière est remplacée par de l'extrusion monocouche, procédé économe en matières premières et plus écologique car les matériaux obtenus sont plus facilement recyclables.

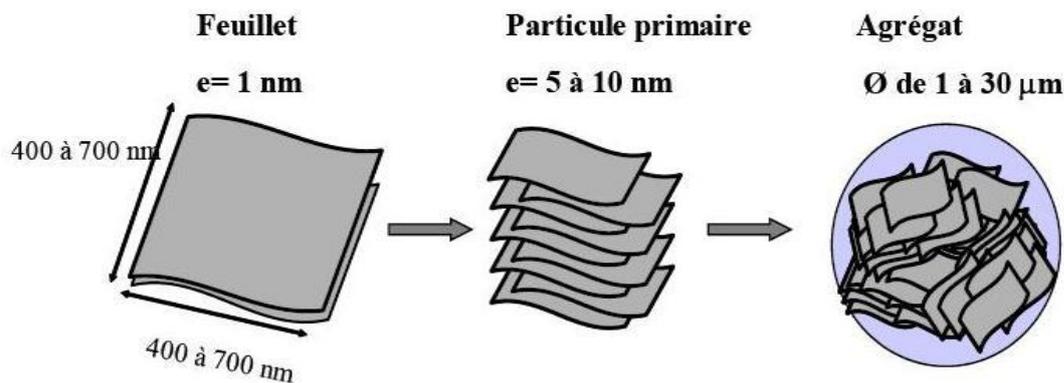
### I.3. Structure et propriétés de la montmorillonite

À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [11, 13]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : 1,

appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$ , dépend du gisement dont elle est extraite.

### I.3.1. Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure I.2 [20].



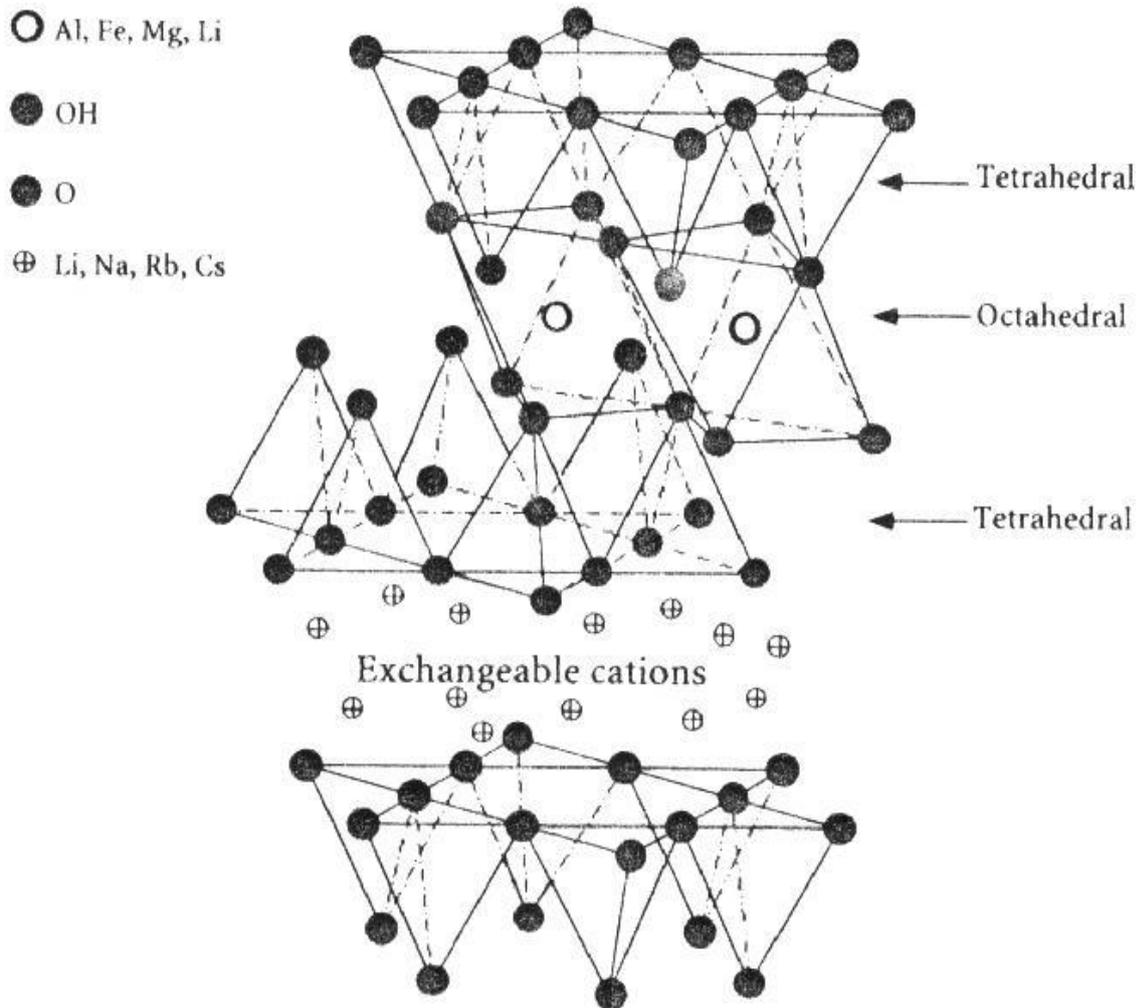
**Figure I.2.** Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la Figure I.3. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. 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  $\text{Al}^{3+}$  sera remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ . 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, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (cf. Figure 1.3). 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.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [21]. 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 interfeuillelet, en diffraction des rayonsX, 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  $\mu\text{m}$ ), 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.



**Figure I.3.** Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [11].

### I.3.2. 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 Å 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 [11, 13].
- Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite (cf. Tableau I.1) conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, Fornes [4] a montré qu'il fallait 2 fois plus de pourcentage massique de fibre de verre que de montmorillonite modifiée organiquement pour un même niveau de renforcement du module élastique (cf. Figure I.1).
- 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 [11].
- Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [22].

#### I.4. Technologie des nanocomposites Polymer/argile

Des nanocomposites à base polymère avec des nanoparticules inorganiques comme additifs pour améliorer la performance des polymères ont été établis. Divers nanorenforts étant actuellement développés sont, les nanocharges de silicates [23,24,25], les nanowhiskers de cellulose [26], les couches ultra fines de titanate [27], et les nanotubes de carbone [28, 29]. Cependant, Les Nanotubes de carbone, , ont relativement pris une place dans les nouveaux matériaux nanométriques. Les nanocomposites de polymères à base de nanotube de carbone ont montré d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques [29].

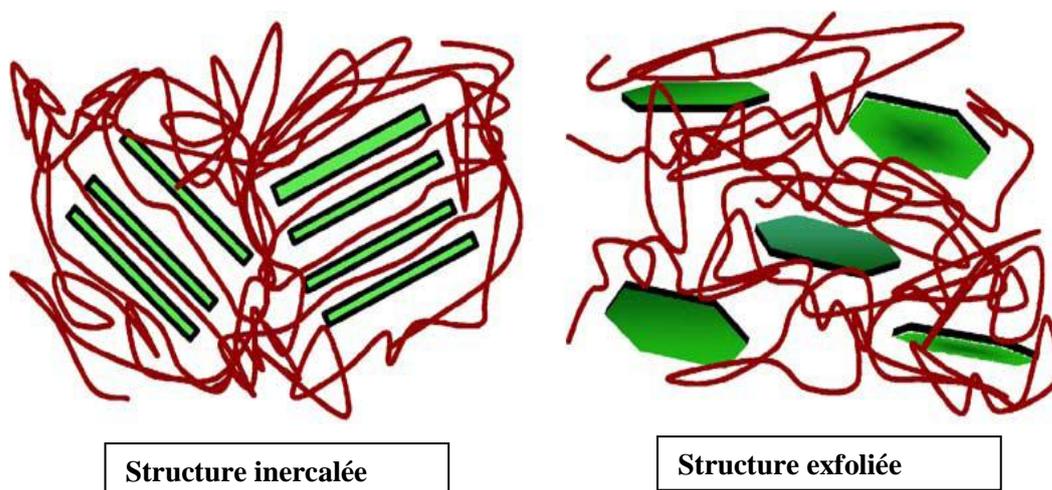
Les nanocomposites à base de polymère et de couches silicates modifiés organiquement ont un intérêt particulier à cause de l'amélioration significative d'un grand nombre de propriétés physiques, par rapport à la résine de polymère, y compris les propriétés barrières, résistance à l'inflammabilité, résistance thermique, résistance aux solvants [30]. Ces améliorations sont généralement atteintes à un taux de silicate ( $\leq 5$  % en poids) en comparaison avec les systèmes chargés avec des charges conventionnels. Pour ces raisons, les nanocomposites de polymère modifiés avec des couches silicates sont plus légers en poids par rapport aux composites conventionnels, et deviennent compétitifs avec d'autres matériaux pour des applications spécifiques.

En outre, la morphologie à l'échelle nanométrique permet de développer des systèmes modèles des interfaces, et pour étudier la structure et la dynamique des chaînes confinées et attachées en utilisant des techniques de caractérisation conventionnelles en volume telles que la calorimétrie différentielle à balayage, la rhéologie, la RMN, et divers genres de spectroscopie

[31]. L'amélioration des propriétés des nanocomposites de polymère/couches silicates est due principalement aux interactions fortes entre la matrice et les couches silicates modifiées organiquement par rapport aux composites conventionnels [32].

Les couches silicates ont généralement une épaisseur de couche de l'ordre de 1 nm et un rapport de forme très élevée. Quelques pourcents en poids des couches silicates modifiés qui sont bien dispersés dans toute la matrice créent ainsi une très grande surface de contact polymère-charge contrairement aux composites conventionnels. En se basant sur la force de l'interaction polymère/argile modifiée, deux types de structures différentes de nanocomposites sont thermodynamiquement réalisables. (cf. Figure I.4): (i) **nanocomposites intercalés**, d'où l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur de la structure de silicate se produit d'une façon cristallographique régulière, et une distance de répétition de quelques nanomètres, et (ii) **nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les couches silicates individuelles sont dispersées dans la matrice de polymère.

Généralement, l'intercalation des chaînes de polymère dans les galeries de silicate peut se faire en employant une des deux approches suivantes: insertion des monomères appropriés dans les galeries de silicate suivi d'une polymérisation [33], ou l'insertion directe des chaînes de polymère dans les galeries de silicate en solution [34] ou à l'état fondu [35]. L'intercalation à l'état fondu est devenue une méthode principale pour la préparation des nanocomposites polymère/argile parce qu'elle est tout à fait compatible avec les techniques industrielles récentes.



**Figure I.4.** Illustration schématique des deux types de nanocomposite polymère/couches silicates

### **I.4.1. voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique**

l'intercalation du polymère entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nanocomposites. Les méthodes de préparation sont divisées en trois grands groupes selon les matières premières et les techniques de transformation.

#### **I.4.1.1. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution**

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées. Les couches silicate sont d'abord dispersées et gonflés dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions du polymère et des couches silicate sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée.

La thermodynamique impliquée dans cette méthode est décrite ci-dessous. Pour l'ensemble du processus, dans lequel le polymère est échangé avec le solvant précédemment intercalé dans les galeries, une variation négative de l'énergie libre de Gibbs est exigée. La force responsable de l'intercalation entre les couches silicates à partir de la solution est l'entropie gagnée par la désorption des molécules du solvant, qui compense la diminution de l'entropie des chaînes confinées et intercalées [37]. En utilisant cette méthode, l'intercalation ne se produit que pour certaines paires polymères/solvant. Cette méthode est bonne pour l'intercalation des polymères un peu polaires ou apolaires, et facilite la production de films minces de polymère avec des couches d'argiles intercalé et orientées.

Toutefois, du point de vue industriel, cette méthode implique l'utilisation abondante des solvants organiques, ce qui est défavorable pour l'environnement.

#### **I.4.1.2. Intercalation de polymère par la polymérisation in situ**

Dans cette méthode, les couches silicates sont gonflées avec le monomère liquide ou une solution de monomère, donc la formation du polymère peut se produire entre les feuillets intercalés. La polymérisation peut être initiée soit, par la chaleur ou du rayonnement, la diffusion d'un initiateur convenable, ou un initiateur organique ou un catalyseur fixé via un échange cationique à l'intérieur de l'espace interlamellaire avant l'étape de gonflement.

### I.4.1.3. Intercalation du polymère à l'état fondu

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation de nanocomposites polymère/argile. Au cours de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être désorbées des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules désorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation, et le gain entropique résultant compense la diminution de l'entropie de conformation des chaînes confinées de polymère. Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très spécifique pour le polymère, conduisant à de nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre, l'absence d'un solvant rend l'intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique.

Ce processus implique le recuit d'un mélange de polymère et de l'argile au-dessus du point de ramollissement du polymère, statiquement ou sous cisaillement. Pendant le recuit, les chaînes de polymères diffusent dans les galeries entre les couches silicate [36]. Une gamme de nanocomposites avec des structures de l'intercalée jusqu'à l'exfoliée peuvent être obtenues, dépendant du degré de pénétration des chaînes de polymères dans les galeries silicates. Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux montrent que l'intercalation du polymère dépend essentiellement de la fonctionnalisation du silicate et les interactions entre les différents constituants.

Afin de comprendre la mise au point thermodynamique associée à la formation de nanocomposite, Vaia et col. [36,37] ont appliqué un modèle de matrice avec un champ moyen statistique, rapportant que les calculs basés sur la théorie de champ moyen est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Bien qu'il existe une perte d'entropie associée au confinement du polymère fondu avec la formation du nanocomposite, ce processus est autorisé car il existe un gain d'entropie associé avec la séparation des couches.

Sur la base des études de Vaia et col. [36,37], des règles générales peuvent être établies pour la sélection potentielle des systèmes compatibles polymère /argile modifiée. Initialement, la structure intercouches de l'argile modifiée doit être optimisée afin de maximiser la liberté configurationnelle des chaînes fonctionnalisées sur la séparation des couches, et d'augmenter les sites d'interactions potentielles sur la surface des intercouches. Pour ces systèmes, les structures optimales montrent un arrangement de chaînes légèrement plus étendu, avec une pseudo-bicouche. Les polymères contenant des groupements polaires capables d'interactions associatives telle que les interactions acide de Lewis/base ou les liaisons d'hydrogènes conduisent à l'intercalation. Afin de

minimiser les interactions défavorables entre les chaînes aliphatiques du polymère polaire et l'argile modifiée, les groupements fonctionnels de cette dernière doivent être très courts.

Fedullo et col. [38] ont utilisé un autre procédé de mélange à l'état fondu, conduisant à l'exfoliation de la montmorillonite non modifiée dans une matrice de polyamide 6. Ce procédé consiste à injecter de la vapeur d'eau directement à l'état fondu, l'argile naturelle est introduite avec les granulés de polyamide 6. Le nanocomposite obtenu présente une structure exfoliée similaire aux nanocomposites préparés avec des argiles organo-modifiées.

#### **I.4.2. Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites**

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposite [24,25], et aussi pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère à l'état fondu [36], par le suivi de la position, la forme et l'intensité des réflexions basal des couches silicates. La structure du nanocomposite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nanocomposite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des couches silicates. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large.

Quoique la diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace interlamellaire des couches silicates, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites. En plus, quelques couches silicates ne possèdent pas des réflexions basales bien définies à faibles angles. Ainsi, la largeur et la diminution de l'intensité sont très difficiles à étudier systématiquement. Donc, les conclusions concernant le mécanisme de formation des nanocomposites et leur structure basés seulement sur les tracés des rayons X, sont seulement des tentatives. D'autre part, la microscopie électronique à transmission TEM, permet une compréhension qualitative de la structure interne, dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, et la vue des défauts de la structure à travers une visualisation directe. Cependant, un traitement spécial doit être fait pour garantir une coupe représentative de l'échantillon.

TEM et DRX sont deux outils essentiels [38] pour l'évaluation de la structure du nanocomposite. Cependant, le TEM donne seulement une information qualitative sur l'échantillon entier, alors que les pics à grand angles dans les DRX permettent une quantification des changements dans l'espace interlamellaire. Typiquement, quand l'espace interlamellaire est de 6-7nm dans les nanocomposites intercalés ou lorsque les couches deviennent relativement désordonnées dans les nanocomposites exfoliés, l'appareillage de DRX associé n'étant pas utile. Cependant des études récentes de diffusion des rayons X à faibles angles (SAXS) et DRX donnent une caractérisation quantitative de la nanostructure et la structure cristalline des nanocomposites [39].

## **I.5. Nanocomposites à matrice polypropylène**

Le polypropylène est un polymère utilisé dans une gamme de produits allant des applications dans les véhicules tel que les butoirs des véhicules et les parties intérieures d'automobiles, aux applications d'emballages telles que les récipients de nourriture. Les charges conventionnelles telles que le talc et le mica sont employés à des taux élevés de 20 à 40 % en poids pour améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle. Les nanocouches de silicate peuvent augmenter la rigidité de manière significative à des taux très faibles. Ils sont également imperméables aux gaz et quand ils sont bien dispersés et orientés, ils peuvent améliorer considérablement les propriétés barrière.

### **I.5.1. Compatibilisation chimique**

Même après la modification organique des argiles, le polypropylène ne mouille pas la surface des argiles parce qu'il est apolaire. Il est nécessaire de les mélanger dans un polymère fonctionnalisé comme le polypropylène maléique (PP-g-MA) qui mouille facilement la surface de l'argile modifiée et aussi le polymère. Okada et col. [41-42] étaient les premiers qui ont préparé nanocomposites polypropylène/couches silicates à l'état fondu par le mélange de l'argile modifiée, le PP-g-MA et le PP.

Les choix de l'agent tensio-actif, du compatibilisant et d'autres agents de couplage sont des facteurs critiques pour optimiser la dispersion et les propriétés des nanocomposites polypropylène/argile [42]. L'agent compatibilisant doit être miscible avec le polypropylène, ceci limite la fonctionnalisation du PP. La structure du surfactant et de l'agent compatibilisant doit être bien choisi. La longueur de la chaîne du surfactant est une variable importante, elle influe sur le

niveau de l'exfoliation. La chaîne alkyle doit excéder 8 atomes de carbone pour que l'argile puisse être exfoliée dans la matrice polypropylène, l'ion  $C_{18}$  donne un haut niveau d'exfoliation [43].

L'agent compatibilisant peut être l'anhydride maléique greffé sur le polypropylène de (PP-g-MA), des groupes hydroxyles ou ammonium. Il est important de déterminer le taux de l'anhydride maléique, parce qu'il contrôle l'efficacité du compatibilisant sur la dispersion. Par conséquent une fraction plus grande de l'anhydride maléique doit porter un degré d'exfoliation plus grand. Des travaux ont étudié l'effet du rapport compatibilisant/argile sur la délamination [40,44].

Un taux élevé d'anhydride maléique est souhaitable pour favoriser l'interaction avec la surface d'argile. Il existe différents grades commerciaux avec différents taux d'anhydride maléique et différents poids moléculaires [45, 46].

Le mélange à l'état fondu des trois composants se fait typiquement dans une extrudeuse double vis à des températures, autour de 170°C dans la zone d'alimentation ; parce que l'agent tensio-actif dans les couches intercalaires se dégrade à des températures plus élevées. Le temps de séjour de l'argile doit être choisi de façon que la contrainte de cisaillement soit suffisante, tout en évitant la dégradation de l'agent tensio-actif ou la formation d'agrégats d'argile [47], ceci peut être achevé par l'introduction de l'argile à travers une trémie différentes à celle du polymère.

Des mélangeurs internes ont été aussi utilisés pour des petites quantités [45,48] les vitesses de cisaillement dans les mélangeurs s'étendent entre 50 et 200tr/min, et le temps de résidence varie entre 2 et 5 minutes.

Les trois constituants peuvent être mélangés ensemble ou bien en étapes. Tandis qu'un mélange direct est approprié pour les préparations de petites quantités (50 g). Un mélangeage en étape avec un concentré intermédiaire, appelé mélange maître est recommandé pour de grandes quantités. Par exemple, des chercheurs ont préparé des mélanges maîtres concentrés consistant en trois composants, avec jusqu'à 50% en poids de montmorillonite et ils ont conclu que la dispersion était meilleure que celle obtenue par le mélangeage direct. Une compatibilisation in-situ a été rapportée par Tjong et col. [50] Dans cette approche. L'anhydride maléique a été utilisé premièrement pour gonfler et exfolier la vermiculite ensuite, la vermiculite exfoliée était mélangée avec le polypropylène et le dicumyle de peroxyde pour obtenir le polypropylène fonctionnalisé in-situ.

### **I.5.2. Influence de la présence de la nanocharge sur la microstructure de la matrice polypropylène**

L'incorporation de nanofeuillets modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le feuillet modifié chimiquement. Cette interphase a un rôle non négligeable vis-à-vis du reste de la matrice, et donc sur le comportement globale du nanocomposite.

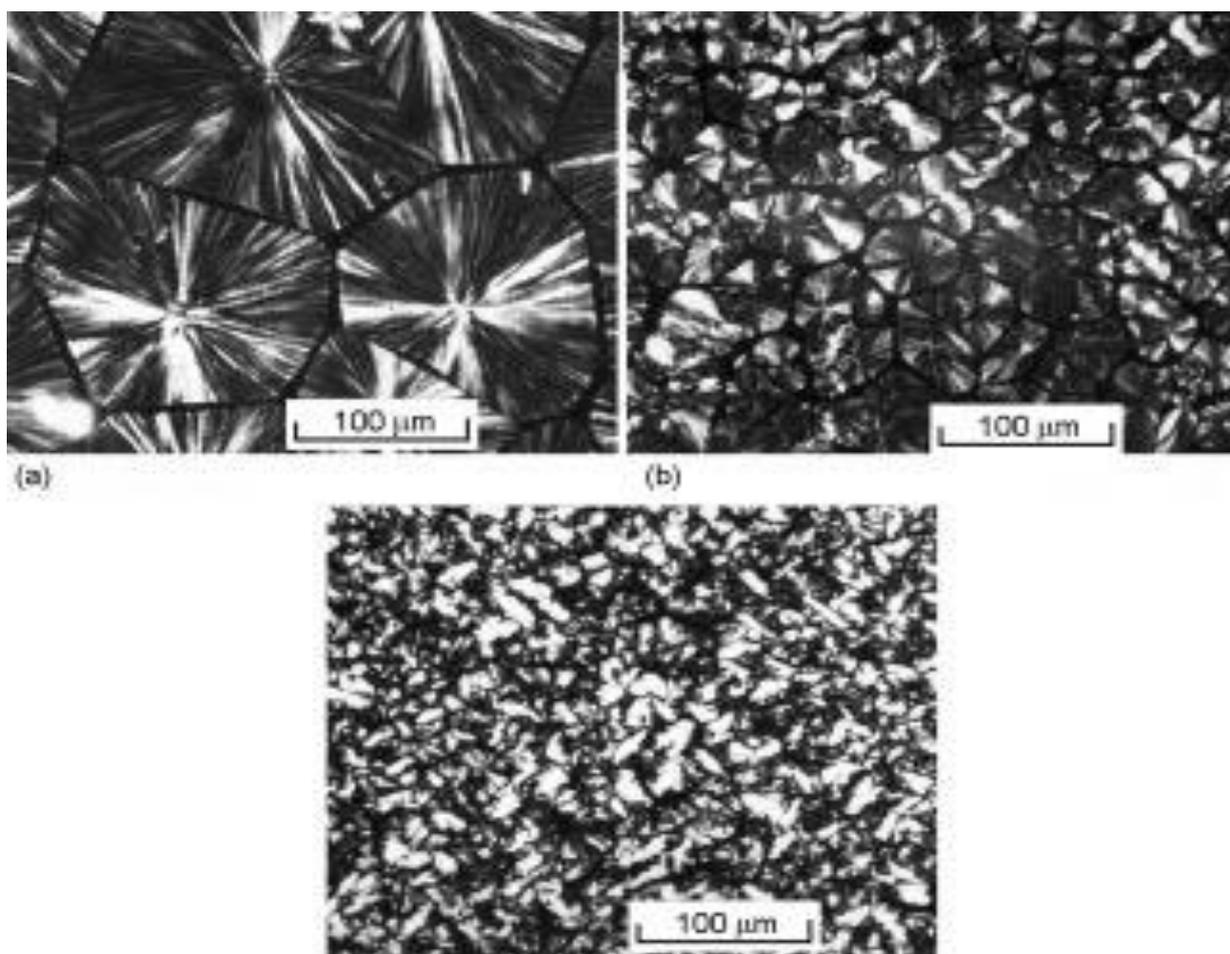
Outre cet effet d'interphase, le deuxième paramètre à prendre en compte, est le rapport de taille entre les nano-objets et les chaînes polymères. Nous rappelons que la taille d'un feuillet de montmorillonite est environ  $500 \times 500 \times 1 \text{ nm}^3$ , et que cette dimension se situe à une échelle similaire à celle des macromolécules de polymère, contrairement aux renforts inorganiques classiques, de taille micronique.

Dans le cas où la structure du nanocomposite est de type exfolié, les chaînes du polymère vont être en contact avec une surface organophile importante, de dimension comparable à leur taille. Par contre, si la structure du nanocomposite est de type intercalé, les chaînes polymères situées dans le volume interfoliaire, vont être confinées entre deux surfaces organophiles.

Cette notion d'échelle commune entre le renfort et le milieu hôte, est un premier élément de réponse pouvant expliquer les propriétés obtenues par les matériaux nanocomposites [50].

### **I.5.3. Cristallisation**

L'addition de l'argile et de l'agent compatibilisant dans la matrice polypropylène présente des effets différents sur la vitesse de cristallisation. L'argile seule conduit à une vitesse de nucléation plus grande et des sphérolites plus petites, pour des nanocomposites intercalés [51]. La figure I.5 montre clairement la diminution de la taille des sphérolite en augmentant le taux de l'argile [52]. L'ajout de l'agent compatibilisant seule à la matrice polypropylène diminue d'une manière significative la vitesse de cristallisation [53]. Cette dernière affecte la structure de la nanocouche, ainsi : durant la cristallisation des nanocomposite intercalés, l'espace interfoliaire peut être augmenté en augmentant la température de cristallisation [54]. Des températures élevées de cristallisation conduisent aussi à une augmentation des fraction de la forme- $\gamma$  et une diminution des fractions de la forme- $\alpha$  d'un nanocomposite de polypropylène intercalé. A des températures de cristallisation supérieures ou égales à  $110^\circ\text{C}$ , l'argile s'est avérée être principalement situés dans les régions intersphérolites donnant lieu à un module plus élevé. Les nonocouches peuvent en plus perturber la structure et augmente la distance interchaines, ceci conduit à des propriétés barrières meilleures [55].

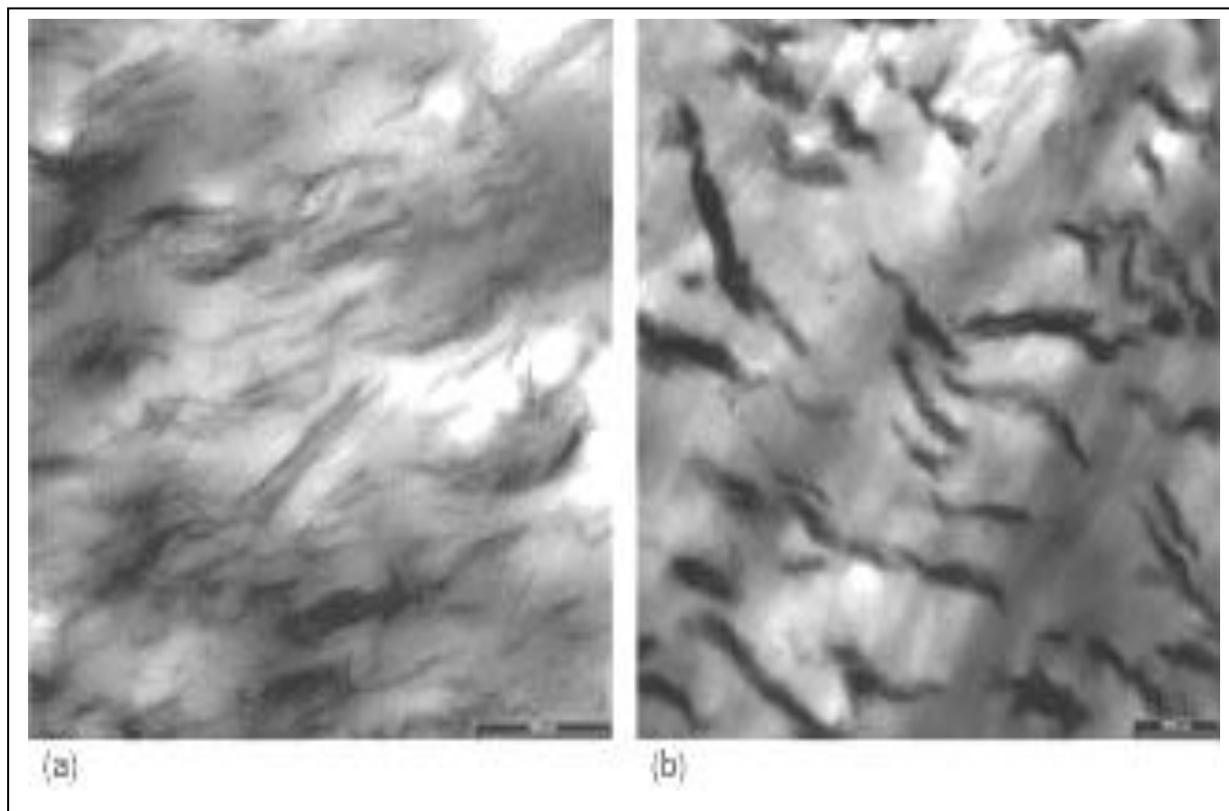


**Figure I.5.** Micrographes de nanocomposite PP/argile organophile, (a) PP pur, (b) PP/4.6 pds% (c) PP/8.4 pds% [52]

#### I.5.4. Stabilité de la morphologie

La stabilité de la morphologie à l'état fondu, est une mesure de la force d'interaction entre les couches silicates et la matrice polymère. Reichert et col. [56], ont fait le recuit des échantillons de nanocomposites polypropylène par moulage par injection dans un fourreau à 220°C. Ils ont observé un grossissement de la morphologie (cf. Figure I.6). Mania et col. [43], ont préparé différents échantillons de nanocomposite de PP par moulage par compression à 180°C. L'évolution de la structure après différents temps de recuit a été suivie par diffraction des rayons-X. Les nanocomposites ont été préparés avec de l'argile organophile et deux matrices. La première matrice est le polypropylène seul, alors que la deuxième est le PP-g-MA seul. Dans les deux cas le composite est précipité à partir d'une co-suspension de l'argile et de la matrice dans un solvant commun. Après, des échantillons ont été préparé par moulage par compression à 180°C. Dans le

premier cas avec la matrice PP pur, la structure qui était au début presque toute exfoliée devienne fortement intercalée après 15 min. Cependant, dans le second cas avec le PP-g-MA comme matrice, le nanocomposite n'a pas montré un grand changement après 30 min, ce qui peut être une indication de fortes interactions entre le polymère et l'argile.

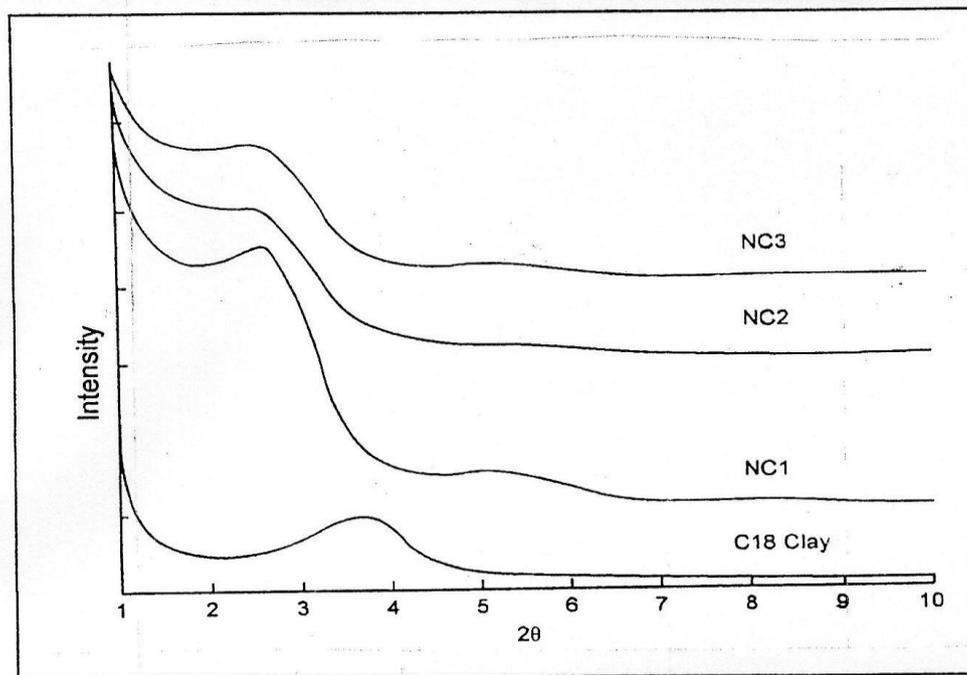


**Figure I.6.** Images TEM de nanocomposite de polypropylène préparé par moulage par injection (a) avant recuit, (b) après recuit, [56]

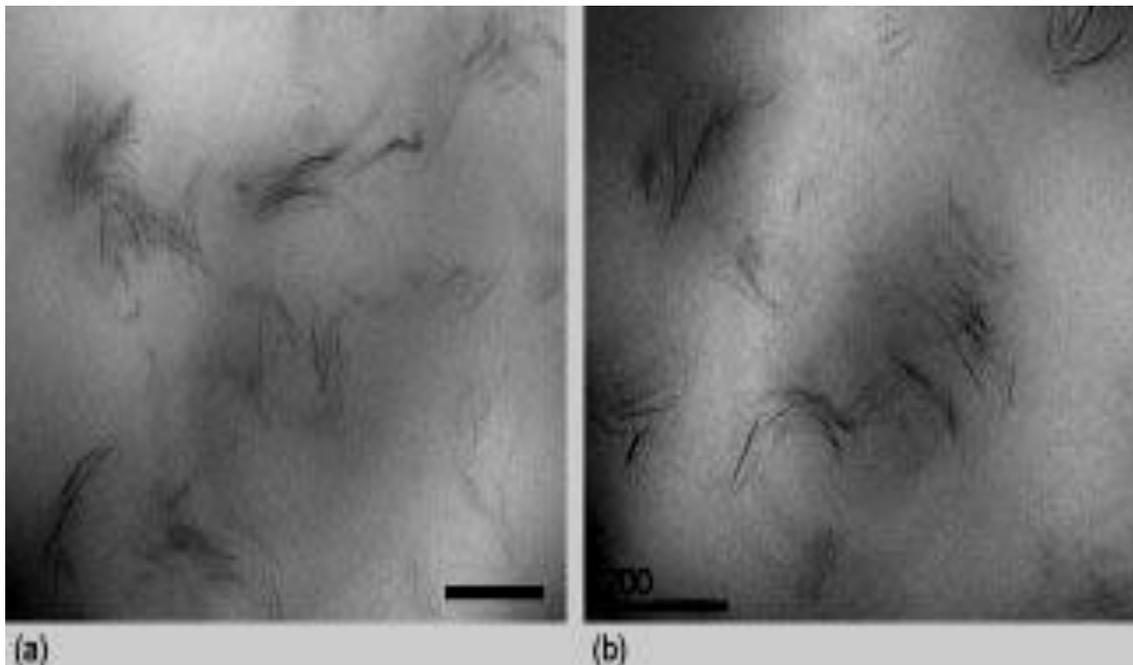
### I.5.5. Morphologie

Une certaine évaluation du degré de dispersion est obtenue à partir des tracés de rayons-X. La figure I.7 présente les tracés DRX de trois nanocomposites de polypropylènes, préparés avec 5% en argile organophile, et 10% de trois différents polypropylène maléique. Le taux d'anhydride dans le PP greffé varie entre 0,37% pds et 1,3% pds. Le pic caractéristique de la montmorillonite apparaît bien pour le nanocomposite (NC1) avec la plus faible teneur en PP-g-MA, mais il est moins apparent pour les deux autres. Cela peut indiquer que le degré d'exfoliation est moins pour NC1. Une bonne discrimination de la structure des trois nanocomposites peut être obtenue à partir de l'analyse des micrographes de la microscopie électronique à transmission. Deux images représentatives du nanocomposite avec le compatibilisant G-3015 sont présentées en la Figure. I.8.

Dans les deux images des feuillets individuels exfoliés sont observés avec des empilements des feuillets intercalés [57].



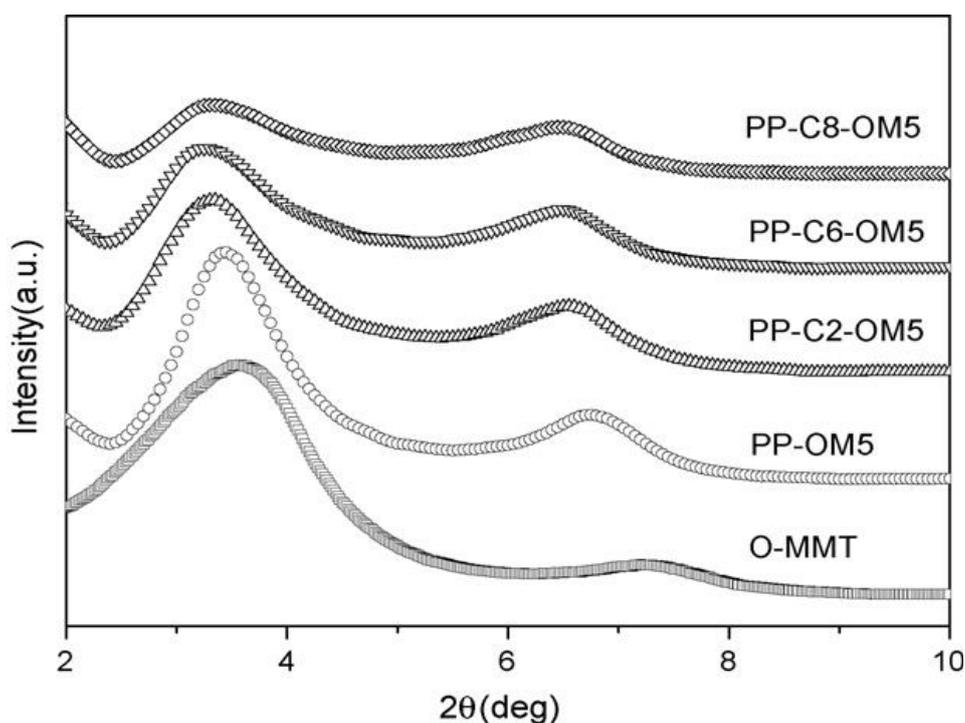
**Figure. I.7.** Diffractogrammes RX de l'argile organophile et de trois polypropylène nanocomposites avec 5%pds en argile organophile( C<sub>18</sub>) et 10%pds en PP-g-MA, les grades du PP-g-MA sont 0,37% pds en MA pour le NC1, 0,94%pds pour le NC2 et 1,3% pour NC3



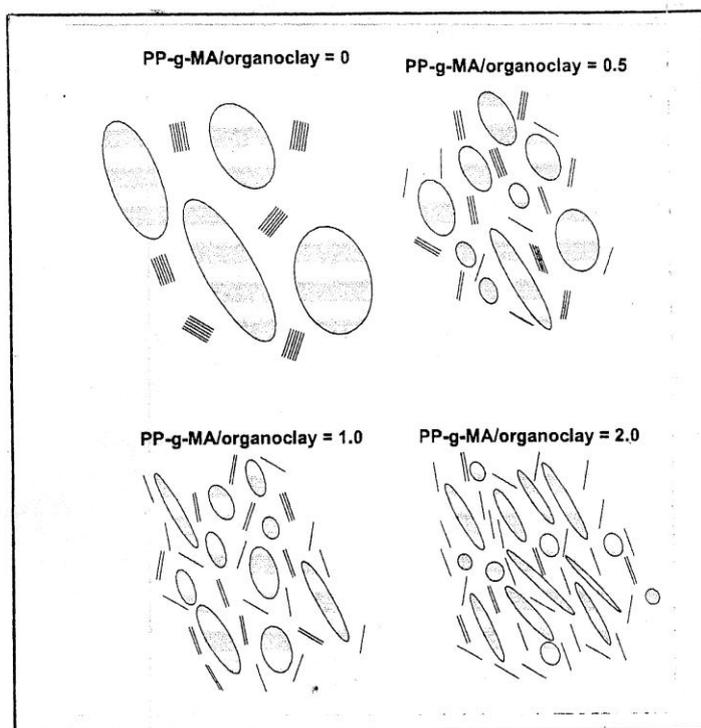
**Figure I.8** Deux images TEM pour NC2 nanocomposites polypropylène

Hong et col.[58] ont essayé d'améliorer la dispersion de l'argile dans une matrice de polypropylène par l'addition du polypropylène-g-anhydride maléique-styrène (PP-g-MA/ST). Les diffractogrammes de rayons X ont montré un déplacement du pic caractéristique de la montmorillonite (001) vers les faibles angles par l'addition de l'agent compatibilisant, indiquant une intercalation du PP-g-MA/ST dans les couches silicates. Les micrographes de la microscopie électronique à transmission (c .f. Figure I .9) ont montré que la montmorillonite organophile est partiellement exfoliée en présence du PP-g-MA/ST.

Kim et col. [59] ont étudié l'effet du rapport PP-g-MA/montmorillonite organophile sur la morphologie des nanocomposites de polypropylène. Le compatibilisant utilisé présente 1% pds d'anhydride maléique. Ils ont observé que le degré de la dispersion et le taux d'exfoliation augmentent avec l'augmentation du rapport PP-g-MA/montmorillonite organophile. La figure I.10 présente une illustration schématique du changement morphologique dans les nanocomposites TPO.



**Figure I.9.** .Diffractogrammes RX des nanocomposites polypropylène et montmorillonite organophile avec différents taux de PP-g-MA/ST [57]



**Figure I.10.** Illustration schématique des changements morphologiques dans les nanocomposites TPO/PP-g-MA/MMT avec l'augmentation du rapport PP-g-MA/argile organophile à une concentration fixe de montmorillonite.

### I.5.7. Rhéologie

L'état de dispersion à l'état fondu, être impliqué à partir de la rhéologie à l'état fondu. Les deux modules dynamiques : le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$  augmentent avec le taux des couches silicates à de faibles amplitudes de cisaillement oscillatoire [60]. Les courbes de la viscosité dynamique sont reliées au facteur de forme moyen et ainsi le degré d'exfoliation [46], parce que la viscosité intrinsèque de telles suspensions augmente avec le facteur de forme moyen des particules [61]. Marchant and Jayaraman [46], ont obtenu une valeur limite de la viscosité dynamique de quelques nanocomposites fondus à faibles fréquences. Cependant, d'autres ne montrent pas cette limite. Lertwimolnun et col. [62], ont tracé le modèle de Carreau-Yasuda modifié qui inclut les courbes de la contrainte au seuil à la viscosité complexe des nanocomposites de polypropylène et montre que la valeur estimée de la contrainte au seuil augmente en augmentant le rapport compatibilisant/argile à un maximum de 800Pa pour un rapport de 5. Ces nanocomposites ont été préparés avec 5% pds de la cloisite 20A, et du PP-g-MA contenant 1%pds en anhydride maléique.

Okamoto et col. [63,64] ont observé que l'évolution de la nanostructure durant l'extension uniaxiale et durant l'extension biaxiale, conduit à un durcissement du nanocomposite polypropylène fondu, alors que la matrice polypropylène seule ne montre aucun durcissement. La matrice était le polypropylène fonctionnalisé avec l'anhydride maléique. La nature et le taux d'agrégation aussi bien que l'orientation dominante étaient différents dans les deux types d'écoulement. Les agrégats dans l'extension uniaxiale ont été supposés d'être du type « château de carte », alors que dans l'extension biaxiale, ils peuvent être superposés en couches parallèles.

### I.5.8. Propriétés mécaniques

La plupart des données des propriétés mécaniques rapportées dans la littérature ont été obtenues avec les nanocomposites de polypropylène qui présentent des structures largement intercalées. Svoboda et col. [47], ont étudié des nanocomposites intercalés de polypropylène dont le rapport PP-g-MA/argile est de 1/1. Le taux d'amélioration du module d'Young est plus grand à partir de 2%pds d'argile. C'est contrairement aux polymères renforcés par les fibres ou le module augmente fortement à des taux élevés de charges. Une augmentation de 30% à un taux de charge de 5%pds en argile a été obtenue. Seulement, un effet léger du poids moléculaire du PP-g-MA sur le module a été observé. La contrainte à la rupture des nanocomposites intercalés de polypropylène, augmente brusquement d'environ 12 % par l'addition de 1% d'argile. La contrainte à la rupture des nanocomposites intercalés de PP diminue significativement par l'addition du PP maléique à faible poids moléculaire. D'autres auteurs [42, 43, 64, 65] ont obtenu des améliorations similaires avec 5% pds en argile. Reichert et col.[44] ont trouvé que le module d'Young est sensible à la longueur de chaîne alkyle dans le surfactant aussi bien qu'au poids moléculaire du compatibilisant. Ellis et D'Angelo [66], ont montré dans le tableau I. 2 la quantité du talc qu'il faut ajouter afin d'aboutir à des améliorations similaires dans les propriétés. Il est clair à partir de ce tableau que pour une augmentation de 30% dans le module d'Young, il faut ajouter 23% en talc. La contrainte à la rupture est diminuée par l'addition du talc. Ellis et D'Angelo [66], ont obtenu des structures intercalées avec une argile organophile (I.31 PS) avec un traitement en silanes. Le nanocomposite intercalé avec 5%pds de cette argile présente une amélioration de 25% dans le module qui est équivalent à une addition de 25% pds en talc.

Des améliorations des propriétés ont été trouvées pour des nanocomposites fortement exfoliés pour lesquels il ya disparition du pic dans les tracés des rayons-X. Ton-That et col. [45], ont obtenu une augmentation de 30% dans le module d'Young par la dispersion de 2%pds seulement de la Cloisite 15A avec le compatibilisant PP-g-MA de 330,00 en poids moléculaire. La

contrainte à la rupture est améliorée jusqu'à 13%. De grandes améliorations sont obtenues avec le module de flexion.

Tjong et col. [50] ont élaboré des nanocomposites de polypropylène avec 2% en poids de la vermiculite traitée avec l'anhydride maléique pour une compatibilisation in-situ. Le module de Young est amélioré de 0.83GPa pour le PP pur à 1,3GPa pour le nanocomposite de 2%pds. L'amélioration de la contrainte à la rupture est plus importante allant de 28MPa jusqu'à 37MPa.

Zoukrami et col. [67] ont trouvé que l'incorporation des particules de silice dans la matrice polypropylène sans l'utilisation d'agents de couplage entraîne une augmentation du module d'Young de 11%. L'addition du compatibilisant PP-g-MA conduit à une augmentation de 25% du module.

**Tableau I.2.** Les propriétés mécaniques des nanocomposites intercalés de PP et du PP chargé avec le talc à 25 ° C

| Echantillon                                     | Contrainte à la rupture (MPa) | Module de Young (GPa) | Contrainte de flexion (MPa) | Module de flexion (GPa) |
|---|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| PP de base                                      | 38.1                          | 1.97                  | 67.9                        | 1.89                    |
| 5 % pds I.31PS dans PP                          | 38.7                          | 2.38                  | 66.3                        | 2.13                    |
| 5 % pds I.31 PS dans PP après un mélange étendu | 40.2                          | 2.40                  | -                           | -                       |
| 20%pds du talc dans PP                          | 35.2                          | 2.34                  | 64.3                        | 2.75                    |
| 30%pds du talc dans PP                          | 35.3                          | 3.13                  | -                           | -                       |
| 40% pds du talc dans PP                         | 33.9                          | 3.65                  | 61.0                        | 3.29                    |

## I.6. Les polymères biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux [68].

### **I.6.1. Classes des polymères biodégradables**

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

#### **I.6.1.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)**

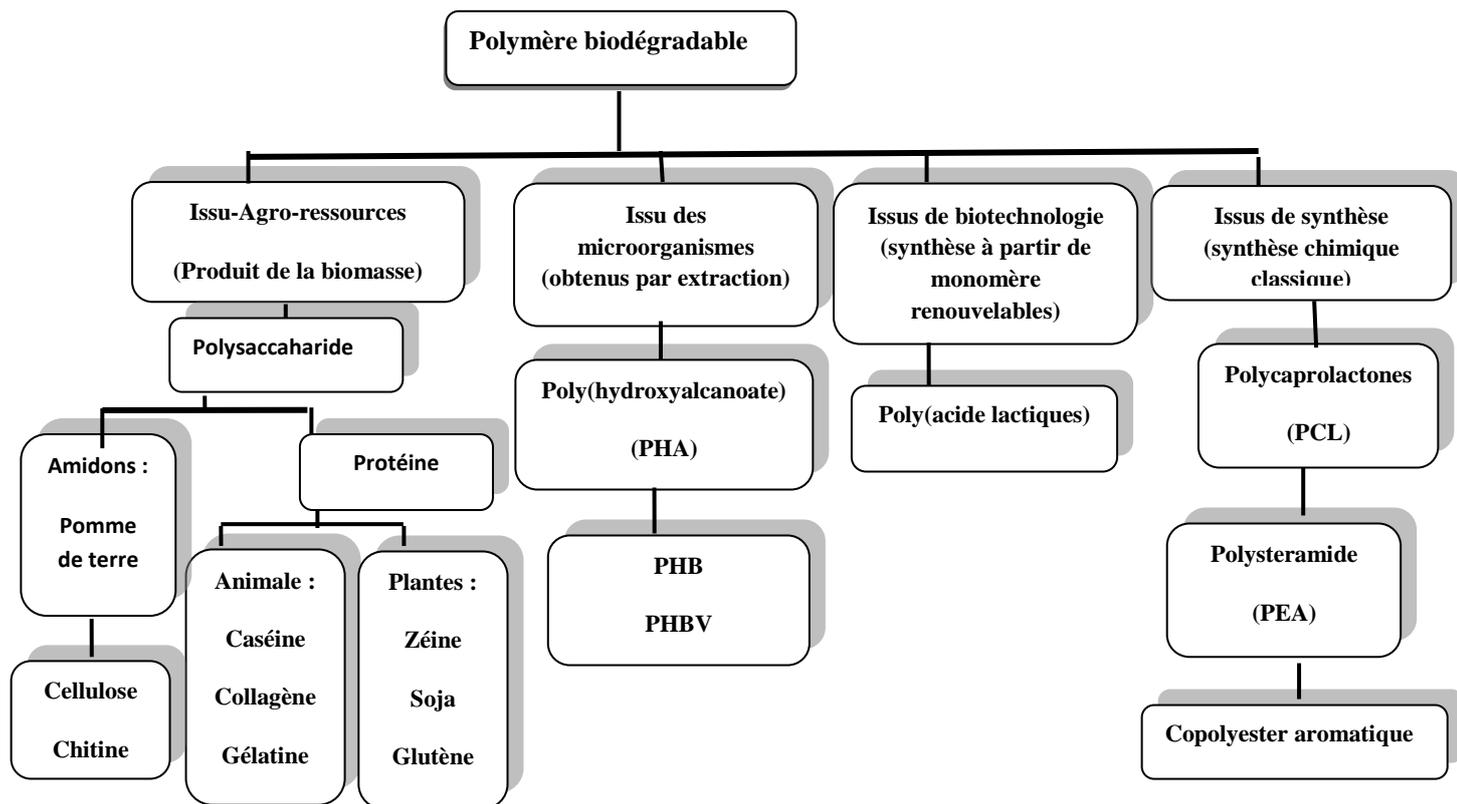
De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques.

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradée par les micro-organismes. Dans cette catégorie, sont placés les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose.

Le polyéthylène constitue alors la matrice de l'ensemble et l'amidon (environ 10 %) est dispersé au sein de la structure. Les micro-organismes consomment l'amidon et laissent le polymère bio-fragmenté [70].

Les polyoléfines, le polyéthylène et particulièrement le polypropylène, peuvent être oxydativement instables dans l'environnement. Cette instabilité est issue de la présence d'impuretés au sein du polymère, les plus courantes sont des molécules porteuses de groupements hydroperoxydes, impuretés qui induisent une instabilité vis-à-vis de l'oxydation [71].

Les matériaux oxo-dégradables, parfois appelé oxo-biodégradables, sont des thermoplastiques additivés. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant qui serait selon certains spécialistes, du dithio carbamate de fer, du nickel, du manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la « biodégradation ». Ils ne sont donc pas biodégradables, mais plutôt « dégradables ». Ces métaux, n'étant pas assimilables par les microorganismes, pourraient poser un problème d'écotoxicité [70].



**Figure I.11** Classement des polymères biodégradables [69]

L'un des polyesters aliphatiques pétrochimiques les plus connus est assurément le poly( $\epsilon$ -caprolactone) ou PCL. Sa dégradation s'opère par clivage de la fonction ester par hydrolyse ou scission enzymatique. La PCL peut être obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone correspondante, l' $\epsilon$ -caprolactone, catalysée par un catalyseur à base d'étain, plus précisément, l'octoate d'étain [71]. Des réactions de polycondensation, permettant l'obtention de la PCL, nécessitent des températures élevées (supérieures à 180°C), des temps de polymérisation très longs et l'élimination des sous-produits pour finalement ne conduire qu'à des polyesters de masses molaires peu élevées qui ne garantissent pas au matériau des performances thermo-mécaniques acceptables. La catalyse de coordination est la méthode la plus utilisée tant au niveau des études scientifiques qu'en production industrielle [72].

D'autres polyesters biodégradables sont également produits industriellement par réaction de condensation à haute température entre des diols et des diacides carboxyliques. Dans ce groupe sont répertoriés les polyesters entièrement aliphatiques comme le poly(butylène/éthylène-adipate/succinate) obtenu par réaction de condensation de l'éthylène glycol et du butane-1,4-diol

avec les acides adipiques et succiniques et commercialisés par « *Showa High Polymers* » sous le nom de Bionolle®, et les polyesters aromatiques comme le poly(butylène adipate/téréphtalate), produit par réaction de condensation entre le butane-1,4diol et un mélange d'acide adipique et téréphtalique (avec moins de 25 % en diacide aromatique), commercialisé à la fois par Eastman Chem (Estar Bio®) et par BASF (Ecoflex®) [71].

L'utilisation des polymères biodégradables issus de la pétrochimie présente des inconvénients non négligeables. Tout d'abord, étant d'origine fossile, leur dégradation produit du CO<sub>2</sub> qui est renvoyé dans l'atmosphère, contribuant de ce fait à l'augmentation de l'effet de serre. Ensuite, il convient de se soucier de la disponibilité de ces matières premières, qui sont loin d'être inépuisables et dont le prix ne cesse d'augmenter.

Le contexte écologique et économique actuel met l'accent sur la nécessité de substituer les matériaux plastiques d'origine pétrochimique par des matériaux plastiques biodégradables issus d'une biomasse renouvelable.

### **I.6.1.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables**

Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories:

- les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels les polyhydroxyalcanoates (PHA);
- les polymères issus directement des ressources végétales: polysaccharides, protéines et lipides;
- les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques: le poly(acide lactique) noté PLA.

Ces biopolymères, aussi dénommés biomatériaux, sont synthétisés dans les plantes ou les microorganismes par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. Ils présentent en outre l'avantage non négligeable, de ne pas contribuer à l'augmentation de l'effet de serre. En effet, le CO<sub>2</sub> issu de leur dégradation réintègre le cycle biologique où il permet de synthétiser de nouvelles biomolécules via le processus de la photosynthèse. Le bilan global en CO<sub>2</sub> peut ainsi être nul et sans effet négatif sur notre environnement.

- Le tableau I.3 donne un aperçu de la large gamme des biopolymères naturels. En général, ces molécules peuvent être fournies par le bétail, les cultures, les végétaux forestiers, les formes de vie marine (ex. algues, mollusques et crustacés), les bactéries et les champignons microscopiques [73].

Ces dernières années, les polymères biodégradables ont attiré beaucoup d'attention. Les sources renouvelables des matériaux polymériques offrent une alternative au maintien d'un développement durable d'une technologie attractive écologiquement et économiquement. Les innovations dans le développement des matériaux à partir des polymères biodégradables, la préservation de matières premières à base de fossiles complètent la dégradabilité biologique, la réduction dans le volume de garbage et la compostabilité dans le cycle naturel, protection du climat par la réduction du dioxyde de carbone libéré, aussi bien que les possibilités d'application des ressources d'agriculture pour la production des matériaux verts sont quelques-unes des raisons pour lesquelles ces matériaux ont suscité l'intérêt académique et industriel.

Les polymères biodégradables à base de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent pour la préparation des nanocomposites sont le polyacide lactique (PLA), poly(3-hydroxy butyrate) (PHB) et ces copolymères, l'amidon thermoplastique, huiles de plantes, cellulose, gélatine, chitosane, etc. [74].

**Tableau I.3 . La famille des biopolymères d'origine naturelle**

|  |  |
|--|--|
| <p><b>Polyesters</b><br/>PLA(polymères d'acides lactiques)<br/>PHA(polyhydroxyalcanoates)</p> <p><b>Protéines</b><br/>Zéine, Gluten, Polyacides aminés<br/>Silks, Collagène/gélatine, Élastine<br/>Résiline, Adhésives, Sérum d'albumine<br/>Soya, caséine</p> <p><b>Polysaccharides bactériens</b><br/>Gellane, Dextrane, Xanthane<br/>Curdlane, Lévané, Polygalactosamine<br/>Celluloses bactériennes</p> <p><b>Polysaccharides fongiques</b><br/>PGlucane de levure<br/>Pullulane, Elsinane</p> | <p><b>Polysaccharides</b><br/>(plantes /algues)<br/>Amidon, Cellulose, Pectine, Agar, Alginate,<br/>Carraghénane, Konjac, Gommés</p> <p><b>Polysaccharides (d'origine animale)</b><br/>Acide hyaluronique, Chitine / chitosane</p> <p><b>Lipides / surfactants</b><br/>Acétoglycérides, cires, Emulsan</p> <p><b>Polyphénols</b><br/>Lignines, Tannins, Acides humiques</p> <p><b>Autres polymères</b><br/>Shellac<br/>PGA (poly-gamma-glutamique)<br/>Polymères synthétisés à partir de graisses et<br/>d'huiles (ex :. nylon à partir de l'huile de<br/>ricin)</p> |
|--|--|

## I.6.2. Dégradation des matériaux polymériques

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme. La dégradation est un changement destructif de la structure chimique, des propriétés physiques, ou de l'apparence du polymère. Les polymères environnementalement biodégradables : ce sont les polymères qui se dégradent par l'effet combiné et cumulatif de la chaleur, de la lumière, du soleil, de l'oxygène, de l'eau, de la pollution, microorganismes (bactéries, champignons, algues, etc.) de Macroorganismes (insectes, grillons, cloportes, les escargots, etc.). d'action mécanique, du vent et de la pluie etc ..

Les mécanismes principaux de la dégradation de l'environnement sont la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation et l'attaque biologique. La dégradation environnementale des polymères peut ainsi être divisée en processus biocatalytiques introduisant les enzymes (biodégradation) et les processus chimiques et radicalaire (la dégradation de la dégradation physico-chimique), tels que l'oxydation, l'hydrolyse, l'irradiation. La dégradation oxydative et la biodégradation sont les processus les plus importants impliqués dans la dégradation environnementale des polyoléfines [75].

### I.6.2.1. Biodégradation des polymères

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 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et ou CH<sub>4</sub>, 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 indispensables pour la biodégradation [76, 77]:

1. **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.
2. **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.
3. **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.

#### **I.6.2.1.1. Les différentes étapes 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 oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules ou ils sont bioassimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse [78].

### **I.6.3. Les facteurs biologiques de la biodégradation**

#### **I.6.3.1. 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.

#### **I.6.3.2. 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).

D'un point de vue structural, toutes les enzymes sont des protéines spécialisées de structure tridimensionnelle et dont les masses moléculaires varient entre  $10^3$  et  $10^6$  Da.

L'activité d'un 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 [79].

### **I.6.5. 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 biodégradabilité est influencée 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 un ou plusieurs de ces quatre approches de base [78].

### **I.6.6. Application des polymères biodégradables**

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

#### **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 [79]. 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 co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme (www.vbm.fr, 2006). D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [80, 81, 82].

### **En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [83]. 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 [83].

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 [84].

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 [85].

### **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 [86]. 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 [87]. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage. Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le tableau I.3.

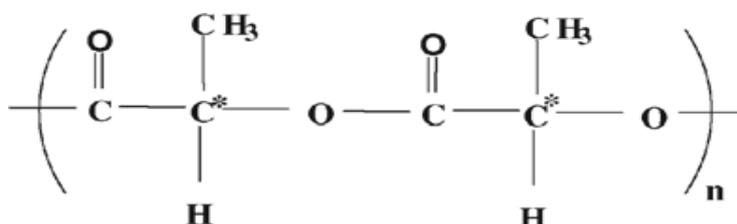
**Tableau 1.3.** Les applications en emballage des biopolymères

| 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                                   |

## I.7. Poly (acide lactique)

Le poly(acide lactique) PLA, est un polyester thermoplastique aliphatique. La structure moléculaire du PLA est présentée schématiquement en la Figure I.12. Le PLA à haut poids moléculaire est généralement produit par la polymérisation par ouverture du cycle du monomère lactide. La conversion du lactide à un polylactide à haut poids moléculaire peut être achevée par deux voies. Cargill-Daw utilisait un nouveau processus du solvant libre et un nouveau processus de

distillation pour produire toute une gamme de polymères [88]. La nouveauté essentielle du processus se trouve dans la capacité d'aller de l'acide lactique à un acide polylactique à bas poids moléculaire, suivie par une dépolymérisation contrôlée pour produire un dimère cyclique, appelé lactide. Ce dernier est maintenu sous forme liquide et purifié par distillation. La polymérisation catalytique par ouverture de cycle (ring-opening) du lactide intermédiaire produit le PLA avec des poids moléculaire contrôlés. Le processus est continu et sans nécessité de séparer le lactide intermédiaire. En revanche, Mitsui Toatsu[89] utilise un processus à base de solvant, dans lequel un PLA à hauts poids moléculaire est produit par une condensation direct utilisant une distillation azéotrope pour enlever l'eau de la condensation continue.



**Figure I.12.** Structure moléculaire du Poly(acide lactique) PLA

Les grades du PLA commercialement disponibles sont des copolymères du poly (L-lactide) avec meso-lactide ou D-lactide. La quantité de l'énantiomères D affecte les propriétés du PLA tels que la température de fusion, le degré de cristallinité ....etc. Le PLA est facile à fabriquer et possède de bonne propriétés mécaniques, plasticité thermique et biocompatibilité, et il est donc un polymère prometteur pour diverses applications finales [90-91].

### I.7.1.Méthodes de synthèse du PLA

L'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes chimiques

- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères).
- L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées [91].

### I.7.2. Propriétés du PLA

Le PLA produit par les deux types de procédés est normalement un polymère linéaire. Par rapport aux polyoléfinés, le polymère a une élasticité faible à l'état fondu comme le met en évidence le faible gonflement en sortie de filière. Ce fait peut entraîner des inconvénients pendant les procédés d'extrusion habituellement utilisée pour l'obtention de films par coulage, le couchage du papier et la fabrication de films par soufflage. Cette faible élasticité peut s'améliorer en produisant une ramification du polymère.

Cargill utilise par exemple de petites quantités d'une huile naturelle époxydée pour introduire des ramifications dans la chaîne de polymère pendant la polymérisation [92]. Selon les informations données par cette entreprise, cette technique est préférée aux postmodifications qui ont été utilisées pour certaines applications. La ramification obtenue pendant la polymérisation a l'avantage additionnel de réduire la viscosité de mélange, ce qui est intéressant pour faciliter la mise en œuvre. Pour avoir une élasticité encore plus élevée, des techniques additionnelles comme la réticulation avec des agents comme les peroxydes peuvent être utilisées, ou une très petite quantité peut augmenter l'élasticité, et conduit à une légère diminution de la viscosité [93]. Du point de vue structurel, il existe une gamme très large de polymères de PLA, avec des polymères amorphes, avec une température de transition vitreuse de 60°C et des produits semi-cristallins et également hautement cristallins avec un point de fusion entre 130 à 180°C.

Les propriétés mécaniques de base du PLA sont similaires à celles du polystyrène et du PET. Les propriétés les plus remarquables des PLA sont la résistance à l'élongation, la résistance aux produits gras et produits de consommation courante, d'excellentes propriétés barrières aux arômes et goût, une bonne scellabilité à chaud et une bonne imprimabilité. En plus, des technologies ont été développées pour rendre le PLA plus flexible en utilisant des plastifiants d'origine renouvelable (par exemple le triacétyl n-butylcitrate).

Grâce à ce type de propriétés et le fait d'être fabriqués à partir de métabolites et en conséquence compostable, biodégradable et biorésorbable, ce type de polymère est très indiqué pour la fabrication de produits à usage unique [93].

Le poly (acide DL-lactique) est soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme ou le benzène tandis que le poly (acide L-lactique) peut être dissous principalement dans le chloroforme ou le chlorure de méthylène. A cause de la présence du groupe méthyle, le PLA est plus hydrophobe que le PGA et en conséquence se dégrade plus lentement par hydrolyse.

### **I.7.3. Applications**

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

#### **I.7.3.1.Applications médicales et pharmaceutiques**

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [94].

Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement. Ce type de polymères peut aussi être utilisé pour fabriquer des fils de suture résorbables [95].

Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisés comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives [96]. Les avantages de l'utilisation de ces polymères sont entre autres la disparition sans traces de la matrice polymère, la possibilité d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques), l'incorporation de la substance active peut être obtenue à partir d'une solution à l'état fondu grâce aux propriétés thermoplastiques de ces polyesters ainsi que de sa structure polaire qui permet l'insertion de substances polaires et bioactives. Grâce à tous ces avantages, de petits réservoirs peuvent être fabriqués pour la délivrance contrôlée des principes actifs comme des gélules ou des capsules [97].

#### **I.7.3.2.Applications comme films/emballages**

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des plastiques. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des

charges donné. Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

Il ya aussi des applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un stabilisant comme du peroxyde qui réticule le polymère, améliore la stabilité à l'état fondu et diminue la fragilité. Un plastifiant peut aussi être ajouté de façon à diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à une valeur proche de la température ambiante; le film devient facilement collant. Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz. Les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour les films de PLA sont beaucoup plus mauvaises que dans le cas du PE ou PP, tandis que les propriétés barrières à l'oxygène sont meilleures. L'orientation bi-axiale, la co-extrusion et l'utilisation de différents revêtements peuvent améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau.

Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qui peuvent être transformés après par thermoformage. Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage [98].

## **I.8. Nano-biocomposites**

Les "nano-biocomposites" sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique. Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques pour des applications à durée de vie limitée (emballages ou pour le domaine biomédical). Cependant pour répondre à des cahiers de charge industriels, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées. Ces améliorations peuvent être obtenus en incorporant des nanocharges, telles que des argiles lamellaires (montmorillonites organo-modifiées). En effet, la structure de la montmorillonite consiste en un empilement lamellaire qui, une fois exfolié, libère des feuillettes de 1 nm d'épaisseur dans la matrice.

Ces nano-feuillets peuvent par exemple permettre de diminuer la perméabilité aux gaz (en augmentant la tortuosité au sein du matériau), de renforcer les propriétés mécaniques (rigidité), d'améliorer la stabilité thermique et parfois de modifier la cristallinité et donc avoir un impact sur la transparence du matériau, sa biodégradabilité et sa bio-assimilation [99].

### I.8.1. PLA et ses nanocomposites

Au début, Ogata et col. [100] ont préparé des mélanges PLA/montmorillonite modifiée par la dissolution du polymère dans le chloroforme chaud, en présence de la montmorillonite modifiée par le diméthyl distearyl ammonium MMT(2C18MMT). Dans le cas du PLA/MMT composite, les résultats du WAXD (diffraction des rayons X aux grands angles) et SAXS (diffusion des rayons X à faibles angles) ont montré que les couches silicates formant l'argile ne peuvent pas être intercalées dans le mélange PLA/MMT préparé en solution. En d'autres termes, l'argile existe sous forme de tactoïdes, composés de plusieurs monocouches silicates superposées. Ces tactoïdes sont responsables de la formation des structures de géométrie particulière dans les blends, qui conduit à des superstructures dans l'épaisseur du film du blend. Ce genre de caractère structural augmente le module d'Young de l'hybride. Bandyopadhyay et col. [101] ont rapporté la préparation du nanocomposite PLA/montmorillonite organo-modifiée intercalé avec une grande amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.

Sinha Ray et col. [102-103], ont utilisé la technique de l'intercalation à l'état fondu pour la préparation des nanocomposites intercalés PLA/couches silicate. Pour la préparation du PLA nanocomposite, la montmorillonite modifiée avec l'octadécyl ammonium ( $C_{18}$ MMT) et le PLA ont été premièrement mélangé à sec. Le mélange a été ensuite extrudé à l'état fondu utilisant une extrudeuse double vis à 190°C pour obtenir des extrudât de PLA de couleur gris claire. Des nanocomposites chargés avec de petites quantités de o-PCL comme agent compatibilisant ont été préparé aussi afin de comprendre l'effet de o-PCL sur la morphologie et les propriétés du PLA nanocomposite [104]. Les spectres de rayons X et les observations TEM ont montré clairement que les couches silicates de l'argile étaient intercalées, et aléatoirement distribuées dans la matrice PLA. L'incorporation d'une petite quantité d'o-PCL comme comptabilisant dans les nanocomposites a mené à un empilement parallèle meilleur des couches silicates et aussi à une floculation beaucoup plus forte à cause de l'interaction bord-bord des couches silicates. En raison de l'interaction entre les plaquettes d'argile et la matrice PLA en présence d'une quantité très petite de l'o-PCL, la force de l'interaction face-face joue un rôle important dans la détermination la stabilité des particules d'argiles, et par conséquent l'amélioration des propriétés mécaniques de telles nanocomposites.

Dans une autre étude, Sinha Ray et col. [105] ont préparé des nanocomposites de PLA avec le mica fluorine synthétique modifiée organiquement (OMSFM). Pour la caractérisation de la structure et la morphologie des nanocomposites, ils ont utilisé la diffraction des rayons X (XRD) et TEM conventionnel (CTEM), et aussi TEM à haute résolution (HRTEM). Sur la base des données de diffraction des rayons X, les auteurs ont mis des conclusions que les chaînes de PLA sont intercalées, ont un grand effet sur la structure de la couche du OMSFM, et changent brusquement la longueur des cristallites de silicate intercalée avec l'augmentation du taux de l'OMSFM. Les images de TEM montrent clairement l'empilement et les couches silicate intercalées étaient bien dispersées dans la matrice PLA.

Dans leurs autres études [106-107], Sinha Ray et col. ont préparé une des séries de nanocomposite de PLA avec différents genre d'organo-silicate modifiée pour étudier l'effet de cette dernière sur la morphologie, les propriétés, et la biodégradabilité des nanocomposites de PLA.

Maiti et col. [108] ont élaboré des séries de nanocomposites de PLA avec différents types de couches silicates, saponite (SAP), montmorillonite MMT, et mica synthétique. Ces derniers ont été modifiés avec des sels alkylphosphonium ayant différentes longueurs de chaînes. Dans leur travail, ils ont essayé premièrement de déterminer l'effet de la variation de la longueur de chaîne du modificateur alkylphosphonium sur les propriétés de l'argile organophile. Puisque les argiles se comportent différemment avec le même modificateur organique, ils ont étudié aussi les effets de la : dispersion, intercalation, et le rapport de forme de l'argile sur les propriétés du matériau.

Paul et col. [109] ont rapporté la préparation des nanocomposites plastifiés PLA/MMT par la technique de l'intercalation à l'état fondu. L'argile modifiée utilisée est la montmorillonite modifiée avec les cations de l'alkylammonium le bis-(2- hydroxyethyl) methyl (hydrogenated tallow alkyl). Les analyses de diffraction des rayons X ont confirmé la formation de nanocomposites intercalés.

Pour comprendre l'effet de l'argile modifiée sur la structure et les propriétés des nanocomposites, Chang et al. [110] ont préparé des nanocomposites à base de PLA avec différents genre d'argile modifiée via la méthode d'intercalation en solution. Ils ont utilisé le N,N'-Diméthylacétamide (DMA) pour la préparation des nanocomposites. Les tracés de rayons X indiquent la formation des nanocomposites intercalées pour tous les genres de l'argile modifiée. Les images de TEM montrent que la plupart des couches d'argiles étaient dispersées de façon homogène dans la matrice PLA, avec quelques amas ou des particules agglomérées qui ont été détectées.

***Chapitre II***  
***Matériaux et techniques***  
***expérimentales***

## II.1. Matériaux

### II.1.1. Polypropylène nanocomposite

-Le Polypropylène utilisé (Metocene X50081), homopolymère fourni par la société BASELL est obtenu grâce à un catalyseur métallocène. Il est nucléé et contient un agent antistatique. Il est destiné à la fabrication de paroi mince par moulage par injection. Le Metocene X50081 répond aux exigences de la FDA dans le Code of Federal Regulations, 21 CFR 177.1520, pour le contact alimentaire. Tous les ingrédients de Metocene X50081 répondent aux exigences d'inscription chimiques de la TSCA (US) et DSL (Canada). Utilisations : pièces à parois minces, couvercles, matériels de laboratoire, articles ménagers, des tasses, des fermetures.

*Tableau.II.1. Différentes caractéristiques du polypropylène utilisé*

| <i>Propriétés</i>  | <i>Valeurs</i> |
|--|----------------|
| <i>Densité(g/c<sup>3</sup>)</i>                                      | <i>0,910</i>   |
| <i>Indice de fluidité(charge 2,16kg, température 230°C) g /10min</i> | <i>60</i>      |
| <i>Contrainte au seuil (MPa)</i>                                     | <i>35,2</i>    |
| <i>Allongement au seuil (%)</i>                                      | <i>8,30</i>    |
| <i>Module de flexion (GPa)</i>                                       | <i>1, 59</i>   |
| <i>Résistance au choc (J/cm)</i>                                     | <i>0,267</i>   |
| <i>Température de déflexion à 0,46MPa (°C)</i>                       | <i>114</i>     |

-Le compatibilisant utilisé est le polypropylène greffé avec l'anhydride maléique (Licomont AR 504). C'est un polypropylène modifié chimiquement. Il est greffé avec l'anhydride maléique à un taux élevé de polarité (4%). En raison de sa nature chimique, l'anhydride est un groupe chimique très réactif, qui peut agir comme agent de couplage et compatibilisant entre deux matériaux en formant de nouvelles liaisons chimiques. Le Licomont AR 504, est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés. Il est marqué par sa faible viscosité de fusion. Il est souvent utilisé avec les fibres naturelles (farine de bois).

Tableau II.2. Différentes caractéristiques du l'agent compatibilisant utilisé

| Propriétés                   | Valeurs      |
|------------------------------|--------------|
| Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,91         |
| Valeure acide                | 41 mg KOH /g |
| Viscosité à 170°C (mPas)     | 800          |

-L'octadecylamine qui est une amine primaire avec une masse moléculaire de 269,52g/mol et une température de fusion entre 50 et 53°C.

-Dans cette étude, l'argile utilisée est une bentonite brute provenant d'un gisement de MAGHNIA (Algérie).

### II.1.1.1.Purification de la bentonite

Après un broyage et tamisage fin, la bentonite est mise en contact avec le sel NaCl (1M), pour faire un échange des ions présents au sein de l'argile par les cations Na<sup>+</sup>, puis laissée sous agitation pendant 24 h, cette opération est répétée 03 fois, ensuite l'argile a subi un lavage plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (précipitation des ions Cl<sup>-</sup> par AgNO<sub>3</sub>),.

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

Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible, et ensuite la montmorillonite récupérée est séchée à 100°C et enfin broyée avec un mortier [111].

### II.1.1.2.Modification organique de la montmorillonite

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart [112]. Nous introduisant dans une fiole jaugée d'un litre, 10 ml d'acide chlorhydrique 1N. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée, la solution est versée dans un erlenmeyer contenant un barreau magnétique.

Cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C pour le procédés optimisé), sur un agitateur magnétique chauffant.

Lorsque la température est stable, nous introduisant  $10^{-2}$  moles de l'octadecylamine. Après trois heures d'agitation à  $80^{\circ}\text{C}$ , l'amine est dissoute et ionisée. Nous introduisant 5g de montmorillonite sodique.

Après trois heures d'échange cationique, on récupère de la montmorillonite organophile. Cette dernière est alors rincée six fois successivement par de l'eau distillée à  $80^{\circ}\text{C}$  afin d'éliminer les cations inorganiques. L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelque goutte de nitrate d'argent au résidu du rinçage. Les ions alkylammoniums physisorbées ont été éliminés par un mélange eau / éthanol ((50/50) préalablement chauffé à  $60^{\circ}\text{C}$ .

La montmorillonite organophile obtenus est ensuite séchée à  $100^{\circ}\text{C}$ , puis broyée. Cette dernière est nommée au cour de cette étude Mmt- $\text{C}_{18}$ .

### II.1.2 PLA nanocomposite

Le poly(acide lactique) (PLA) utilisé dans cette étude a été acheté au près de la société NatureWorks. Ce produit est référencé sous la dénomination commerciale 4042D. Il possède 4.3% de D-isomère, une masse molaire moyenne en nombre de 116 000g/mol et un indice de polydispersité de 1.6.

L'argile a également été commandée au près de la société Southern Clay Product sous la référence Cloisite  $\text{Na}^+$ . Cette argile est non modifiée, c'est-à-dire qu'elle n'a pas subit d'échange cationique, mais lavée et purifiée pour retirer les traces de silice.

## II.2 Préparation des mélanges

### II.2.1.Polypropylène nanocomposite

Les différents mélanges du polypropylène (PP) ont été réalisés dans un mélangeur interne Haake Rheocord 9000. Le polypropylène, l'argile et l'agent compatibilisant sous forme de poudre, ont été préalablement mélangés à sec avant leur introduction dans le mélangeur. Les conditions opératoires utilisées lors de cette étude sont fixes et résumées dans le tableau II .1.

**Tableau II.1.** Conditions de mélangeage utilisées pour la réalisation des nanocomposites de polypropylène

|                        |            |
|------------------------|------------|
| Vitesse de rotation    | 100 tr/min |
| Température de mélange | 170°C      |
| Temps de mélange       | 10 min     |
| Atmosphère             | oxygène    |

Deux séries de mélanges ternaires PP/PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> ont été préparés. Dans la première série le rapport PP-g-MA/Mm-C<sub>18</sub> est de 1/1. Dans la seconde série, le rapport PP-g-MA est de 2/1 et 3/1 avec une concentration en argile constante fixée à 5% pds.

Deux mélanges de référence ont été préparés. Le premier est le PP/PP-g-MA sans argile avec 7%pds en PP-g-MA et le PP /Montmorillonite modifiée sans agent compatibilisant avec 5 %pds en argile.

Dans la notation adoptée, les sigles suivants : les lettres C et A correspondent aux poids massiques de PP-g-MA et d'argile respectivement. Les différentes formulations étudiées sont résumées dans le tableau II.2

**Tableau II.2.** Composition des échantillons

| Echantillon | PP<br>(%pds) | PP-g-MA<br>(%pds) | Mmt-C <sub>18</sub><br>(%pds) |                        |
|-------------|--------------|-------------------|-------------------------------|------------------------|
| PPC0A0      | 100          | 0                 | 0                             |                        |
| PPC0A5      | 95           | 0                 | 5                             | Référence              |
| PPC7A0      | 93           | 7                 | 0                             |                        |
| PPC3A3      | 94           | 3                 | 3                             | 1 <sup>ère</sup> série |
| PPC5A5      | 90           | 5                 | 5                             |                        |
| PPC7A7      | 86           | 7                 | 7                             |                        |
| PPC10A5     | 85           | 10                | 5                             | 2 <sup>ème</sup> série |
| PPC15A5     | 80           | 15                | 5                             |                        |

### II.2.1.1. Préparation des films

Les échantillons issus du mélangeur interne, sont ensuite compressés à 170°C à une pression de 1.5 MPa pendant 5mn. Les films sont ensuite refroidis rapidement entre deux plateaux à température ambiante. L'épaisseur des films est ~120µm.

### II.2.2. PLA nanocomposite

Les nanocomposites sont élaborés dans une étude antérieure, par extrusion en utilisant le procédé d'injection d'eau développé à Louvain la Neuve [113]. Deux échantillons ont été retenus pour une ré-extrusion dans une extrudeuse baxis à différents temps de séjour. Les échantillons sont : du PLA pur sans injection d'eau (**PLA-0**) et du nanocomposite à 4% d'argile non modifiée obtenu par le procédé d'injection d'eau sous hautes pressions (**PLA-4-eau**).

Nous avons extrudé les échantillons (préalablement séchés) préparés en premier lieu par le procédé d'injection d'eau obtenus par une micro-extrudeuse baxis DSM 15. De faible quantité (~12g) sont exigés en utilisant cet extrudeuse. Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et deux vis co-rotatives. Un levier dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal pour retourner par le haut dans l'extrudeuse. Une filière plate peut être adaptée à cet appareil pour l'élaboration de films de 2 cm de large. Deux rouleaux dont la vitesse et le couple peuvent être réglés et un système de refroidissement par air permettent alors d'ajuster l'épaisseur du film.

Les mélanges ont été effectués en utilisant les paramètres suivants :

**Tableau II.3.** Conditions de mélangeage utilisées pour la réalisation des nanocomposites de PLA

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| Vitesse de rotation    | 50 tr/min             |
| Température de mélange | 180°C                 |
| Temps de séjour        | 10, 15, 20 min        |
| Atmosphère             | inerte (flux d'azote) |

-



Figure II.1. Photos de la micro-extrudeuse DSM 15.

## II. Méthodes de caractérisations

### II-1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons.

Des diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles ont été enregistrés en mode réflexion à température ambiante sur un diffractomètre Philips muni d'un compteur Geiger. Le rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  a été employé. Les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre 2 et 43 degrés. La distance entre les feuillets est calculée à partir de la loi de Bragg:

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = \lambda$$

Où  $d$  représente la distance inter réticulaire des plans  $\{h k l\}$ ,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

## II.2. microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission est utilisée afin de caractériser la dispersion des feuillettes. L'appareil utilisé est un microscope Philips CM30. Une tension d'accélération de 300KV a été utilisée. Les observations ont été effectuées sur des coupes très fines (~ 80 nm) préparées par ultra microtomie à froid (~ -80°C). Les coupes ont été réalisées à partir des échantillons issus des films.

Les coupes ont été réalisées à partir des échantillons extraits des films préparés par compression pour le PP et ceux issus directement de la microextrudeuse à filière plate pour le PLA.

## II.3. Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, ...).

Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur un calorimètre Perkin-Elmer DSC7. Les échantillons du PP nanocomposite ont été étudiés sur une plage de température comprise entre 15 et 170°C. Pour le PLA nanocomposite les échantillons ont été étudiés sur une gamme de température comprise entre 20 et 200°C. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à 10°C/min.

Pour la détermination du taux de cristallinité, une valeur de 209 J/g a été prise comme enthalpie de fusion du polypropylène parfaitement cristallin, et une valeur de 93 J/g pour le polylactide.

## II.4. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique.

L'appareillage utilisé est la SETARAM TG-DTA 92-16, se décompose en plusieurs parties distinctes : un ordinateur; un contrôleur CS32 et un boîtier de commande; une unité de commutation de gaz et l'unité de mesure.

Les essais ont été réalisés sous air entre 20 et 600°C à la vitesse de 10°C/min sur les films du PP nanocomposite préparés.

## II.5. Rhéologie dynamique

L'analyse rhéologique du nanocomposite permet d'obtenir une analyse de l'ensemble de l'échantillon. Le comportement rhéologique obtenu est significatif de la dispersion globale des nanochanges dans les matériaux, mais également de la matrice elle-même.

Le comportement rhéologique des mélanges du polypropylène nanocomposite obtenus a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (ARES). Une géométrie utilisée est de type plan-plan avec un diamètre de plateaux de 25 mm et un entrefer de ~1 mm. Les essais ont été réalisés à 180°C pour des fréquences allant de 0,1 à 100 Hz.

Afin de rester dans le domaine linéaire du matériau pendant l'évolution de la viscosité, nous avons choisi d'appliquer une déformation de 1% pour tous les échantillons.

## II.6. Analyse mécanique dynamique

La spectrométrie mécanique permet d'obtenir les propriétés mécaniques aux petites déformations dans le domaine linéaire.

L'analyse mécanique dynamique a été réalisée à l'aide d'un Rheometrics Solids ANALYSER (RSA 3). Des échantillons de forme rectangulaire sont découpés dans des films d'épaisseur 100 $\mu$ m. La longueur utile des éprouvettes est de 22mm pour une largeur de 4mm. Les essais ont été effectués en mode tension compression à une fréquence de 1 Hz, dans le domaine de température de (-80°C) jusqu'à (120°C) pour PP nanocomposite et de (20°C) jusqu'à (130°C) pour PLA nanocomposite, à un incrément de température à 1°C sous une atmosphère inerte.

## II.7. Traction uniaxiale

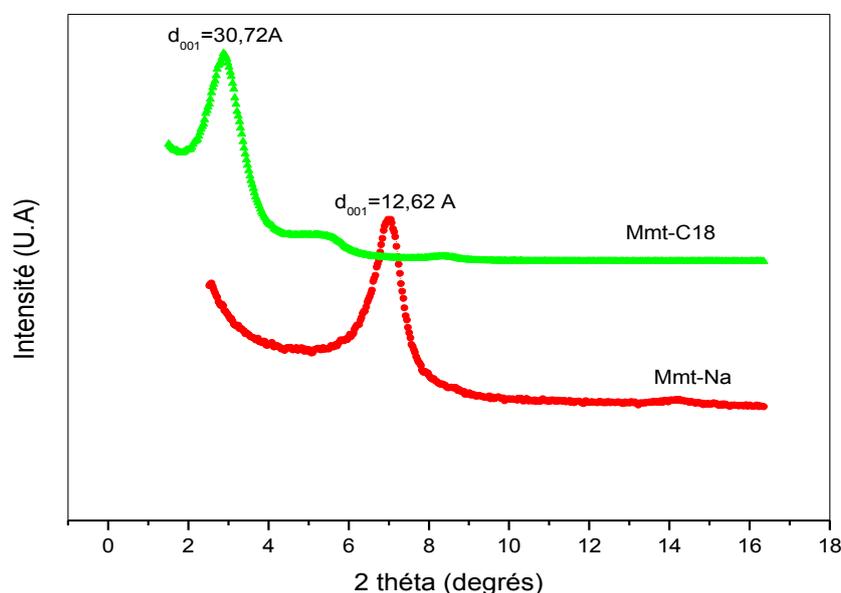
L'essai de traction détermine l'aptitude d'un matériau à se déformer, soumis à un effort variable. Ce type d'essai est nécessaire pour prévoir le comportement du matériau dans des conditions réelles d'utilisation.

Le comportement en traction uniaxiale est caractérisé sur des films au moyen d'une machine Instron 4466 munie d'une cellule de force de 100N. Des éprouvettes haltères de longueur utile 24mm et de largeur 5mm sont sollicités à vitesse de déplacement de traverse constante. Cette dernière est fixée à 50mm/min pour les échantillons de PLA, alors qu'elle est de 5mm /min pour les échantillons de PP. Une enceinte de régularisation thermique permet de réaliser ces essais à différentes températures. Afin d'éviter tout phénomène de recuit, les films sont placés dans l'enceinte au dernier moment avec une attente de 5 min avant sollicitation. Les courbes de traction obtenues représentent la contrainte nominale ( $\sigma = F/S_0$ ) en fonction de la déformation nominale ( $\varepsilon = \Delta L / L_0$ ).

***Chapitre III***  
***Caractérisation des***  
***nanocomposites***  
***PP/montmorillonite modifiée***

### III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1. présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la montmorillonite modifiée Mmt-C<sub>18</sub>. La Mmt-Na présente un pic à  $2\theta=7,0^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire  $d_{001}=12,62 \text{ \AA}$ . L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles  $2\theta=2,87^\circ$  et par conséquent une augmentation du  $d_{001}=30,72\text{\AA}$  pour la Mmt-C<sub>18</sub>. Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique. On remarque qu'il y a aussi l'apparition d'un large pic vers  $2\theta\sim 5^\circ$ , qui peut être du à une organisation à grand échelle des silicates [13].

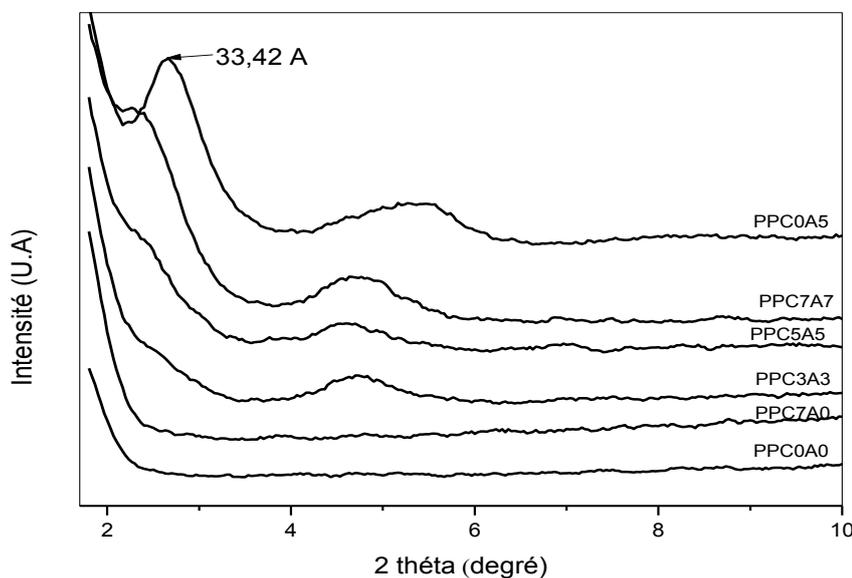


**Figure III.1.** Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na et de montmorillonite modifiée Mmt-C<sub>18</sub>

Le composite du polypropylène pur avec 5% de montmorillonite modifiée PPC0A5 montre une augmentation remarquable de la distance interlamellaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée. Une distance  $d_{001}$  de 33.42 Å pour le composite PPC0A5 contre 30.72 Å pour la montmorillonite modifiée. Ceci indique qu'il y a une pénétration des chaînes de polypropylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée [11].

La figure III.2. présente les diffractogrammes des nanocomposites PPC3A3, PPC5A5, PPC7A7 préparés avec un rapport de 1/1 en pourcentage massique, du polypropylène malaisé PP-g-

Ma avec Mmt-C<sub>18</sub> (PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub>). Un déplacement des pics caractéristiques de la montmorillonite (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les films.



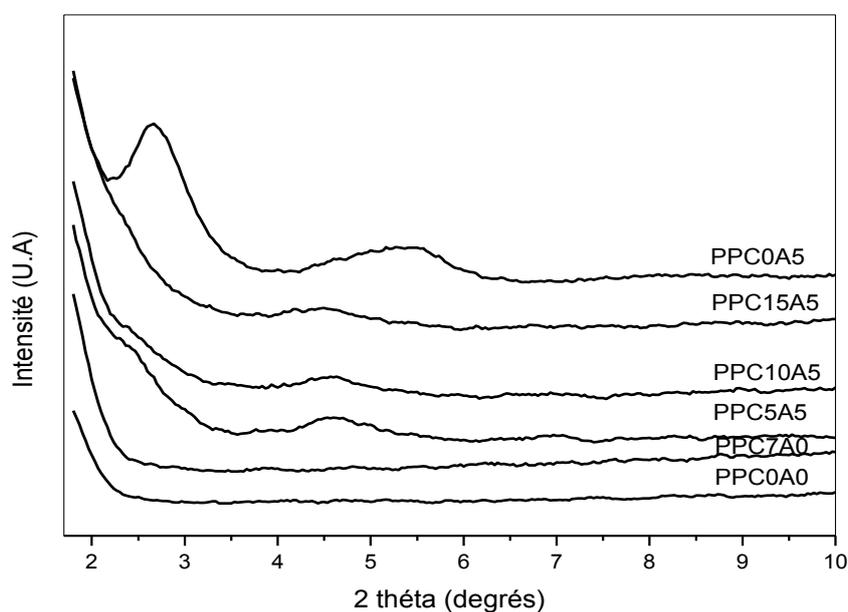
**Figure III.2.** Diffractogrammes RX de PP nanocomposites avec un rapport PP-g-Ma/Mmt-C<sub>18</sub> = 1/1

Les nanocomposites PPC3A3 et PPC5A5 présentent des pics (001) confondus avec le faisceau direct. Dans la littérature ce phénomène peut être attribué à la réduction de la taille des particules ou bien à la faible quantité d'argile. Le pic (001) du nanocomposite PPC7A7 peut être observé, ceci est dû à la concentration élevée en montmorillonite.

La figure III.3., présente les diffractogrammes des nanocomposites PPC5A5, PPC10A5 et PPC15A5 dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> égale à 1/1, 2/1, 3/1 respectivement, avec un taux fixe de montmorillonite modifiée (5% pds). Un déplacement remarquable des pics caractéristiques (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les échantillons. Vu que tous les pics (001) sont situés dans la zone angulaire limite et confondus avec le pic du faisceau direct. Des conclusions peuvent être tirées en étudiant l'état du pic (002). Ce dernier est considéré comme un pic du deuxième ordre. L'existence de ce pic est significative d'une organisation à plus grande échelle des nanosilicates, et donc d'amas de feuillets séparés par une distance moyenne de 4 nm [114]. D'autres auteurs ont attribué la présence de ce pic à une coalescence des feuillets issue de la dégradation de quelques chaînes de surfactant durant le procédé de préparation [115]. Un comportement similaire est observé [116].

Du fait de la position du premier pic aux faibles angles, nous ne pouvons pas connaître la population de nanocharges à l'origine de ce pic de diffraction. Cependant, la largeur importante du deuxième pic peut être significative d'un faible nombre de feuillets par amas. En plus la diminution de l'intensité de ce pic peut être une indication de l'augmentation du désordre dans les particules d'argile.

L'étude par DRX montre que les composites PPC10A5 et PPC15A5 présentent une meilleure dispersion par rapport aux autres mélanges. La présence de l'agent comptabilisant dans le cas du PP nanocomposite est nécessaire pour améliorer la dispersion de l'argile.



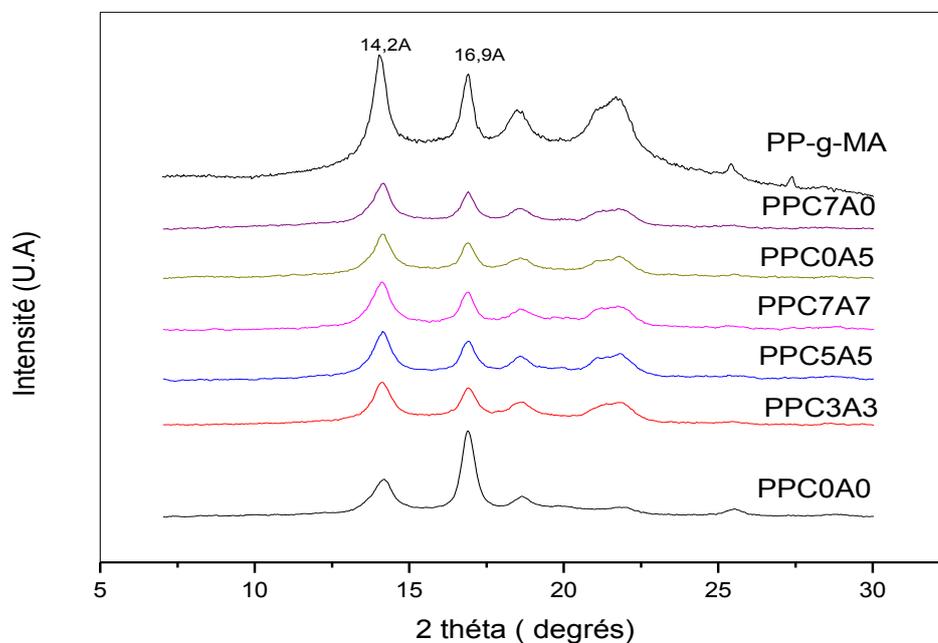
**Figure III.3.** Diffractogrammes RX de PP nanocomposites dont le rapport PP-g-Ma /Mmt-C<sub>18</sub> = 1/1, 2/1, 3/1

La figure III.4. et III.5. montrent les diffractogrammes de diffraction des rayons X à grands angles du PP pur et ses nanocomposites. La matrice PP et les nanocomposites possèdent les pics caractéristiques à  $2\theta = 14.2, 16.9, 18.6, 21.1, 21.8$  correspondant aux plans de la phase  $\alpha$  du cristal (110), (040), (130), (111) et (041) respectivement.

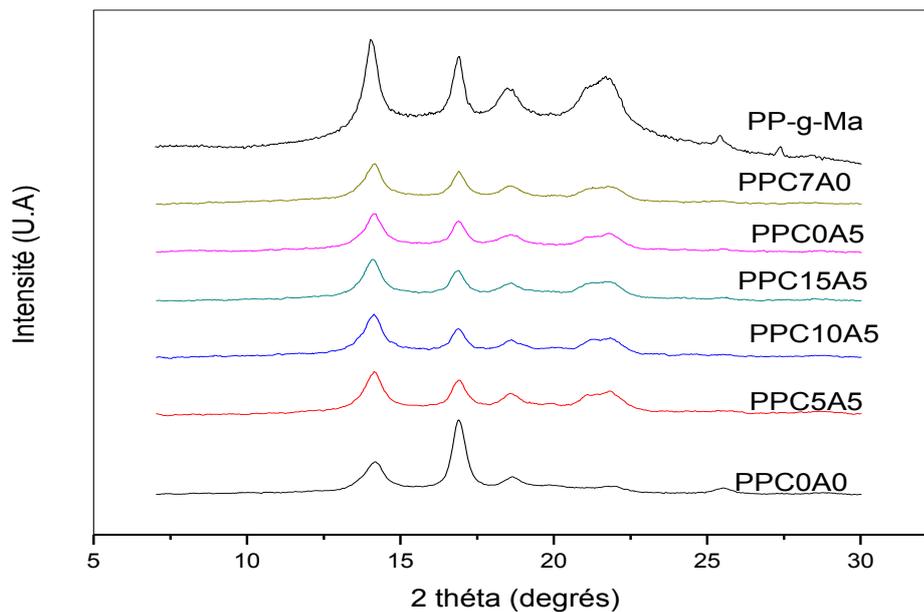
Il est apparent que le mélange PPC7A0 et le composite PPC0A5 ainsi que tous les nanocomposites, présentent les mêmes plans de diffraction avec la même intensité.

On remarque que l'introduction de la montmorillonite, l'agent compatibilisant ou bien les deux ensemble provoque une diminution dans l'intensité du pic de diffractions du plan (040) du PP. Ceci montre que la structure cristalline du PP est affectée par l'addition de la montmorillonite et de l'agent compatibilisant.

Les pics des plans (111) et (041) et (060) de la phase  $\alpha$  apparaissent bien dans le cas des mélanges que pour la matrice. Ceci peut être une indication d'un développement de fraction cristalline



**Figure III.4.** Diffractogrammes RX à grands angles des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt- $C_{18}$  est 1/1



**Figure III.5.** Diffractogrammes RX à grands angles des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1

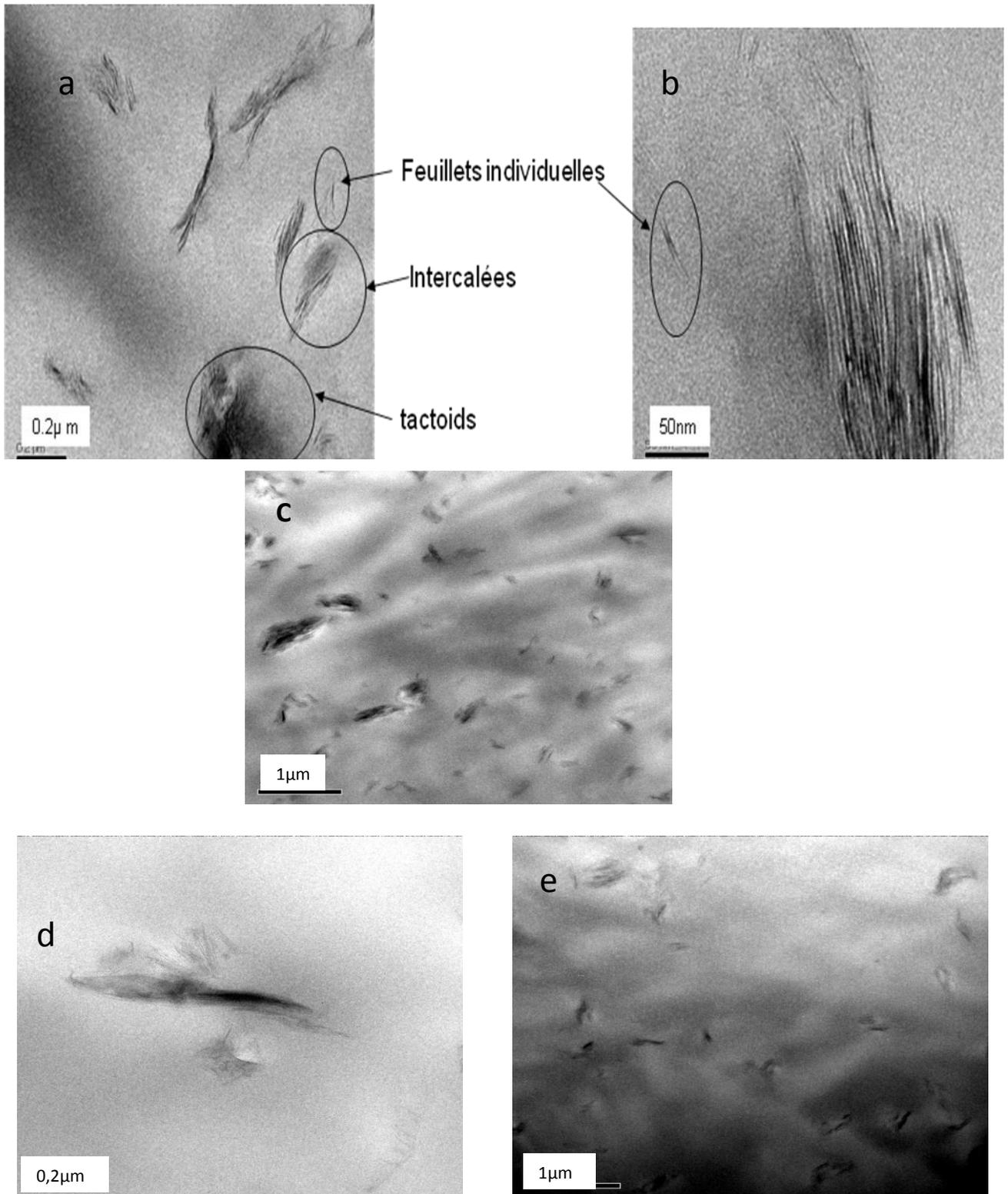
### III.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (TEM), sur les deux nanocomposites PPC10A5 et PPC15A5 qui ont montré une dispersion meilleure par diffraction des rayons X, par rapport aux autres mélanges. La figure III.6., montre les micrographes du PPC15A5 et PPC10A5 respectivement.

Les images à grand grossissement ont montré des structures intercalées et de fraction immiscibles de taille micronique et quelques feuilletts individuels.

Le faible grossissement des images a montré la présence de tactoids de montmorillonite dans les nanocomposites, indiquant que la majorité des plaquettes d'argile ne sont pas bien dispersé dans la matrice.

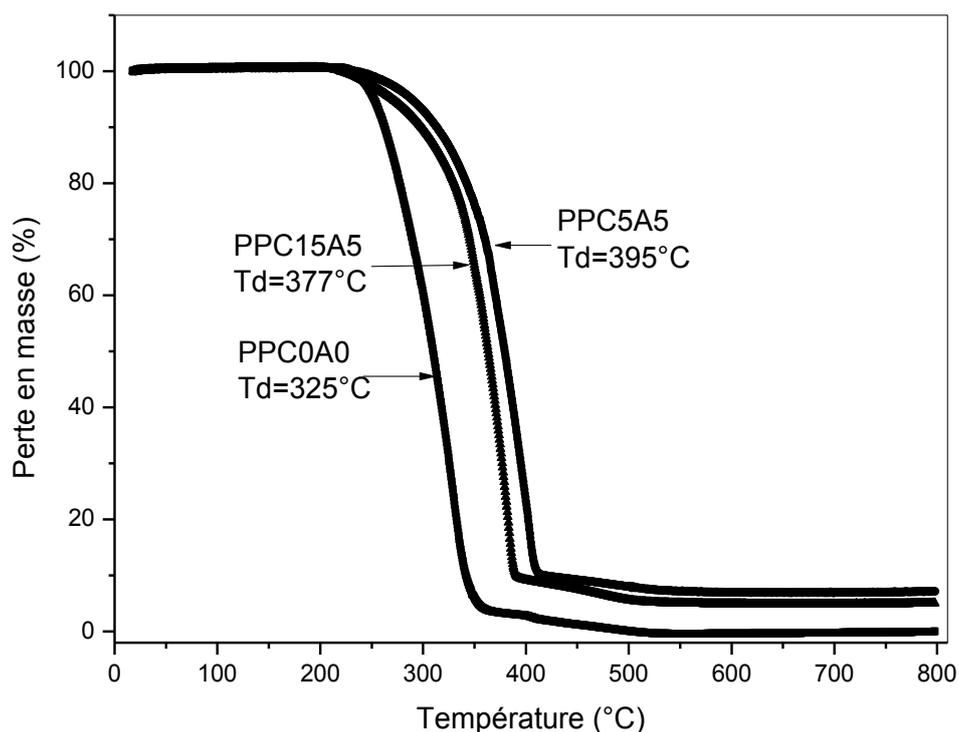
Ces observations par TEM sont en accord avec les résultats de DRX cités ci dessus. Les résultats de DRX et TEM indiquent une morphologie mixte qui est principalement intercalée avec quelque fractions immiscible.



**Figure III.6.** Micrographes TEM du PPC15A5 (a, b, c), PPC10A5 (d, e)

### III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée en présence de l'air entre 20 et 600°C à la vitesse de 10°C/min sur les films préparés pour tous les échantillons. La figure III.7. présente les courbes thermogravimétriques pour la matrice pure PPC0A0 et les nanocomposites PPC5A5 et PPC15A5. La dégradation thermique intervient sur une plage de température comprise entre 220 et 420°C environ. Les trois échantillons commencent à se dégrader à la même température. Cette dégradation est ensuite plus rapide pour le PPC0A0. L'addition de 5%pds d'argile décale la température de dégradation, de 325°C pour PPC0A0 jusqu'à 377 et 395°C pour les nanocomposites PPC15A5 et PPC5A5 respectivement. Ce résultat est en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherches similaires où les auteurs observent généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites en raison de bonnes interactions polymère/argile ou les plaquettes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation [117].

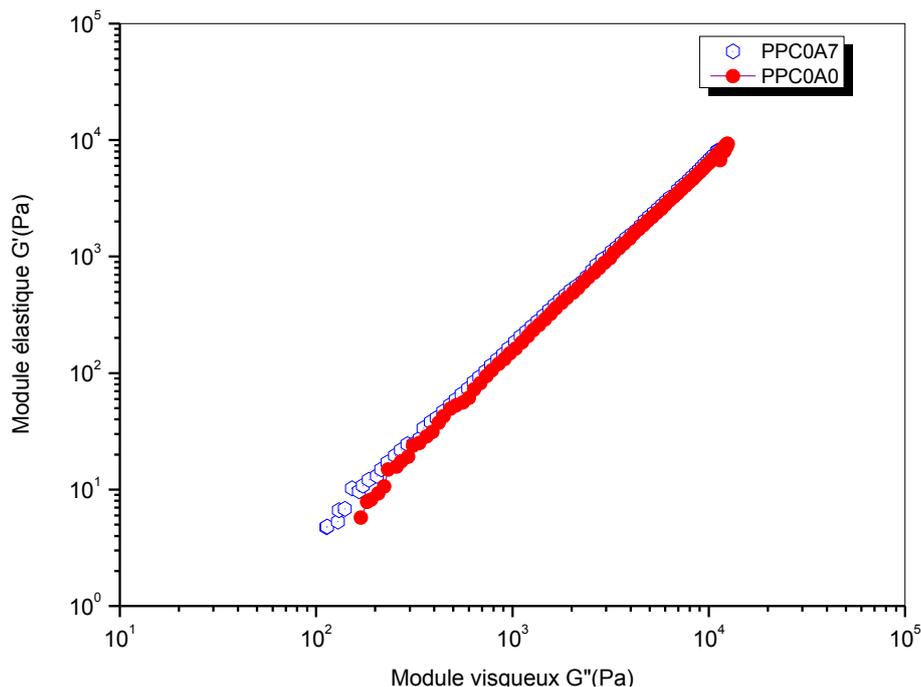


**Figure. III.7.** Courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du PPC0A0, PPC5A5 et PPC1515

### III.4. Rhéologie en mode dynamique

Le comportement rhéologique des nanocomposites a été étudié en régime dynamique. Les différents échantillons ont été caractérisés dans leur domaine viscoélastique linéaire par un balayage en fréquence à une température de 180°C et une déformation imposée de 1%.

Pour distinguer entre un mélange homogène et hétérogène Hun et col. [118] ont proposé un critère empirique, basé sur les mesures rhéologiques. Il consiste à tracer le module élastique  $G'$  en fonction du module visqueux  $G''$ . Cette technique a été utilisée pour étudier la séparation de phase induite par la température. Pour les mélanges compatibles, les courbes maitresses obtenues sont indépendantes de la composition du mélange. En revanche, pour les mélanges incompatibles, les courbes se décalent en fonction de la composition. La figure III.8. montre les résultats des courbes  $G'$  en fonction de  $G''$ , pour la matrice PP et le mélange PPC0A7 mesuré à 180°C.



**Figure III.8.** Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de  $G''$  pour la matrice PP et le mélange PPC0A7

La figure III.9. présente l'effet de l'agent compatibilisant sur l'évolution du module élastique  $G'$ , et la viscosité complexe  $\eta^*$ .

L'évolution des grandeurs viscoélastiques en fonction de la fréquence du mélange PPC7A0 montre un écoulement viscoélastique classique similaire à celui du PP pur. A faible fréquence le PPC7A0 présente un module  $G'$  légèrement supérieur à celui de la matrice PP. Ceci peut être dû à la grande quantité de groupements polaires présents dans l'agent compatibilisant PP-g-MA. La viscosité complexe  $\eta^*$  est légèrement inférieure à celle de la matrice PP.

L'effet de l'argile sur le comportement rhéologique de la matrice PP est illustré en la figure III.10. Le composite PPC0A5 présentent un  $G'$  et  $\eta^*$  nettement inférieurs à ceux du PP pur.

Le comportement rhéologique des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 est présenté en figure III.11. et III.12. Le nanocomposite PPC3A3 présente un comportement similaire à celui du PP. Ceci peut être expliqué par les faibles taux de la charge et de l'agent compatibilisant. Un comportement différent à faibles fréquences est observé pour les nanocomposites PPC7A7 et PPC5A5 avec des modules  $G'$  supérieures à celui de la matrice PP. Le comportement viscoélastique à hautes fréquences où les chaînes polymériques sont complètement relaxées, est affecté par l'addition d'agent compatibilisant d'où une diminution du module  $G'$  des nanocomposite par rapport à la matrice PP. L'agent compatibilisant n'a pas montré une influence sur l'écoulement du nanocomposite PPC7A7 à haute fréquence. Ceci peut être expliqué par le taux élevé de la nanocharge qui a compensé la faible viscosité de l'agent compatibilisant.

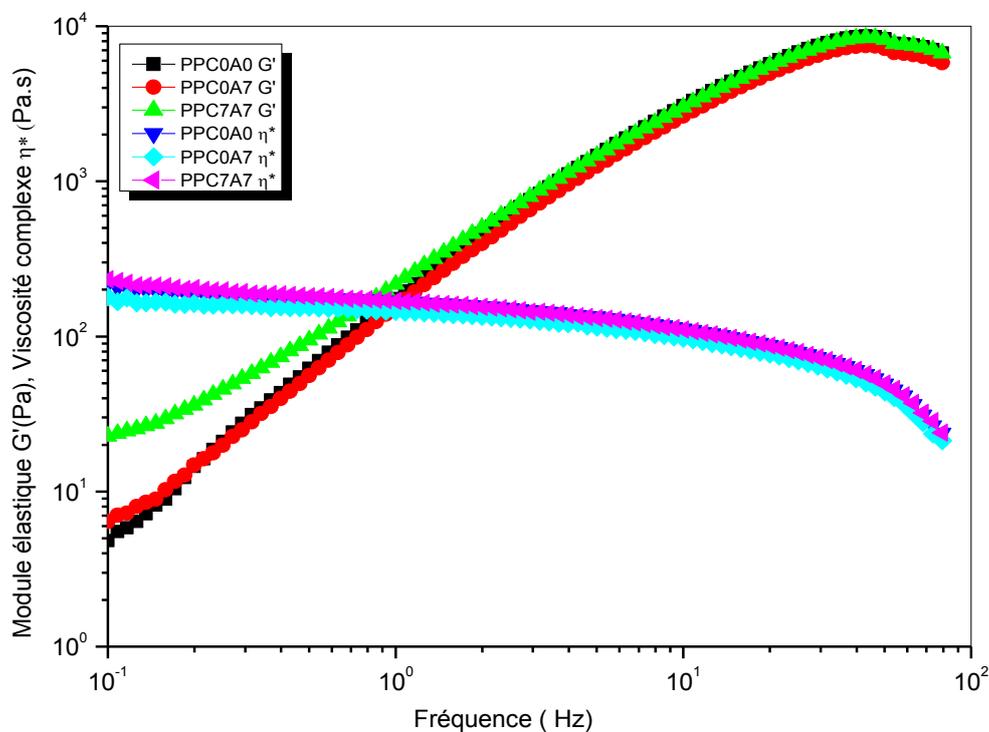
L'évolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  des différents nanocomposites est montrée en la figure III.11., on remarque la présence du plateau newtonien pour tous les échantillons. Le PPC3A3 et le PPC5A5 présentent des viscosités nettement inférieures à celle du PP pur. Le PPC7A7 et la matrice PP montrent des viscosités similaires le long du domaine de fréquences exploré.

Le module visqueux  $G''$  des différents mélanges évolue de manière similaire que le module d'élasticité  $G'$ .

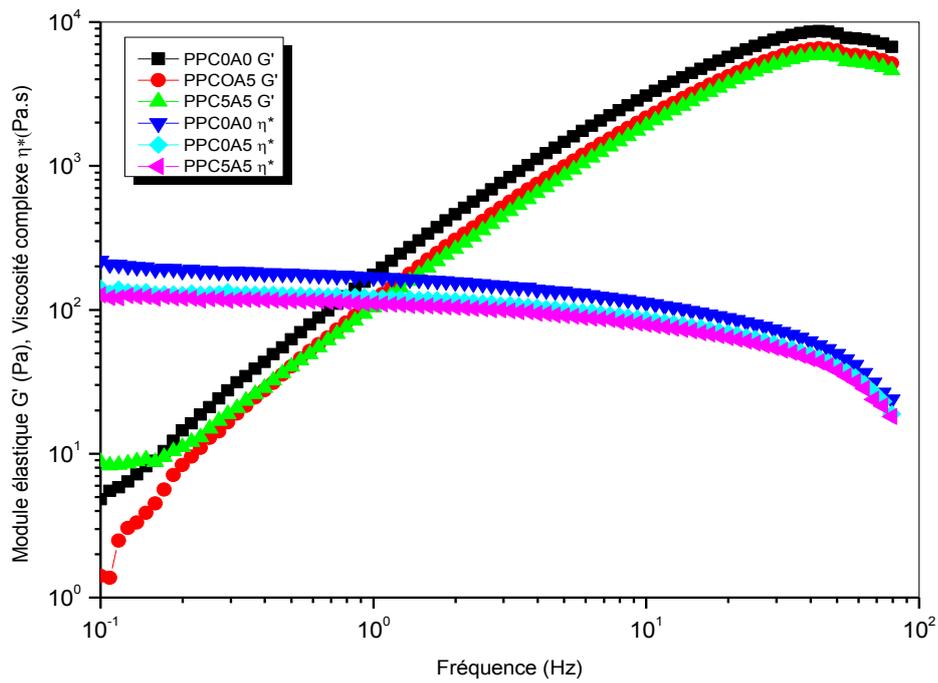
Les comportements rhéologiques des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1, 2/1 et 3/1 avec un taux d'argile fixe de 5%pds, sont présentés en les figures III.13, III.14. Nous observons une tendance à un accroissement de  $G'$  avec l'augmentation du taux de compatibilisant à faibles fréquences. Cette augmentation de  $G'$  à faible fréquence, qui n'existe pas dans la matrice correspondante, peut être expliquée par la tendance à la formation d'une microstructure à réseau percolant [119]. Au delà de 0,5 Hz, on observe une conversion dans le comportement où il y a diminution du module  $G'$  avec l'augmentation du taux de PP-g-MA, ceci

peut être dû à la faible viscosité du PP-g-MA [120]. Il peut aussi être dû à la destruction à forte fréquence du réseau tridimensionnel formé. Pour le module visqueux, on observe une diminution de  $G''$  avec l'augmentation du taux de compatibilisant sur toute la gamme de fréquence utilisée.

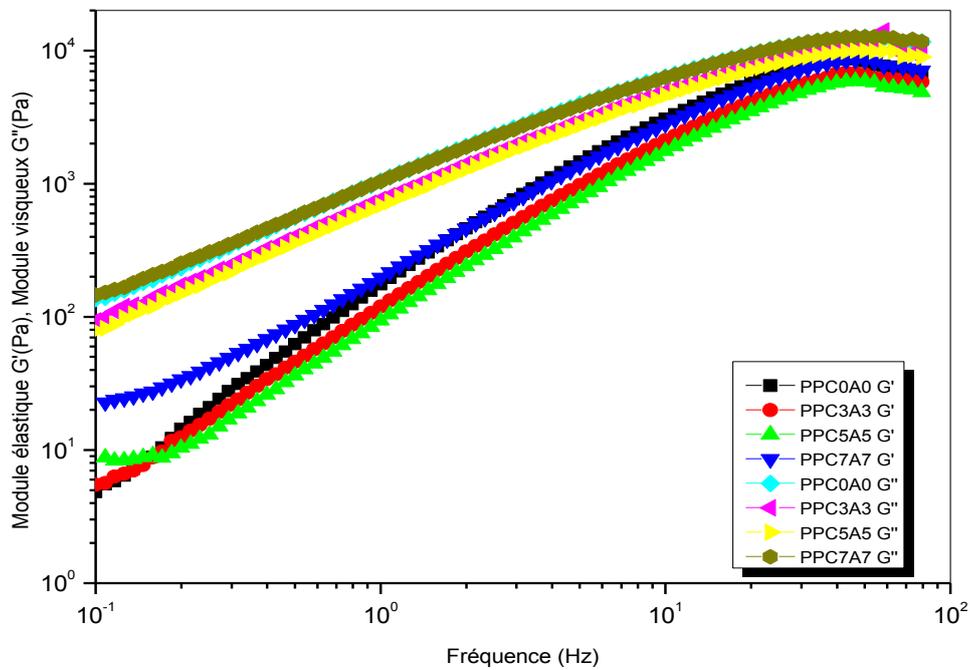
La viscosité complexe diminue progressivement avec l'augmentation du taux de PP-g-MA. Cette diminution est observée sur toute la gamme de fréquence avec la présence toujours du plateau newtonien. Le nanocomposite PPC15A5 montre une augmentation de la viscosité complexe à faible fréquence avec une diminution dans le plateau newtonien.



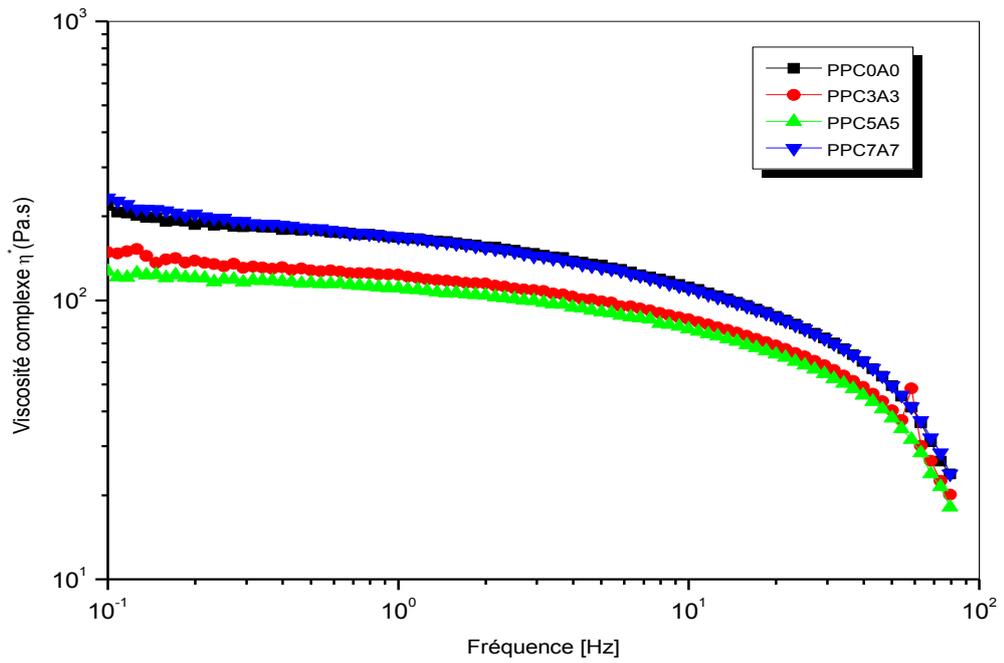
**Figure III . 9.** Effet de l'agent compatibilisant sur l'évolution du module élastique  $G'$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$



**Figure III.10.** Effet de l'argile sur l'évolution du module élastique  $G'$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$

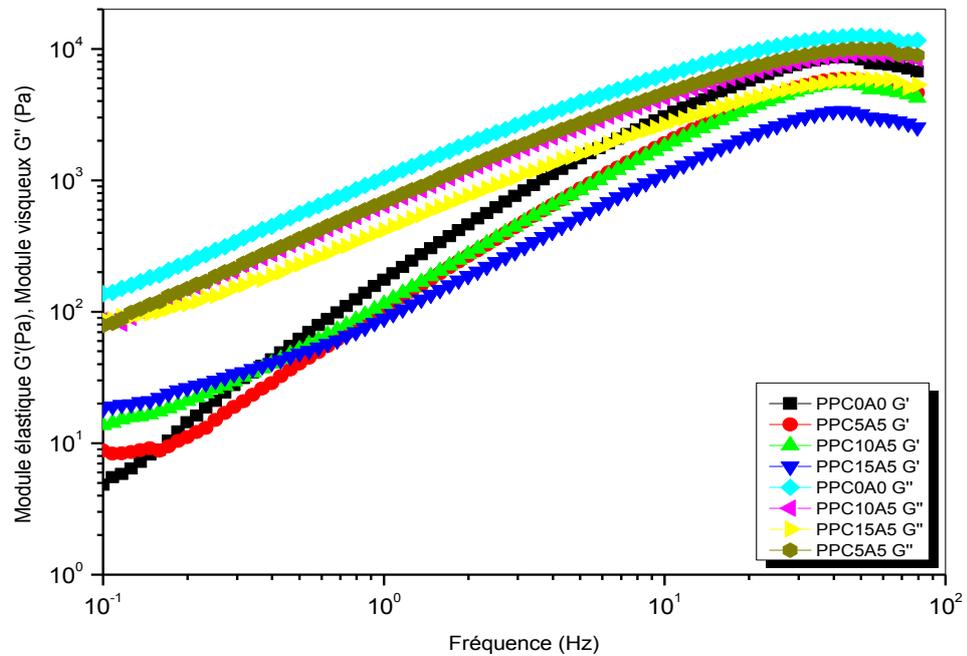


**Figure III.11.** Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



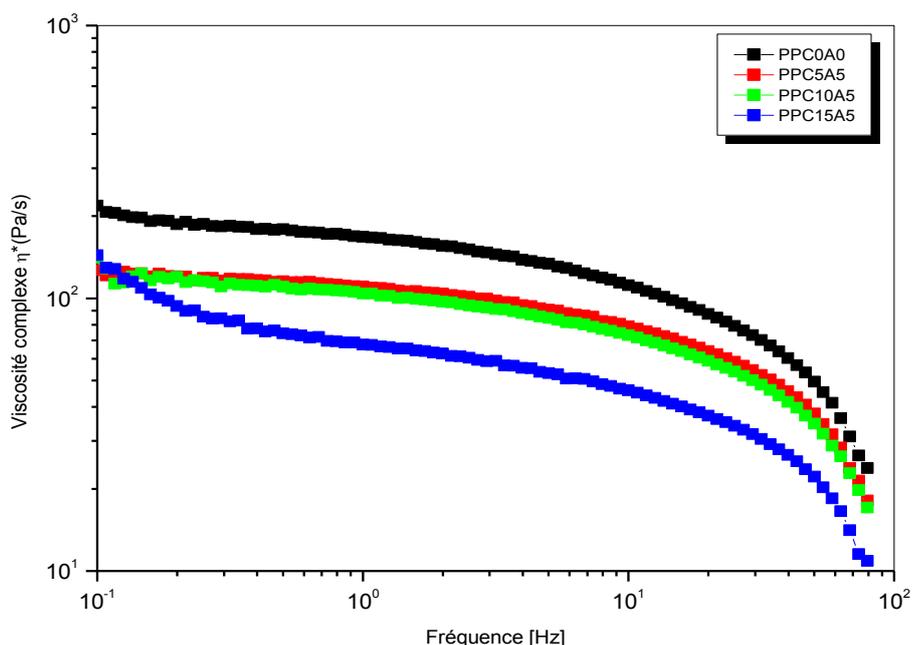
**Figure III.12.** Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est

1/1



**Figure III.13.** Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est

est 1/1, 2/1, 3/1



**Figure III. 14.** Evolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/ Mmt-C<sub>18</sub> est 1 /1. 2/1. 3/1

La détectabilité de la formation d'un réseau de couches silicate à faibles fréquences à partir des tracés du module élastique  $G'$ , apparaît aussi dans les diagrammes Cole-Cole. Ces derniers présentent l'évolution de la composante imaginaire de la viscosité en fonction de la composante réelle. Cette approche est utilisée pour la description des systèmes hétérogènes, généralement les mélanges, qui montrent des tracés Cole-Cole avec deux arcs, ce qui implique l'existence de deux mécanismes de relaxation [121].

Le diagramme Cole–Cole de la matrice PP présente une forme d'un demi-cercle. Le mélange PPC7A0 et le composite PPC0A5, montrent la même forme que le PP mais avec des diamètres inférieurs (figure III.15., III.16.).

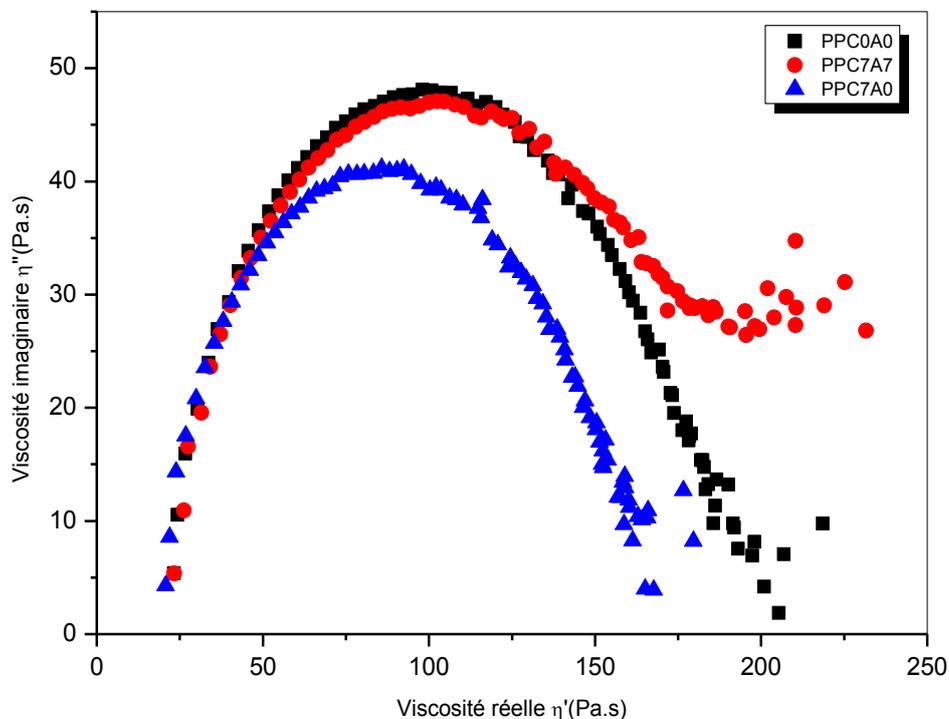
Les nanocomposites PPC3A3, PPC5A5 dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 (figure III.17) présentent une diminution dans le diamètre du demi-cercle respectivement. Le PPC5A5 montre une tendance à l'apparition d'une queue. Le PPC7A7 présente un demi-cercle superposable à celui du PP, avec l'apparition de la queue. La formation de la queue correspond à l'augmentation de  $G'$  et de  $\eta^*$  à faibles fréquences.

Les nanocomposites PPC5A5, PPC10A5 et PPC15A5 dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C18 de 1/1, 2/1, 3/1, respectivement (figure III.18), montrent une diminution dans le diamètre du demi-cercle et avec l'augmentation du taux de PP-g-MA avec la formation d'une queue.

La diminution du diamètre due demi-cercle peut être due à la diminution de la viscosité du système avec l'augmentation de la concentration du PP-g-MA.

Les nanocomposites PPC15A5 et le PPC10A5 qui ont montré une bonne dispersion par DRX, et une augmentation de  $G'$  à faible fréquences, présentent des queues les plus longues dans les tracés de Cole-Cole. Ce comportement peut être une indication de la présence d'une certaine quantité de feuillets individuels et par conséquent d'une tendance à la formation d'un réseau tridimensionnel par les plaquettes d'argiles à l'état fondu [117].

Selon la gamme de concentration de l'agent compatibilisant étudié, on peut dire qu'à partir de 5% pds en agent PP-g-MA utilisé, il y a tendance à la formation d'un réseau percolant. C'est une concentration au delà de laquelle il y a formation d'un réseau continu par les plaquettes d'argile de part et d'autre de l'échantillon.



**Figure III.15.** Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques : Effet de l'agent compatibilisant

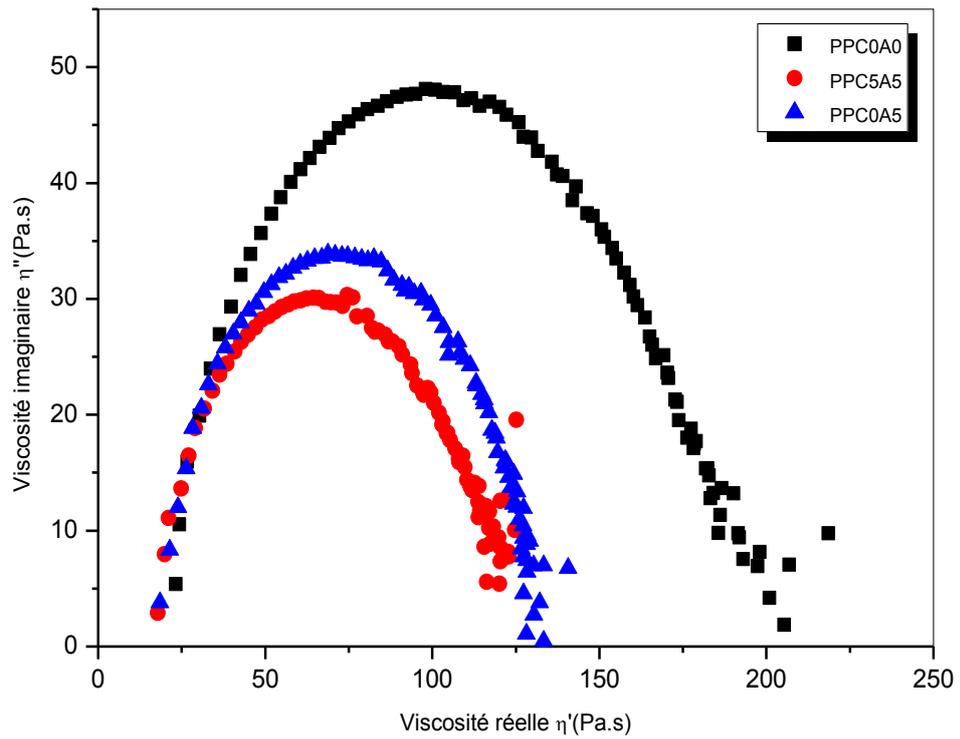


Figure III.16. Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques : Effet de l'argile

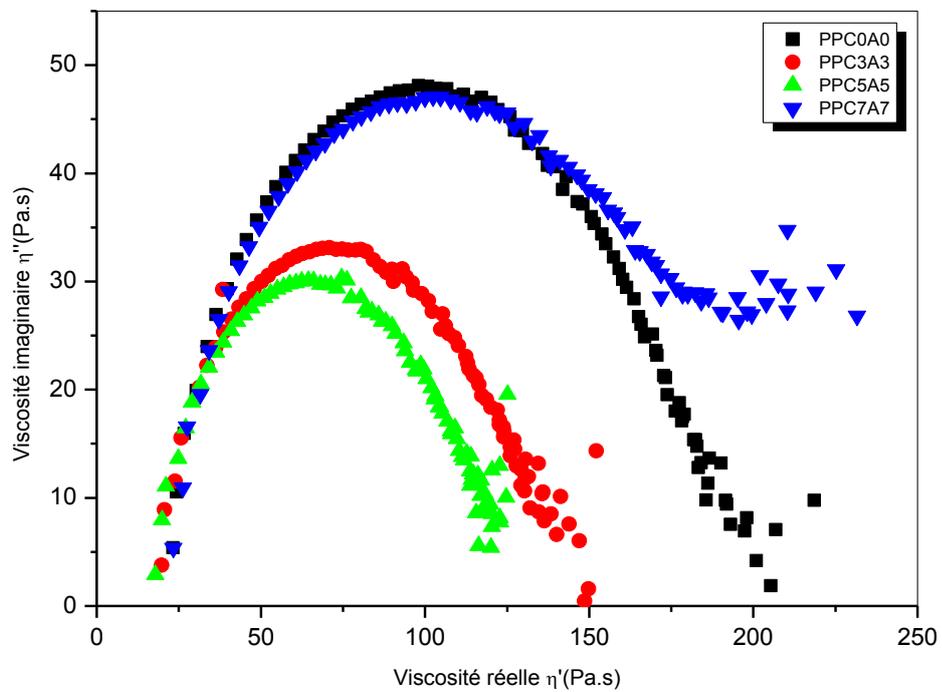
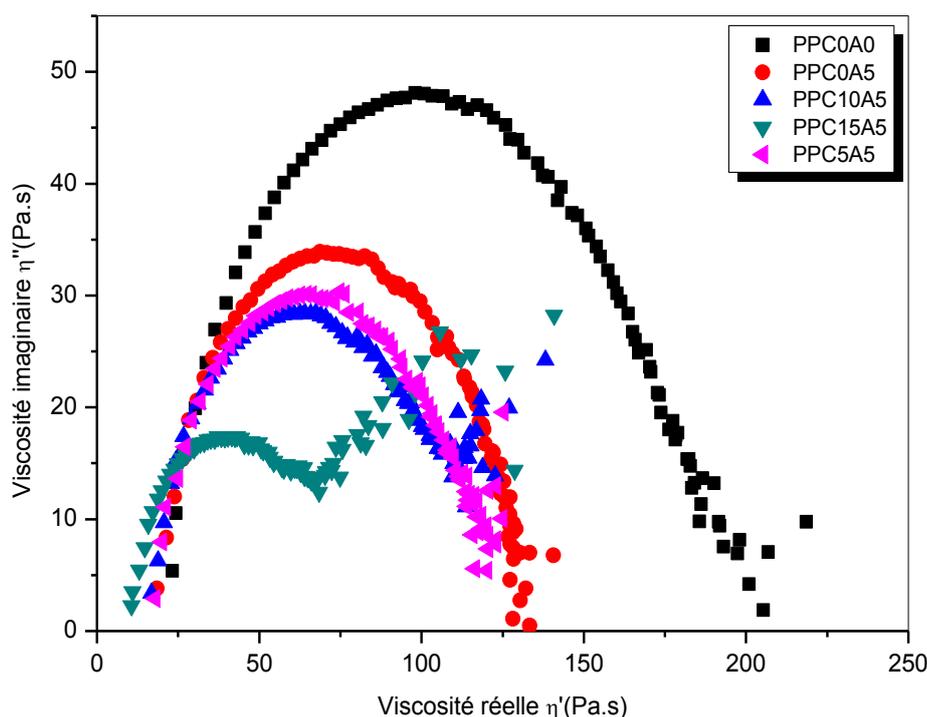


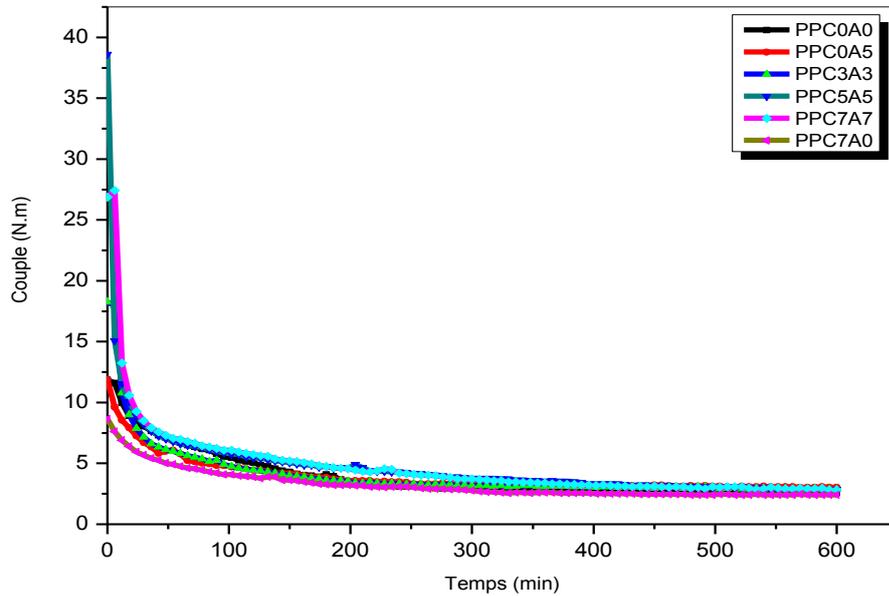
Figure III.17. Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



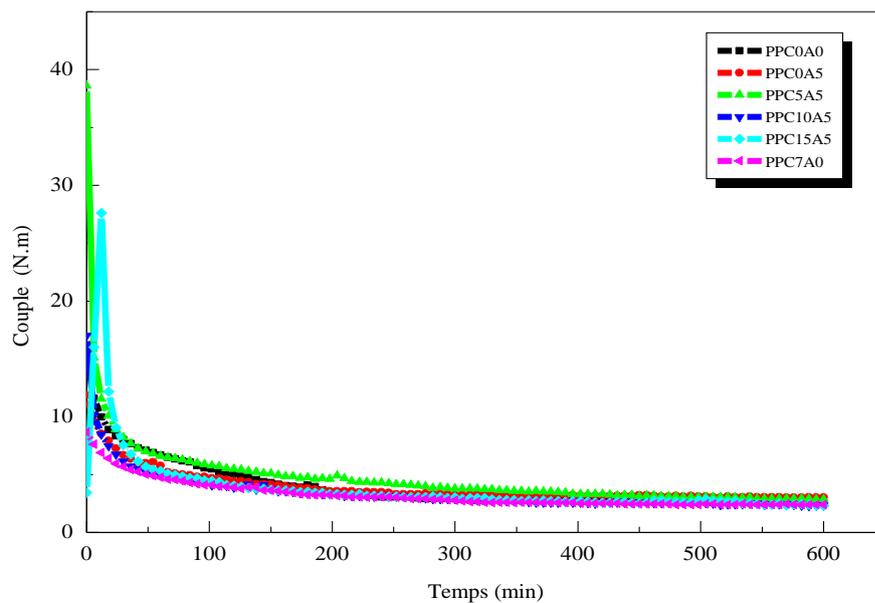
**Figure III.18.** Représentation Cole-Cole des propriétés viscoélastiques des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1

### III.5. Comportement lors du mélange

Les figures III.19 et III.20 présentent l'évolution du couple en fonction du temps lors du mélange des différents mélanges réalisés. On observe au début, une augmentation du couple, qui correspond à la fermeture de la chambre. Les mélanges fondent peu à peu et le couple diminue jusqu'à atteindre une valeur stable au bout de 3 minutes environ. Aucune différence concernant l'évolution au cours du temps n'a été constatée, à l'exception des deux mélanges PPC5A5 et PPC7A7 pour lesquels nous avons observés des pics intense du couple lors de la fermeture de la chambre. Ceci s'explique probablement par le taux élevé de l'argile. En effet, les deux mélanges induisent plus de résistance sur le couple. Les résultats ne montrent aucune augmentation de la viscosité au cours du mélange. L'évolution similaire du couple pour tous les mélanges pendant le temps de séjour dans le mélangeur peut être une indication de la non dégradation durant la mise en œuvre. La plupart des mélanges réactifs, présente généralement une augmentation de la viscosité au cours du temps [122].



**Figure III.19.** Evolution du couple au cours du mélange des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 ( N=100tr /min, T=170°C, t<sub>m</sub>=10min)



**Figure III.20.** Evolution du couple au cours du mélange des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1 ( N=100tr /min, T=170°C, t<sub>m</sub>=10min)

### III.6. Analyse enthalpique différentielle DSC

Les figures (III.21.-26) présentent les thermogrammes de l'analyse enthalpique différentielle réalisée sur les nanocomposites avec différents rapports de PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub>.

La matrice PP possède un endotherme double de fusion, le premier apparaît ~145°C, et le second aux alentours de 135°C (figure III.21. (a)). Ce comportement à la fusion peut être du au phénomène de fusion-recristallisation.

L'agent compatibilisant utilisé présente un comportement à la fusion similaire à celui du PP pur, le premier endotherme apparaît à 151°C et le deuxième vers 135°C (figure III.21. (c)). Le comportement double à la fusion de l'agent compatibilisant peut être du aux extrémités des chaînes de PP-g-MA, proches des groupements polaires, qui forment des cristaux imparfaits lors du refroidissement rapide, cet effet peut être annulé sous des conditions de refroidissement lent [114]. La cristallisation de tous les nanocomposites a procédé d'une manière similaire.

Le nanocomposite PPC0A5 possède une température de fusion  $T_f$ , une température de cristallisation  $T_c$ , inférieurs à ceux du PP, et un taux de cristallinité équivalent à celui de la matrice (figure III.26). La diminution de  $T_f$  dans le mélange sans agent compatibilisant peut être du à la présence du modificateur de surface de faible poids moléculaire qui a joué le rôle d'un agent compatibilisant. La diminution de la température de cristallisation  $T_c$  indique que la montmorillonite n'a pas un effet nucléant sur la matrice PP. Des contradictions ont été trouvées dans la littérature concernant l'effet de l'addition de la montmorillonite modifiée sur le comportement thermique de la matrice. [123,13, 124].

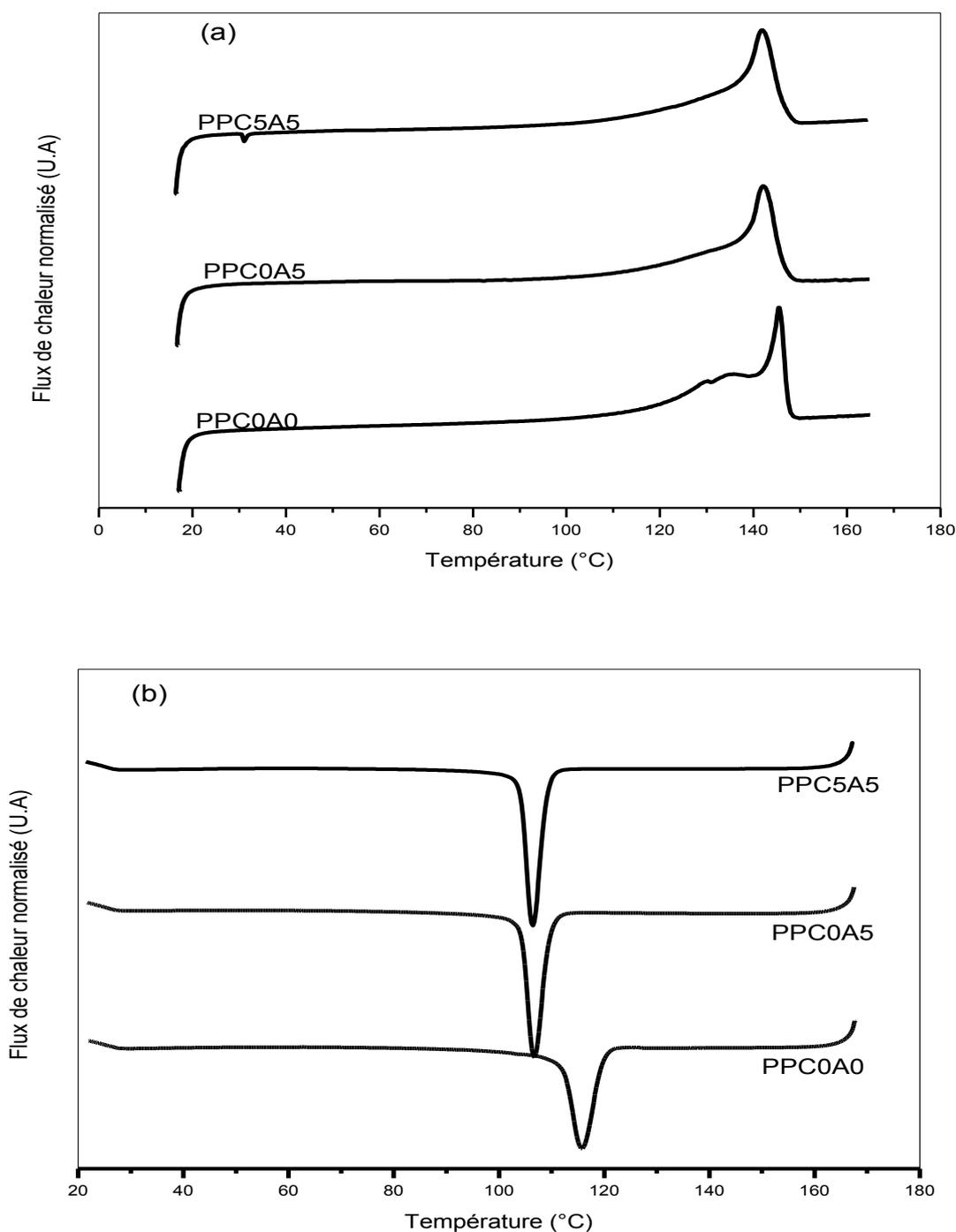
La présence du PP-g-MA avec un poids moléculaire faible et un taux de greffage élevé, dans le blend PPC7A0 (figure III.26), n'a pas influencé le taux de cristallinité alors qu'il a provoqué une diminution dans les températures de fusion et de cristallisation.

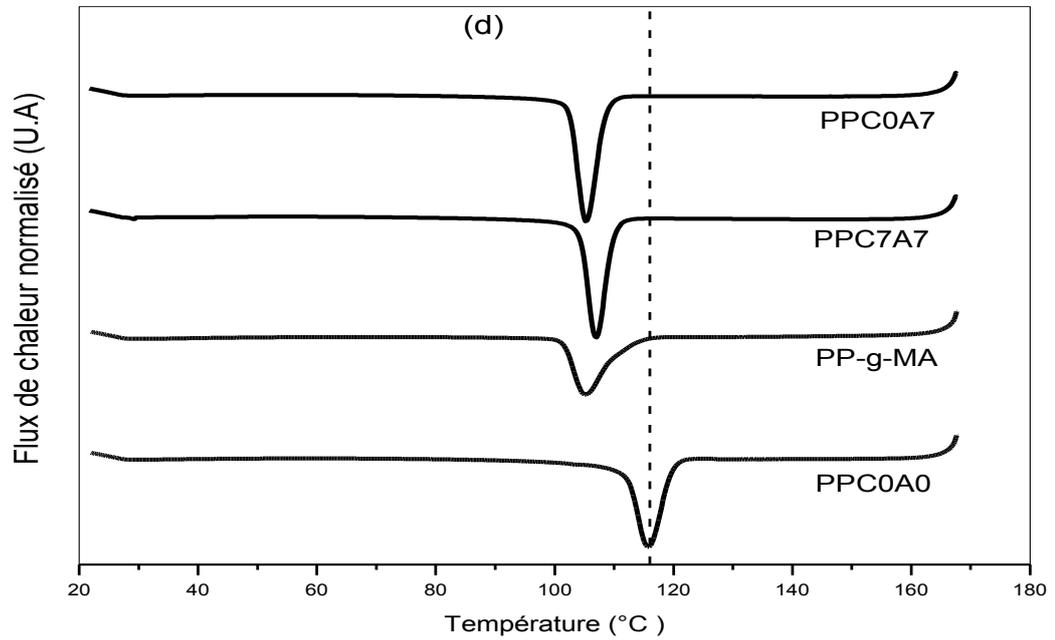
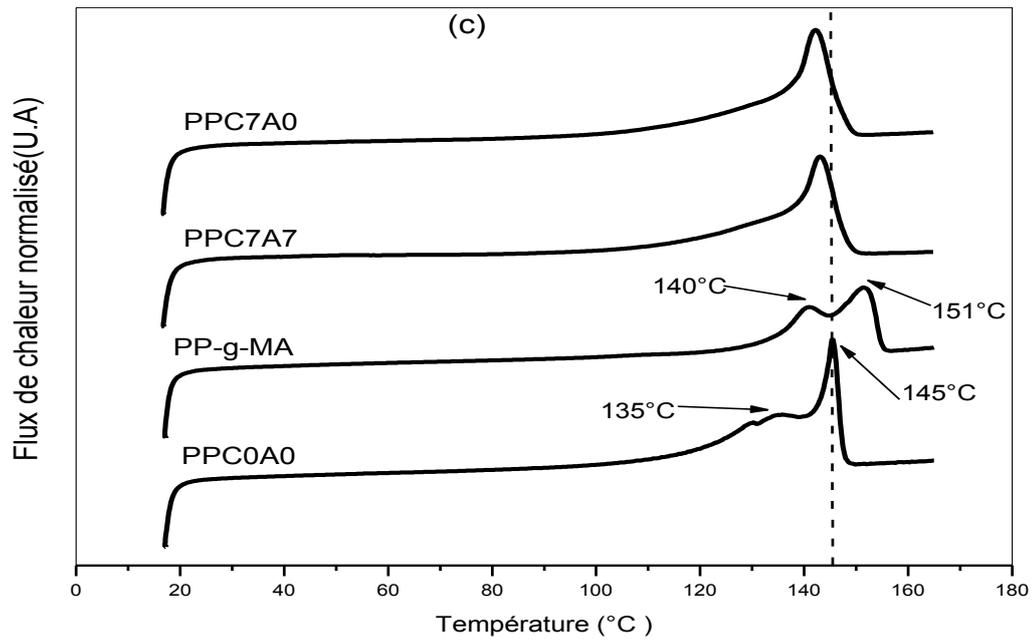
La figure III.23 présente les thermogrammes des nanocomposites PPC3A3, PPC5A5 et PPC7A7, dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1. Ces tracés montrent un seul endotherme de fusion, contrairement à ceux du PP et PP-g-MA qui ont montré deux endothermes de fusion.

Une diminution des températures de fusion, de cristallisation des différents nanocomposites par rapport à ceux du PPC0A0 (figures III.25(a)) est observée. L'ajout du PP-g-MA et Mmt-C18 avec un rapport 1/1 n'a pas une influence sur le taux de cristallinité (figure III.22(a)).

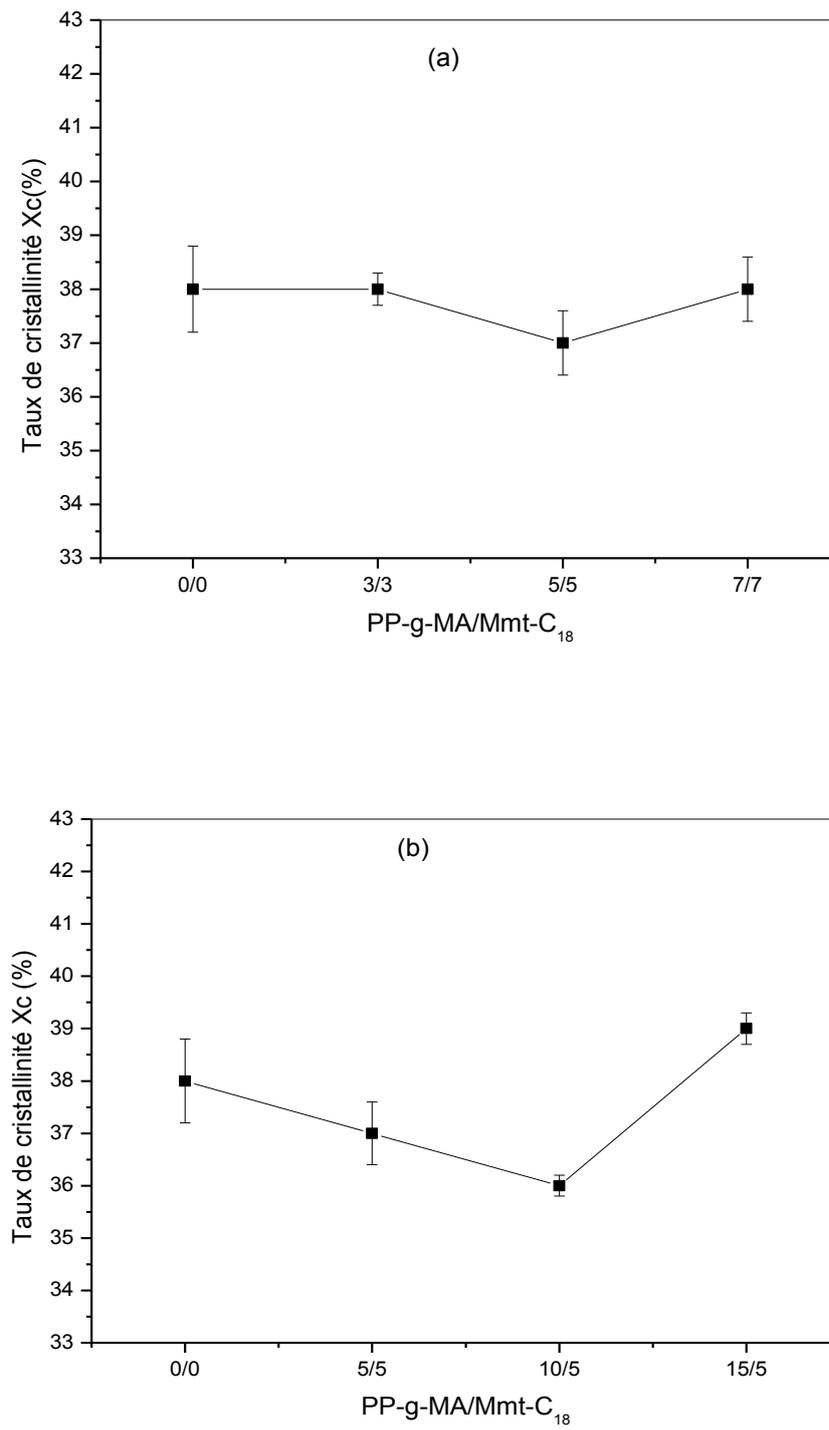
Les thermogrammes des nanocomposites PPC5A5, PPC10A5 et PPC15A5 dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 1/2, 1/3, sont représentés sur la figure III.24. Une diminution de la température de fusion  $T_f$  et de cristallisation  $T_c$  par rapport à ceux du PPC0A0 est observée ( figure

III.25(b). La diminution remarquable du  $T_c$  peut être expliquée par la montmorillonite qui n'a pas réagi comme un agent de nucléation efficace pour la cristallisation. Ce comportement est attribué à la mauvaise dispersion qui gêne la cristallisation de la matrice de référence [125]. Le taux de cristallinité tend vers une diminution en augmentant le taux du PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> pour les deux nanocomposites PPC5A5 et PPC10A5. Le nanocomposite PPC15A5 présente un taux de cristallinité supérieur à celui du PPC0A0 Figure III.22(b). Ceci peut être dû à la grande quantité de groupements polaires du PP-g-MA.

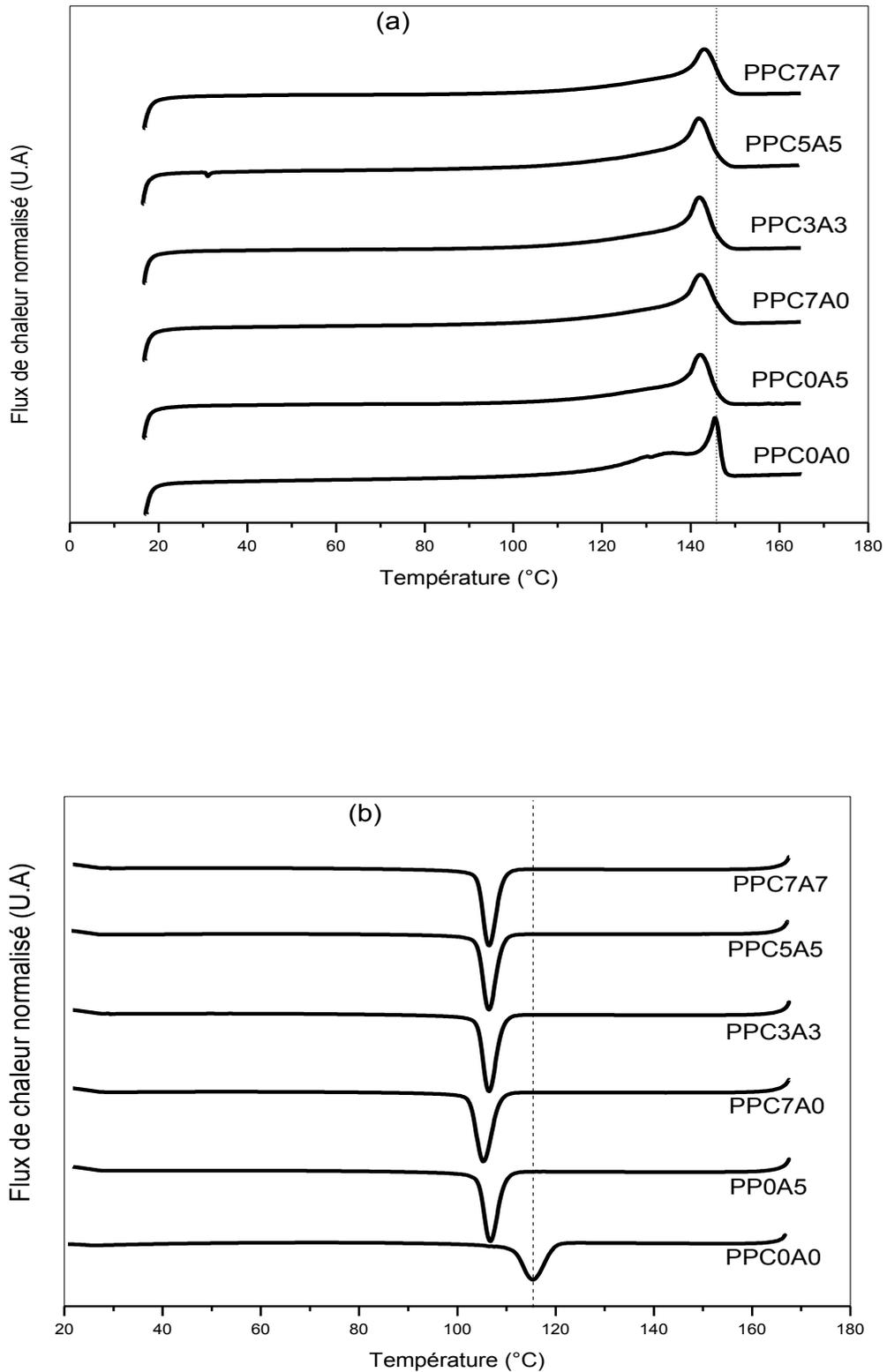




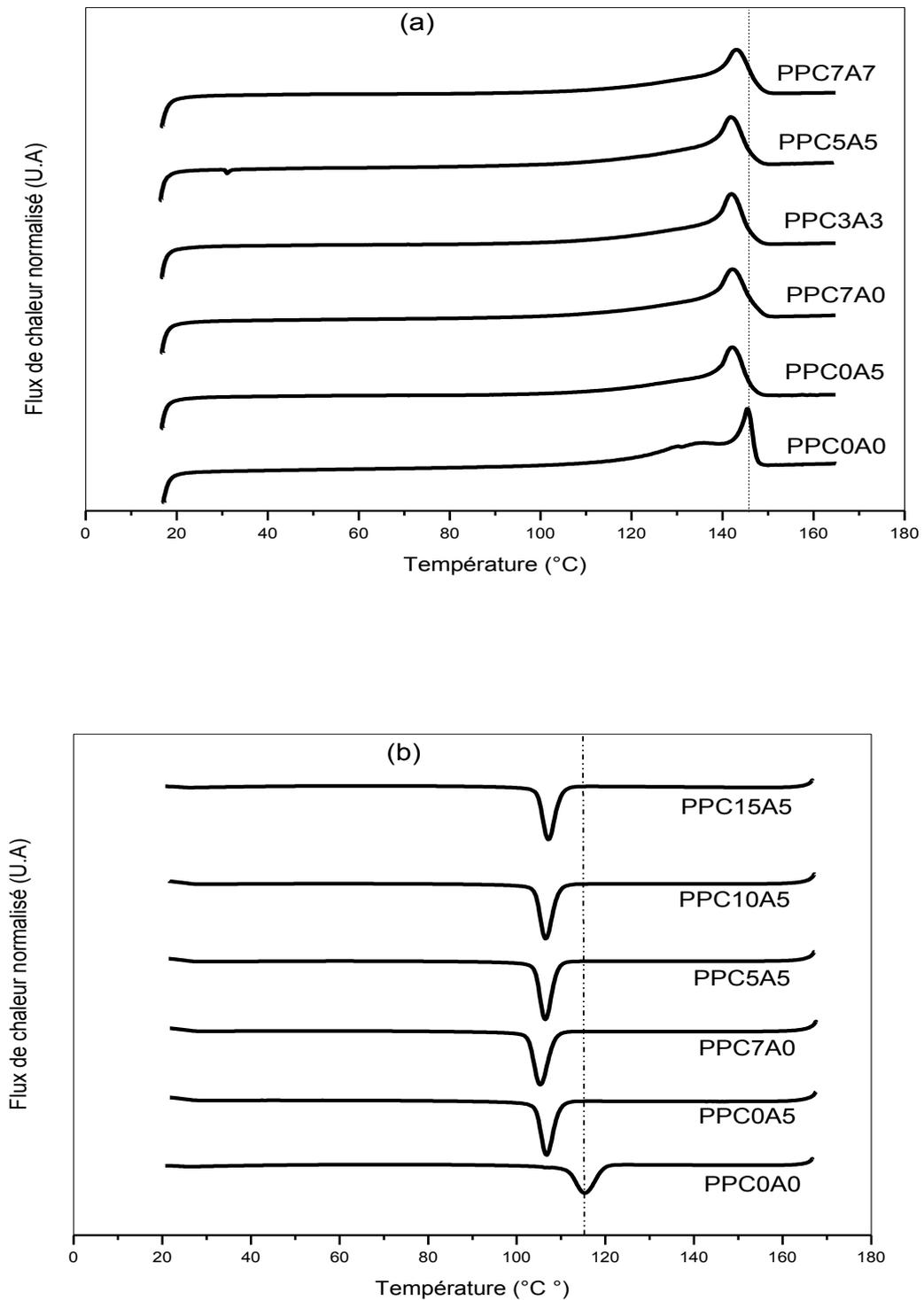
**Figure III.21.** Thermogrammes de fusion et de cristallisation : effet de l'argile (a, b), effet de l'agent compatibilisant (c, d)



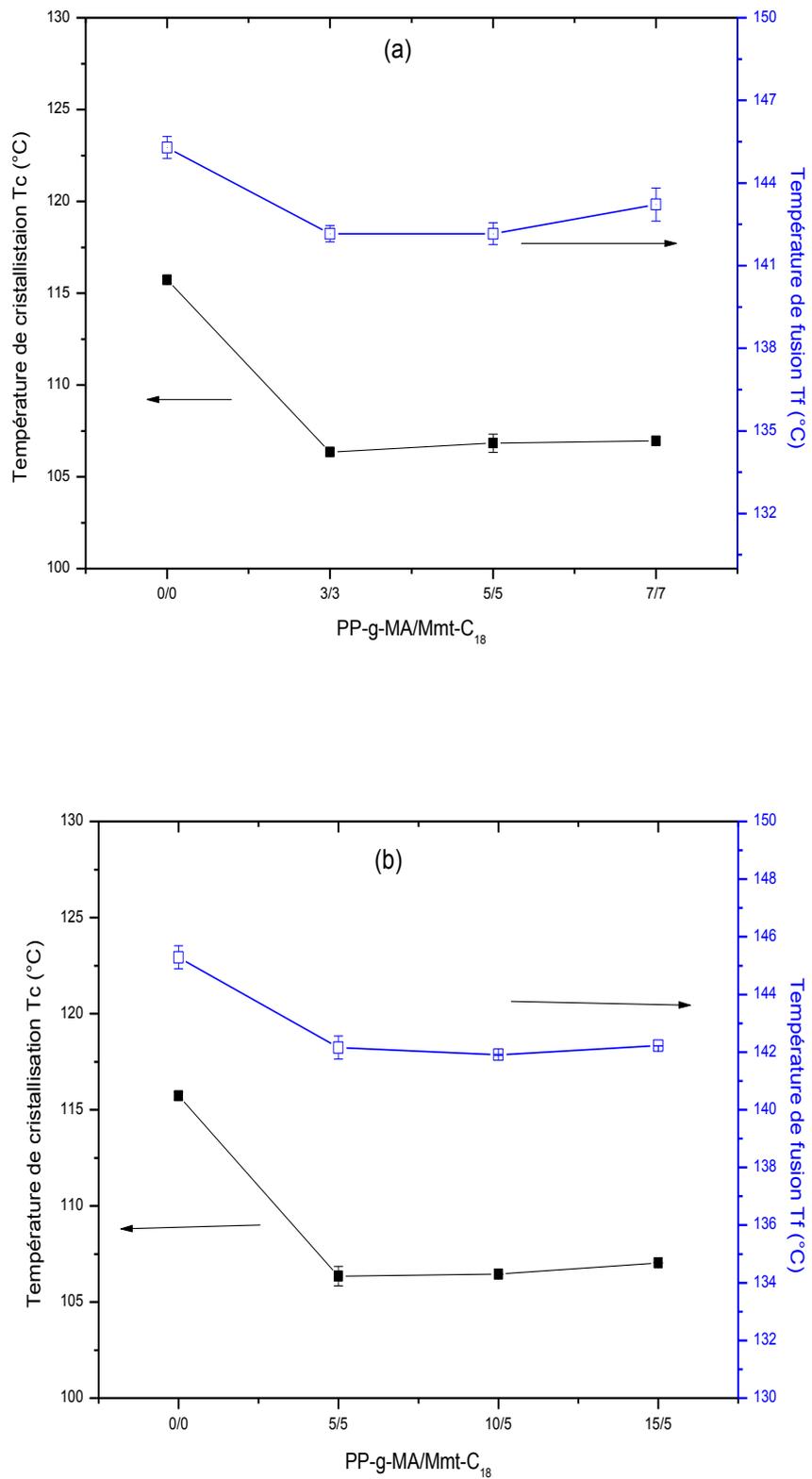
**Figure III.22.** Evolution du taux de cristallinité des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est : 1/1(a),1/1,1/2, 1/3 (b)



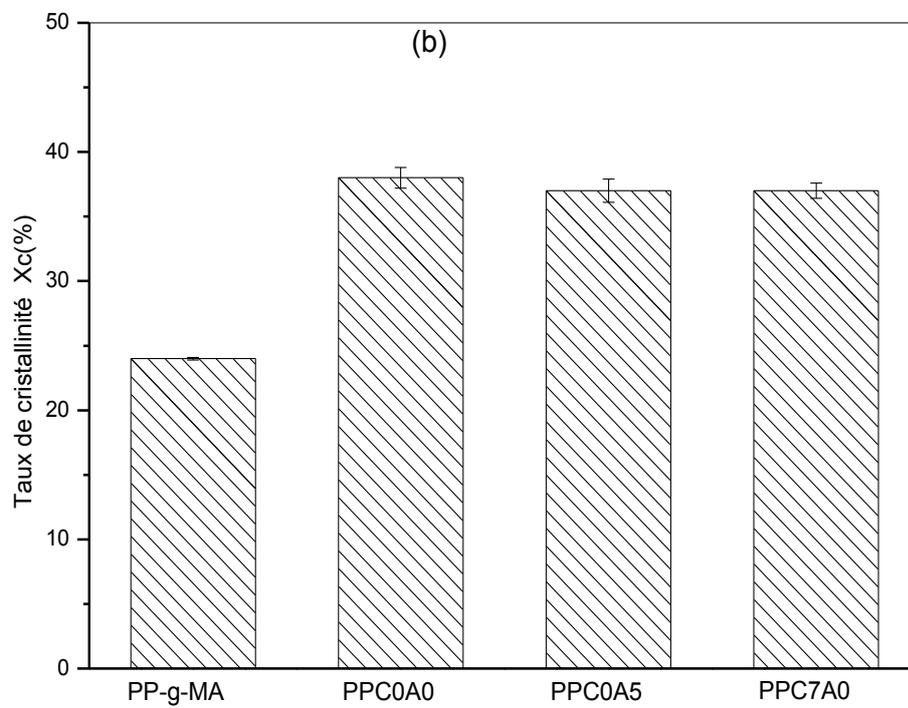
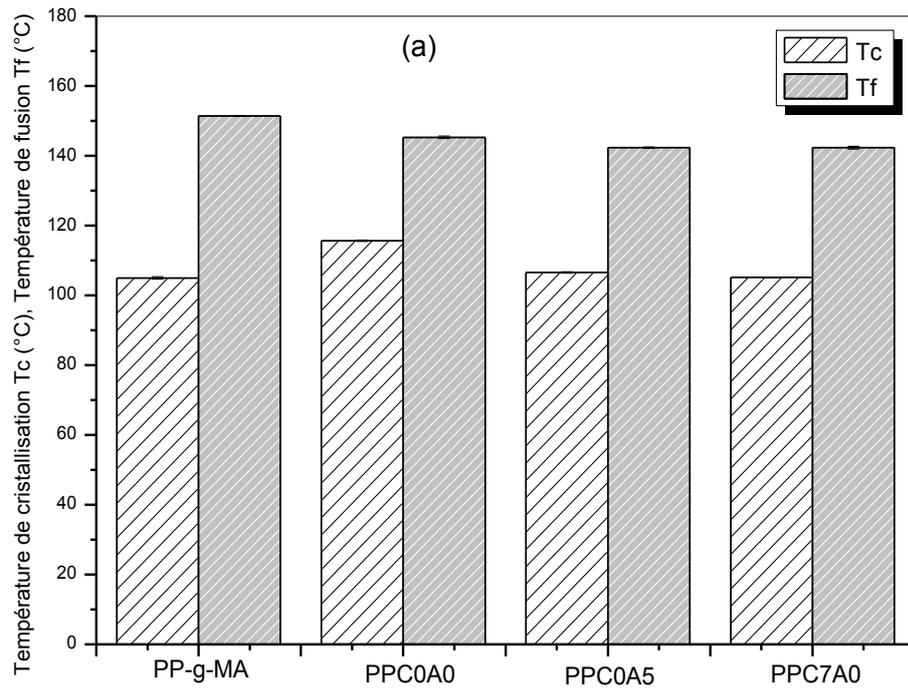
**Figure III.23.** Thermogrammes de fusion (a) et de cristallisation (b) des nanocomposites dont le rapport de PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



**Figure III.24.** Thermogrammes de la fusion (a) et de la cristallisation (b) des nanocomposites dont le rapport de PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub>: 1/1, 2/1, 3/1



**Figure III.25.** Evolution de Tc et Tf des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1 (a), 1/1, 1/2 1/ 3(b)



**Figure III.26.** Effet de l'argile et de l'agent compatibilisant sur : la température de cristallinité Tc et la température de fusion Tf (a), taux de cristallinité Xc (b)

### III.7. Analyse dynamique mécanique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique mesure la réponse d'un matériau donné à une déformation oscillatoire en fonction de la température.

L'évolution du module visqueux  $E''$   $\tan\delta$  en fonction de la fréquence des différents mélanges a montré deux changements (figure III.27, III.28). Le premier changement entre (-20°C et 20°C) peut être attribué à la relaxation de la phase amorphe (relaxation  $\alpha$ ). Dans ce cas, l'état vitreux de la phase amorphe passe sa transition vitreuse. Le deuxième changement vers les températures élevées peut être attribué à la température de ramollissement  $T_s$  [126].

Les figures III.29(a) et III.30(a) présentent l'évolution de  $T_g$  et de  $T_s$  pour les différents mélanges tirés à partir des courbes de  $\tan\delta$ . Le nanocomposite PPC15A5 (figure III. 30(a)) et le blend PPC0A7 (figure III.32) présentent des  $T_g$  les plus élevés. Ceci peut être expliqué que les segments de chaînes deviennent moins mobiles en présence d'une grande quantité de PP-g-MA.

La présence de la montmorillonite modifiée n'a pas influencé sur la phase amorphe, puisque le PPC0A5 présente une  $T_g$  similaire à celle du PP

Pour la  $T_s$ , elle évolue de la même manière que  $E'$ , ou le nanocomposite PPC5A5 présente la valeur la plus élevée, alors qu'elle est similaire à celle de la matrice pour les autres mélanges.

#### Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T < T_g$

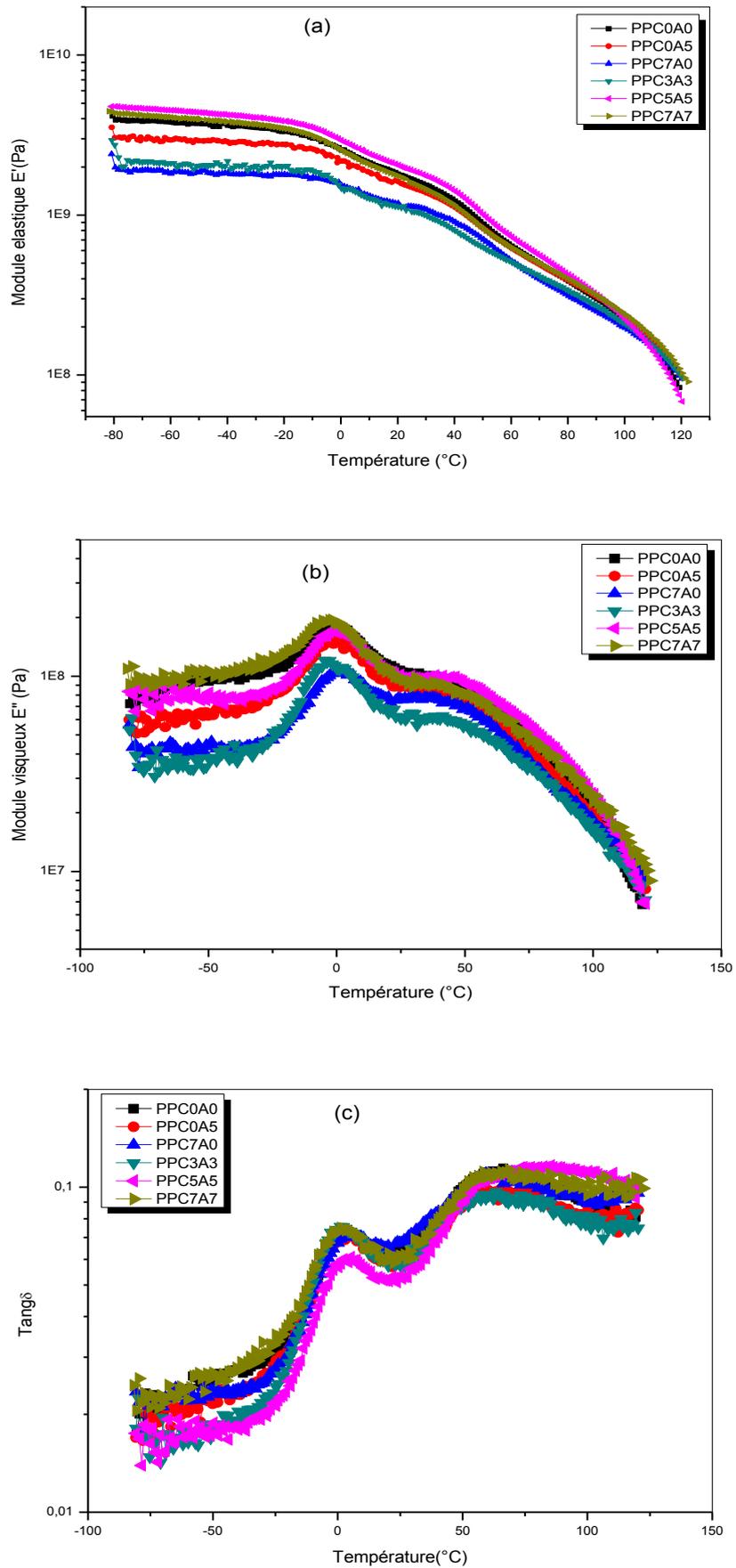
Dans le domaine vitreux, le composite PPC0A5 et le blend PPC7A0 ont montré une diminution du module élastique  $E'$ . La figure III.27 présente l'évolution du module élastique  $E'$ , du module de perte  $E''$  et la tangente  $\delta$  des nanocomposites PPC3A3, PPC5A5 et PPC7A7 avec un rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> de 1/1. L'augmentation de ce rapport n'a pas montré une augmentation significative du  $E'$ . Le nanocomposite PPC3A3 présente un module  $E'$  inférieur à celui du PPC0A0, alors que le PPC5A5 et PPC7A7 ont montré un effet de renforcement modeste. Un gain de l'ordre de 15% du module élastique  $E'$  est obtenu à 25°C (figure III.29(b), III.30(b)).

Les nanocomposites PPC5A5, PPC10A5 et PPC15A5 dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1 2/1 3/1 respectivement, avec un taux de montmorillonite égale à 5% en poids ont montré une diminution dans le module élastique  $E'$  avec l'augmentation du rapport. Le PPC5A5 présente le module le plus élevé de tous les mélanges (figure III.28.). Ceci peut être expliqué, que dans le cas d'un agent compatibilisant fortement polaire, une petite quantité de ce dernier est suffisante (5%) pour améliorer les propriétés dynamiques mécaniques.

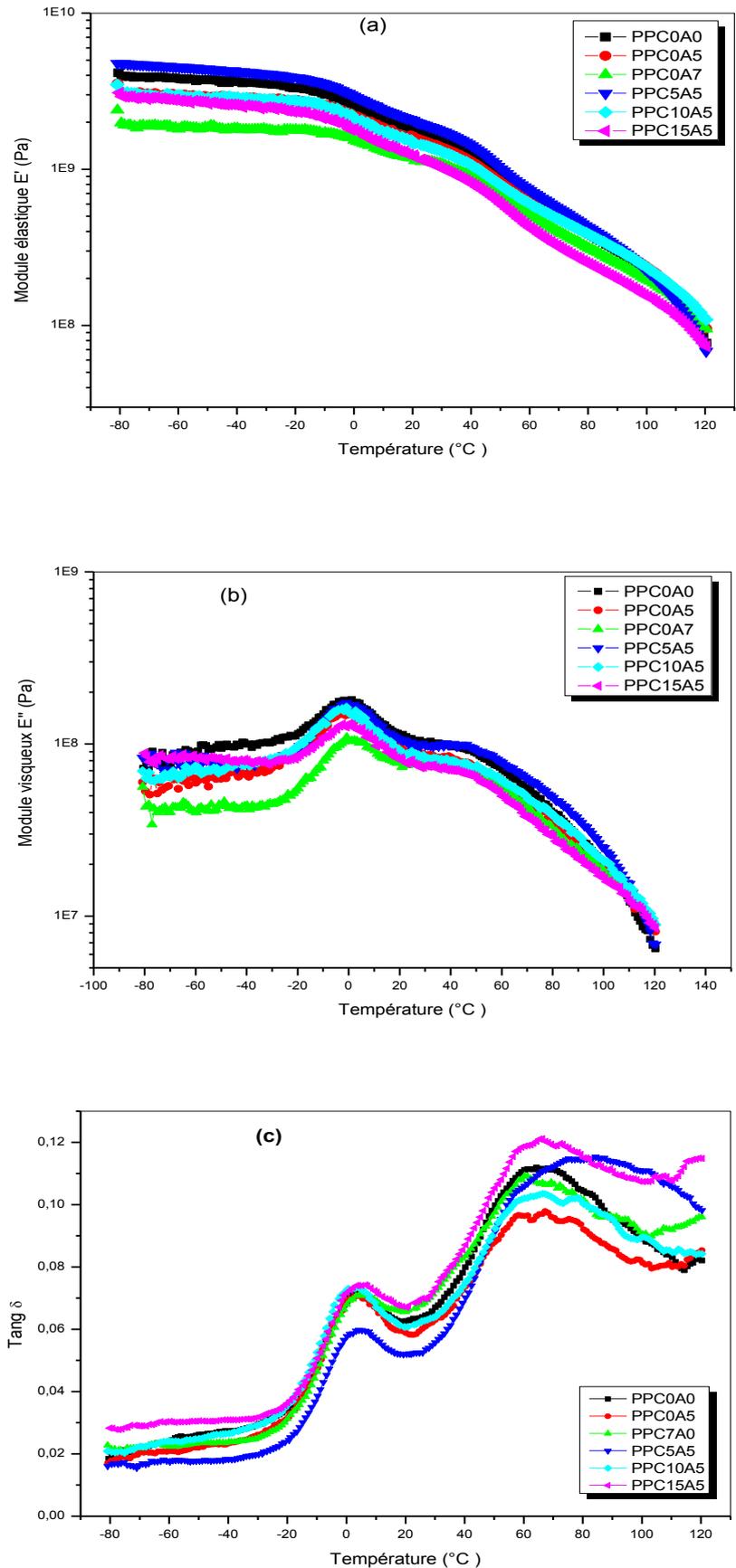
**Evolution des grandeurs viscoélastiques à  $T > T_g$** 

Au delà de  $T_g$ , l'évolution du module  $E'$  en fonction de la température est similaire à celle avant la  $T_g$ . Les nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt- $C_{18}$  est 1/1, le PPC5A5 et le PPC7A7 avec un taux élevé d'argile présentent un effet de renforcement modeste. L'augmentation du rapport pour les nanocomposites PPC5A5, PPC10A5 et PPC15A5 dont le rapport PP-g-MA/Mmt- $C_{18}$  est 1/1, 2/1 et 3/1 provoque une diminution de  $E'$ .

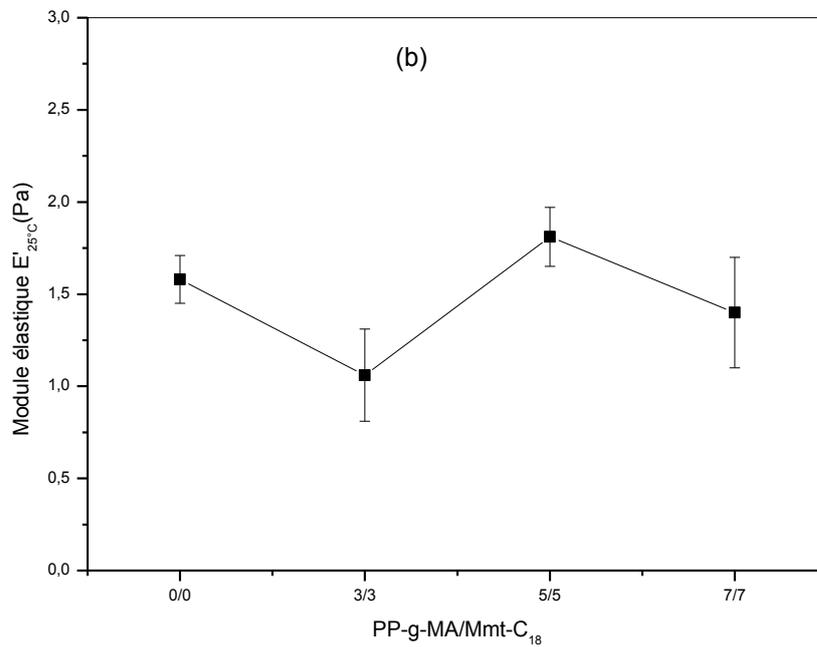
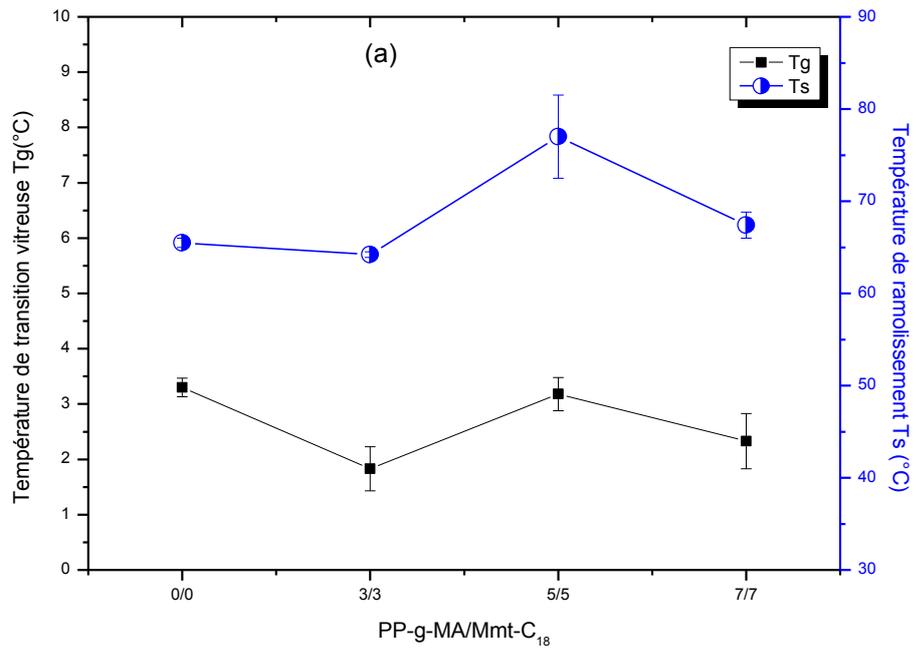
Au delà de la température de ramollissement  $T_s$ , le rapport PP-g-MA/Mmt- $C_{18}$  n'a pas un effet significatif sur l'évolution de  $E'$ .



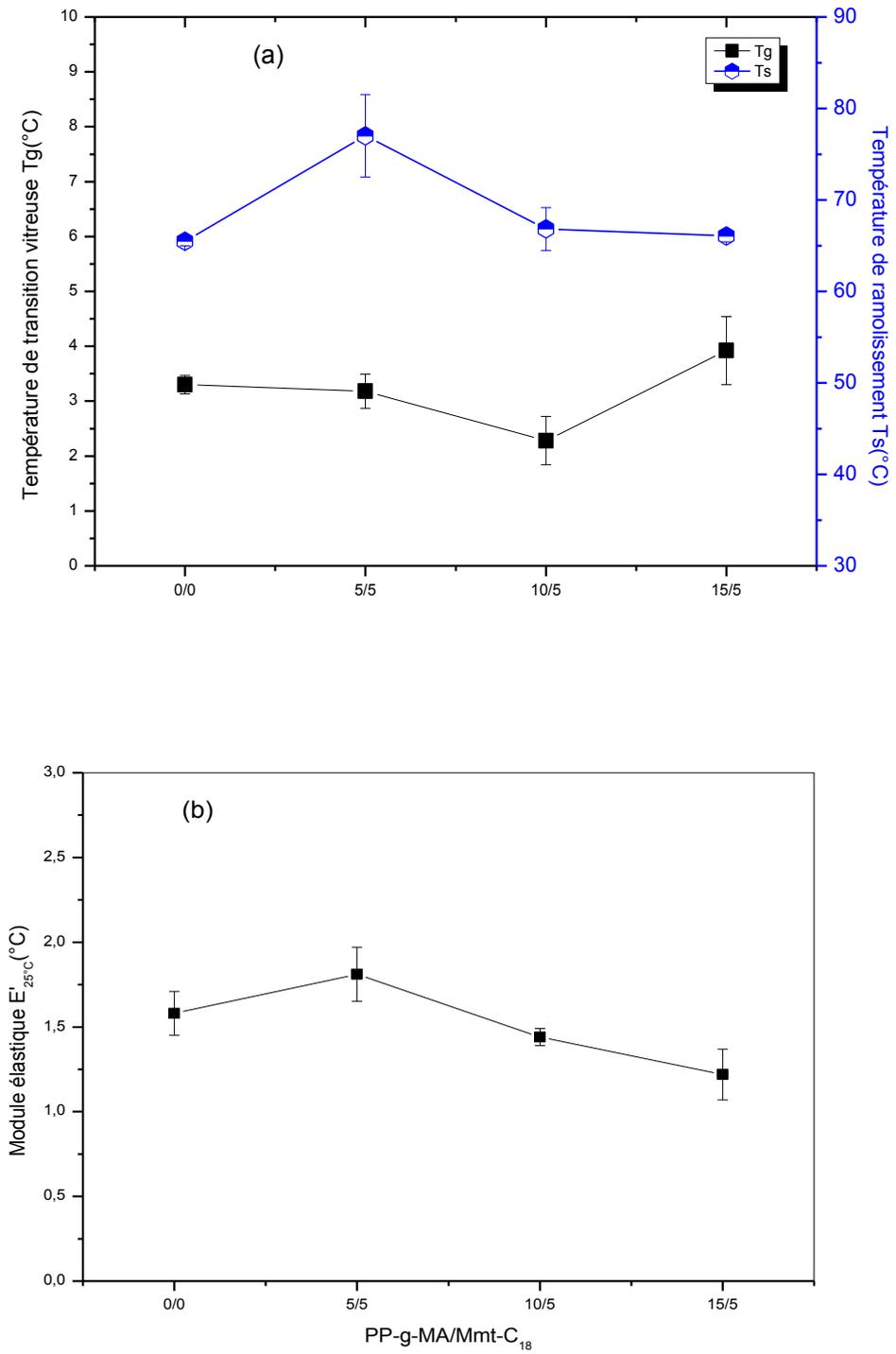
**Figure III.27.** Évolution de  $E'$  (a),  $E''$  (b) et  $\text{Tang}\delta$  (c) en fonction de la température pour les nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt- $C_{18}$  est 1/1



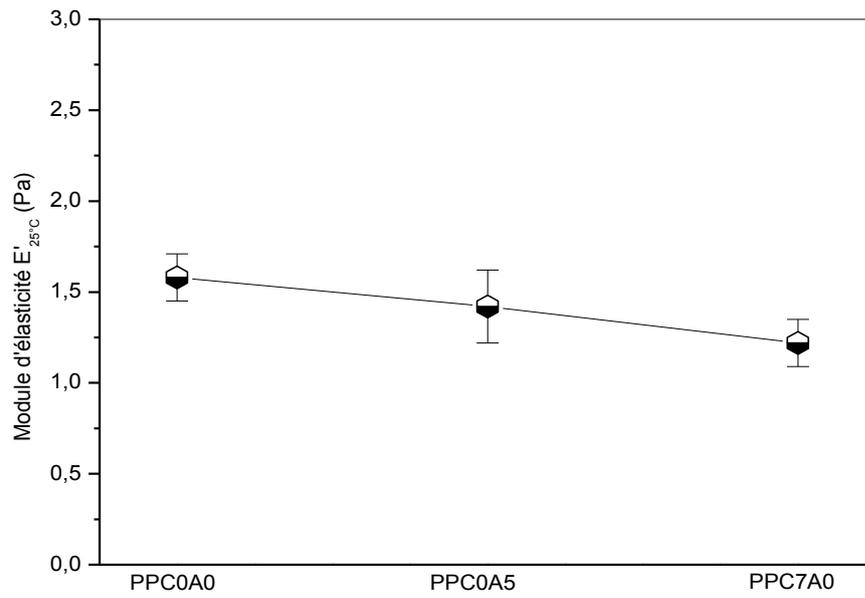
**Figure III.28.** Évolution de  $E'$  (a),  $E''$ (b) et  $\text{tang}\delta$ (c), en fonction de la température pour les nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C18 est 1/1, 1/2, 1/3



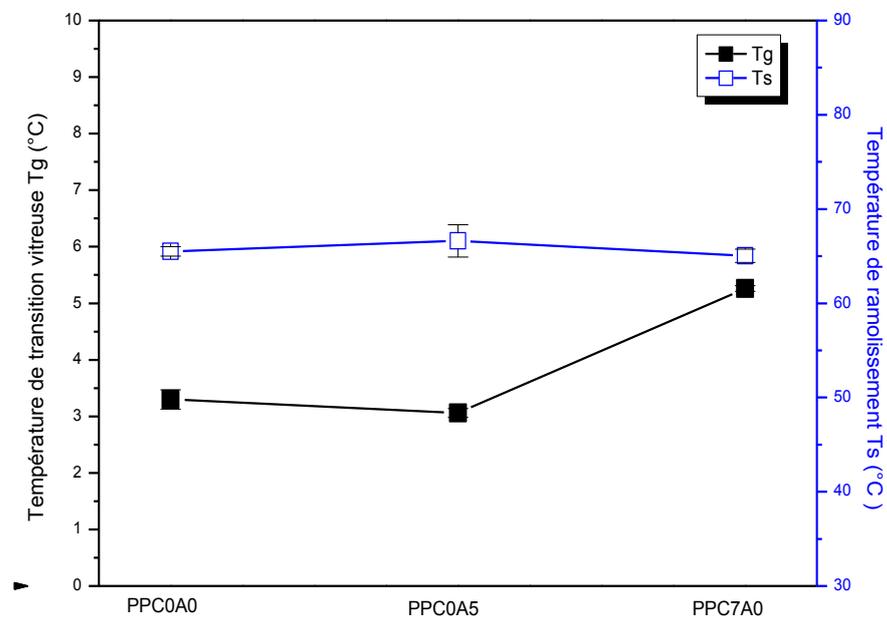
**Figure III.29.** Evolution de Tg et Ts (a) et E' à 25 °C (b) des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



**Figure III.30.** Evolution de T<sub>g</sub> et T<sub>s</sub> (a) et E' à 25 °C (b) des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1,



**Figure III.31.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de  $E'$  à 25°C



**Figure III.32.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la  $T_g$  et  $T_s$

### III.8. Traction uniaxiale

Les courbes contrainte-déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> égale à 1/1, obtenus à température ambiante et à 100°C sont représentés sur les figures III.33 et III.34 respectivement. Les figures III. 35 et III. 36 présentent les courbes contrainte-déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1, à température ambiante et à 100°C respectivement. La contrainte et la déformation sont exprimées en valeurs nominales. Il est à noter qu'on n'a pas pu mesurer la contrainte et la déformation à la rupture des nanocomposites à 100°C à cause de leur ductilité.

L'allure des courbes à température ambiante, montre que le PP ainsi que tous ces mélanges présentent un comportement fragile.

Dans ces conditions expérimentales, tous les échantillons présentent un comportement ductile. Les échantillons subissent des déchirures lors de l'étirage et dans la plupart des cas sans atteindre la rupture complète. Les déchirures commencent par des trous autour des particules d'argile. Un tel comportement est observé dans des études similaires [127, 128].

Le composite PPC0A5, montre une diminution de la contrainte au seuil et à la rupture à température ambiante et à 100°C (figures III.37, III.38). Les propriétés mécaniques faibles de ce mélange, reflètent les résultats de DRX, qui ont montré la formation d'une structure à l'échelle micrométrique ; en prenant en compte la valeur de l'espace interlamellaire (33,42 Å).

Ce composite présente une déformation à la rupture (figure III.39) à température ambiante presque comparable à celle de la matrice polypropylène, ceci peut signifier que le modificateur organique a joué le rôle d'un plastifiant [127].

L'introduction du PP-g-MA dans le cas du blend PPC7A0 (figures III.37, III.38 et III.39) n'a pas une grande influence sur les propriétés mécaniques (contrainte et déformation à la rupture) du PP à température ambiante et à 100°C, malgré le taux de cristallinité très faible de PP-g-MA (24%) par rapport à celui du PP vierge (38%). La fragilité du PP-g-MA, qui nous a pas permis de préparer des films pour connaître ses propriétés mécaniques, n'a pas diminué les propriétés mécaniques de notre matrice, spécialement la déformation à la rupture. Ce dernier résultat est complètement différent de celui trouvé par Dubnikova et col. [127] qui ont trouvé une diminution de 50% de la déformation à la rupture avec le même PP-g-MA.

Les figures III.40 et III.41 présentent l'évolution de la contraintes à la rupture et au seuil d'écoulement à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-

MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1. On remarque une diminution des contraintes au seuil et à la rupture à température ambiante et à 100°C pour le PPC3A3 (peut être du au faible taux de charge) et le PPC7A7 (peut être du à l'agglomération des particules d'argiles). Seulement le PPC5A5 a conservé les propriétés de la matrice PP.

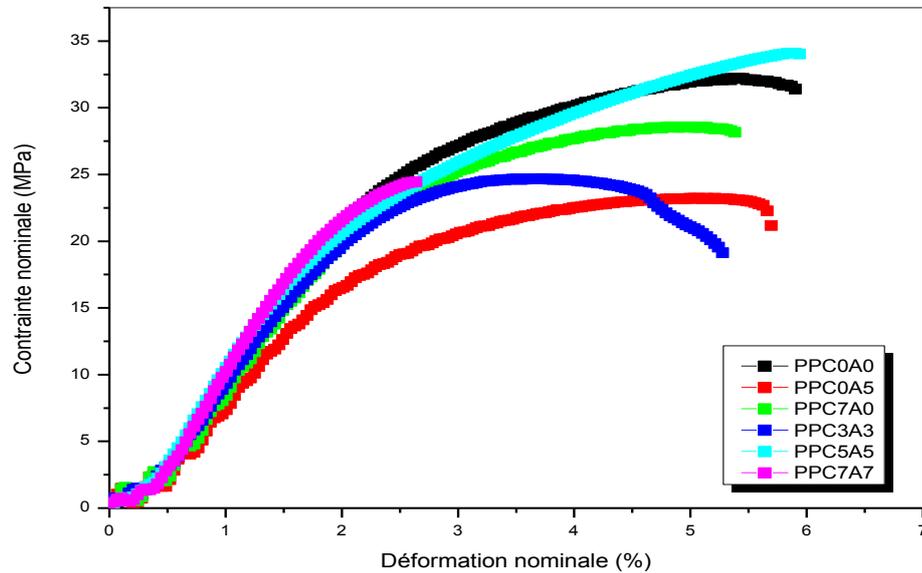


Figure III.33. Courbes contrainte déformation des nanocompsites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1 à température ambiante

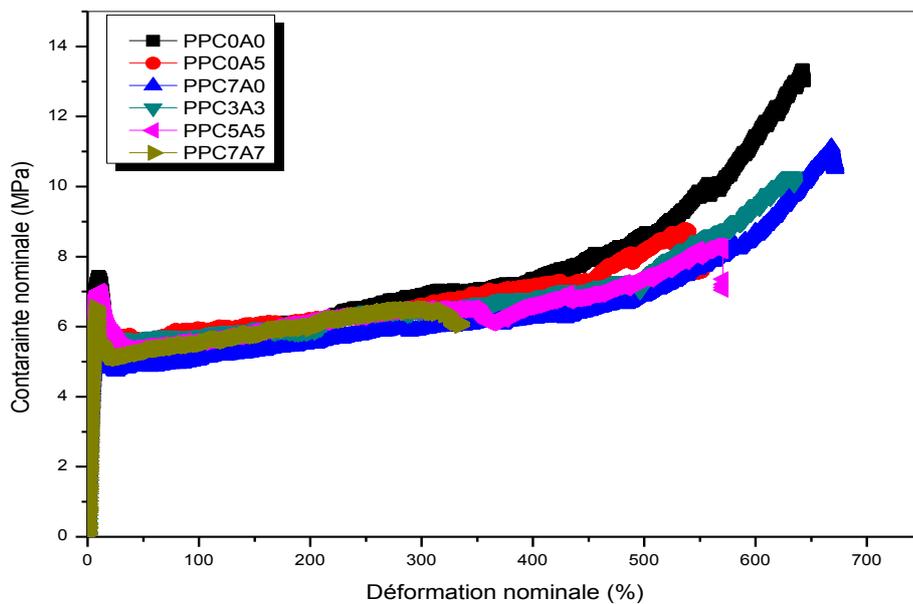
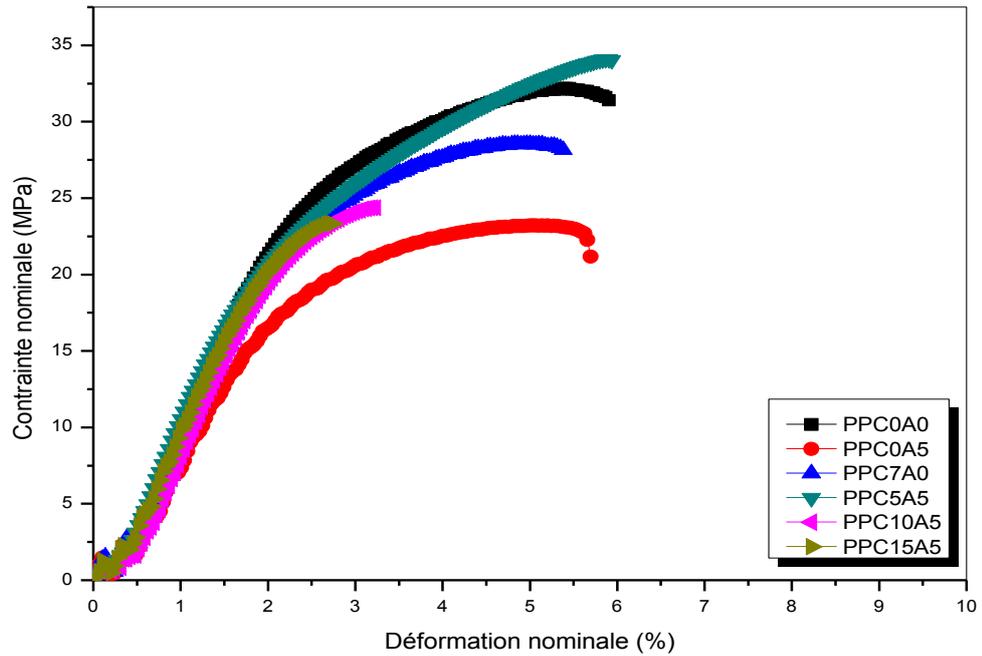
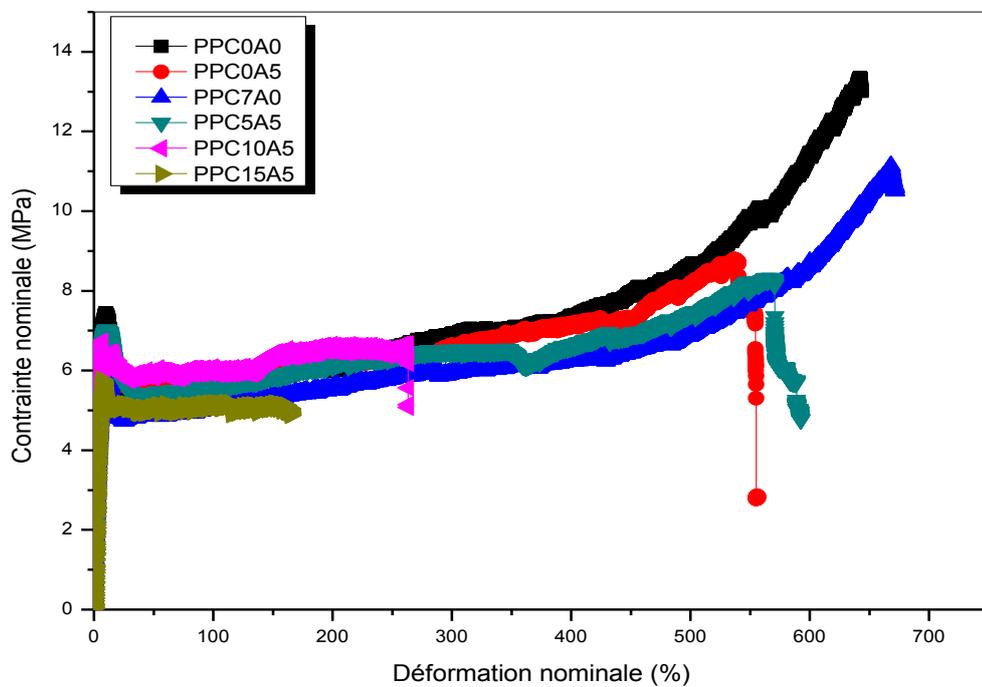


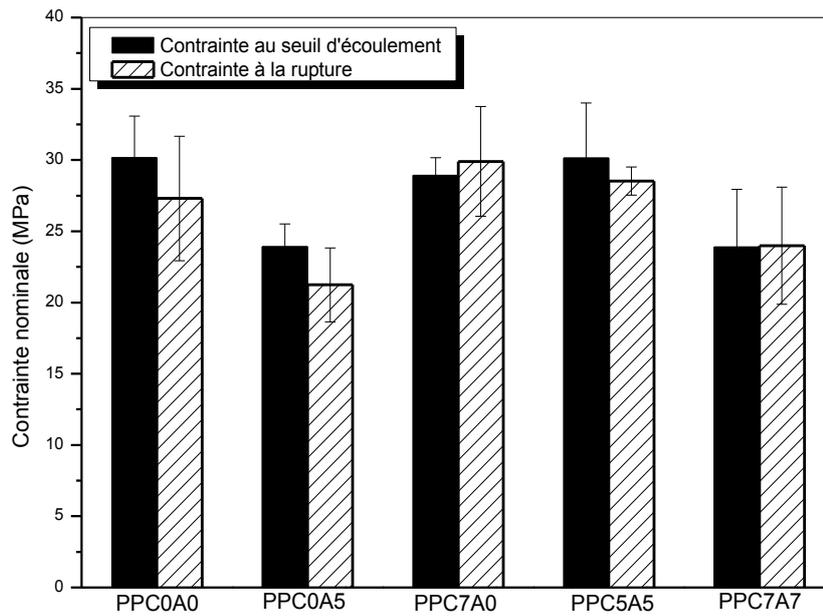
Figure III.34. Courbes contrainte déformation des nanocompsites dont le rapport PP-g-MA /Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1 à 100°C (b)



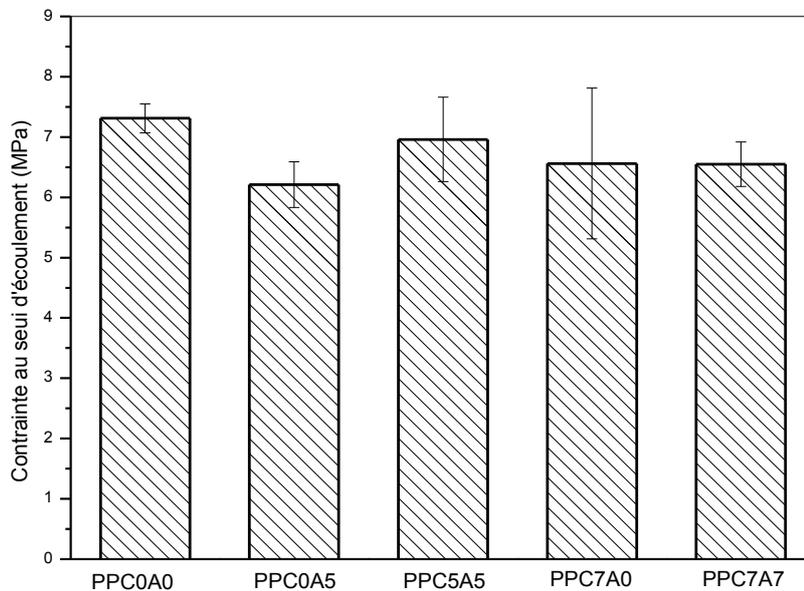
**Figure III.35.** Courbes contrainte déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1,2/1, 3/1 à température ambiante



**Figure III.36.** Courbes contrainte déformation des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1,2/1, 3/1 à 100°C



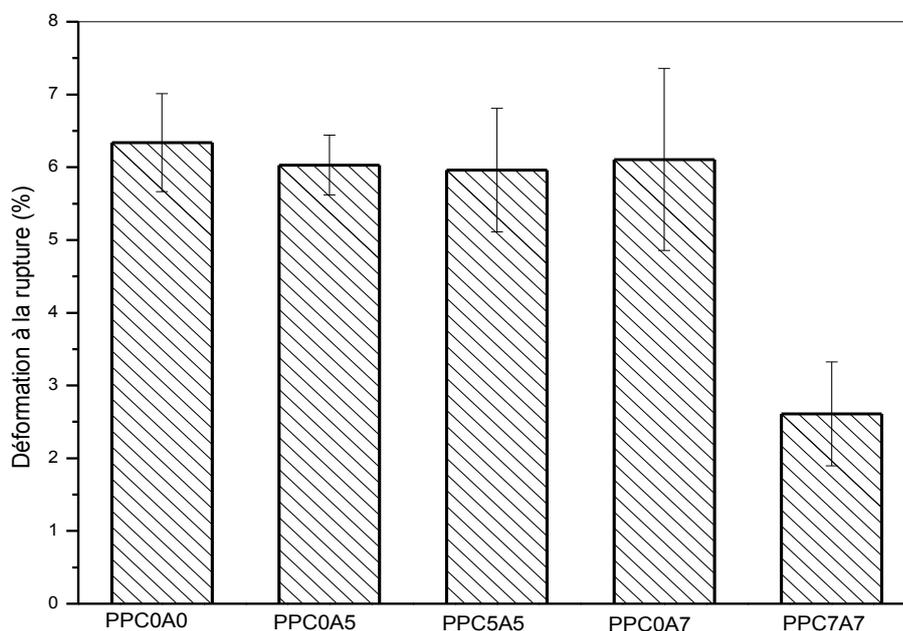
**Figure III.37.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture à Température ambiante



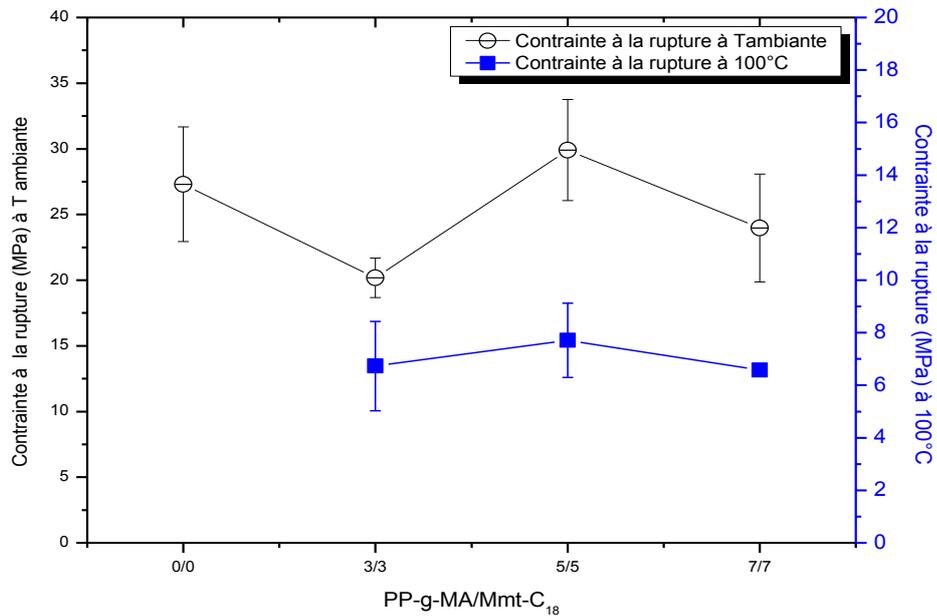
**Figure III.38.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement à T=100°C

Pour la déformation à la rupture ( figure III.42), on remarque une légère diminution pour le nanocomposite PPC3A3, alors que le PPC5A5 présente une valeur similaire à celle du PP. L'augmentation de la concentration des deux composants dans le cas du PPC7A7, provoque une diminution brusque de la déformation à la rupture. Ceci peut signifier que l'augmentation de la concentration de la montmorillonite a favorisé les interactions argile-argile d'où formation des agglomérats, et par conséquent une diminution du nombre de contact polymère-argile.

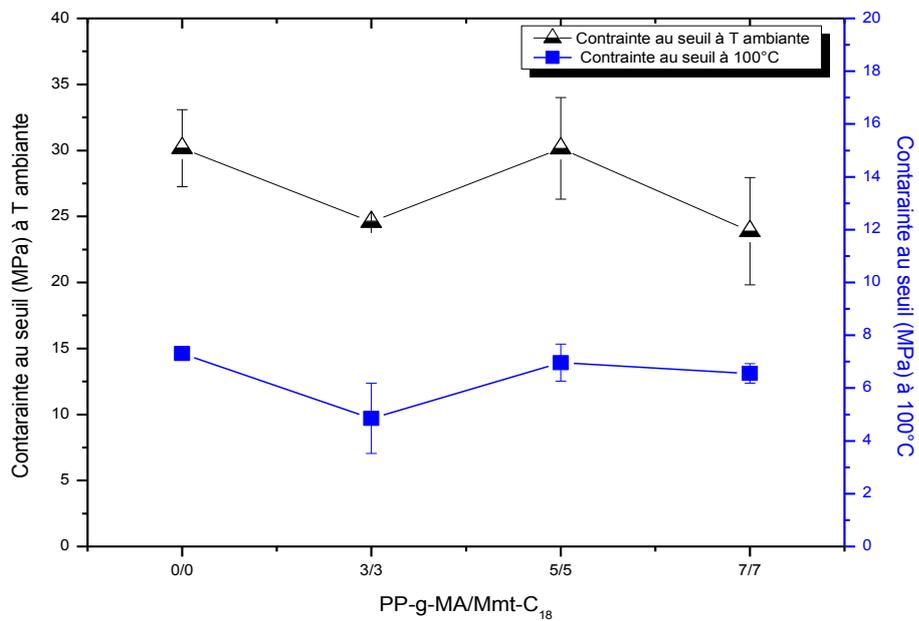
L'augmentation de la concentration de l'agent compatibilisant, dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est de 1/1, 2/1 et 3/1 avec un taux d'argile fixe de 5%pds, provoque une diminution significative de toutes les grandeurs mécaniques (Figure III.43, III.44, III.45), sauf le PPC5A5 qui a conservé les propriétés du PP. L'augmentation du taux de l'agent compatibilisant avec un taux de greffage élevé (4% de MA), diminue les propriétés mécaniques du nanocomposite. L'addition de ce compatibilisant à améliorer l'introduction des chaînes de PP entre les feuillets (résultats de DRX), mais à diminuer les propriétés mécaniques de la matrice.



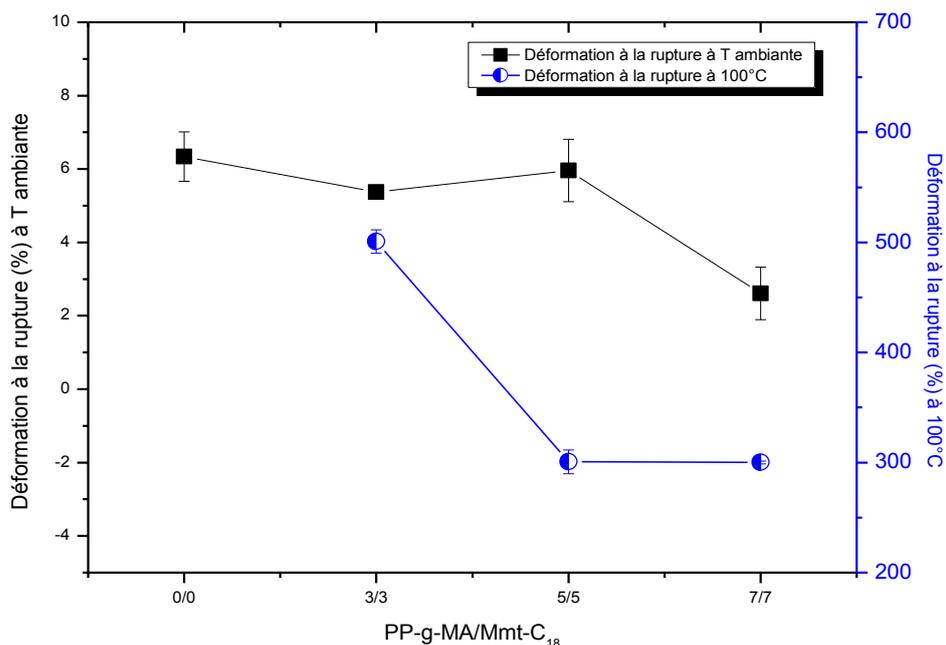
**Figure III.39.** Effet de l'agent compatibilisant et de la montmorillonite modifiée sur l'évolution de la déformation à la rupture à Température



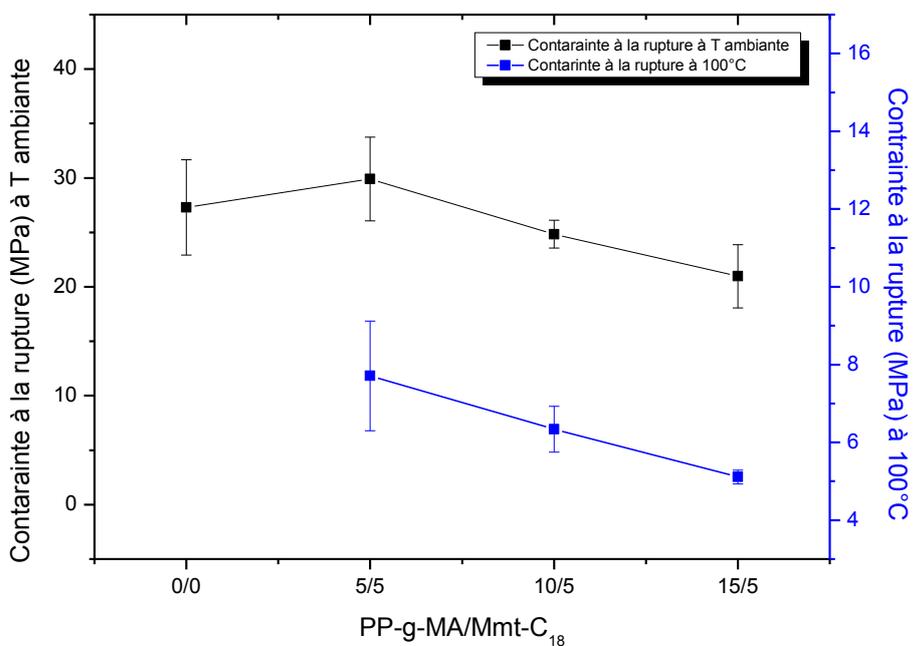
**Figure III.40.** Evolution de la contrainte à la rupture à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



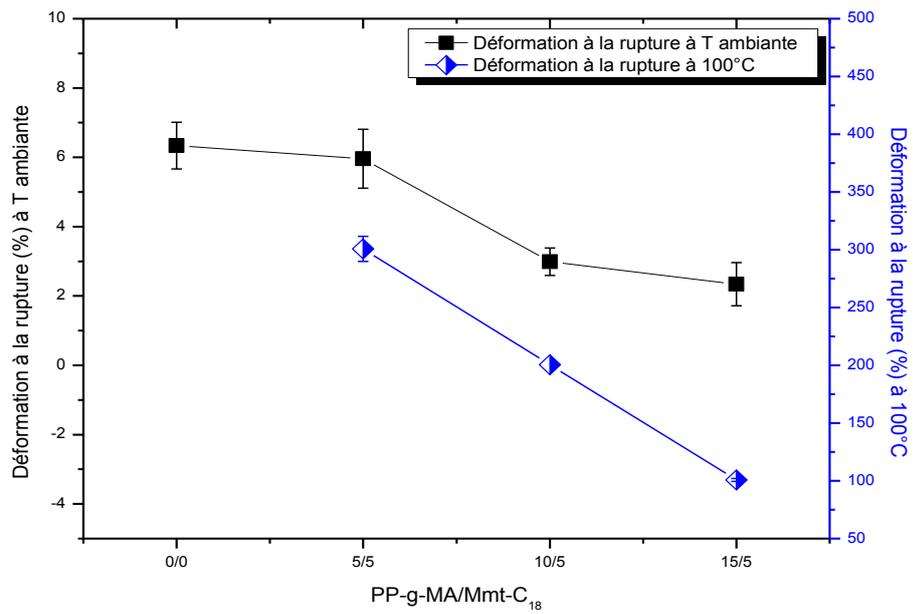
**Figure III.41.** Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



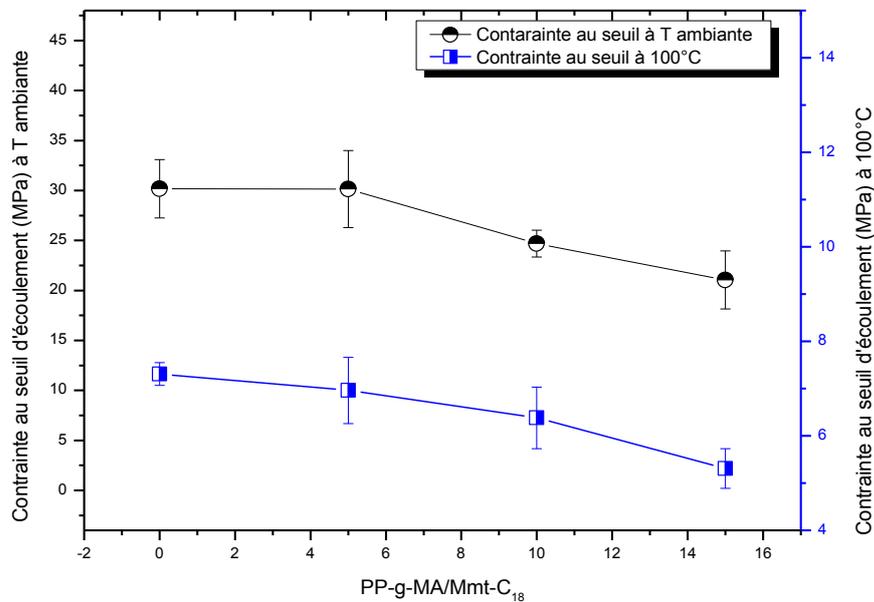
**Figure III.42.** Evolution de la déformation à la rupture à température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1



**Figure III.43.** Evolution de la contrainte à la rupture à T ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1



**Figure III.44.** Evolution de la déformation à la rupture à T ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1



**Figure III.45.** Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement température ambiante et à 100°C des nanocomposites dont le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> est 1/1, 2/1, 3/1

***Chapitre VI***  
***Caractérisation des***  
***nanocomposites***  
***PLA/Montmorillonite non***  
***modifiée***

### **Préambule au chapitre IV**

Le présent chapitre examine l'influence de l'extrusion des échantillons de PLA pur et de nanocomposite de PLA, sur les caractéristiques thermomécaniques et la microstructure.

Les granulés de PLA pur et de nanocomposite de PLA qui ont servi à la fabrication des films ont été obtenus à partir du procédé d'extrusion avec le procédé d'injection d'eau [113]. Ce procédé est développé à Louvain la Neuve avec succès dans le cas du PA6 [129], sur la base d'un brevet DSM [130]. Cette technique a été développée par le LSPES en collaboration avec DSM dans le cadre du cinquième projet de recherche Européen [131]. L'objectif de ce projet est de diminuer le coût de la technologie des nanocomposites en évitant l'étape de l'organo-modification de la montmorillonite. La réussite de ce procédé dans le cas du nanocomposite PA6, a donné l'idée d'appliquer cette technique à l'élaboration d'un nanocomposite à partir d'une matrice biodégradable le PLA et une argile non modifiée.

## IV. Mise au point de la dégradation par hydrolyse du PLA et de PLA nanocomposite

Vu la sensibilité du PLA à l'hydrolyse par l'eau, une attention particulière est portée sur ce problème. Pourtron [113] a étudié la dégradation du produit de base le PLA. Il a montré tout d'abord qu'un séchage des granulés de PLA est indispensable avant le passage en extrusion, pour éviter ou minimiser la dégradation du PLA. Le tableau IV.1. donne les résultats de l'indice de fluidité (MFI) du matériaux extrudé à partir des granulés de PLA non séché, tels que reçus du stockage à température ambiante, à partir des granulés séchés pendant 48heures à 60°C dans une étuve sous vide. Le tableau montre en effet que si le PLA n'est pas préalablement séché, l'extrusion entraîne une augmentation du MFI qui révèle une diminution de la masse molaire par hydrolyse [132].

**Tableau IV.1.** Résultats des MFI exprimés en g/10min des granulés de PLA non séchés et des granulés séchés, en fonction du temps de séjour à 190°C dans l'extrudeuse [113]

| Temps de séjour | PLA non séché | PLA séché |
|-----------------|---------------|-----------|
| <5min           | 3,8           | 2,27      |
| 5< t <10min     | 4,7           | 2,7       |
| >10min          | 7,2           | 2,6       |

Les nanocomposites PLA/montmorillonite non modifiée ont été extrudés en présence d'eau. Le PLA pur a été extrudé en absence d'eau. Les résultats de MFI présentés dans le tableau IV.2. montrent que l'injection d'eau sous haute pression n'engendre pas une dégradation supplémentaire par rapport au même échantillon extrudé sans eau (voir PLA-0-eau versus PLA-0 et PLA-4-eau versus PLA-4). Les mesures de masse molaire en tableau IV.3. confirment cette conclusion.

**Tableau IV.2.** Effet de l'extrusion avec injection d'eau sur les valeurs du MFI du PLA pur et ces nanocomposites [113]

| Granulé | PLA-0 | PLA-0-eau | PLA-4 | PLA-4-eau |
|---------|-------|-----------|-------|-----------|
| 2.7     | 8.9   | 9.2       | 28.8  | 12.2      |

La dégradation supplémentaire du nanocomposite avec ou sans injection d'eau par rapport au PLA pur, peut être due à une dégradation thermomécanique, lié à la présence des charges. Toutefois, dans le cas du nanocomposite, il semble que la présence d'eau ait un effet lubrifiant qui limite la dégradation thermomécanique.

**Tableau.IV.3.** Valeurs des  $M_z$  (Kg/mol) [113 ]

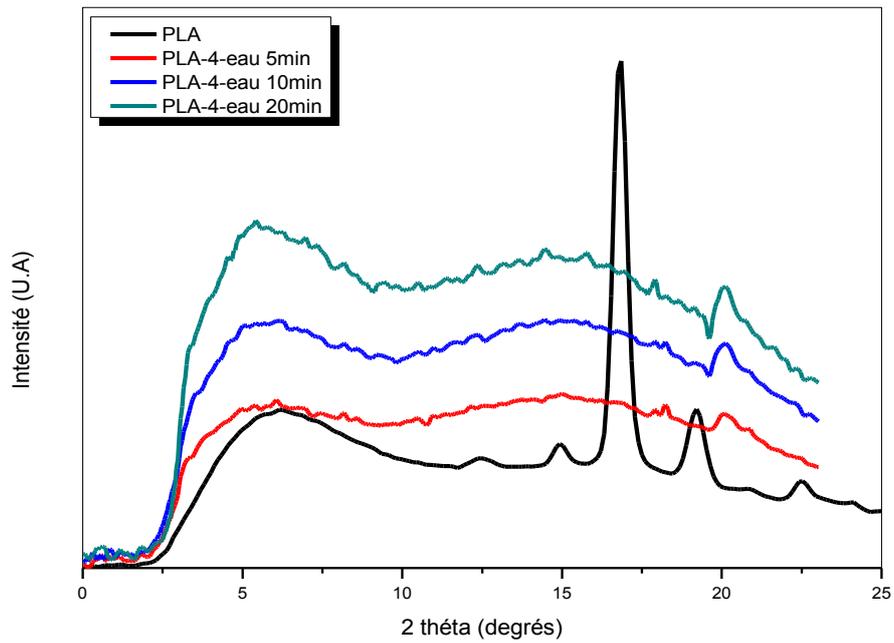
|           | $M_z$ (Kg/mol) |
|-----------|----------------|
| Granulé   | 423            |
| PLA-0     | 349            |
| PLA-0-eau | 349            |

## IV.1. Caractérisation de nanocomposite PLA/montmorillonite non modifiée

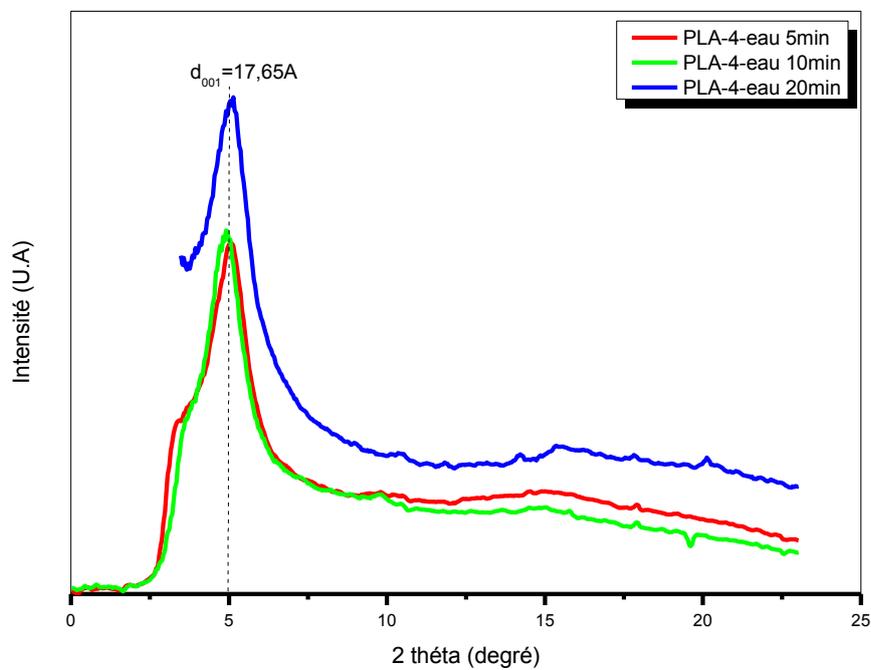
Dans la suite de ce chapitre, les échantillons de PLA pur extrudés sans injection d'eau (**PLA-0**) et du nanocomposite à 4% de montmorillonite non modifiée obtenu par extrusion avec injection d'eau sous haute pression (**PLA-4-eau**) sont ré-extrudé à différents temps de séjour (5, 10, et 20 min) dans la micro-extrudeuse pour la production de films et l'étude de l'influence de la ré-extrusion sur les caractéristiques thermomécaniques et la microstructure.

### IV.1.1. Diffraction des Rayons X

Les figures IV.1 et IV.2 présentent les profils de DRX des nanocomposites PLA-4-eau préparés à différents temps de séjour, enregistrés selon la face et la tranche du film. Les diffractogrammes suivant la face de tous les échantillons sont représenté en la figure.IV.1. Le profil de PLA pur tel que fourni du stockage, montre que notre matrice est initialement cristalline, alors que après passage en micro-extrudeuse notre matrice a montré un halo centré vers  $2\Theta=15^\circ$  indiquant ainsi que le matériau est amorphe et isotrope. Le pic (001) de la montmorillonite apparait distinctement sur le tracé DRX suivant la tranche pour tous les films de PLA-4-eau (figure.IV.2.). Sa position à  $2\Theta=5^\circ$  équivaut à une distance interfoliaire de  $d_{001}=17,65\text{Å}$ . Le pic caractéristiques (001) de la montmorillonite ne présente aucun déplacement ni élargissement en fonction du temps de séjour en micro-éxtrusion.



**Figure IV.1.** Diffractogrammes RX vu sur la face des films du nanocomposite PLA-4-eau à préparés à différents temps de séjour en micro-extrudeuse

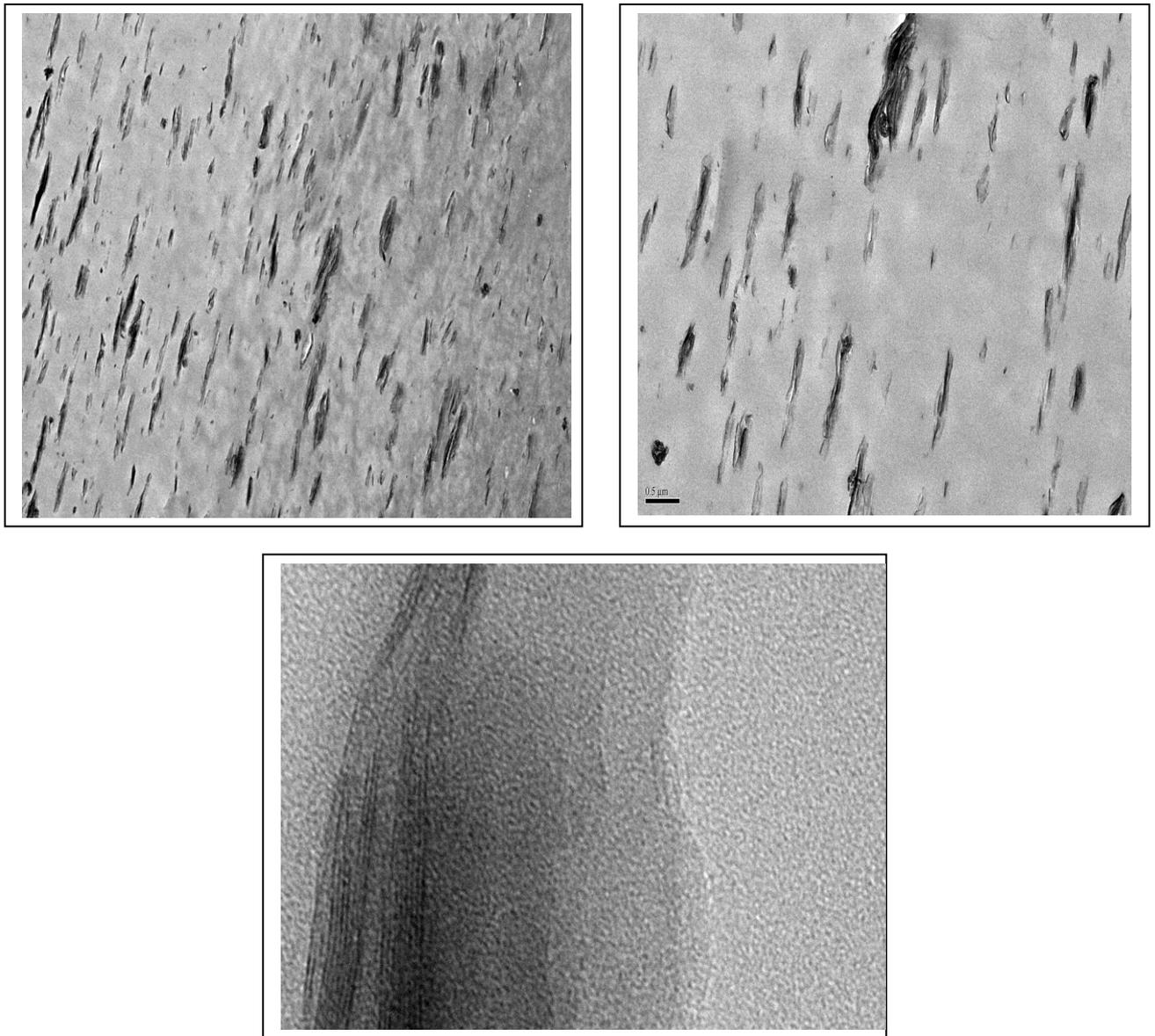


**Figure IV.2.** Diffractogrammes RX vu sur la tranche des films de nanocomposite PLA-4-eau préparés à différents temps de séjour en micro-extrudeuse

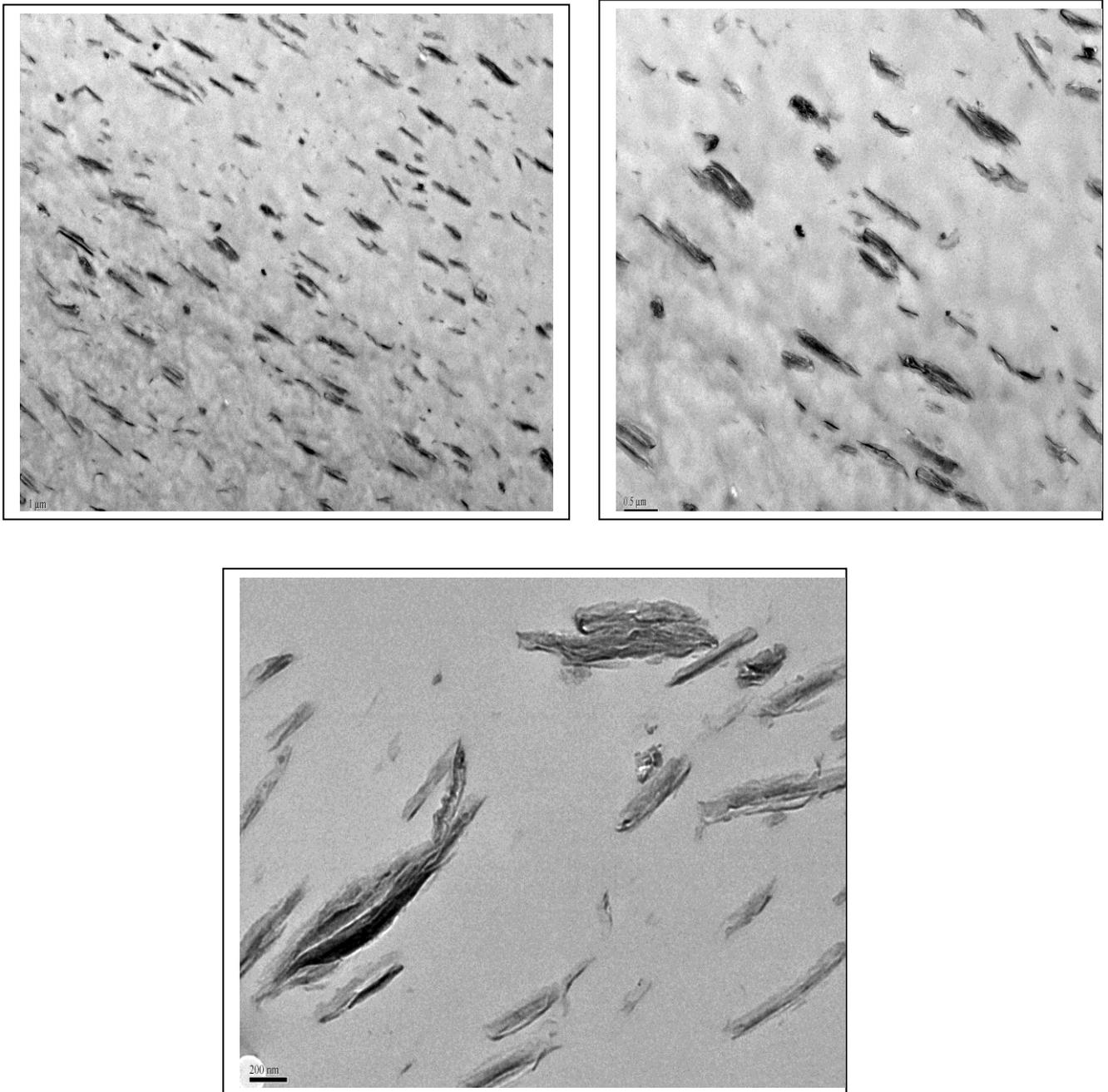
### IV. 1.2. Microscopie électronique à transmission

Les figures IV.3, 4, 5, présentent les micrographes du film de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour 5, 10, 20 min respectivement. Ces micrographes montrent que les plaquettes de la montmorillonite ont une direction privilégiée, ce qui veut dire qu'elles sont parallèles dans l'épaisseur du film par le procédé de mise en œuvre utilisé ici. Les nanocomposites ainsi obtenu à différents temps montrent une distribution homogène de tactoïdes.

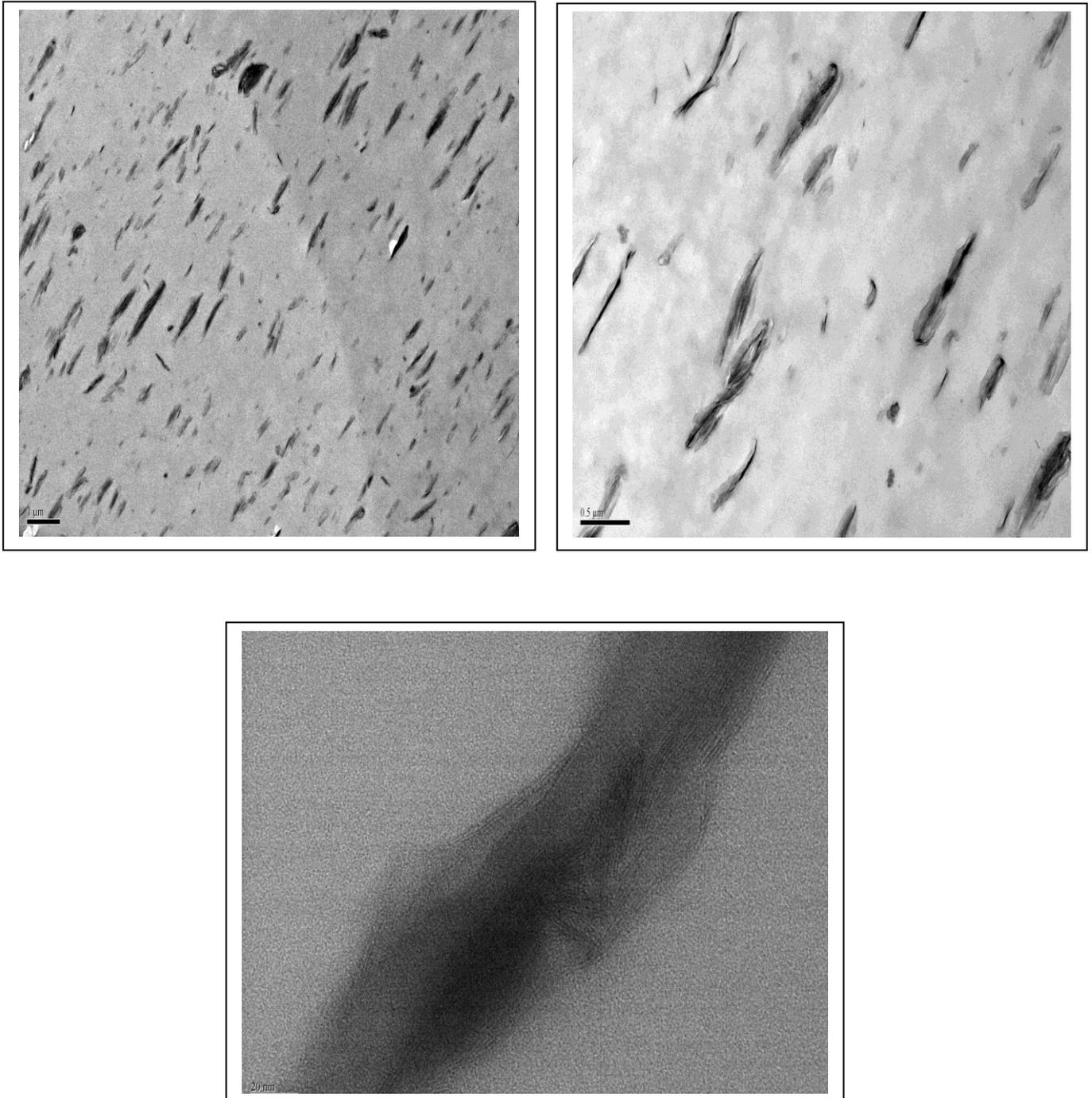
Le temps de séjour dans la micro-extrudeuse ne semble pas avoir une influence sur la distribution des tactoïdes, ni sur l'exfoliation des feuillets



**Figure IV.3.** Micrographes TEM du film de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour de 5min dans la microextrudeuse



**Figure IV.4.** Micrographes TEM du film de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour de 10 min dans la microextrudeuse



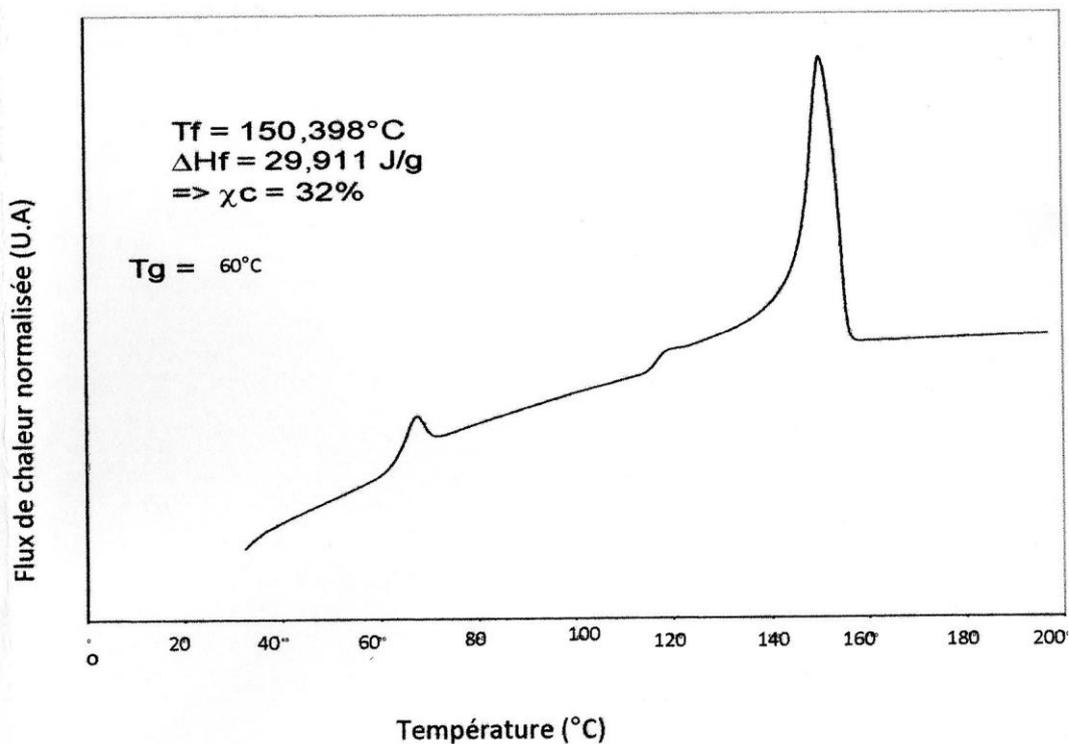
**Figure IV.5.** Micrographes TEM du film de PLA-4-eau extrudé à un temps de séjour de 20 min dans la microextrudeuse

### IV.1.3. Analyse enthalpique différentielle DSC

Le tracé de DSC du produit brut tel que reçu (Figure IV.6.). On note la présence d'un saut de capacité calorifique vers 60°C caractéristique de la transition vitreuse du matériau. Une transition endothermique s'étalant de 120°C à 160°C avec un maximum du pic à 150°C est ensuite observée. Cette dernière correspondant à la fusion des cristaux de PLA indiquant que le granulé fourni est initialement semi-cristallin.

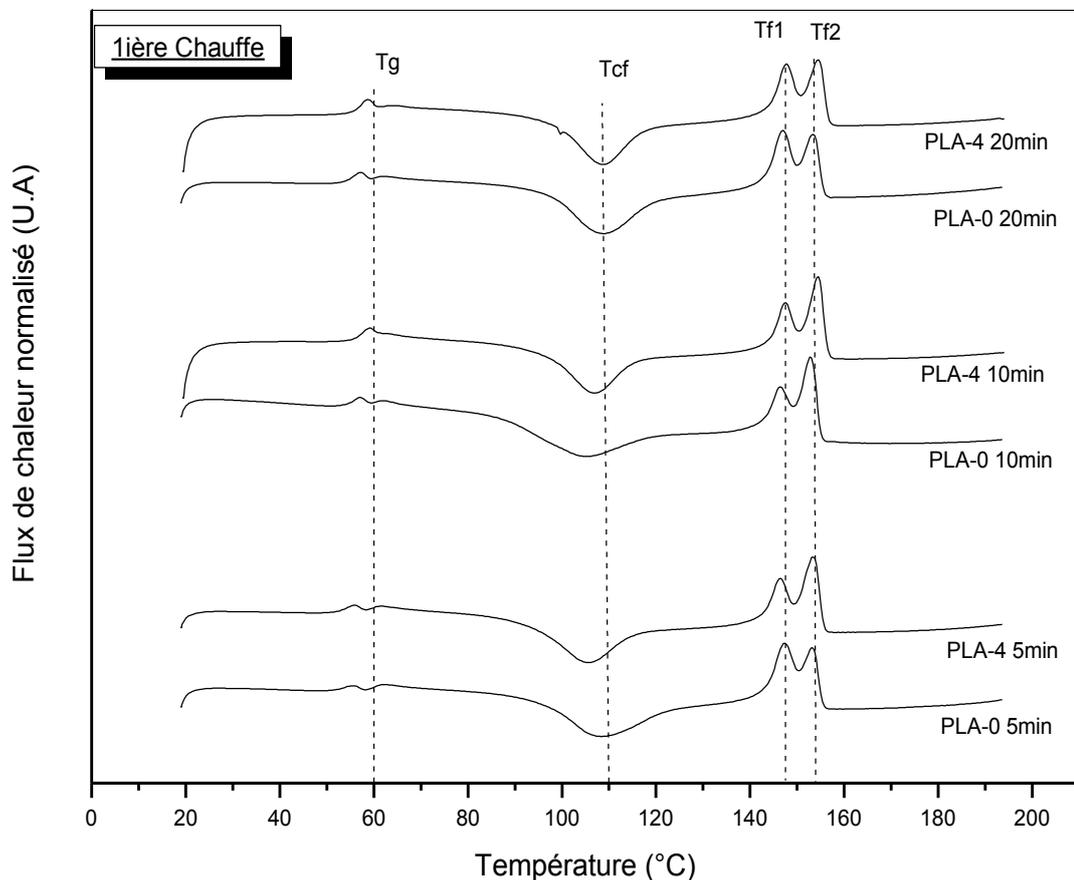
#### IV.1.3.1. Comportement à la 1<sup>ère</sup> chauffe

Les tracés de DSC de tous les échantillons (Figure IV.7.) montrent un endotherme de fusion double, avec un premier pic  $T_{f1} \sim 148^\circ\text{C}$  et le second  $T_{f2}$  à 154°C environ. Un double pic de fusion peut refléter la présence d'une double population cristalline qui se diffère dans la taille et la perfection [134]. Un comportement similaire a été observé pour le PET [135]. Les deux endothermes de fusion, ont été attribués à un processus fusion-recristallisation durant la chauffe.



**Figure IV.6.** Thermogrammes DSC d'un granulé du PLA [133]

La présence de cristallisation froide lors de la chauffe résulte très certainement de la formation des nucléi durant l'étape de la ré-extrusion, si on juge par le comportement des granules bruts qui ne se cristallisent pas au cours de la deuxième chauffe. La différence entre l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) et de cristallisation froide ( $\Delta H_{cf}$ ) est négligeable ce qui indique que les films sont parfaitement amorphes. Une diminution de la température de la cristallisation froide  $T_{cf} \sim 106^\circ\text{C}$  contre  $T_{cf} \sim 117^\circ\text{C}$  pour la première extrusion [113]. Ce phénomène peut être du soit à une mobilité des chaînes accrue par une diminution de la masse molaire qui facilite la cristallisation à température plus basse, ou à une augmentation de la concentration des nucléi induit par le cisaillement.



**Figure IV.7.** Comparaison des thermogrammes à la 1<sup>ère</sup> première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4 eau en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### IV.1.3.1.1. Evolution des grandeurs thermiques en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse au cours de la première chauffe

#### -Température de fusion

L'influence du temps de séjour en extrudeuse sur la température du premier pic de fusion  $T_{f1}$  n'est pas significative, pour les échantillons de PLA pur ainsi que les PLA-4-eau nanocomposite (figure VI.8.).

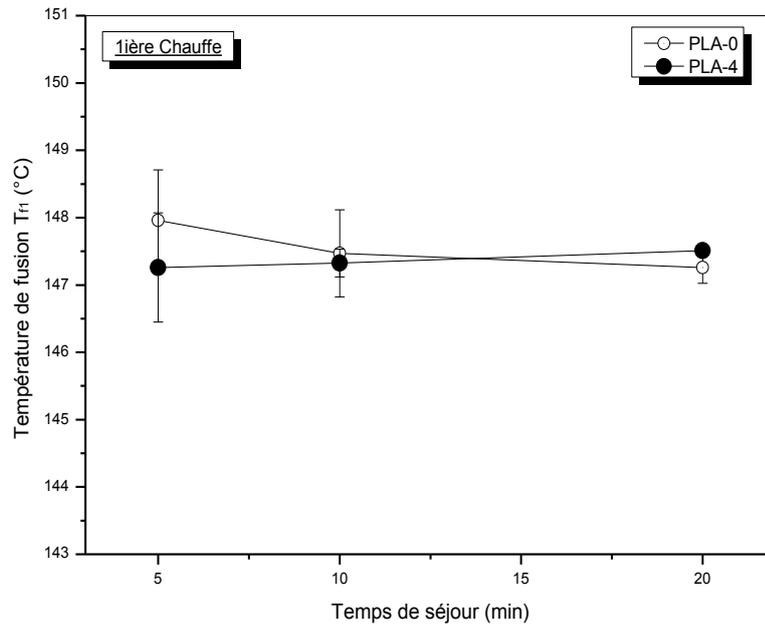
Selon la figure IV.9., le nanocomposite PLA-4-eau présente une température de fusion  $T_{f2}$  supérieure à celle du PLA-0 pour les trois temps de séjour utilisés, mais  $T_{f2}$  ne présente pas une sensibilité particulière au temps de séjour pour le PLA-0 et PLA-4-eau.

#### -Température de cristallisation froide

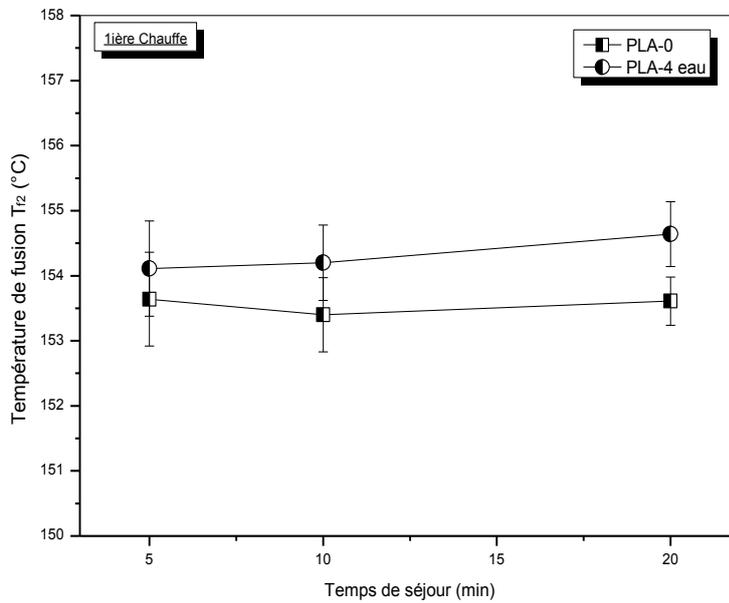
La Figure IV.10. montre que le temps de séjour n'a pas une influence significative sur la température de la cristallisation froide  $T_{fc}$  pour les échantillons du PLA-0 ainsi que le PLA-4-eau. Quoique le PLA pur présente une  $T_{cf}$  légèrement supérieur à celle du PLA nanocomposite, mais reste toujours dans la gamme d'erreur. Ce comportement suggère que la montmorillonite n'as pas d'effet nucléant sur la matrice PLA.

#### -Température de transition vitreuse

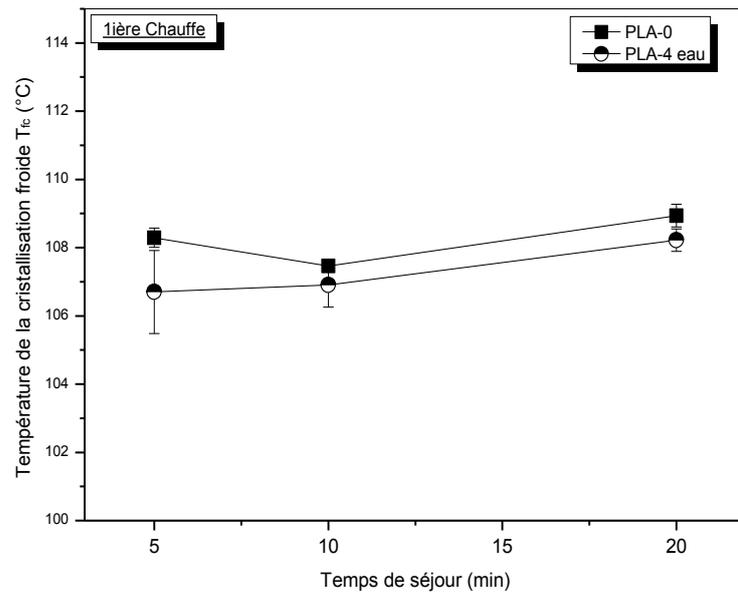
La figure IV.11., montre une augmentation de la température de transition vitreuse en fonction du temps de séjour. L'évolution est similaire pour les deux matériaux, mais le nanocomposite PLA-4-eau présente une  $T_g$  supérieure a celle du PLA-0 sur toute la gamme de temps de séjour explorée.



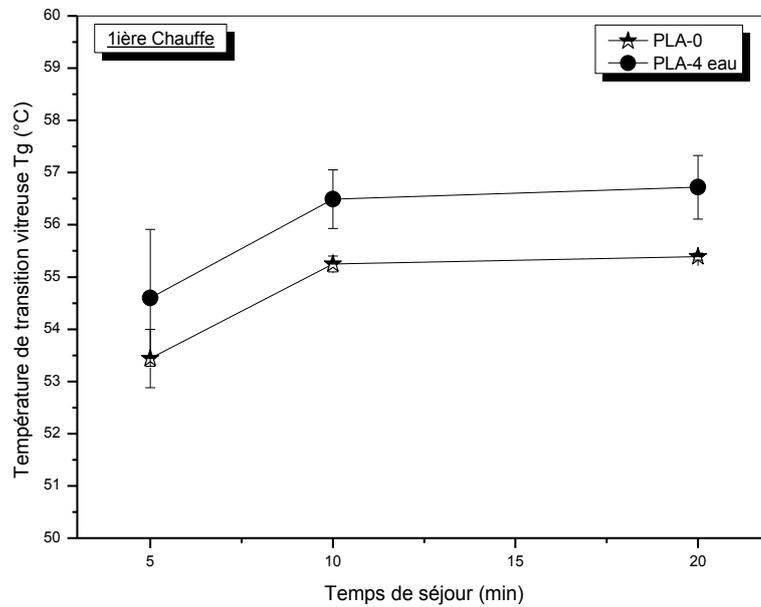
**Figure IV.8.** Evolution de la température de fusion  $T_{f1}$  à la 1<sup>ère</sup> chauffe ( $T_{f1}$ ) en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau



**Figure IV.9.** Evolution de la température de fusion  $T_{f2}$  à la 1<sup>ère</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau



**Figure IV.10.** Evolution de la température de la cristallisation froide  $T_{fc}$  à la 1<sup>ère</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau



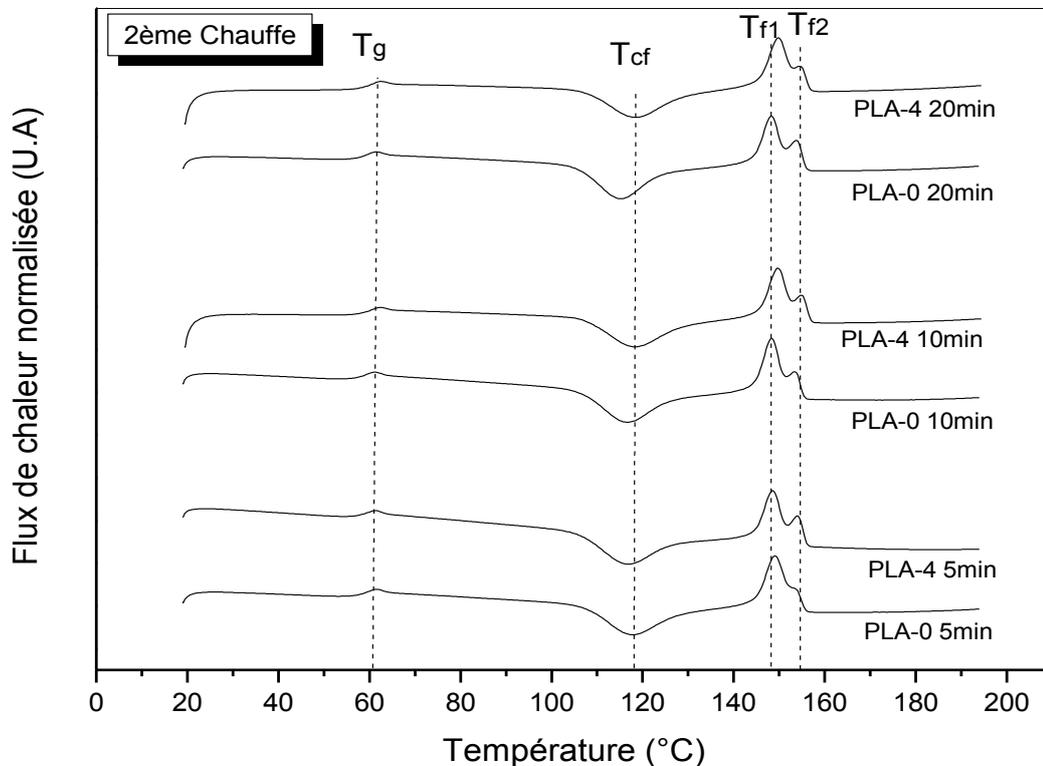
**Figure IV.11.** Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  à la première chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau

### IV.1.3.2. Comportement à la 2<sup>ème</sup> chauffe

Dans les thermogrammes de la deuxième chauffe (Figure IV.12) tous les échantillons des films ré-extrudés présentent un comportement similaire. Ils ont montré aussi la présence de deux endothermes de fusion, le pic principal  $T_{f1} \sim 149^\circ\text{C}$  et un second vers  $\sim 153^\circ\text{C}$ , une température de cristallisation froide  $T_{fc} \approx 117^\circ\text{C}$ , ainsi une température de transition vitreuse vers  $60^\circ\text{C}$ .

Les grandeurs thermiques des nanocomposites PLA-4-eau à savoir le  $T_{cf}$  et la  $T_g$  sont supérieures à celles du PLA-0.

La température de la cristallisation froide augmente en augmentant le temps de séjour dans la microextrudeuse dans le cas de nanocomposite PLA-4-eau. Mais ces valeurs restent toujours dans la même gamme de température avant la ré-extrusion. Il est à noter une augmentation assez significative de  $T_{cf}$  par rapport à la valeur enregistrée lors de la 1<sup>ère</sup> chauffe (Figure IV.7), aussi bien pour le PLA-0 que le PLA-4. Ceci peut être expliqué par une diminution de la concentration en nucléi par suite de la relaxation de l'orientation moléculaire dans le matériau fondu après la première chauffe.



**Figure IV.12.** Comparaison des thermogrammes à la 2<sup>ème</sup> première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4 eau en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### IV.1.3.2.1. Evolution des grandeurs thermiques en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse au cours de la deuxième chauffe

#### -Température de fusion

L'évolution de la température de fusion en fonction du temps de séjour est similaire pour les deux endothermes de fusion  $T_{f1}$  et  $T_{f2}$  (figures IV.13. et IV.14.). Le nanocomposite PLA-4-eau présente une légère augmentation par rapport au PLA-0 pour des temps de 10 et 20 min. Les deux matériaux montrent des valeurs similaires pour un temps de séjour de 5min dans la micro-extrudeuse. Le décalage de  $T_f$  vers des températures élevée pour le PLA-4-eau peut être du aux plaquettes d'argiles qui ralentissent le transfert de chaleur dans la matrice.

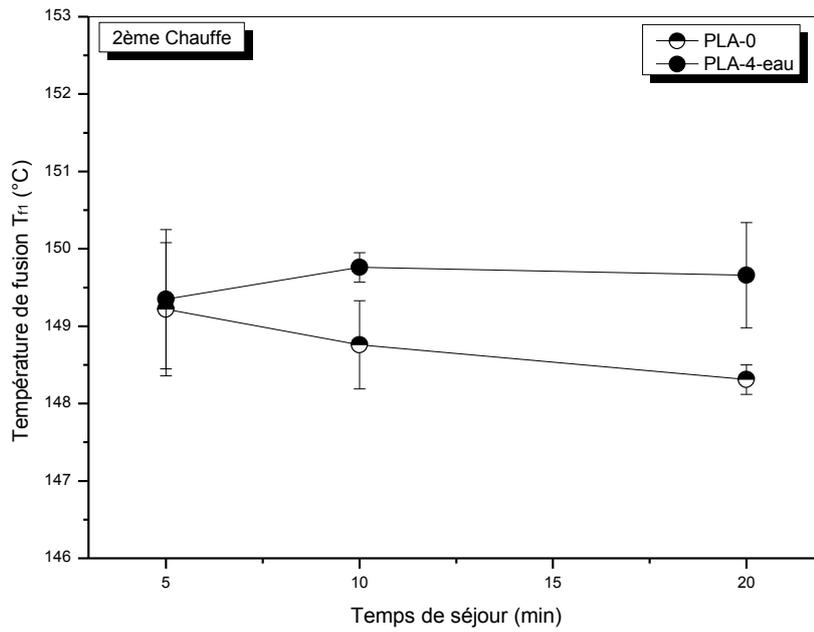
L'effet retardatif des plaquettes d'argile sur le transfert de chaleur apparait en la figure IV.15. Les deux films ont subi un chauffage pendant 15min à 60°C. On remarque une diminution dans la longueur du film de PLA-0 dans le sens longitudinal alors que le film de PLA-4-eau garde ses dimensions initiales. Ceci peut être expliqué par le fait que les plaquettes d'argiles empêchent l'enchevêtrement des macromolécules et donnent une stabilité dimensionnelle à la matrice.

#### -Température de cristallisation froide

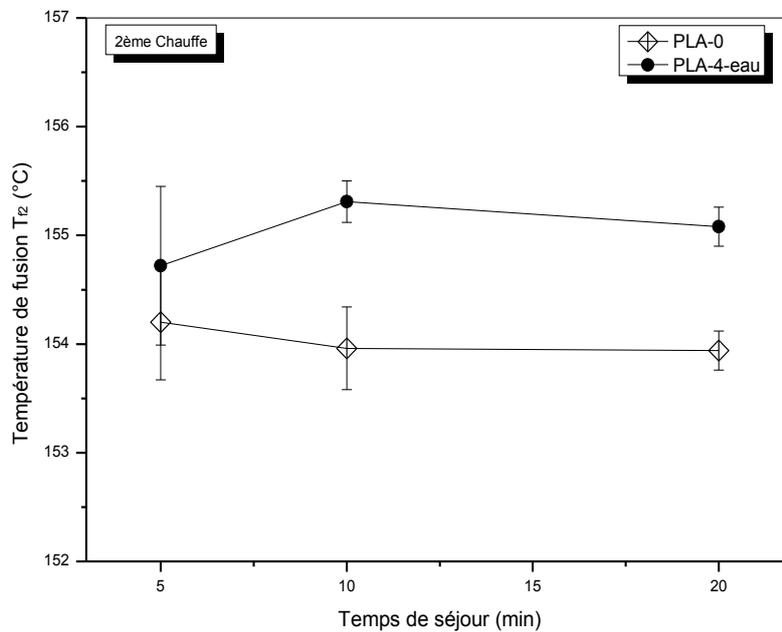
La température de cristallisation froide  $T_{fc}$  du PLA-4-eau tend vers une augmentation en fonction du temps de séjour dans la micro-extrudeuse (figure IV.16.). Alors que le PLA-0 montre une tendance à la diminution. L'échantillon PLA-0 20 min ré-extrudé pendant 20min présente une chute de 2°C de  $T_{fc}$ , ce qui traduit probablement la présence de petites chaines issues de la dégradation thermomécanique.

#### -Température de transition vitreuse

Le temps de séjour n'a pas une influence significative sur l'évolution de la température de transition vitreuse. Le nanocomposite PLA-4-eau présente une valeur de  $T_g$  légèrement supérieure à celle du PLA-0, pour des temps d'extrusion 10 min et 20 min (figure IV.17.).



**Figure IV.13.** Evolution de la température de fusion  $T_{f1}$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau



**Figure IV.14.** Evolution de la température de fusion  $T_{f2}$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau

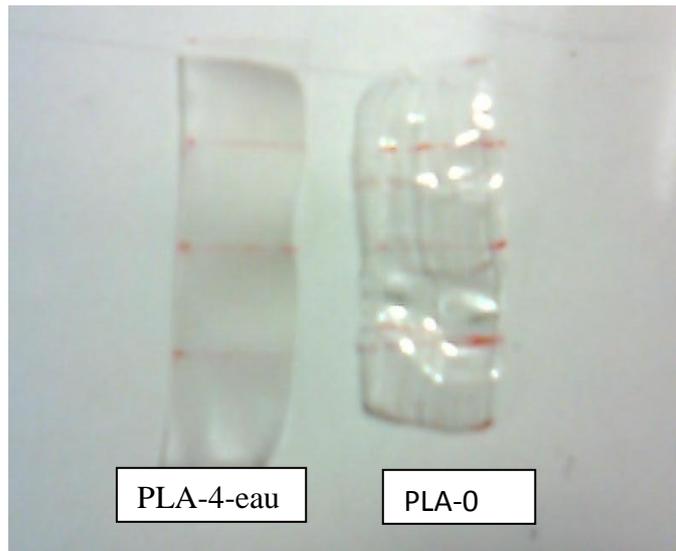


Figure IV. 15. Photos montrant la stabilité dimensionnelle du film du PLA-4-eau par rapport au film PLA-0

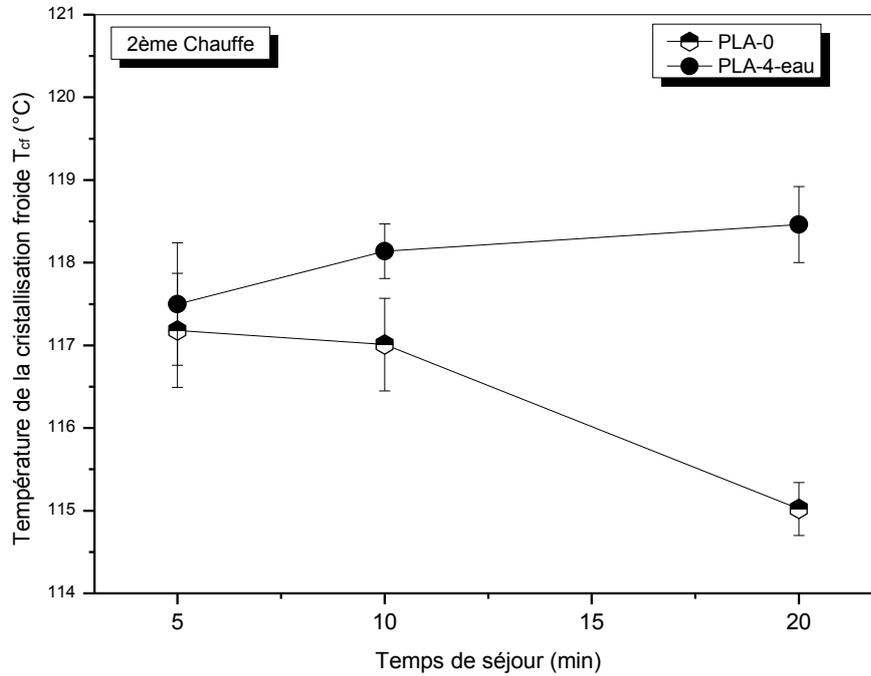
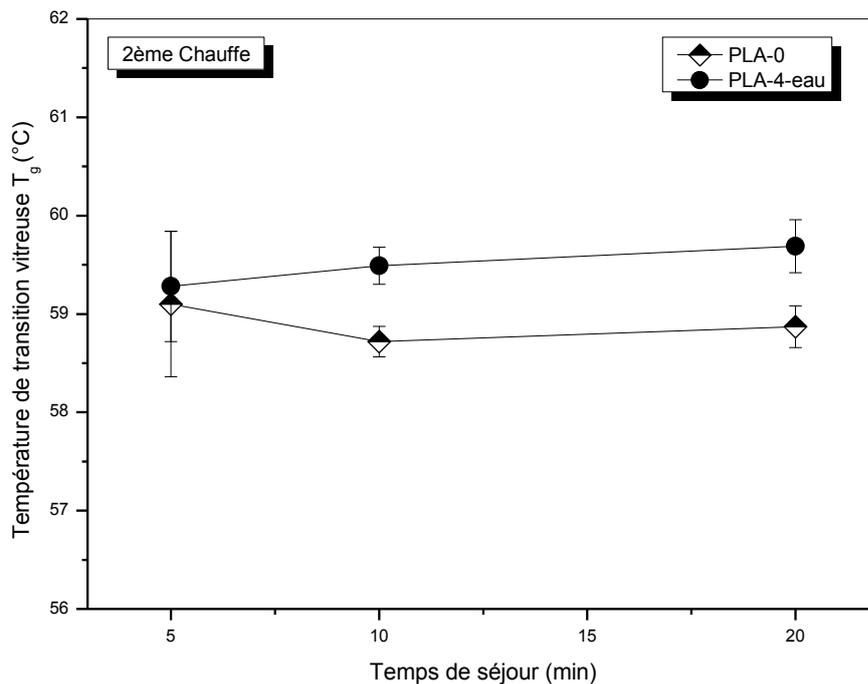


Figure IV.16. Evolution de la température de la cristallisation froide  $T_{fc}$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau



**Figure IV.17.** Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  à la 2<sup>ème</sup> chauffe en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau

#### IV.4. Analyse dynamique mécanique (DMA)

La figure IV.18. et IV.19., présentent la variation du module élastique  $E'$  et du module visqueux,  $E''$ , des films ré-extrudés de PLA-0 et PLA-4-eau.

Le module élastique  $E'$  diminue brusquement en passant par la région de transition vitreuse (figure IV.19.), est accompagné par l'apparition du maximum de  $E''$ .

Le maximum de  $E''$  correspond à l'activation de la mobilité moléculaire au passage de la transition vitreuse dans le PLA. La présence de l'argile ne conduit pas un décalage ni à un élargissement des pics de  $E''$  pour le nanocomposite PLA-4-eau par rapport a celui du PLA-0 quel que soit le temps de séjour. Cette observation indique que la mobilité des chaines n'est pas affectée de manière significative par la présence des charges.

#### IV.4.1. Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T < T_g$

Avant d'atteindre la région de transition vitreuse, l'addition de 4% d'argile non modifiée pour les trois temps de séjour a conduit à une légère augmentation des modules élastiques. A 25°C l'augmentation marquée de  $E'$  est de l'ordre de 25% (Figure IV.20). Ce résultat est en accord avec celui de PP nanocomposite (chapitre III) où le gain de module élastique à 25°C était de 15%. L'effet de renforcement obtenu au dessous de  $T_g$  est courant pour la majorité des nanocomposites.

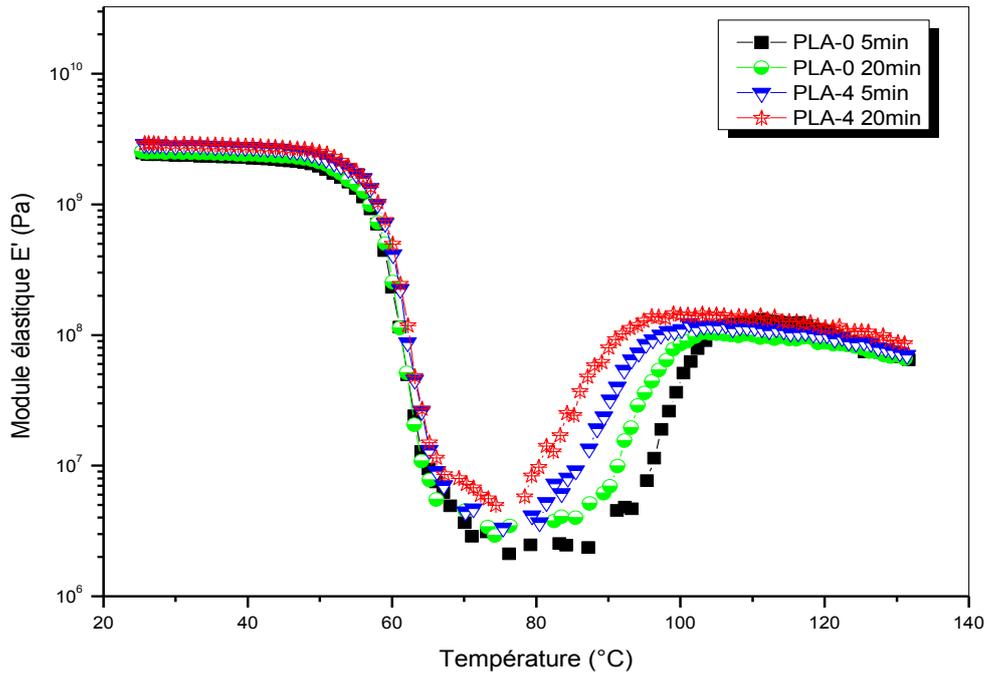
#### IV.4.2. Evolution des grandeurs viscoélastiques à $T > T_g$

Au delà de la  $T_g$ , lorsque la matrice devient élastomère, l'effet de renforcement des particules d'argile devient prédominant par suite du fort contraste du module élastique entre charge et matrice, et de la bonne dispersion des tactoïdes. Ceci est particulièrement visible au minimum de  $E'$  à  $T \sim 80^\circ\text{C}$  avec un gain.

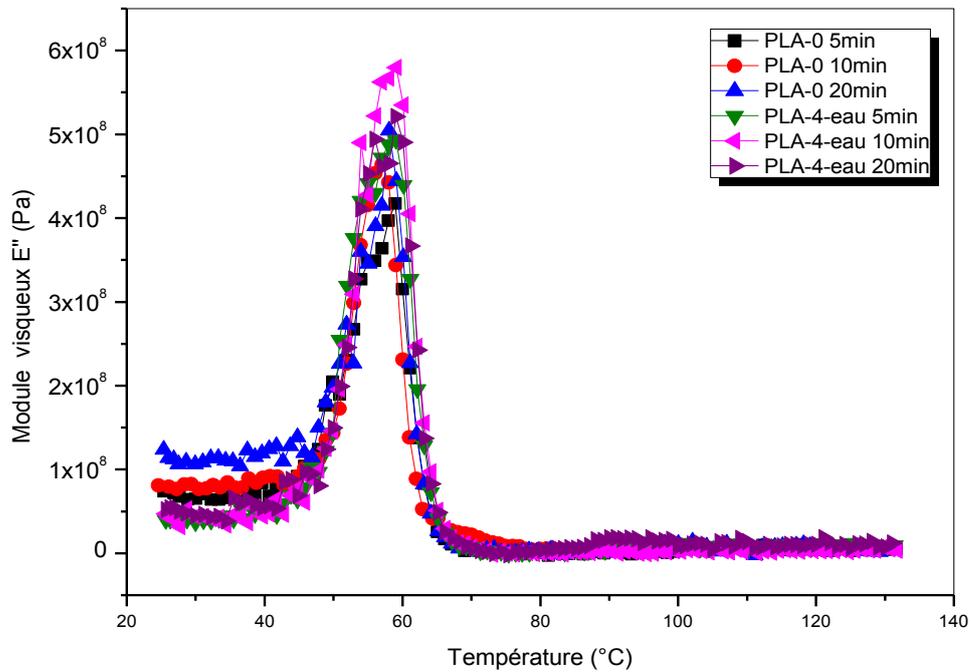
Au delà de 80°C  $E'$  croît avec l'augmentation de la température par suite de la cristallisation froide qui durcit la matrice. Toutefois, on observe que la remontée de  $E'$  entre 80 et 100°C est beaucoup plus rapide dans le cas du nanocomposite PLA-4-eau que pour le PLA-0.

Compte tenu de l'absence d'effet nucléant de la part des tactoïdes de la montmorillonite, cette dernière observation met en évidence un effet purement mécanique et pas cinétique. L'interconnection des charges plaquettaires et des lamelles cristallines en croissance provoque une augmentation précoce du module élastique pour la nanocomposite PLA-4-eau. Mais en fin de cristallisation, la percolation des lamelles cristallines occupant environ 25% du volume conduit à une saturation du module. La valeur de  $E'$  au plateau est toutefois légèrement

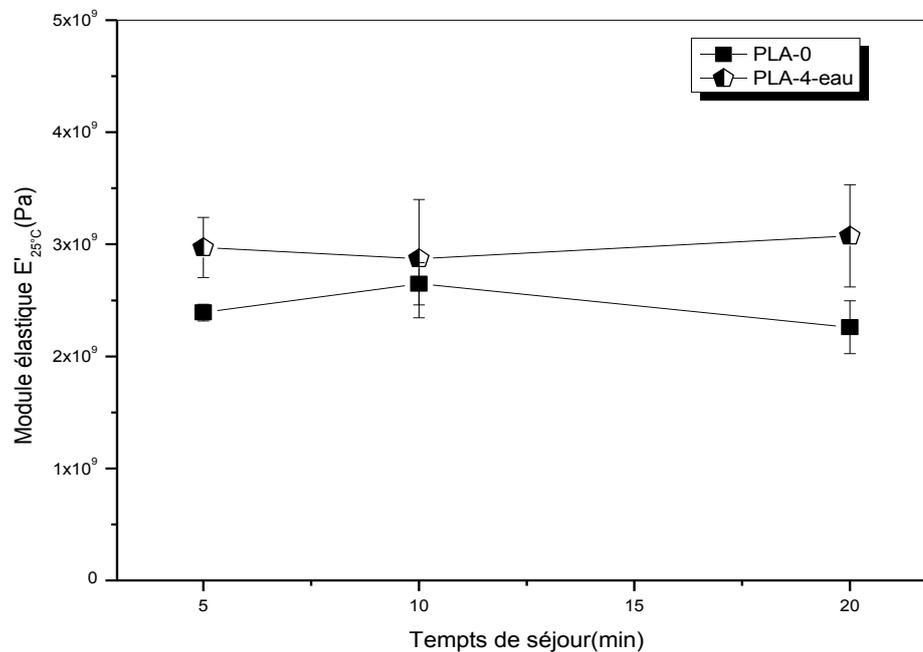
plus élevée pour le PLA-4-eau que le PLA-0. Ce constat tend à confirmer l'hypothèse déjà formulée par plusieurs auteurs que le renforcement par des nanocharges en faible quantité dans un polymère semicristallin nécessite un effet nucléant et une forte interconnection mécanique entre la charge plaquettaires lamelles cristallines [136,137,138].



**Figure IV.18.** Evolution du module visqueux en fonction de la température pour différents temps de séjour des films de PLA-0 et PLA-4-eau.  $\epsilon=0.1\%$ ,  $f=1\text{Hz}$ ,  $v=1^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure IV.19.** Evolution du module visqueux en fonction de la température pour différents temps de séjour des films de PLA-0 et PLA-4-eau.  $\epsilon=0.1\%$ ,  $f=1\text{Hz}$ ,  $v=1^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure IV.20.** Evolution du module élastique à 25°C en fonction du temps de séjour des films de PLA-0 et PLA-4-eau.  $\varepsilon=0.1\%$ ,  $f=1\text{Hz}$ ,  $v=1^\circ\text{C}/\text{min}$  à 25°C.

## IV.5.Traction uniaxiale

Les figures IV.21. et IV.22., présentent les courbes contrainte nominale-déformation nominale, des échantillons de PLA-0 et PLA-4-eau à différents temps de séjour. Les essais ont été réalisés à 75°C avec une vitesse de déformation initiale  $\varepsilon=10^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Au dessous de la Tg, le PLA-0 est fragile. A 75°C, le PLA amorphe se déforme de façon homogène comme un élastomère. Le niveau de contrainte reste très faible jusqu'à 100% de déformation ou on assiste à une consolidation. Ceci est le signe d'une cristallisation induite. Toutefois, la diminution considérable de l'étirabilité avec l'augmentation du temps de séjour indique une dégradation progressive.

Le PLA-4-eau se déforme lui aussi de façon homogène mais sa consolidation apparaît dès le début de l'étirage. On peut noter néanmoins un changement de pente aux environs de 170% indiquant une modification du régime de déformation. Contrairement au PLA-0, le PLA-4-eau ne semble pas sensible au temps de séjour. La présence de la nanocharge semble protéger ou masquer

la dégradation. La figure IV.23. souligne les différences de comportement entre PLA-0 et PLA-4-eau.

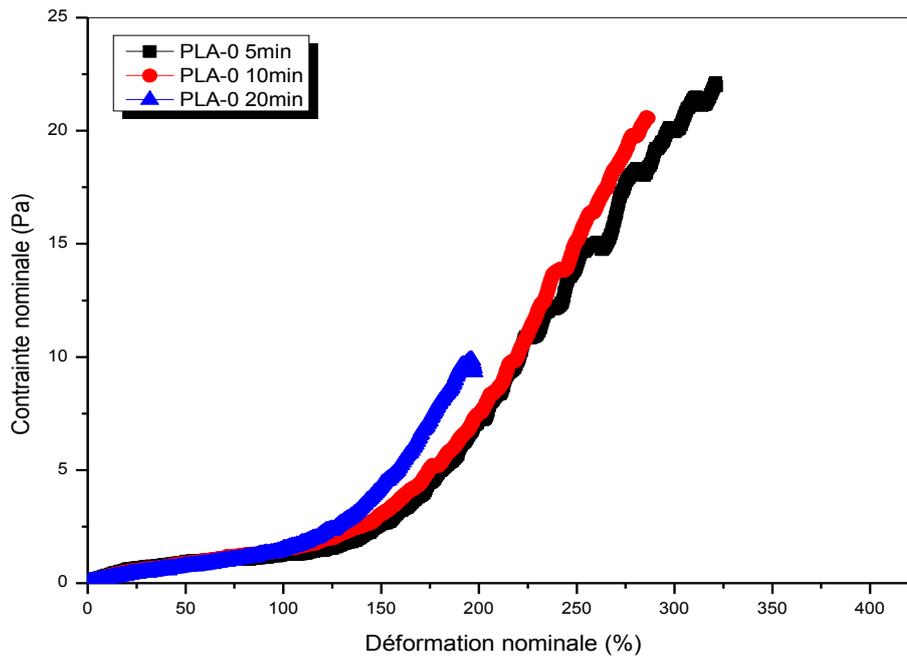
#### **IV.4.1. Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de séjour**

Les figures IV.24 et IV.25. présentent l'évolution de la contrainte et la déformation nominale à la rupture des échantillons de PLA-0 et PLA-4-eau en fonction du temps de séjour dans l'extrudeuse. On peut constater que ces deux grandeurs mécaniques du nanocomposite PLA-4-eau sont supérieures à celles du PLA-0 pour les trois temps de séjour étudiés. Un cisaillement du PLA-0 dans l'extrudeuse pendant 20min provoque une chute de 20MPa pour la contrainte à la rupture et de 120% pour la déformation à la rupture. L'ajout de 4% d'argile à ce dernier échantillon provoque une grande amélioration (figure IV.23.) de ces propriétés mécaniques, donc une augmentation est de l'ordre de 15MPa dans la contrainte nominale et 150% dans la déformation nominale. Contrairement à l'allongement à la rupture des thermoplastiques pour lesquels l'ajout de l'argile à tendance à le diminuer [139,140]. Le nanocomposite PLA-4-eau 20 min a montré une amélioration de cette grandeur mécanique.

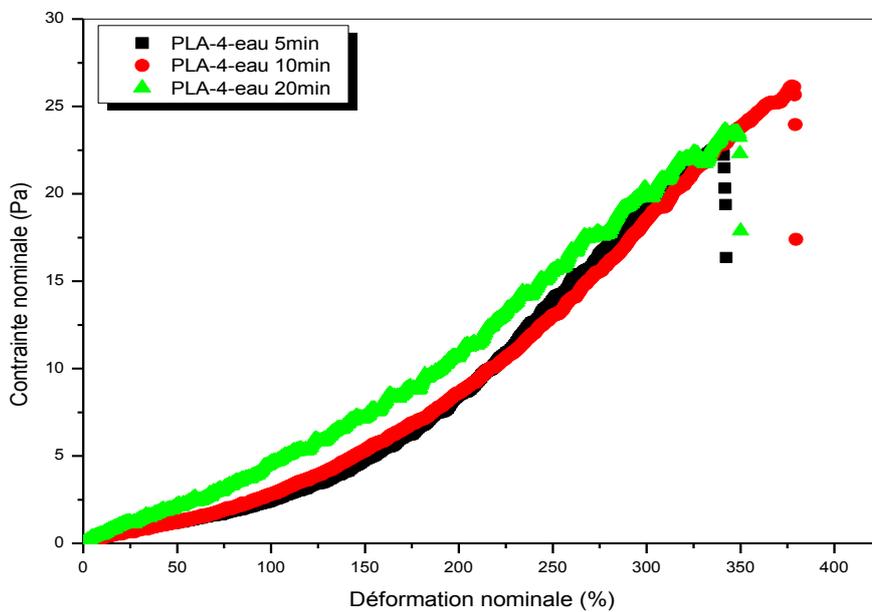
L'amélioration observée pour notre matériau semble être du deux explications :

La nature hygroscopique de l'argile peut favoriser la rétention d'eau qui est susceptible de plastifier la nature du PLA. Mais on n'a pas observé de modification significative de la Tg du PLA dans le nanocomposite, ce qui exclue cette hypothèse.

L'autre hypothèse est que des feuillets exfoliés peuvent réduire la densité d'enchevêtrements des macromolécules dans le nanocomposite par rapport au PLA non chargé ce qui traduit par une déformation plus élevée. La Figure IV.26 montre schématiquement le phénomène dés enchevêtrement induit par les feuillets d'argiles. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les nanocomposites en raison de la grande surface spécifique des nanocharges. Il a été déjà mentionné dans le cas des films de PA6/MMT [141].



**Figure IV.21.** Courbes contrainte-déformation pour différents temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 obtenus à 75°C avec une vitesse de déformation initiale de  $10^{-2}S^{-1}$



**Figure IV.22.** Courbes contrainte-déformation pour différents temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-4-eau obtenus à 75°C avec une vitesse de déformation initiale de  $10^{-2}S^{-1}$ .

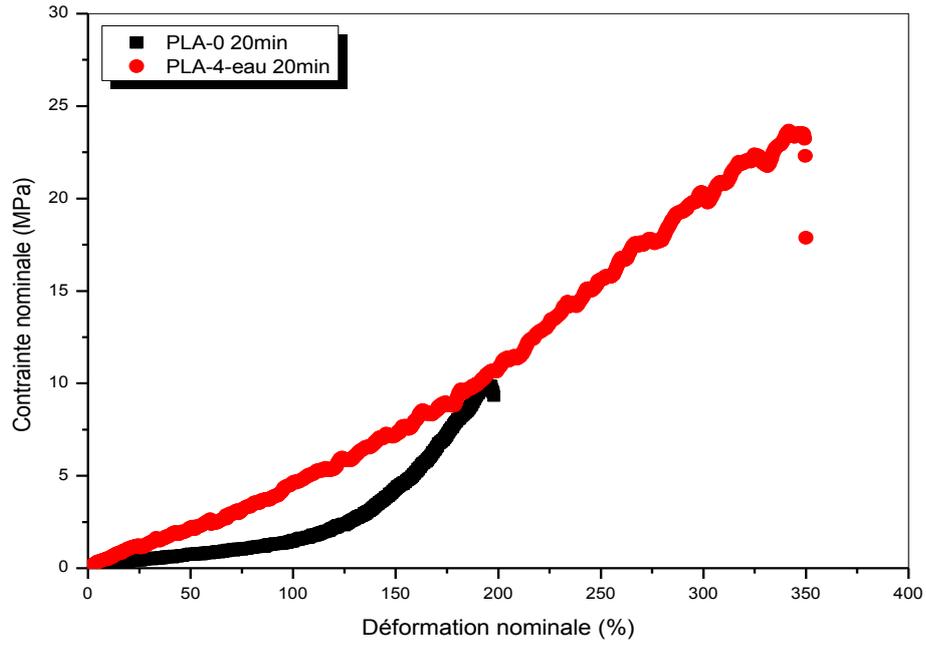


Figure IV.23. Effet de l’argile sur les propriétés mécaniques pour un temps de ré-extrusion de 20min

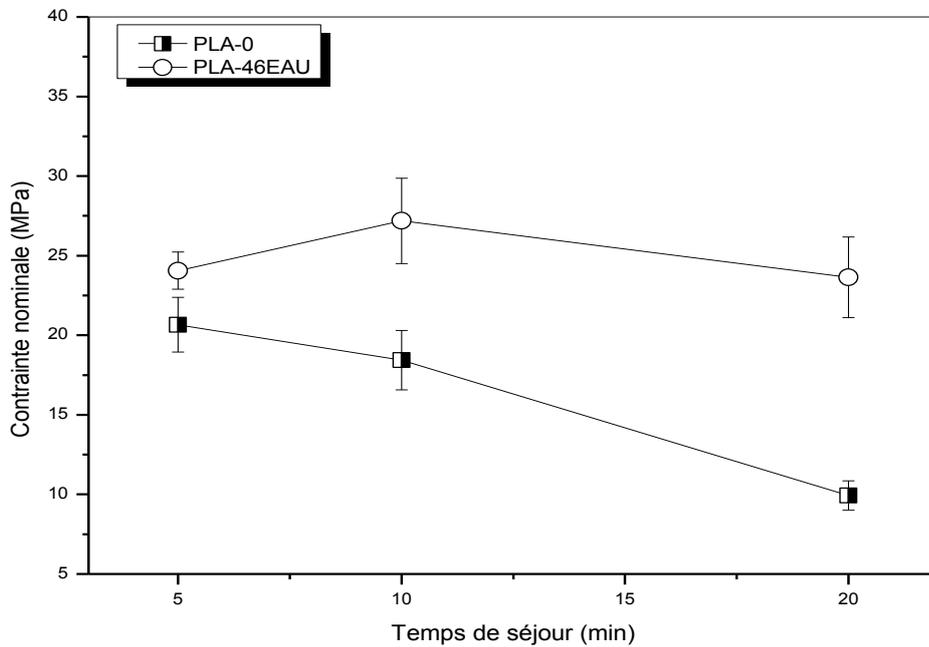
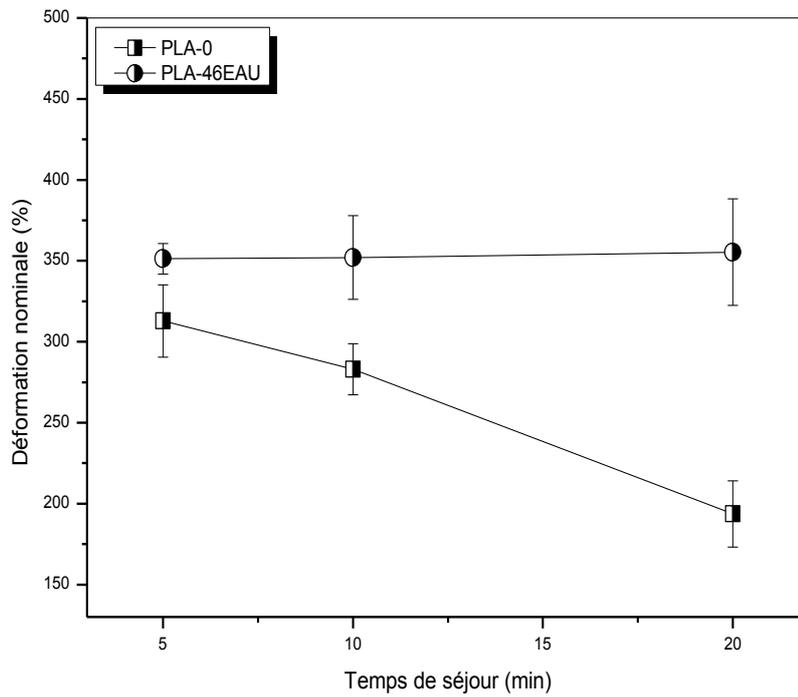
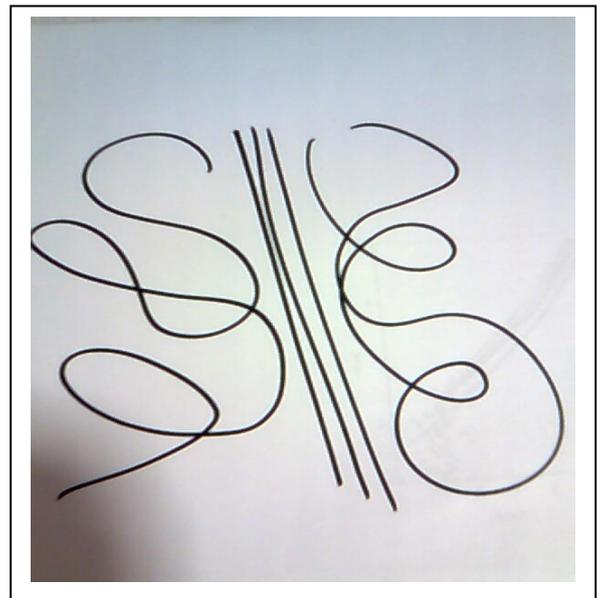


Figure IV.24. Evolution de la contrainte nominale en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau à 75°C avec une vitesse de  $10^{-2}S^{-1}$ .



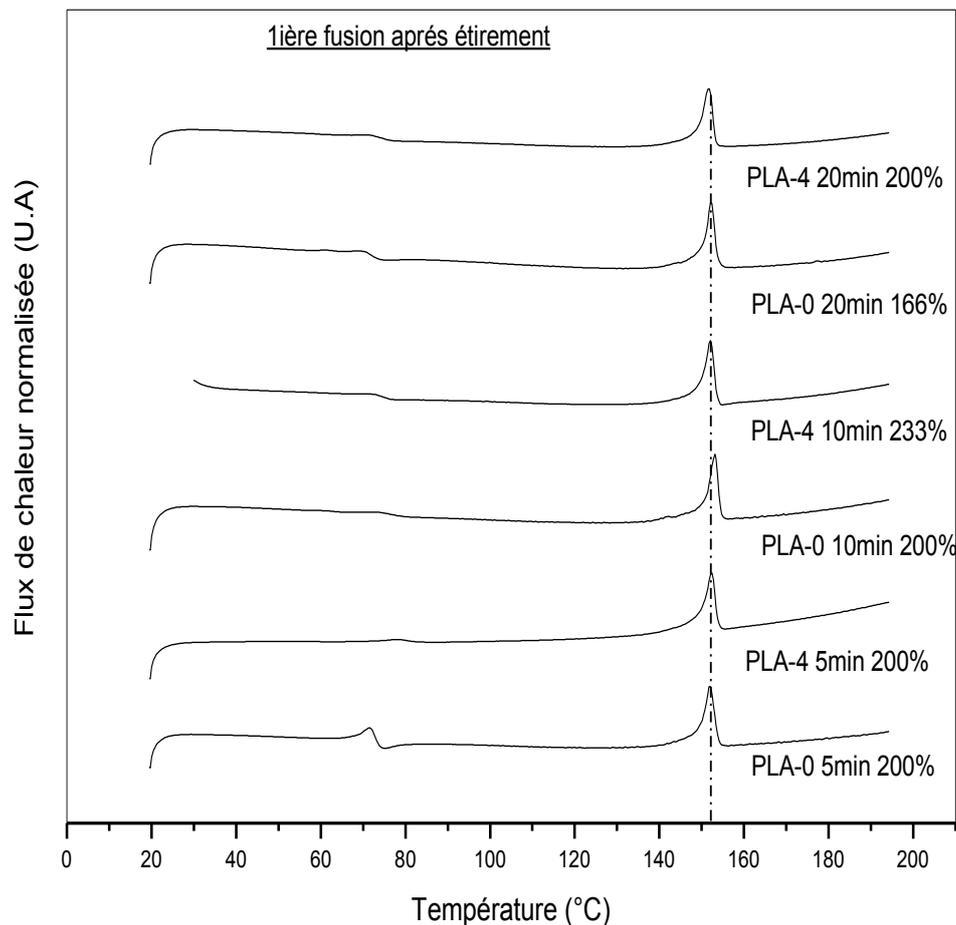
**Figure IV.25.** Evolution de la déformation nominale en fonction du temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 et PLA-4-eau à 75°C avec une vitesse de  $10^{-2}S^{-1}$ .



**Figure IV.26.** Effet de l'argile sur l'enchevêtrement des macromolécules

#### IV.6. Evolution de la cristallisation induite sous étirement en fonction du temps de séjour

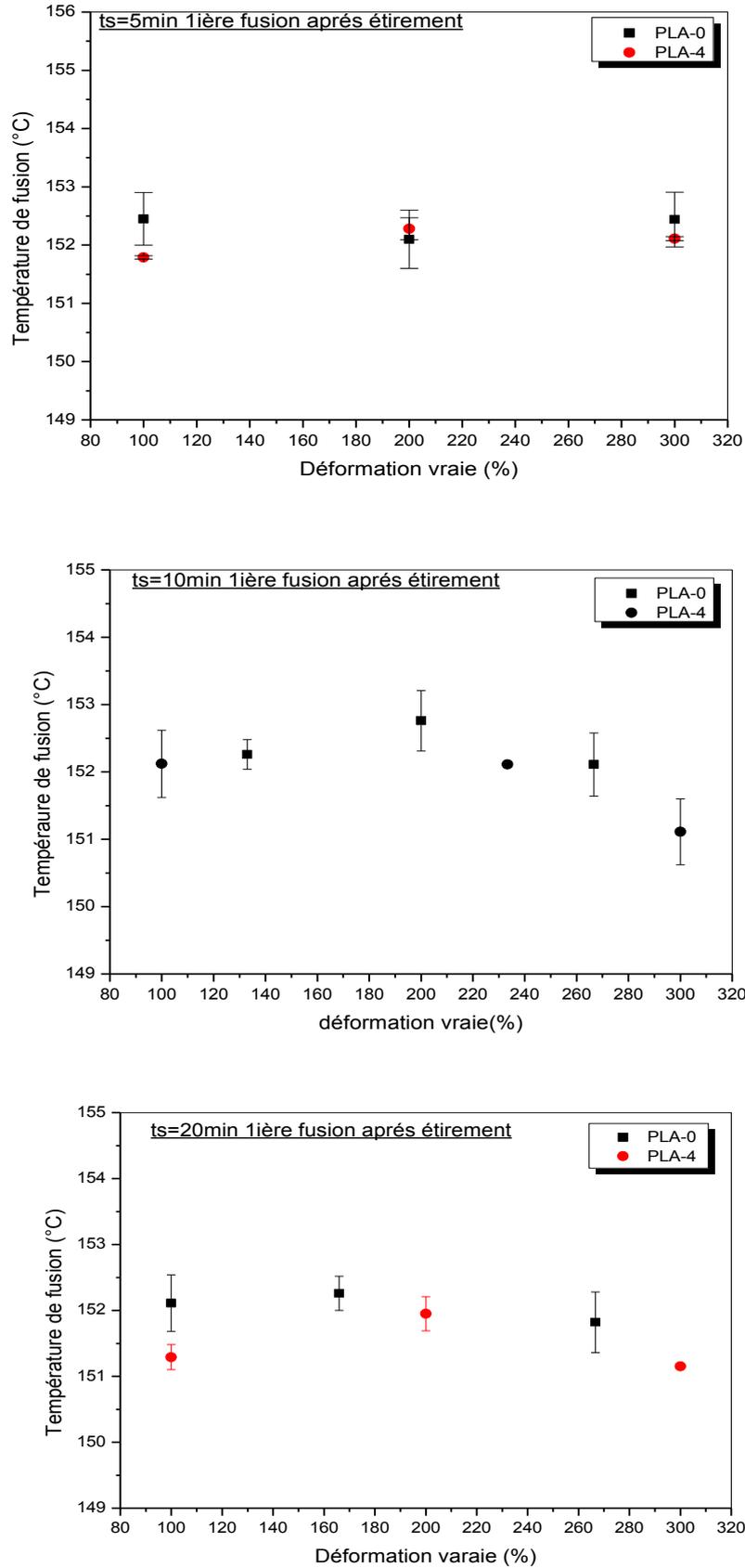
Les thermogrammes DSC des échantillons non déformés ont montré que les matériaux PLA pur et PLA nanocomposite étudiés sont amorphes. La figure IV.27., présente les thermogrammes des échantillons déformés pour lesquels une cristallisation est produite sous étirement lors de la phase de consolidation de la matrice PLA. Cette cristallinité a été mesurée par DSC pour les différents taux de déformation. Les mesures de DSC ont été faites à partir des zones de déformations uniforme afin de mesurer la déformation locale vraie. Ces thermogrammes montrent un pic de fusion semblable pour les différents matériaux. La Figure IV.28 montre en particulier que la  $T_f$  varie peu avec le taux de déformation, aussi bien pour le PLA que pour le PLA-4.



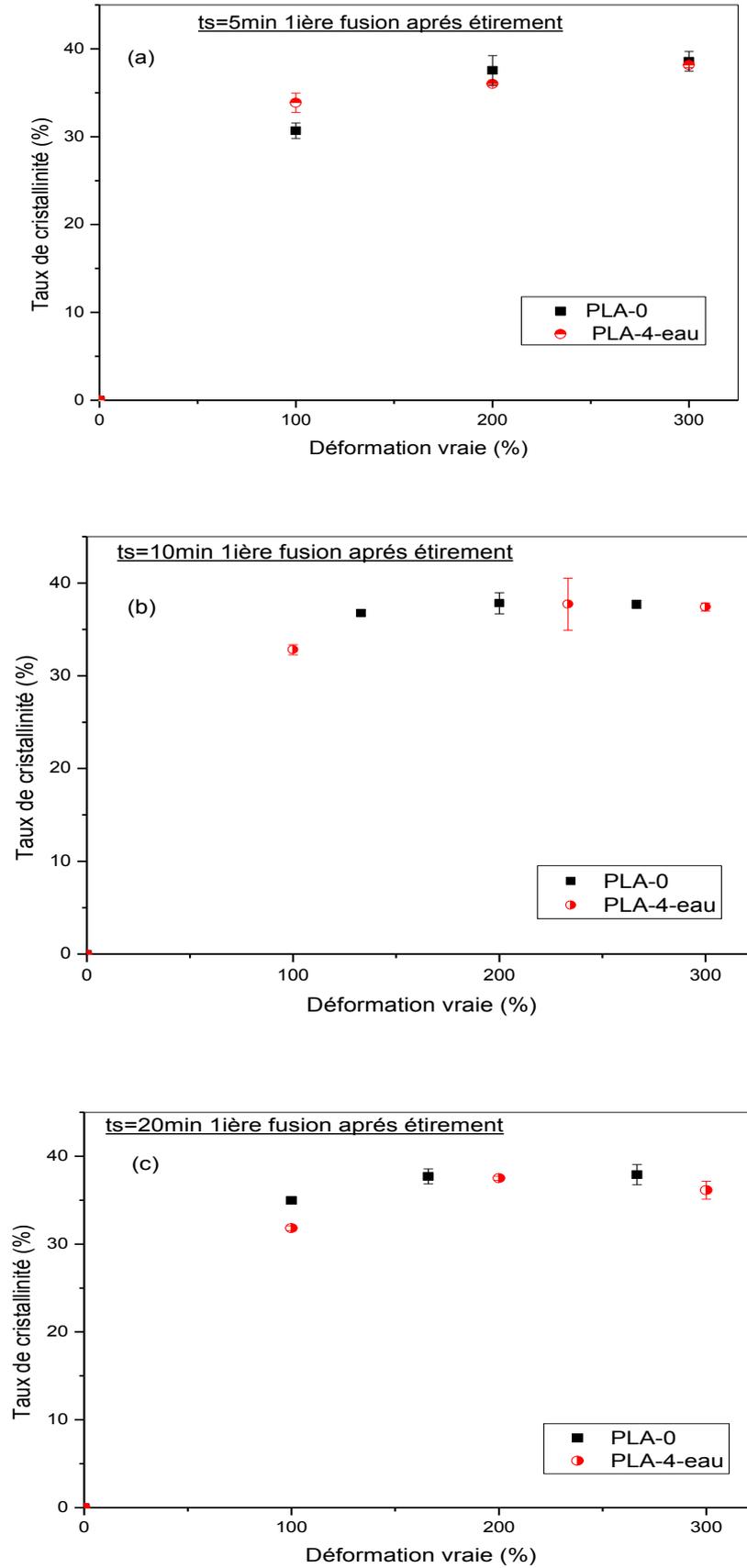
**Figure IV.27.** Thermogrammes DSC à la première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4- étirés à 75°C à un taux de déformation vraie d'environ 200%

La figure IV.29. présente l'évolution du taux de cristallinité induit par étirement en fonction de la déformation vraie pour les différents temps de séjour.

Les films du PLA-0 et PLA-4-eau présentent un taux de cristallinité important, de l'ordre de celui généré par la cristallisation froide (environ 35%), dès 100% de déformation vraie. Le taux e cristallinité plafonne ensuite 37% aux grandes déformations. Le temps de séjour ne semble pas avoir une influence sur le taux de cristallinité, aussi bien pour le PLA que PLA-4. On peut s'interroger sur l'invariance en taux de cristallinité pour  $\epsilon > 100\%$ , étant donné l'effet de consolidation progressif observé entre 100% et la rupture. (Figure.IV.20). En fait en examine des thermogrammes de la figure IV.27 révèle la présence d'un exotherme très étalé au delà de la transition vitreuse, soit pour  $T > 70^\circ\text{C}$ . Cela signifie la formation de cristaux durant le chauffage.



**Figure IV.28.** Evolution de la température de fusion à la première chauffe films de PLA-0 et PLA-4-eau étirés à 75°C à différents temps de séjour : (a) 5min, (b) 10min, (c) 20min



**Figure IV.29.** Evolution du taux de cristallinité à la première chauffe des films de PLA-0 et PLA-4-eau étirés à 75°C à différents temps de séjour : (a) 5min, (b) 10min, (c) 20min

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Ce travail est consacré à l'étude des relations structures-propriétés de polymères nanocomposites. Il est divisé en deux grandes parties étudiant chacune un matériau différent. La première partie est consacrée à l'étude d'un nanocomposite à base de polypropylène (PP) qui est un polymère issu de source fossile, alors que la deuxième partie est basée sur le PLA, qui est un polymère biodégradable, issue de ressources renouvelables.

Dans le premier volet de cette étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> sur la morphologie et les propriétés des hybrides à base de polypropylène. L'étude par DRX a montré que la meilleure dispersion d'argile au sein de la matrice a été obtenue avec le rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> modifiée égale à 3/1. Selon les micrographes de la microscopie électronique à transmission, la structure obtenue est principalement intercalée. Les résultats de DRX sont confirmés par la rhéologie à l'état fondu, où le mélange PPC15A5 présente un module de conservation le plus élevé à faible fréquence, et aussi l'apparition d'une queue à faibles fréquences dans les tracés cole-cole qui peut être une indication à la formation d'un réseau continu de plaquettes d'argile. La présence d'une grande quantité de PP-g-MA dans ce dernier nanocomposite, a amélioré la dispersion mais elle a diminué ces propriétés mécaniques.

Dans le cas d'un agent compatibilisant fortement polaire, l'utilisation d'une faible quantité (soit un rapport PP-g-MA/Mmt-C<sub>18</sub> égale à 1/1) est suffisante pour améliorer ces propriétés. Ceci est justifié pour le mélange PPC5A5, où il a montré la formation d'un réseau continu par la rhéologie à l'état fondu, et une amélioration des propriétés viscoélastiques à l'état solide. Nous avons obtenus un gain de 15% dans le module de conservation E' à 25°C. Ce nanocomposite présente des propriétés mécaniques en traction uniaxiale similaire ou légèrement supérieur à ceux de la matrice pure.

L'objectif de la seconde partie est d'étudier la relation structure-propriété des films PLA-0 obtenus sans injection d'eau et les films du nanocomposite à 4% de montmorillonite non modifiée obtenu par extrusion avec injection d'eau sous haute pression PLA-4-eau, préparés à différents temps de séjour dans la micro-extrudeuse (5, 10, et 20 min).

L'analyse structurale a montré une dispersion homogène et formation d'une structure principalement intercalée. L'analyse thermique a montré que le PLA pur ainsi que son nanocomposite sont amorphes quelque soit le temps de séjour dans la micro-extrudeuse. Tous les échantillons ont montré la présence des phénomènes : fusion-recristallisation et cristallisation froide. La température de cristallisation froide de PLA nanocomposite est supérieur celle des films

de PLA pur, ceci montre que l'argile n'a pas un effet nucléant, mais elle semble constituer un obstacle à la croissance cristalline.

L'ajout de 4% d'argile non modifiée donne un gain de 25% du module élastique dans l'analyse viscoélastique à  $T < T_g$ . Au delà de  $T_g$  l'amélioration remarquée est due à un effet purement mécanique et pas cinétique.

L'étude des propriétés mécaniques a montré que la déformation du PLA nanocomposite au delà de  $T_g$  est supérieure à celle du PLA pur. Ceci peut être dû à la formation de cristaux qui aura lieu dès le début de la déformation à cause de la cristallisation induite. Le nanocomposite ne semble pas sensible au temps de séjour contrairement au PLA pur. La présence de nanocharge semble protéger ou masquer la dégradation. L'ajout de 4% d'argile provoque une grande amélioration des propriétés mécaniques. Une augmentation est de l'ordre de 15MPa dans la contrainte nominale et 150% dans la déformation nominale. Contrairement à l'allongement à la rupture des thermoplastiques pour lesquels l'ajout de l'argile a tendance à le diminuer. Le nanocomposite PLA-4-eau 20 min a montré une amélioration de cette grandeur mécanique. L'amélioration observée peut être due aux feuillets exfoliés qui peuvent réduire la densité d'enchevêtrements des macromolécules dans le nanocomposite par rapport au PLA non chargé ce qui traduit par une déformation plus élevée.

*Références*  
*Bibliographiques*

**References**

- [1] Kelly A., Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, (1994)
- [2] Callister W.D. ,Materials Science and engineering an introduction, chapter 16, Wiley, (2003)
- [3] Sanchez C., Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, N. J.Chem., 18: 1007-1047, (1994)
- [4] Fornes T.D. Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, Polymer, 44: 4993–5013, (2003)
- [5] Wypuch G. Handbook of fillers, Chem.Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, (1999)
- [6] Marcadon V., Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers. Thèse de doctorat, École polytechnique, Palaiseau, (2005)
- [7] Borros S., Vidal E., and Agullo N., Time of flight sims as useful technique for the study of the influence of carbon black in natural rubber vulcanization, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 53:711–715, (2000)
- [8] Mathias L.J., Davis R.D., and Jarrett W.L. Observation and crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid state <sup>15</sup>N nuclear magnetic resonance. Macromolecules: 32: 7958–7960, (1999)
- [9] Sun Y.P., Fu K., and Huang W., Functionalized carbon nanotubes : properties and applications. Accounts. chem. res., 35: 1096–1104, (2002)
- [10] Wong W.K., Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled expro polymer., Macromol. Symp., 194: 175–184, (2003)
- [11] Alexandre M., and Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. and Eng., 28: 1–63, (2000)
- [12] Chabert E., Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation., thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2002)
- [13] Sinha R.S., and Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., Prog. Poly. Sci, 28: 1539–1641, (2003)
- [14] Liu L., Zongneng Q.I., and Xiaoguang Z., Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, J.Appl. Polym. Sci., 71: 1113–1139, (1999)
- [15] Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., and Scotta P., Condensed matter : Structural, mechanical and thermal properties - gradient of glass transition temperature in filled elastomers., Euro.Phy. Lett, 64: 50, (2003)
- [16] Albérola N.D., Benzarti K., Bas C., and Bomal Y. ,Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica, Polym. Compo., 22: 312–325, (2001)

- [17] Perez-Liminana M.A., Torro-Palau A., and Orgiles-Barcelo A.C., Modification of the rheological properties of polyurethanes by adding fumed silica, Influence of the preparation procedure, *Macromol. Symp.*, 194 : 161–167, (2003)
- [18] Favier V., Chanzy H., and Cavaille J.Y., Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers, *Macromolecules*, 28: 6365–6367, (1995)
- [19] Gopakumar T.G., Kontopoulou J.A., and Parent J.S., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, 43: 5483–5491, (2002)
- [20] Reynaud E. Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2000)
- [21] Mathieu-Sicaud A., Mering J., and Perrin-Bonnet I. étude au microscope électronique la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. *Bull. soci. fran. min. cristallog.*, 74: 439–455, (1951)
- [22] Zhang J., and Wilkie C.A., Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym. Deg. Stab.*, 80: 163–169, (2003)
- [23] Giannelis E.P., Polymer layered silicate nanocomposites, *Adv.Mater.*,8: 29–35,(1996)
- [24] Biswas M, Ray S.S., Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.* 155, 167–221, (2001)
- [25] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview., *Appl. Clay. Sci.* 15: 11–29, (1999)
- [26] Mohanty AK, Drzal LT, Misra M., Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 88: 60–1, (2003)
- [27] Hiroi R, Ray S.S, Okamoto M, Shiroy T., Organically modified layered titanate: A new nanofiller to improve the performance biodegradable polylactide, *Macromol. Rapid. Commun.*, 25: 1359–63,(2004)
- [28] Mitchell CA, Bahr JL, Arepalli S, Tour JM, Krishnamoorti R., Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene, *Macromolecules*, 35: 8825–30, (2002)
- [29] Andrews R., Wisenberger MC. Carbon nanotube polymer composites. *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, 8: 31–7, (2004)
- [30] Francis C.W., Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals. *Soil. Sci.*, 115: 40–54, (1973)
- [31] Loo L.S., Gleason K.K., Fourier transforms infrared investigation of the deformation behavior of montmorillonite in nylon 6/nanoclay nanocomposites, *Macromolecules*, 36: 2587–90, (2003)
- [32] Chen J.S., Poliks M.D., Ober C.K., Zhang Y., Wiesner U., Giannelis E.P., Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites, *Polymer*, 43: 4895–904, (2002)

- [33] Gaboune A.; Sinha R. S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M., Polyethylene/Clay Nanocomposites Prepared by Polymerization Compounding Method. *J. Nanosci. Nanotech.*, 6: 530-536, (2006).
- [34] Aranda P., Ruiz-Hitzky E., Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *Chem. Mater.*, 4: 1395-403, (1992)
- [35] Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P., Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chem. Mater.*, 5: 1694-6, (1993)
- [36] Vaia R.A., Giannelis E.P., Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30: 8000-9, (1997)
- [37] Vaia R.A., Giannelis E.P., Lattice of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, *Macromolecules*, 30: 7990-9, (1997)
- [38] Fedullo N., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J.M., Nanocomposite from Untreated Clay: A myth, *macromo.Symp.*, 233: 235-245 (2006)
- [39] Morgan A.B., Gilman J.W., Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *J. Appl. Polym. Sci.* 87: 1329-38 (2003)
- [40] Bafna A., Beaucage G., Mirabella F., Mehta S., 3D Hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films, *Polymer*, 44: 1103-15, (2003)
- [41] Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A. 'Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids,' *Macromolecules*, 30: 6333-6338, (1997)
- [42] Hasegawa N., Kawasumi, M., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride- modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Poly. Sci.*, 67: 87-92, (1998)
- [43] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C., Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chem. Mater.*, 13: 3516-3523, (2001)
- [44] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mulhaupt R., Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposite Formulation: Influence of Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification, *Macromol. Mater. Eng.*, 275: 8-17, (2000)
- [45] Ton-That M.T., Perrin-Sarazin F., Cole K.C., Bureau M.N., Denault J., Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development, *Polym. Eng. Sci.*, 44: 1212-1219, (2004)
- [46] Marchant D., Jayaraman K., Strategies for Optimizing Polypropylene-Clay Nanocomposite Structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 6402-6410, (2002)
- [47] Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L., Tomasko, D., Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85: 1562-570, (2002)

- [48] Fasulo P.D., Rodgers W.R., and Ottaviani, R.A., Extrusion Processing of TPO Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 44: 1036-1045, (2004)
- [49] Marchant D. and Jayaraman K. Effectiveness of PP-g-MA Compatibilizers for Nanolayer Dispersion in PP: Bound vs. Free Maleic Anhydride, *Soc.Plas. Engrs. Annual. Tech. Conf.*, 61: 2200-2204, (2003)
- [50] Tjong S.C., Men Y.Z. and Hay A.S., Novel Preparation and Properties of Polypropylene-Vermiculite Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14: 44-51, (2002)
- [51] Boucard S., Développement de formulations polyoléfines/ silicates lamellaires, Lyon, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliqués de Lyon, Lyon, (2004)
- [52] Ma J., Zhang S., Qi Z., Li G. and Hu Y., Crystallization Behaviors of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83: 1978-1985, (2002)
- [53] Somwangthanaroj A., Lee E., Solomon M., Early stage quiescent and flow- induced crystallization of intercalated polypropylene nanocomposites by time-resolved light scattering, *Macromolecules*, 36: 2333-2342, (2003)
- [54] Maiti P., Nam, P.H., Okamoto M., Kotaka, T., Hasegawa N., and Usuki A., The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 42: 1864-1871, (2002)
- [55] Weinkauff D.H., Paul, D.R., Effects of Structural Order on Barrier Properties, Chapter 3 in *Barrier Polymers and Structures*, Koros W.J. Ed., American Chemical Society (1990)
- [56] Reichert P., Hoffman B., Bock T., Thomann R., Mulhaupt R., Friedrich C., Morphological Stability of Poly (propylene) Nanocomposites, *Macromol. Rapid. Comm.*, 22: 519-523, (2001)
- [57] Jayaraman K., Kumar S., Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites, Chapter 4 in *Review Volume: Polymer Nanocomposites* ed. Mai, Y.W.and Yu, Z.Z., Woodhead Publishing, (2006)
- [58] Hong C.K., Kim M.-J., Oh S.H., Lee Y.-S. , Nah C., Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites, *J. Indus. Eng. Chem.*, 33: 1-7, (2008)
- [59] Kim D. H., Fasulo P.D., Rodgers W. R., Paul D.R., Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties, *Polymer*, 48: 5960-5978 (2007)
- [60] Krishnamoorti R., Giannelis E.P., Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, 30: 4097-4054, (1997)
- [61] Luciani A., Leterrier Y., and Manson J., Rheological behavior of dilute suspensions of platelet particles, *Rheol. Acta*, 38: 437-442, (1999)
- [62] Lertwilmolnun W., Vergnes, B., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix, *Polymer*, 46: 3462-3471, (2005)

- [63] Okamoto M., Nam P.H., Maiti P., Kotaka T., Hasegawa N., Usuki, A., A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites under Elongational Flow, *Nano Letters*, 1: 295-294, (2001)
- [64] Okamoto M., Nam P., Maiti P., Kotaka T., Nakayama T., Takada M., Ohshima M., Usuki A., Hasegawa N., and Okamoto H., Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam, *Nano Letters*, 1: 503-505, (2001)
- [65] Liu X., Wu Q., PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer*, 42: 10013-10019, (2001)
- [66] Ellis T.S., D'Angelo J.S. Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 : 1639-1647, (2003)
- [67] Zoukrami F., comportement rhéologique et propriétés thermoplastiques, mécaniques et microscopique des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules, thèse de doctorat science, université Farhet Abbes, Sétif, (2009)
- [68] Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA. [en ligne] <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>
- [69] Schwach E., Avérous L., Starch-based biodegradable blends: morphology and Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch, *J. Macromol. Sci. Part C, Polym. Rev.*, C4: 231 - 274, (2004)
- [70] Feuilloley P., Cesar G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin H., Bewa S., Jamal M., Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, *J. Polym. Environ.*, 13: 349-355, (2005)
- [71] Rutot D., Dubois P., Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain, *Chim. Nouv.*, 86 : 66–75, (2004)
- [72] Bruzard S., *La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites*, habilitation à diriger des recherches, université de Bretagne-Sud, (2004)
- [73] Rabetafika H., Paquot M. et Dubois P., Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 10: 185-196, (2006)
- [74] Mohanty AK, Drzal L.T, Misra M. Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 88: 60–1, (2003)
- [75] Environmentally Degradable Plastics Leonardo da Vinci Program, [en ligne] <http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training course>
- [76] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P., Fundamentals of biodegradable polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), *Biodegradable polymers and packing*, Technomic publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42, (1993)
- [77] Van der Zee M., Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas, (1997)

- [78] David K. P., *Biodegradable Polymers*, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, United Kingdom, (2006)
- [79] Martin D.P., Williams S.F., *Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial*, *Biochem. Eng. J.* 16: 97–105, (2003)
- [80] Pillai O., *Polymers in drug delivery*, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 5: 447–451, (2001)
- [81] James Lee L., *Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications*, *Ann. Biomed. Eng.*, 34: 75–88, (2006)
- [82] Chen G.Q., Wu Q., *The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials*, *Biomaterials*, 26: 6565–6578, (2005)
- [83] Chiellini E., Solaro R., *Biodegradable polymers and plastic*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, USA, (2003)
- [84] Doi Y., Steinbüchel A., *Biopolymers*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2002)
- [85] Mazollier C., Taullet A. *Paillages et ficelles biodégradables: une alternative pour le maraîchage bio*. *Alter. Agri.*, 59: 10–13, (2003)
- [86] Davis G., Song J.H., *Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management*, *Ind. Crop. Prod.*, 23: 147–161, (2006)
- [87] Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., *Potential of biobased materials for food packaging*, *Trends in Food Sci. Technol.*, 10: 52–68, (1999)
- [88] Drumright R.E., Gruber P.R., *Polylactic acid technology*, *Adv. Mater.*, 23: 1841–1846, (2000)
- [89] Lunt J. *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*, *Polym. Degrad. Stab.*, 59: 149–52, (1998)
- [90] Garlotta D. *A literature review of poly(lactic acid)*, *J. Polym. Environ.*, 9: 61–84, (2002)
- [91] Lindblad M.S, Liu Y., Albertsson A.C, Ranucci E., Karlsson S., *Polymers from renewable sources*, *Adv. Polym. Sci.*, 157: 139–61, (2002)
- [92] Dimitriu S., *Polysaccharides in Medicinal Applications*, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, (1996)
- [93] Capparelli M, Frollini L. H., Leao A. *ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites*, Embrapa, Sao Carlos, (1998)
- [94] Dimitriu S., *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility*, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, (1998)
- [95] Glasser W. G., Sarkanen S. L., *Properties and Materials*, American Chemical Society, Washington, (1989)

- [96] Godon B., Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles, Académie des sciences-CADAS, Paris, (1996)
- [97] Reyne M., Technologie des composites, Hermès, (1998)
- [98] Fritz H.G., Seidenstücker T., Bölz U., Juza M., Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart, (1994)
- [99] Pollet E., Delcourt C., Alexandre M., Dubois P., Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L, L-lactide from activated clay surface, *Macromol. Chem. Phys.*, 205: 2235-2244, (2004)
- [100] Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T., Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 35: 389-96, (1997)
- [101] Bandyopadhyay S., Chen R., Giannelis E.P., Biodegradable organic-inorganic hybrids based on poly(L-lactide). *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 81:159-60, (1999)
- [102] Sinha R.S., Okamoto K., Yamada K., Okamoto M., Novel porous ceramic material via burning of polylactide/layered silicate nanocomposite, *Nano. Lett.*, 2: 423-426, (2002)
- [103] Sinha R.S., Yamada K., Ogami A., Okamoto M., Ueda K., New polylactide layered silicate nanocomposite: nanoscale control of multiple properties, *Macromol. Rapid. Commun.*, 23: 493-497, (2002)
- [104] Sinha R.S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K., New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties, *Macromolecules*, 35: 3104-3110, (2002)
- [105] Sinha R.S., Yamada K., Okamoto M., Ogami A., Ueda K., New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High performance biodegradable materials, *Chem. Mater.*, 15: 1456-65, (2003)
- [106] Sinha R.S., Okamoto M., Yamada K., Ueda K., New polylactide/layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology, *Polymer*, 44:857-66, (2003)
- [107] Yamada K., Ueda K., Sinha R.S., Okamoto M., Preparation and properties of polylactide/layered silicate nanocomposites, *Kobun Robun*;59:760-5, (2002)
- [108] Maiti P., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., Okamoto K., New polylactide/layered silicate Nanocomposites: role of organoclay, *Chem.Mater.*, 14: 4654-4661, (2002)
- [109] Paul M.A., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P., New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*, 44: 443-50, (2003)
- [110] Chang J.H., Ukan Y., Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*,41: 94-103, (2003)

- [111] Bouras O., Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Ecole doctorale sciences technologie et santé, Limoges, (2003)
- [112] Lepluart L., Nanocomposite Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie à différents niveaux d'échelle et les propriétés mécanique des réseaux, l'institut nationale des sciences appliqués, Lion, (2002)
- [113] Peurton F, Nanocomposites a matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : Relations élaboration structure-propriétés, Thèse de doctorat, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, Lille, (2008)
- [114] Sylvain B., Développement de formulations, polyoléfines /silicates lamellaires : Contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédés de mise en œuvre dans le fondu, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon , (2004)
- [115] Chao D., How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, *polym. Test.*, 24: 94-100, (2005)
- [116] Lertwimolnun M.W., Vergnes B., Influence of compatibilizer and processing condition on the dispersion of nanoclay in polypropylene matrix, *Polymer*, 46: 3462-3471, (2005)
- [117] Abranyi A., Szazdi L., Pukanszky B., Vancso J., Pukanszky B., Formation and Detection of Clay Network Structure in Poly(propylene)/Layered Silicate Nanocomposites , *Macromol. Rapid Commun.*, 27: 132–135, (2006)
- [118] Han C.D., Chuang H.K., Criteria for rheological compatibility of polymer blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30: 4431-4454, (1985)
- [119] Solomon M. J., Almusallam A. S., Seefeldt K. F., Somwangthanaroj A., Varadan P., Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials, *Macromolecules*, 34: 1864-1872, (2001)
- [120] Lertwimolnun M .W., Vergnes B., Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile , *Rhéologie*, 5 : 27-35 , (2004)
- [121] Zheng Q., Zhang X-W., Pan Y., X-Su Y., Polystyrene/Sn-Pb Alloy Blends.I. dynamique rhéological behavior , *J.App.Polym. Sci.*, 86 : 3166–3171, (2002)
- [122]. Lertwimolnun M.W., Réalisation de nanocomposites polypropylène /Argile par extrusion baxis , Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, (2006)
- [123] Zhoua Y., Rangari V. , Mahfuza H., Shaik J. , Mallick P.K. , Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites, *Mater.Sci. Eng. A*, 402: 109–117, (2005)
- [124] Perrin-Sarazin F., Ton-That M.-T., Bureau M.N. , Denault J., Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 46: 11624–11634, (2005)
- [125] Morawiec J. , Pawlak A. , Slouf M. , Galeski A. , Piorowska E. , Krasnikowa N. , Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, *Europ. Polym. J.*, 41: 1115–1122, (2005)

- [126] Lei S.G., Hoa S.V., Ton-That M-T., Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites, *Comp. Sci. Tec.*, 66: 1274–1279, (2006)
- [127] dubnikova I. I., berezina S.M., korolev Y.M., kim G.M., lomakin S.M., Morphology, deformation behavior and thermomechanical properties of polypropylene/maleicanhydride grafted polypropylene/layered silicate nanocomposites , *J.Appl.Polym.Sci.*, 105: 3834–3850, (2007)
- [128] Ma,J. ; Zhang,S. ; Qi, Z. ; Li,G. ;Hu ,Y., Crystallization behaviors of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *J. App. Polym.Sci.*, 83: 1978–1985, (2002)
- [129] Fedullo N., Scalvons M., Bailly C., Lefebvre J.M., Devaux J., Nanocomposites from untreated clay: a myth ?, *Macromol.Symp.*, 233, 235-245, (2006)
- [130] Korbee R., Van Geen A., WO99/29 767, DSM, invs, (1999)
- [131] Melt Made Polymer Nanocomposites, G5RD-2000-00348 (2001-2005).
- [132] Paul M.A., Delcourt C., Alexandre M., Degee Ph., Monteverde F., Dubois Ph., Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation, *Polym.Deg.Stab* 87: 535-542, (2005)
- [133] Stoclet G., Etude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide Poly(lactique), thèse de doctorat, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, Lille, (2009)
- [134] Pluta M., Galeski A., Crystalline and Supermolecular Structure of Polylactide in Relation to the Crystallization Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86: 1386–1395, (2002)
- [135] Kong Y., Hay J.N., Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 44: 623–633, (2003)
- [136] Masenelli-Varlot K., Vigier G., Vermogen A., Gauthier C., Cavaille J.-Y, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 45 : 1243–1251, (2007)
- [137] Maiti P.; Okamoto M., Crystallization Control via Silicate Surface in Nylon 6-Clay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 288: 440–445, (2003)
- [138] Kim G. M., Lee D. H., Hollmann B., Kressler J., Stoppelmann G., *Polymer*, 42: 1095–1100, (2001)
- [139] Lee D.C., Jang L. W., Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization, *J.Appl. Polym.Sci.*, 61: 1117-1122, (1996)
- [140] Noh M .W., Lee D.C., Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization, *Polym. Bul.*, 42: 619-626, (1999)
- [141] Ibanes C., David L., De Boissieu M., Seguela R., Epicier T., Robert G., Structure and Mechanical Behavior of Nylon-6 Fibers Filled with Organic and Mineral Nanoparticles. I. Microstructure of Spun and Drawn Fibers, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phy.* 42, 3876–3892 (2004)

# *Annexe*

## Annexe

### Extrusion avec injection d'eau

Une représentation schématique de cette extrudeuse est présentée en Figure 23. Ce procédé consiste à introduire simultanément le polymère et l'argile dans la zone d'alimentation par un dosage gravimétrique et à injecter l'eau sous hautes pressions dans la zone de compression. Suivent ensuite deux zones de dégazage (la première atmosphérique, l'autre avec l'action d'une pompe à vide) pour retirer l'eau injectée. L'extrudeuse est une extrudeuse co-rotative ZSK25 WLE de Coperion. La longueur de la vis est de 1m avec un rapport L/D de 40. Cette vis possède une forme qui permet d'augmenter la pression dans la zone où l'eau est injectée de manière à empêcher son évaporation. Les paramètres réglables sont les températures des différentes zones, les débits du polymère et de l'argile, le débit de l'eau injectée et la vitesse de rotation des vis.

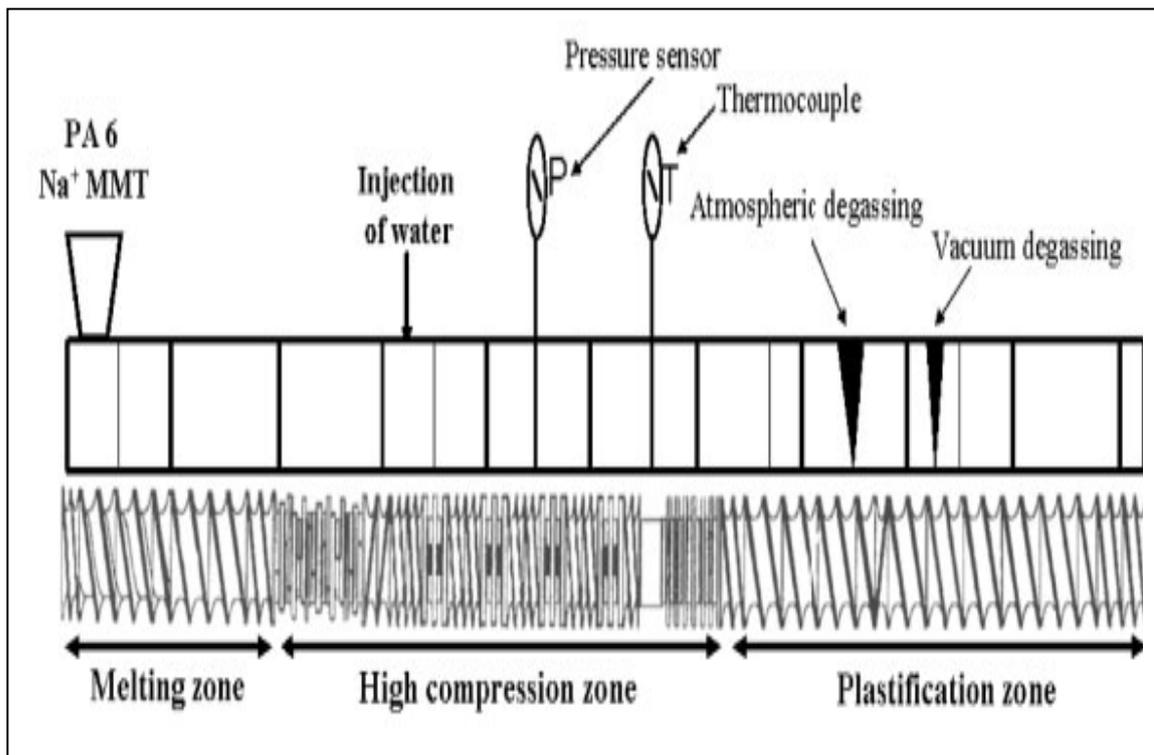


Schéma de l'extrudeuse avec le système d'injection d'eau sous hautes pressions

**Différentes valeurs des paramètres thermiques des nanocomposites mesurées**

| <b>Echantillon</b> | <b>T<sub>f2</sub> (°C)</b> | <b>ΔH<sub>f2</sub> (J/g)</b> | <b>T<sub>C</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>onset</sub>(°C)</b> |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <b>PP-g- MA</b>    | 151.4 ± 0.07               | 50.4                         | 105 ± 0.4                 | 111.2 ± 0.1                  |
| <b>PPC0A0</b>      | 145.3 ± 0.4                | 80.2                         | 115.7 ± 0.2               | 119,8 ± 0.08                 |
| <b>PPC0A5</b>      | 142,3 ± 0.2                | 73.3                         | 106.6 ± 0.2               | 109,8 ± 0.2                  |
| <b>PPC7A0</b>      | 142.3 ± 0.4                | 78.2                         | 105.2 ± 0.002             | 108,8 ± 0.1                  |
| <b>PPC3A3</b>      | 142.1 ± 0.3                | 76.9                         | 106.3 ± 0.2               | 109,2 ± 0.08                 |
| <b>PPC5A5</b>      | 142.1 ± 0.4                | 73.5                         | 106.8± 0.5                | 109,5 ± 0.5                  |
| <b>PPC7A7</b>      | 143.2 ± 0.6                | 73.1                         | 106.9 ± 0.2               | 110,1 ± 0.2                  |
| <b>PPC10A5</b>     | 141.9 ± 0.02               | 72.01                        | 106.4 ± 0.002             | 109,4 ± 0.03                 |
| <b>PPC15A5</b>     | 142.2 ± 0.004              | 77.6                         | 107 ± 0.001               | 110.1 ± 0.09                 |

Valeurs des grandeurs thermiques de la première chauffe des différents échantillons  
calculés à partir des thermogrammes de DSC

| <b>Echantillon</b>     | <b>T<sub>f1</sub> (1<sup>er</sup> pic)</b> | <b>T<sub>f2</sub> (2<sup>ème</sup> pic)</b> | <b>T<sub>cf</sub> (°C)</b> | <b>ΔH<sub>cf</sub>(J/g)</b> | <b>ΔH<sub>f</sub>(J/g)</b> | <b>T<sub>g</sub> (°C)</b> |
|------------------------|--|---|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| <b>PLA-0 5min</b>      | 148±0.5                                    | 153.5±0.5                                   | 108±0.3                    | 28±1                        | 28±0.5                     | 53. ±0.5                  |
| <b>PLA-0 10min</b>     | 147.5±0.1                                  | 153±0.5                                     | 104.5±0.1                  | 27. ±0.4                    | 29±0.3                     | 55 ±0.2                   |
| <b>PLA-0 20min</b>     | 147±0.2                                    | 153.5±0.5                                   | 108.5±0.3                  | 27.5±0.6                    | 29±1                       | 55±0.1                    |
| <b>PLA-4 eau 5min</b>  | 147±0.8                                    | 154±0.7                                     | 106.5±1.22                 | 27±0.7                      | 28±0.6                     | 54.5±1                    |
| <b>PLA-4 eau 10min</b> | 147±0.2                                    | 154±0.6                                     | 107±0.5                    | 27.5±0.4                    | 28±0.2                     | 56.5±0.6                  |
| <b>PLA-4 eau 20min</b> | 147.5±0.1                                  | 154.5±0.5                                   | 108±0.3                    | 27.5±0.6                    | 29±0.1                     | 56.5±0.6                  |

**Valeurs des grandeurs thermiques de la deuxième chauffe des différents échantillons calculés à partir des thermogrammes de DSC**

| Echantillon            | T <sub>f1</sub> (1 <sup>er</sup> pic) | T <sub>f2</sub> (2 <sup>ème</sup> pic) | T <sub>cf</sub> (°C) | ΔH <sub>cf</sub> (J /g) | ΔH <sub>f</sub> (J/g) | Tg (°C)  |
|------------------------|---------------------------------------|--|----------------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| <b>PLA-0 5min</b>      | 149.2 ±0.9                            | 154.2±0.5                              | 117.2±0.7            | 28.2±0.1                | 29±0.3                | 59±0.7   |
| <b>PLA-0 10min</b>     | 148.76±0.6                            | 153.96±0.4                             | 117±0.7              | 27.8±0.4                | 28.5±0.7              | 58.7±0.2 |
| <b>PLA-0 20min</b>     | 148.3±0.2                             | 153.94±0.2                             | 115±0.3              | 28.1±0.4                | 28.6±1.2              | 59±0.2   |
| <b>PLA-4 eau 5min</b>  | 149.3±0.9                             | 154.7±0.7                              | 117.5±0.7            | 28.1±0.2                | 28±0.4                | 59.2±0.6 |
| <b>PLA-4 eau 10min</b> | 149.7±0.2                             | 155.3±0.2                              | 118±0.3              | 27.5±0.6                | 28±0.4                | 59.5±0.2 |
| <b>PLA-4 eau 20min</b> | 149.6±0.7                             | 155±0.2                                | 118.5±0.5            | 27.5±0.8                | 28±0.9                | 59.7±0.3 |