

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière: Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Par

BOUZIDI Farida

THEME

*Elaboration et caractérisation de matériaux à base de
polymères thermoplastiques et de nanocharges lamellaires
et métalliques pour emballage*

Soutenue le 27/06/2018 devant le jury :

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Co- Directeur
HELLATI Abdelhak	M.C.A.	Univ. B. Ibrahimi B.B.A.	Examineur
DJELLALI Souad	M.C.A.	Univ. B. Ibrahimi B.B.A.	Examineur
MEGHCHICHE Abdelhak	M.C.A.	Univ. H. Lakhder Batna	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de l'université Ferhat ABBAS de Sétif.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Madame Melia GUESSOUM, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-I, d'avoir dirigé ma thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements et son soutien tout au long de ce travail, et tout particulièrement pour sa gentillesse et sa bonne humeur.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, Monsieur Nacerddine HADDAOUI, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-I, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères. Je le remercie également pour son soutien et ses encouragements.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur BENANIBA Mohamed Tahar, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-I, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier profondément Madame DJELLALI Souad, Maître de conférences à l'université Mohamed Bachir El Ibrahimi B.B.A pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur HELLATI Abdelhak, Maître de conférences à l'université Mohamed Bachir El Ibrahimi B.B.A qui a accepté de participer au jury en tant qu'examinateur.

J'exprime mes chaleureux remerciements à Monsieur MEGHCHICHE abdelhak, Maître de conférences à l'université de Batna, pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie de mon jury de thèse.

Je souhaite aussi remercier Madame Magali FOIS, Maître assistante au Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Système (CERTES EA-3481), Université Paris-Est Créteil, qui m'a encadré lors de mon séjour à Créteil, et a su avec sa gentillesse, me faire bénéficier de son expérience techniques et ses compétences scientifiques.

J'adresse mes vifs remerciements aux personnels des laboratoires de Physico Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), des Matériaux Polymères Multi-Phasiques (LMPMP) et du Hall des Polymères. Je ne saurai oublier de remercier profondément tout le personnel du département de Génie des Procédés.

Je remercie également les personnels de l'ONA (Office National de l'Assainissement) de Sétif et les personnels de service microbiologie de centre hospitalier universitaire de Sétif pour leur aide et leur collaboration.

Je remercie très sincèrement du fond du cœur mes chers parents pour leur soutien, leur aide, leurs encouragements et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude.

Merci à tous mes amis, mes collègues du laboratoire et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce que mon travail de thèse avance dans de bonnes conditions.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes frères, mon fils et mon mari pour leur énorme soutien moral.

SOMMAIRE

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	I
SOMMAIRE	IV
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES TABLEAUX	XII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
I.1 EMBALLAGE ACTIF	6
I.1.1 Définition	6
I.1.2 Différents types d’emballages actifs	6
I.1.2.1 Emballage indicateur.....	6
I.1.2.2 Emballage préparateur.....	7
I.1.2.3 Emballage interactif	7
I.1.3 Emballages antimicrobiens	7
I.1.3.1 Addition de sachets contenant l’agent antimicrobien volatil dans les emballages	8
I.1.3.2 Adsorption de l’agent antimicrobien sur les surfaces du polymère	8
I.1.3.3 Immobilisation de l’agent antimicrobien dans une matrice par des liaisons covalentes ou ioniques.....	9
I.1.3.4 Utilisation de biopolymère antibactérien	9
I.1.3.5 Incorporation de l’agent antimicrobien directement dans l’emballage.....	9
a. Agents antimicrobiens organiques.....	10
b. Agents inorganiques	10
I.1.4 Nanoparticules métalliques dans l’emballage antimicrobien.....	11
I.1.4.1 Généralités sur les bactéries	11
I.1.4.2 Mécanismes antibactérien des composites polymère/métal.....	13
I.1.4.3 Nanoparticules de cuivre	14
I.2 TECHNOLOGIE DES NANOCOMPOSITES POLYMERES/ARGILE	16
I.2.1 Minerais argileux.....	16
I.2.1.1 Structures phyllosilicatés des minerais argileux	16
I.2.1.2 Différentes classes des minéraux argileux	17
I.2.2 Structure et propriétés de la montmorillonite.....	18
I.2.2.1 Structure de la montmorillonite.....	19
I.2.2.2 Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite	20
I.2.2.3 Capacité d’échange cationique de MMT	20
I.2.2.4 Aptitude au gonflement de MMT	20
I.2.3 Influence de MMT sur la microstructure de la matrice polypropylène.....	21
I.2.3.1 Effet sur la cristallisation.....	21

I.2.3.2 Stabilité thermique	22
I.2.3.3 Propriétés de résistance au feu	23
I.3 NANOCOMPOSITES A MATRICES BIODEGRADABLES	24
I.3.1 Polymères biodégradables	24
I.3.1.1 Généralités sur les polymères biodégradables	24
I.3.1.2 Classification des polymères biodégradables.....	24
a. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles	24
b. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.....	24
I.3.2 Le poly(acide lactique).....	25
I.3.2.1 Propriétés et applications du PLA	25
I.3.2.2 Biodégradation du PLA.....	25
I.3.2.3 Dégradation microbienne du PLA	26
I.3.2.4 Dégradation enzymatique du PLA	26
I.3.2.5 Phénomène de fusion-recristallisation	27
I.3.3 Nanocomposites à matrice PLA.....	28
I.3.3.1 Dégradation thermique du PLA	29
I.3.3.2 Cristallisation du PLA dans les nanocomposites PLA/argile.....	29
I.3.3.3 Propriétés mécaniques du PLA et des nanocomposites PLA/argile	31
I.4 MELANGES DE POLYMERES	32
I.4.1 Définitions et intérêt des mélanges de polymères.....	32
I.4.2 Types de mélanges de polymères.....	32
I.4.2.1 Mélange miscible	32
I.4.2.2 Mélange immiscible	33
I.4.2.3 Mélange partiellement miscible	33
I.4.2.4 Mélange compatible	33
I.4.3 Morphologies des mélanges immiscibles.....	33
I.4.4 Compatibilisation des mélanges de polymères	34
I.4.4.1 Compatibilisation par création de liaisons physiques	35
I.4.4.2 Compatibilisation par création de liaisons chimiques.....	35
I.4.5 Mélanges polypropylène/poly(acide lactique)	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39
CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	48
II.1 Présentation des matériaux utilisés	48
II.1.1 Le polypropylène	48
II.1.2 Le poly(acide lactique)	48
II.1.3 Montmorillonite	49
II.1.4 Autres Produits chimiques	49
II.2 Techniques de mise en œuvre	49
II.2.1 Préparation de l'argile modifiée MMT-Cu ²⁺	49
II.2.2 Elaboration des mélanges et des composites PP/PLA	50
II.3 Techniques de caractérisation	51
II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	51
II.3.2 Diffraction des rayons X.....	51

II.3.3 Mise en évidence de l'activité inhibitrice	52
II.3.4 Microscopie électronique à balayage.....	52
II.3.5 Microscopie à force atomique.....	53
II.3.6 Analyse thermomécanique dynamique	53
II.3.7 Analyse calorimétrique différentielle	53
II.3.8 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	54
II.3.9 Essai mécanique de traction.....	55
II.3.10 Absorption d'eau	55
II.3.11 Perméabilité à la vapeur d'eau	55
II.3.12 Essai de biodégradation par enfouissement dans le sol	56
II.3.13 Essai de biodégradation bactérienne.....	57
II.3.14 Evaluation de l'efficacité antibactérienne au contact d'aliments	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	58
CHAPITRE III : CARACTERISATIONS DE MMT-CU²⁺ ET DES COMPOSITES A	
MATRICES HOMOPOLYMERES PP ET PLA.....	59
III.1 Caractérisation de la montmorillonite avant et après traitement	59
III.1.1 Analyse par la diffraction des rayons X de MMT et MMT-Cu ²⁺	59
III.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge de MMT et MMT-Cu ²⁺	60
III.1.3 Mise en évidence de l'activité inhibitrice de MMT-Cu ²⁺	61
III.2 Caractérisations des composites à matrice polypropylène	62
III.2.1 Caractérisation structurale par DRX des composites PP/MMT-Cu ²⁺	62
III.2.2 Effets du taux de MMT-Cu ²⁺ sur le couple de malaxage du PP.....	63
III.2.3 Propriétés viscoélastiques des composites PP/MMT-Cu ²⁺	64
III.2.4 Propriétés thermiques des composites PP/MMT-Cu ²⁺	66
III.2.5 Stabilité thermique des composites PP/MMT-Cu ²⁺	69
III.3 Caractérisation des composites à matrice poly(acide lactique)	72
III.3.1 Effets de MMT-Cu ²⁺ sur le couple de malaxage du PLA	72
III.3.2 Caractérisation structurale par DRX des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	72
III.3.3 Propriétés viscoélastiques des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	73
III.3.4 Propriétés thermiques des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	75
III.3.5 Stabilité thermique des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80
CHAPITRE IV : EFFETS DE LA TENEUR EN PLA SUR LES PROPRIETES DES	
COMPOSITES PP/PLA/MMT-CU²⁺	83
IV.1 Comportement des composites lors du mélange	83
IV.2 Caractérisation structurale des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	84
IV.3 Analyses morphologiques des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	86
IV.3.1 Observations de la morphologie par microscopie électronique à balayage	86
IV.3.2 Analyse par la diffraction des rayons X	87
IV.3.3 Caractérisation des composites par AFM.....	89
IV.4 Propriétés viscoélastiques des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	91
IV.5 Propriétés thermiques des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	94

IV.6 Propriétés mécaniques en traction des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	99
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	102
CHAPITRE V : EFFETS DE LA TENEUR EN MMT-CU²⁺ SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES A BASE DU MELANGE PP/PLA (50/50)	104
V.1 Effets du taux de MMT-Cu ²⁺ sur le couple de malaxage des composites.....	104
V.2 Caractérisation des composites à matrice PP/PLA (50/50) par DRX.....	105
V.3 Propriétés viscoélastiques des composites à matrice PP/PLA (50/50).....	106
V.4 Propriétés thermiques des composites à matrice PP/PLA (50/50)	108
V.5 Stabilité thermique des composites à matrice PP/PLA (50/50).....	112
V.6 Propriétés en traction des composites à matrice PP/PLA (50/50)	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118
CHAPITRE VI : PROPRIETES ENVIRONNEMENTALES DES MELANGES PP/PLA ET DE LEURS COMPOSITES	119
VI.1 Etude de la propriété d'absorption d'eau.....	119
VI.2 Etude de la perméabilité à la vapeur d'eau	121
VI.3 Evaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol.....	123
VI.4 Evaluation de la biodégradation bactérienne.....	125
VI.5 Evaluation de l'activité antibactérienne des films des composites	129
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	133
CONCLUSION GENERALE.....	135
PERSPECTIVES.....	138
ANNEXE	139

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Anatomie d'une bactérie.....	11
Figure I.2 Différence sur la paroi des bactéries à Gram + (a) et celles à Gram – (b).....	12
Figure I.3 Mécanisme d'activité antibactérienne des nanocomposites polymère/métal.....	14
Figure I.4 Agencement des tétraèdres et des octaèdres en couche tétraédrique et octaédrique, respectivement.....	17
Figure I.5 Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite.....	19
Figure I.6 Evolution de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre.....	34
Figure I.7 Schéma représentant la compatibilisation par création de liaisons physiques.....	35
Figure I.8 Schéma représentant la compatibilisation par création de liaisons chimiques.....	36
Figure I.9 Morphologie et propriétés mécaniques des mélanges PLA/PP/PP- <i>g</i> -MA et PLA/PP/PP- <i>g</i> -GMA.....	38

Chapitre II

Figure II.1 Structure chimique du PLA.....	47
---	----

Chapitre III

Figure III.1 Diffractogrammes RX de : a) MMT et (b) MMT-Cu ²⁺	58
Figure III.2 Spectres IRTF de : a) MMT et (b) MMT-Cu ²⁺	60
Figure III.3 Activité antimicrobienne de: (a) film de PLA, (b) film de PLA avec 5% en poids de MMT et (c) film de PLA avec 5% en poids de MMT-Cu ²⁺	61
Figure III.4 Diffractogrammes RX de MMT-Cu ²⁺ et des composites PP/MMT-Cu ²⁺ à différents taux de MMT-Cu ²⁺	62
Figure III.5 Variations du couple de malaxage des composites PP/MMT-Cu ²⁺ en fonction du temps et de la teneur en MMT-Cu ²⁺	63
Figure III.6 Variations du module de conservation des composites PP/MMT-Cu ²⁺ à différents taux de MMT-Cu ²⁺ en fonction de la température	64
Figure III.7 Variations de tan δ des composites PP/MMT-Cu ²⁺ à différents taux de MMT-Cu ²⁺ en fonction de la température.....	65
Figure III.8 Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage du PP et des composites PP/MMT-Cu ²⁺	67

Figure III.9 Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement du PP et des composites PP/MMT-Cu ²⁺	67
Figure III.10 Thermogrammes TG du PP et des composites PP/MMT-Cu ²⁺	69
Figure III.11 Thermogrammes DTG du PP et des composites PP/MMT-Cu ²⁺	70
Figure III.12 Variations du couple de malaxage du PLA et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	71
Figure III.13 Diffractogrammes RX de MMT-Cu ²⁺ et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺ à différents taux de MMT-Cu ²⁺	72
Figure III.14 Variations du module de conservation des composites PLA/MMT-Cu ²⁺ à différents taux de MMT-Cu ²⁺ en fonction de la température.....	73
Figure III.15 Variations de tan δ des composites PLA/MMT-Cu ²⁺ à différents taux de MMT-Cu ²⁺ en fonction de la température.....	74
Figure III.16 Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage du PLA et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	75
Figure III.17 Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement du PLA et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	76
Figure III.18 Thermogrammes TG du PLA et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	78
Figure III.19 Thermogrammes DTG du PLA et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	78

Chapitre IV

Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des composites à matrice PP, PLA et PP/PLA en fonction du temps et de la teneur en PLA.....	83
Figure IV.2 Spectres Infrarouge du PP-g-MA et des composites à matrice PP, PLA et mélanges (PP/PLA/PP-g-MA).....	84
Figure IV.3 Micrographies MEB des mélanges composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ : (a) 100/0/3, (b) 70/30/3, (c) 60/40/3 et (d) 50/50/3.....	86
Figure IV.4 Diffractogrammes RX des composites à matrice : (a) PLA, (b) PP, (c) PP/PLA (80/20), (d) (70/30), (e) (60/40) et (f) (50/50) préparés avec 3% de MMT-Cu ²⁺	87
Figure IV.5 Images AFM des composites à matrice : (a) PP, (b) PLA, (c) PP/PLA (90/10), (d) (70/30), et (e) (50/50) préparés avec 3% de MMT-Cu ²⁺	89
Figure IV.6 Variations du module de conservation des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ en fonction de la température.....	91
Figure IV.7 Variations du facteur de perte tan δ des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ en fonction de la température.....	92

Figure IV.8 Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	95
Figure IV.9 Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	95
Figure IV.10 Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	96
Figure IV.11 Variations de la contrainte à la rupture des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ en fonction du taux de PLA.....	99
Figure IV.12 Variations du module d'élasticité des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ en fonction du taux de PLA.....	99
Figure IV.13 Variations de la déformation à la rupture des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ en fonction du taux de PLA.....	100

Chapitre V

Figure V.1 Variations du couple de malaxage des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction de la teneur en MMT-Cu ²⁺	103
Figure V.2 Diffractogrammes RX de MMT-Cu ²⁺ et des composites des mélanges PP/PLA (50/50) à différents taux de MMT-Cu ²⁺	104
Figure V.3 Variations du module de conservation des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction de la température et de la teneur en MMT-Cu ²⁺	106
Figure V.4 Variations de tan δ des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction de la température et de la teneur en MMT-Cu ²⁺	106
Figure V.5 Thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différents taux de MMT-Cu ²⁺	108
Figure V.6 Thermogrammes DSC du cycle de refroidissement des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différents taux de MMT-Cu ²⁺	108
Figure V.7 Thermogrammes DSC du second cycle de chauffage des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différents taux de MMT-Cu ²⁺	109
Figure V.8 Thermogrammes TG du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT-Cu ²⁺	112
Figure V.9 Thermogrammes DTG du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT-Cu ²⁺	112
Figure V.10 Variations de la contrainte à la rupture du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu ²⁺	115

Figure V.11 Variations de module d'Young du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu ²⁺	115
Figure V.12 Variations de la déformation à la rupture du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu ²⁺	116

Chapitre VI

Figure VI.1 Variations de l'absorption d'eau du PP, du PLA, du mélange PP/PLA (50/50) et de leur composites en fonction du temps.....	119
Figure VI.2 Variations de l'absorption d'eau du PLA en fonction du taux de MMT-Cu ²⁺	119
Figure VI.3 Variations de l'absorption d'eau de mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu ²⁺	120
Figure VI.4 Variations de la perméabilité à la vapeur d'eau du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de nanocharge.....	121
Figure VI.5 Variations de la masse résiduelle du PP, du PLA, des mélanges PP/PLA (50/50) et de leurs composites en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	123
Figure VI.6 Photographies illustrant l'évolution de la biodégradation du PLA, du mélange PP/PLA (50/50) et de leurs composites.....	124
Figure VI.7 Films de PP, de PLA et des mélanges (PP/PLA) (50/50) exposés au Staphylocoque aureus : (a) PP, (b) PLA, (c) PLA/5% MMT-Cu ²⁺ , (d) PLA/5% MMT, (e) PP/PLA (50/50) et (f) PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ (50/50/5).....	126
Figure VI.8 Films de PP, de PLA et des mélanges (PP/PLA) (50/50) exposés à Escherichia coli: (a) PP, (b) PLA, (c) PLA/5% MMT-Cu ²⁺ , (d) PLA/5% MMT, (e) PP/PLA (50/50) et (f) PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ (50/50/5).....	127
Figure VI.9 Analyse visuelle de la détérioration bactérienne des tranches de tomate emballées dans des films de PLA et de composites PLA/MMT et PLA/MMT-Cu ²⁺	129
Figure VI.10 Analyse visuelle de la détérioration bactérienne des tranches de tomate emballées dans des films de PP et de composites PP/MMT et PP/MMT-Cu ²⁺	130
Figure VI.11 Analyse visuelle de la détérioration bactérienne des tranches de tomate emballées dans des films du mélange PP/PLA (50/50) et de son composite PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ (50/50/5).....	131

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Exemples de bactéries pathogènes.....	13
--	----

Chapitre II

Tableau II.1 Principales caractéristiques du PP FY4012E.....	47
Tableau II.2 Principales caractéristiques du PLA PLI005.....	48
Tableau II.3 Formulations des composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	49
Tableau II.4 Formulations des composites PP/MMT-Cu ²⁺ et PLA/MMT-Cu ²⁺	49

Chapitre III

Tableau III.1 Caractéristiques thermiques du PP dans les composites PP/MMT-Cu ²⁺ déterminées à partir de l'analyse DSC.....	68
Tableau III.2 Paramètres de décomposition du PP et des composites PP/MMT-Cu ²⁺	70
Tableau III.3 Caractéristiques thermiques du PLA dans les composites PLA/MMT-Cu ²⁺ déterminées à partir de l'analyse DSC.....	76
Tableau III.4 Paramètres de décomposition du PLA pur et des composites PLA/MMT-Cu ²⁺	77

Chapitre IV

Tableau IV.1 Valeurs de T _g des phases PP et PLA dans les composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ déterminés à partir de l'analyse DMTA.....	92
Tableau IV.2 Caractéristiques thermiques des phases PP et PLA dans les composites PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ déterminés à partir de l'analyse DSC.....	97

Chapitre V

Tableau V.1 Positions du pic de diffraction principal et tailles des cristallites du PP dans les systèmes PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	105
Tableau V.2 Variations des valeurs de T _g des phases PP et PLA dans les composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu ²⁺	107
Tableau V.3 Caractéristiques thermiques des phases PP et PLA dans les composites à matrice mélange PP/PLA (50/50) à différents taux de MMT-Cu ²⁺ , déterminées à partir de l'analyse DSC.....	110
Tableau V.4 Paramètres de décomposition du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT-Cu ²⁺	113

Chapitre VI

Tableau VI.1 Perte de masse durant la dégradation microbienne du PP, du PLA, des mélanges (PP/PLA) (50/50) et de leurs composites.....	125
--	-----

Introduction Générale

Introduction générale

Le polyacide lactique (PLA) est un polyester biodégradable dérivé de ressources renouvelables telles que l'amidon de plusieurs végétaux dont le maïs, le riz et la betterave à sucre [1]. Ce polymère présente une bonne transparence et un module d'élasticité élevé, peut être transformé par les moyens de mise en œuvre conventionnels des plastiques classiques et est considéré comme un matériau vert très prometteur devant être largement utilisé dans le développement des produits à usage courant en raison de sa biodégradabilité. Cependant, le PLA révèle également plusieurs inconvénients résultant de son faible allongement à la rupture, ses résistances aux chocs et à la déformation à chaud limitées, et de sa forte tendance à l'hydrolyse, ce qui limite son application dans de nombreux domaines techniques [2].

Parmi les stratégies de modification proposées pour surmonter les limites de PLA, le mélange de polymères est considéré comme étant la méthode la plus pratique et la plus économique pour obtenir des matériaux avec une combinaison avantageuse de propriétés finales et ce sans altérer sa biodégradabilité. Dans ce contexte, des mélanges de PLA avec des polymères synthétiques comme le polyéthylène à basse densité (PEBD) [3], le polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) [4] et le polycarbonate (PC) [5] et des résines biodégradables comme l'amidon thermoplastique (TPS) [6], le poly(succinate de butylène) (PBS) [7] et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) [8] ont été largement étudiés.

Le polypropylène (PP) est un polymère de commodité ayant des propriétés exceptionnelles telles qu'une faible densité, une grande aptitude à la stérilisation, d'excellentes performances mécaniques et une bonne résistance chimique à de nombreux solvants. En raison de ces caractéristiques, le PP est utilisé dans un grand nombre d'applications comme les appareils électroménagers, les pièces automobiles et les profilés extrudés. De plus, le PP présente une excellente propriété barrière à l'eau, mais sa perméabilité relativement élevée à l'oxygène limite ses applications. En revanche, le PLA a une perméabilité à l'oxygène significativement plus faible, mais présente une faible barrière à l'eau, ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications [9]. Par conséquent, le mélange de PP et de PLA apparaît comme une combinaison attrayante pour assurer la complémentarité entre les deux polymères et produire des matériaux pouvant être orientés vers l'industrie de l'emballage, en particulier.

Le mélange PP/PLA a constitué un sujet d'étude très intéressant et ce dans le but de caractériser le système en fonction de la composition et de promouvoir ses performances via des processus de compatibilisation et d'incorporation de nanocharges [10,11]. Dans ce contexte, Yoo et al. [10] ont étudié les effets des agents compatibilisants et de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques, la tension interfaciale entre le PP et le PLA ainsi que la morphologie du système présentant la composition (80/20). Ils ont trouvé que le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MA) est un agent compatibilisant convenable pour améliorer la résistance à la traction alors que le copolymère styrène éthylène/butylène-styrène greffé avec de l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) agit comme un excellent modificateur de choc. D'un autre côté, Pivsa-Art et al. [11] ont concentré leurs travaux sur les mélanges PP/PLA avec des rapports PP: PLA de 80:20 et 20:80 préparés par un procédé de moulage par injection. Ils ont remarqué une augmentation de la résistance au choc des mélanges en présence du PP-g-MA, utilisé en tant que compatibilisant.

Des composites de mélanges PP/PLA ont également été étudiés pour évaluer la possibilité de combiner les avantages des mélanges de polymères et ceux des composites. Dans ce contexte, Ebadi-Dehaghani et al. [9] ont conclu que l'addition de deux types différents de silicates, notamment les cloisites 30B et 15A aux mélanges PP/PLA diminue la perméabilité à l'oxygène en raison du chemin plus tortueux engendré par les nanocharges.

Parmi les différentes classes de films de conditionnement, l'emballage antimicrobien a suscité un grand intérêt en raison de sa contribution potentielle à l'élimination des organismes nuisibles et à la protection des aliments et des dispositifs contre la contamination microbienne. Dans ce contexte, le cuivre et ses complexes ont été largement utilisés pour inhiber la croissance des bactéries, des champignons, des virus et des algues [12]. Ainsi, les nanoparticules de cuivre, le cuivre encapsulé dans des composés organiques et inorganiques et les oxydes de cuivre supportés par des particules minérales ont été dispersés dans des matériaux pour leur conférer des propriétés biocides [13].

Dans le cas des polymères, une stratégie intéressante d'incorporation du cuivre et de développement de composites antimicrobiens consiste à élaborer de la montmorillonite modifiée par l'intercalation d'ions ou des nanoparticules de cuivre dans les galeries de la nanocharge (MMT-Cu²⁺) [14]. Ce protocole a été envisagé pour le développement des nanocomposites PEBD/MMT-Cu²⁺ [15] et époxy/MMT-Cu²⁺ [14], dans lesquels ce système combiné présente l'avantage d'être à la fois une charge renforçante et un matériau bioactif.

Le travail présenté dans cette thèse a pour but l'étude des propriétés des composites à base de polypropylène et de polyacide lactique en fonction du taux de nanocharge modifiée

MMT-Cu²⁺ préparée par un processus d'échange d'ions. Son objectif consiste aussi à suivre l'évolution des propriétés du PP après l'ajout de différents taux de PLA, notamment 10, 20, 30, 40 et 50%, d'un taux fixe égal à 3% de MMT-Cu²⁺ et d'un agent compatibilisant qui est le PP-g-MA. Les composites des mélanges PP/PLA (50/50) ont également été caractérisés en fonction de la teneur en MMT-Cu²⁺. Après l'analyse de la charge par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX), les composites élaborés ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales, notamment, les analyses dynamique mécanique (DMA), calorimétrie différentielle (DSC) et thermogravimétrie (TG) et par des observations au microscope électronique à balayage et la DRX. En outre, une attention particulière a été consacrée à l'étude de l'absorption d'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau, de la biodégradation et de l'activité antimicrobienne, afin d'évaluer le potentiel de ces matériaux à être utilisés comme emballage actif.

La thèse est répartie en six principaux chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique comprenant des notions sur les emballages antimicrobiens, des généralités sur les charges lamellaires et leurs modifications et plus particulièrement la montmorillonite. Des travaux de recherche impliquant les mélanges et composites à base de PP et de PLA ont aussi été évoqués dans cette partie.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit l'étude expérimentale réalisée. Pour cela, nous avons présenté les matériaux utilisés, les étapes de modification de la montmorillonite et l'élaboration des composites, et enfin les techniques de leur caractérisation.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude des propriétés des composites à matrice PP et PLA en fonction du taux de MMT-Cu²⁺.

Le quatrième chapitre de la thèse traite les résultats de la caractérisation des composites des mélanges PP/PLA à différents teneurs en PLA.

Le cinquième chapitre développe l'effet de la teneur en MMT-Cu²⁺ sur les propriétés des composites à base du mélange PP/PLA (50/50).

Enfin, le dernier chapitre décrit l'effet de l'incorporation de la nanocharge et de sa modification sur les propriétés d'absorption d'eau, de perméabilité et de l'aptitude à la biodégradation des composites élaborés.

Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation des principales perspectives inspirées de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* 2010;101:8493–8501.
- [2] Vainionpää S., Rokkanen P., Törmälä P. Surgical applications of biodegradable polymers in human tissues. *Prog. Polym. Sci.* 1989;14:679–716.
- [3] Djellali S., Sadoun T., Haddaoui N., et al. Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends. *Polym. Bull.* 2015;72:1177–1195.
- [4] Singh G., Kaur N., Bhunia H., et al. Degradation behaviors of linear low-density polyethylene and poly(L-lactic acid) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012;124:1993–1998.
- [5] Hashima K., Nishitsuji S., Inoue T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. *Polymer.* 2010;51:3934–3939.
- [6] Ayana B., Suin S., Khatua B.B. Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch (TPS)/poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay. *Carbohydr. Polym.* 2014;110:430–439.
- [7] Malwela T., Ray S.S. Study of morphology and crystal growth behaviour of nanoclay-containing biodegradable polymer blend thin films using atomic force microscopy. *Polymer.* 2012;53:2705–2716.
- [8] Jiang L., Wolcott M.P., Zhang J.W. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate- co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules.* 2006;7:199–207.
- [9] Ebadi-Dehaghani H., Barikani M., Khonakdar H.A., et al. On O₂ gas permeability of PP/PLA/ clay nanocomposites: a molecular dynamic simulation approach. *Polym. Test.* 2015;45:139–151.
- [10] Yoo T.W., Yoon H.G., Choi S.J., et al. Effects of compatibilizers on the mechanical properties and interfacial tension of polypropylene and poly(lactic acid) blends. *Macromol. Res.* 2010;18:583–588.
- [11] Pivsa-Art S., Kord-Sa-Ard J., Pivsa-Art W., et al. Effect of compatibilizer on PLA/PP blend for injection molding. *Energy Procedia.* 2016;89:353–360.
- [12] Jia B., Mei Y., Cheng L., et al. Preparation of copper nanoparticles coated cellulose films with antibacterial properties through one-step reduction. *Appl. Mater. Interfaces.* 2012;4:2897–2902.

- [13] Rubilar O., Rai M., Tortella G., et al. Biogenic nanoparticles: copper, copper oxides, copper sulphides, complex copper nanostructures and their applications. *Biotechnol. Lett.* 2013;35:1365– 1375.
- [14] Das G., Kalita R.D., Gogoi P., et al. Antibacterial activities of copper nanoparticle-decorated organically modified montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 2014;90:18–26.
- [15] Bruna J.E., Peñaloza A., Guarda A., et al. Development of MtCu^{2+} /LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Appl. Clay Sci.* 2012;58:79–87.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Emballage actif

I.1.1 Définition

L'emballage actif concerne tous les systèmes d'emballage qui interagissent activement avec les aliments emballés pour prolonger la durée de conservation et/ou à maintenir ou améliorer les conditions des aliments emballés. Ils sont conçus de façon à incorporer délibérément des constituants qui libèrent ou absorbent des substances dans les denrées alimentaires emballées ou dans leur environnement immédiat [1].

I.1.2 Différents types d'emballages actifs

Les emballages actifs peuvent être classés en trois grandes catégories, selon qu'ils réagissent aux conditions de conservation ou aux caractéristiques de l'aliment pour en informer le consommateur, ou qu'ils agissent sur l'aliment pour faciliter sa consommation, voire qu'ils agissent sur l'aliment pour améliorer ou préserver sa qualité jusqu'à sa consommation [2].

I.1.2.1 Emballage indicateur

Les emballages indicateurs sont conçus pour surveiller, enregistrer et traduire si un certain produit alimentaire est sûr à consommer, en termes des conditions de conservation. Les plus connus et les plus utilisés sont les indicateurs « temps - température » dont la couleur varie avec les conditions de stockage ou de traitement du produit frais ou transformé. Certains de ces indicateurs prennent en compte l'histoire cumulée temps – température, ils sont du type TTI « Time Temperature Indicators » et utilisés pour valider un procédé thermique (stérilisation, pasteurisation...). Ils sont essentiellement basés sur des réactions de type enzymatique ou de polymérisation de monomères acétyléniques. Alors que d'autres n'indiquent que le dépassement d'une température critique de façon réversible ou non. Ils sont des indicateurs du type TI « Temperature Indicators », et utilisés pour garantir au consommateur que le produit n'a été en aucun cas exposé à une température préjudiciable, notamment pour les produits frais ou congelés, ils sont basés sur l'utilisation d'encre thermochromique [2].

I.1.2.2 Emballage préparateur

Son action est liée aux conditions de préparation des aliments. Comme exemple de ce type d'emballage, il y a les emballages auto-chauffants et auto-refroidissants. La mise au point de suscepteurs destinés au chauffage par micro-ondes a beaucoup participé au développement de ce type d'emballage. Le suscepteur permet de transformer partiellement, en surface, la puissance électromagnétique en énergie thermique, ce qui améliore l'homogénéité du chauffage en évitant les points chauds.

I.1.2.3 Emballage interactif

Les emballages interactifs sont des emballages qui agissent sur l'aliment. Leur objectif est de préserver la qualité du produit en créant ou en maintenant des conditions optimales pour sa conservation [3]. Tous les mécanismes de détérioration des aliments sont visés par l'action de ces emballages : oxydation des matières grasses, brunissement, dégradation des vitamines, développement des micro-organismes, activité respiratoire des végétaux frais, etc. Ils pourront par exemple, assurer une composition gazeuse optimale à l'intérieur de l'emballage par perméabilité sélective vis-à-vis de l'oxygène, du dioxyde de carbone (CO₂), d'éthylène et de vapeur d'eau, ou bien avoir un effet antimicrobien par addition d'agent antimicrobien autorisé en tant qu'additif alimentaire. Plusieurs types d'emballages interactifs existent : absorbeurs d'oxygène, absorbeurs d'humidité, absorbeurs d'odeurs, absorbeurs d'éthylène, générateurs de CO₂, générateurs d'éthanol.

I.1.3 Emballages antimicrobiens

Les emballages antimicrobiens peuvent être classés en cinq catégories, qui sont fonction à la fois du mode de fixation de l'agent antimicrobien et de la nature de ce dernier. Les types d'emballages antimicrobiens sont donnés comme suit [4]:

- Addition de sachets contenant l'agent antimicrobien volatil dans les emballages,
- Incorporation d'agents antimicrobiens directement dans le polymère,
- Adsorber l'agent antimicrobien sur les surfaces du polymère,
- Immobilisation d'un agent antimicrobien dans une matrice par des liaisons covalentes ou ioniques,
- Utilisation de polymère ayant une activité antimicrobienne.

I.1.3.1 Addition de sachets contenant l'agent antimicrobien volatil dans les emballages

L'application commerciale la plus réussie de l'emballage antimicrobien a été des sachets qui sont enfermés ou attachés à l'intérieur d'un emballage. Trois formes prédominent: les absorbeurs d'oxygène, les absorbeurs d'humidité et les générateurs de vapeur d'éthanol.

Les absorbeurs d'oxygène et d'humidité sont utilisés principalement dans les emballages de boulangerie, de pâtes et de produits alimentaires et de viande pour empêcher l'oxydation et la condensation de l'eau. Bien que les absorbeurs d'oxygène ne soient pas censés être antimicrobiens, une réduction de l'oxygène inhibe la croissance des aérobies, en particulier des moisissures. Les absorbeurs d'humidité peuvent réduire la croissance microbienne. Plusieurs types d'emballages actifs absorbeurs d'oxygène ont été étudiés ces dernières années. A titre d'exemple, C. Altieri et al. [5] ont proposé une alternative aux emballages habituellement utilisés pour l'élimination de l'oxygène. Cette alternative consiste à utiliser des micro-organismes, aérobies pour l'élimination de l'oxygène. Pour cela des solutions à base d'hydroxyéthylcellulose ou de polyvinyl alcool ont été mélangées à un bouillon de culture de *Kocuria varians*. Ce type d'emballage a montré une grande efficacité puisque, dans les conditions de l'étude, ils ont conduit à l'élimination totale de l'oxygène au bout de 6 h pour le polyvinyl alcool et de 8 h pour l'hydroxyéthylcellulose.

I.1.3.2 Adsorption de l'agent antimicrobien sur les surfaces du polymère

Les agents antimicrobiens qui ne peuvent tolérer les températures utilisées dans le traitement des polymères sont souvent enduits sur le matériau après la formation ou sont ajoutés aux films coulés. La nisine, bactériocine produite par *Lactococcus lactis*, est parmi les agents anti-microbiens les plus utilisés sous forme d'enrobage. Ce peptide a montré une grande efficacité contre les bactéries à gram positif telles que *L. monocytogenes*, mais son efficacité est moindre contre les bactéries à gram négatif telles que *E. Coli*. Certains auteurs ont montré que ce type d'emballage présentait une grande efficacité pour l'inhibition de *Micrococcus flavus* [6]. L'efficacité de ce type de matériaux dépend principalement de la désorption et de la migration des biocides au sein de l'aliment. Il a été montré que cette migration des bactériocines dépend de la température (augmentation de la solubilité des bactériocines avec la température), de la nature de l'aliment et de la nature du polymère utilisé en tant que matrice.

I.1.3.3 Immobilisation de l'agent antimicrobien dans une matrice par des liaisons covalentes ou ioniques

L'immobilisation consiste à fixer un agent antimicrobien dans un polymère par des liaisons ioniques ou covalentes. Ce type d'immobilisation nécessite la présence de groupes fonctionnels à la fois sur l'agent antimicrobien et le polymère. Des exemples d'agents antimicrobiens avec des groupes fonctionnels sont les peptides, les enzymes, les polyamines et les acides organiques. Des exemples de polymères utilisés pour les emballages alimentaires qui ont des groupes fonctionnels sont l'éthylène-acétate de vinyle, le nylon, alcool éthylène-vinyle, polystyrène [4].

Quelques exemples d'immobilisation ionique et covalente d'agents antimicrobiens sur des polymères ou d'autres matériaux ont été publiés. Appendini et Hotchkiss [7] ont mentionné que le lysozyme, enzyme naturellement présente dans le lait et les œufs, pourrait assurer la protection intrinsèque des aliments contre les bactéries pathogènes à Gram positif telles que *L.monocytogènes*. Ils ont également mentionné une immobilisation des enzymes sur le triacétate de cellulose ayant conduit à une élimination de 90 % des *Micrococcus lysodeiktitus* après une première utilisation, et de 60 % après 20 utilisations. La fixation de l'agent antimicrobien dans le support peut se faire directement, comme les exemples donnés pour le lysozyme, comme il peut également se faire à l'aide d'une molécule intermédiaire, comme certains exemples de fixation de peptides dans le polystyrène à l'aide de polyéthylène glycol [7].

I.1.3.4 Utilisation de biopolymère antibactérien

Certains polymères sont intrinsèquement antimicrobiens et ont été utilisés dans des films et des revêtements tels que le chitosane et le poly-L-lysine. Le chitosane a des propriétés très intéressantes. Il est non-toxique, biodégradable, renouvelable, filmogène et antimicrobien. Ces propriétés font du chitosane un des biopolymères qui suscite beaucoup d'intérêt dans la recherche sur les bioemballages [4].

I.1.3.5 Incorporation de l'agent antimicrobien directement dans l'emballage

Les emballages actifs antimicrobiens, qui consistent à incorporer l'agent antimicrobien dans l'emballage, constituent une option innovante. En effet, ils offrent une plus grande efficacité dans la protection de l'aliment car ils permettent une meilleure stabilité de l'agent antimicrobien, et assurent le contrôle de son relargage vers l'aliment dans le temps. Les molécules antimicrobiennes généralement utilisées peuvent être organiques ou inorganiques.

a. Agents antimicrobiens organiques**• Huiles essentielles**

Ce sont des composés aromatiques, extraites par distillation à partir de végétaux (herbes, fleurs, feuilles, fruits, graines, bourgeons, écorces et racines). Il existe plusieurs types d'huiles essentielles connus pour leurs vertus antibactériennes (essence de térébenthine, de romarin, de lavande, d'anis, etc...) [8]. Cependant, l'application de ces huiles reste difficile à cause de leur volatilité.

• Chlorure de poly(hexaméthylène biguanide) (PHMB)

Le PHMB (nom commercial: Vantocil,) est formé par une succession de molécules de biguanide et d'hexaméthylène. Sa masse molaire est d'environ 2500 g/mol. Il y a formation de cations lorsqu'il est en contact de l'eau, ce qui lui confère son caractère antibactérien [9].

• Hexaméthylène tétramine (HMT) en tant que biocide

Ce dernier est un agent antimicrobien issu de l'industrie médicale dont l'action résulte de la libération de formaldéhyde qui agit sur les enzymes et les protéines existantes dans la cellule bactérienne. L'incorporation de 5 % de HMT dans le polyéthylène à faible densité (PEBD) [10] permettrait de réduire le nombre de bactéries lactiques de 108 UFC/g à 106,5 UFC/g sur du jambon.

b. Agents inorganiques

Ce deuxième groupe englobe essentiellement les métaux, les sels métalliques et les oxydes métalliques.

✓ Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques (MgO, CaO, ZnO, etc..) de par leurs propriétés photocatalytiques, sont des composés capables de détruire les microorganismes [11]. Ils sont plus intéressants que les composés organiques du fait de leur forte stabilité thermique, et se conservent pendant l'opération de filage en voie fondue. Une étude comparative menée par Raghupathi et al. [12] sur six nanoparticules d'oxydes métalliques a montré que le ZnO inhibe de manière significative la croissance de plusieurs bactéries pathogènes.

✓ Métaux et sels métalliques

Plusieurs métaux lourds, seuls ou en composés, sont toxiques pour les microorganismes à faible concentration. Ils éliminent les bactéries en se liant aux protéines pour les désactiver. Le cuivre, le zinc et le cobalt sont utilisés comme agents antibactériens, mais l'argent reste le métal le plus utilisé dans l'emballage [9].

Certains composés peuvent avoir à la fois un effet antimicrobien et antioxydant. C'est le cas du nitrite de sodium, qui, incorporé dans du PEBD, présente une activité anti-bactérienne contre *Bacillus subtilis* et *Aspergillus niger*. Cependant, ce type d'emballage n'a montré que de faibles propriétés mécaniques qui s'illustrent par une très faible résistance à la rupture [13].

I.1.4 Nanoparticules métalliques dans l'emballage antimicrobien

I.1.4.1 Généralités sur les bactéries

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires procaryotes. Elles ont une taille de l'ordre du micromètre (μm), comprise entre 200 nm (nanobactéries) et 1 mm (bactéries géantes) ; chez toutes les espèces bactériennes (figure I.1), il y a des éléments communs et constants (paroi bactérienne, membrane cytoplasmique, cytoplasme et génôme) et des éléments facultatifs que nous retrouvons chez certaines espèces (plasmides, capsule, flagelle et pili). Chacun de ces éléments a un rôle particulier dans la vie de la cellule [13].

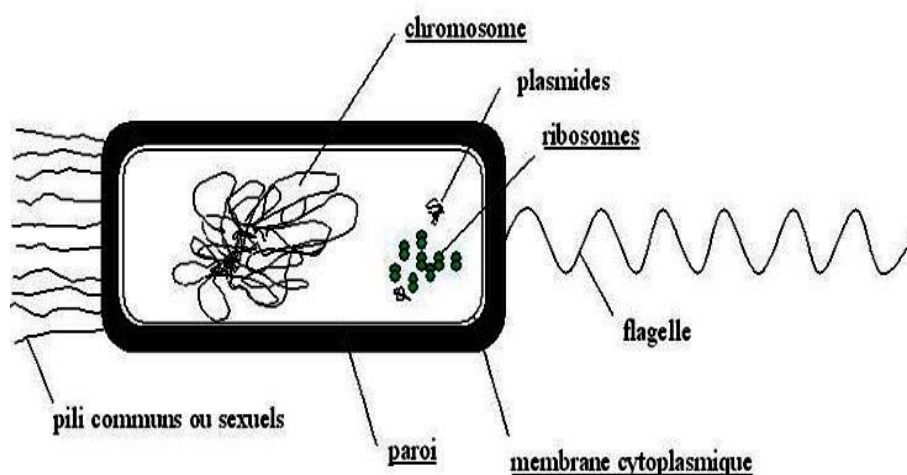


Figure I.1 Anatomie d'une bactérie [14]

La paroi bactérienne conditionne la forme des bactéries et les protège contre les agressions extérieures (pression, température, sécheresse, etc...). Sa structure est différente selon le groupe de bactéries (Gram positif ou Gram négatif) (figure I.2). Les parois des deux groupes de bactéries ont un élément commun qui est le peptidoglycane (encore appelé muréine). La muréine est un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires de polysaccharides constituées de molécules de N-acétylglucosamine et N-acétylmuramique reliées par des ponts peptidiques (acides aminés) [14]. Pour les bactéries à Gram +, la muréine est associée à des polymères d'acides teichoïques (polyalcools) et lipoteichoïques [14]. Dans le cas des bactéries à Gram -, la couche de peptidoglycane est plus fine, cependant nous

retrouvons une membrane externe supplémentaire. Celle-ci est composée de lipopolysaccharides et de lipoprotéines [15].

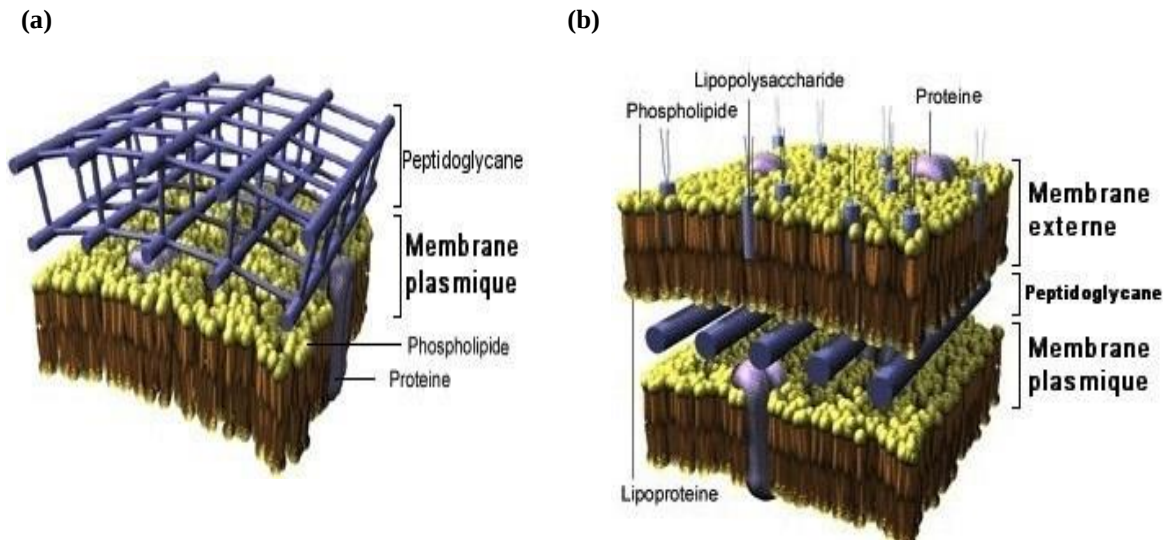


Figure I.2 Différence sur la paroi des bactéries à Gram + (a) et celles à Gram – (b) [14]

La différence de nature chimique entre les bactéries à Gram + et -, et même au sein de la même espèce, conditionne la différence de sensibilité d'une bactérie à l'autre face aux agents antibactériens. De manière générale, la survie d'une bactérie dépend du bon fonctionnement de ces organes. Ainsi, les biocides peuvent agir par l'altération et l'inhibition de la synthèse de la paroi cellulaire, notamment par l'altération de la perméabilité de la membrane cytoplasmique, et par l'inhibition de la synthèse des protéines et de l'activité enzymatique de la cellule [9].

Il existe plusieurs souches dans chacune des deux familles de bactéries. Le tableau I.1 donne quelques exemples de bactéries pathogènes.

Tableau I.1 Exemples de bactéries pathogènes [16]

Bactéries	Influence sur le corps humain		Habitat dans le corps humain
	Odeur	Pouvoir pathogène	
Gram positif			
Staphylococcus aureus	+	Infections nosocomiales et diverses	Peau, nez, bouche, pharynx, GI (Gastro-Intestinal) inférieur.....
Streptococcus pneumoniae		Infections diverses	Bouche, pharynx.....
Gram négatif			
Escherichia coli	+	Ulcération	GI inférieur, bouche, nez, et pharynx,....
Pseudomonas aeruginosa		Infection urinaire	GI inférieur, bouche, et pharynx

I.1.4.2 Mécanismes antibactérien des composites polymère/métal

Pour les composites polymère/métal, le mécanisme toxique principal concerne les nanoparticules, et deux voies sont possibles selon l'espèce considérée comme agent actif: (1) la nanoparticule métallique ou (2) les ions métalliques libérés des particules. Cependant, plusieurs études indiquent que la libération d'ions est la force motrice derrière les propriétés antimicrobiennes des nanoparticules [17,18]. En effet, la plupart des analyses concernant les nanoparticules métalliques antimicrobiennes se sont concentrées sur la libération des ions métalliques au lieu de la particule absorbée par les bactéries [19-21].

Le seul mécanisme approprié pour la libération d'ions métalliques est la corrosion des particules présentes dans la masse du polymère en raison de la diffusion des molécules d'eau provenant du milieu bactérien dans la surface des particules [22]. Lorsque l'eau avec de l'oxygène dissous atteint les particules du métal incorporées dans le polymère, le processus de corrosion standard se produit [22-24]. Ensuite, les ions provenant de la corrosion ou de la dissolution peuvent diffuser à travers la matrice polymère et finalement être libérés. Ce mécanisme est confirmé pour les nanoparticules de cuivre en comparant l'analyse de diffraction des rayons X du composite original avec la diffraction du même échantillon mais immergé dans l'eau. Dans ce dernier cas, de nouveaux pics de diffraction apparaissent liés à une couche d'oxyde de cuivre (Cu_2O) formée à la surface de la particule [23,24].

La figure I.3 schématise les étapes de mécanismes du comportement antimicrobien des nanocomposites polymère/métal qui sont comme suit : (1) l'adsorption des bactéries sur la surface du polymère déclenchant la diffusion de l'eau à travers la matrice polymère due au

milieu entourant les bactéries; (2) l'eau avec l'oxygène dissous atteint la surface des nanoparticules métalliques incorporées permettant des processus de dissolution ou de corrosion et de cette manière les ions métalliques sont libérés; (3) les ions métalliques atteignent la surface de composite endommageant la membrane des bactéries; (4) Par la suite, les ions métalliques peuvent diffuser dans les bactéries [25].

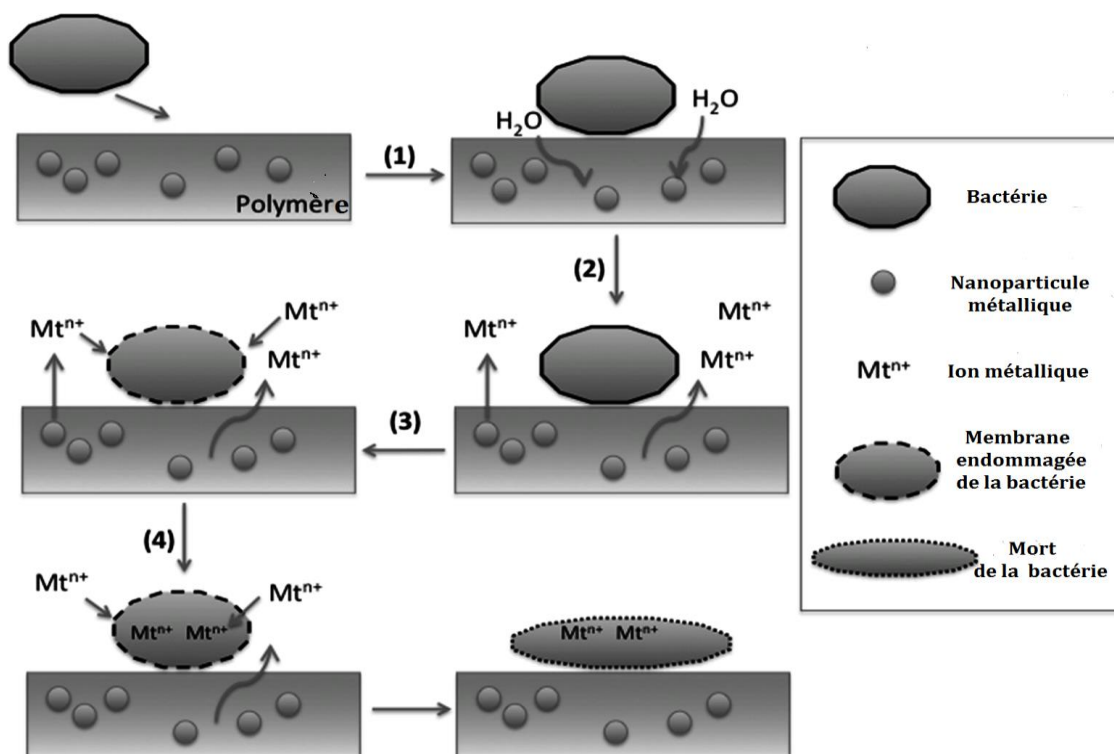


Figure I.3 Mécanisme d'activité antibactérienne des nanocomposites polymère/métal [25]

I.1.4.3 Nanoparticules de cuivre

L'utilisation du cuivre en tant qu'agent antibactérien est connue depuis longtemps et remonte aux civilisations anciennes qui utilisaient différentes formes de composés de cuivre pour traiter plusieurs affections et maintenir l'hygiène [26,27]. Les anciens égyptiens stérilisaient l'eau potable et les blessures en utilisant des métaux tels que l'argent et le cuivre, tandis que les Romains cataloguaient de nombreuses utilisations médicinales du cuivre pour diverses maladies. Enfin, les Aztèques traitaient les maux de gorge avec du cuivre, tandis qu'en Perse et en Inde, on appliquait du cuivre pour traiter les furoncles, les infections oculaires et les ulcères vénériens [27].

Le mécanisme de l'action antibactérienne du cuivre a été étudié plus récemment, et il semble qu'il exerce son effet meurtrier par des réactions redox complexes se produisant dans les cellules. L'interaction du cuivre avec les groupes sulfhydryles des enzymes est l'une des

voies d'oxydation des protéines menant à la formation de radicaux réactifs à l'oxygène qui causent des dommages irréparables tels que l'oxydation des protéines et le clivage des molécules d'acide désoxyribonucléique (ADN) et acide ribonucléique (ARN) [28-31].

Longano et al. [32] ont incorporés des nanoparticules de cuivre dans une matrice de polymère biodégradable pour préparer des systèmes antibactériens pour les nouveaux emballages alimentaires actifs. Les nanocomposites préparés ont montré une bonne activité antibactérienne sur *Pseudomonas* spp.

Il est bien connu que les ions métalliques, tels que le cuivre ont de puissants effets inhibiteurs pour différentes bactéries. Dans ce contexte, La montmorillonite (MMT) et la montmorillonite échangée par les ions Cu^{2+} (MMT-Cu) ont été utilisées pour étudier l'activité antibactérienne sur *Aeromonas hydrophila*. Les résultats ont indiqué que la MMT n'avait aucune activité antibactérienne. Alors que la concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration bactéricide (MBC) de MMT-Cu sur *A. hydrophila* sont respectivement de 150 et 600 mg/L [33]. Le mécanisme antibactérien de MMT-Cu est principalement attribué à la forte adsorption de MMT-Cu et à l'efficacité antibactérienne des ions de cuivre chargés dans les nanoparticules d'argile [34].

1.2 Technologie des nanocomposites polymère/argile

1.2.1 Minerais argileux

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. Le plus connu et utilisé des minerais argileux est connue sous le nom de "Montmorillonite", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. La Montmorillonite est utilisée également comme catalyseur, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ou comme membrane pour les procédés de filtration dans l'industrie agroalimentaire; elle est également utilisée pour les boues de forage dans l'industrie pétrolière [35].

1.2.1.1 Structures phyllosilicatés des minerais argileux

Les phyllosilicates sont formés à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène, et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH}_6)$), qui ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxydes OH et leur centre par un atome d'aluminium ou de magnésium comme le montre la figure I.4. Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique (T) et octaédrique (O), reliées entre elles par la mise en commun d'atomes oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique [36,37].

L'association des couches tétraédrique et octaédrique constitue un empilement compact présentant des cavités octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. L'occupation de la couche octaédrique peut être faite soit par 2 M^{3+} (Al^{3+} par exemple), soit par 3 M^{2+} (Mg^{2+} par exemple), ce qui conduit à distinguer les phyllosilicates dioctaédriques (deux sites octaédriques sur trois sont occupés), des phyllosilicates trioctaédriques (tous les sites sont occupés).

Les couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et, plus rarement, avec Fe^{3+} . Les sites octaédriques, quant à eux, sont généralement occupés par les cations Al^{3+} , éventuellement substitué par Fe^{2+} et surtout Mg^{2+} , pour les couches de type dioctaédrique et Mg^{2+} pour les couches trioctaédriques [37].

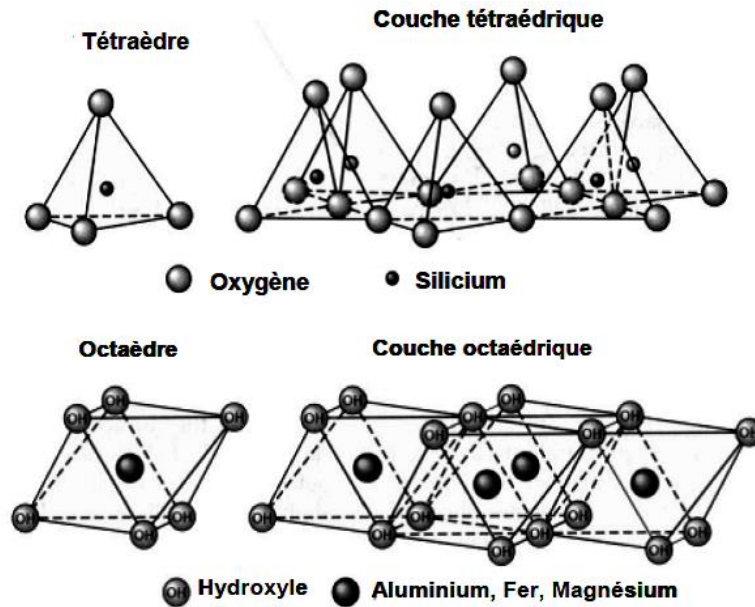


Figure I.4 Agencement des tétraèdres et des octaèdres en couche tétraédrique et octaédrique, respectivement [38]

I.2.1.2 Différentes classes des minéraux argileux

Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. La classification principale, selon les minéralogistes, est comme suit :

✓ **Minéraux argileux T-O ou 1/1:** Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH^- de la couche octaédrique. Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O^- présents sur la surface supérieure et les atomes H^+ de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau. Dans ce groupement, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la kaolinite. Les minéraux argileux T-O ont une distance interlamellaire d'environ 7 Å [38].

✓ **Minéraux argileux T-O-T ou 2/1 :** Dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdre) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première. Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. Plusieurs argiles situées dans ce classement ont été utilisées comme renfort pour les composites classiques, comme par exemple le mica, le talc, etc.

Naturellement, les argiles T-O-T peuvent se trouver dans trois situations différentes : (1) pas de substitution isomorphe, (2) substitutions octaédriques et (3) substitutions tétraédriques. Dans la première situation, comme par exemple pour le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{3+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O. Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. C'est l'exemple du mica, terme qui désigne un groupe de 29 minéraux phyllosilicatés au clivage basal parfait. Il présente des substitutions tétraédriques : un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par l'introduction d'ions potassium K^+ , qu'on appelle alors cation compensateur. L'épaisseur de feuillet T/O/T est d'environ 10 Å [37,38].

✓ **Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1:** Ce groupe d'argile se compose de deux feuillets ayant une structure T-O-T. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, structure de brucite ou de gibbsite. Les minéraux argileux T-O-T-O, comme la chlorite, présentent une distance interlamellaire de 14 Å [38].

I.2.2 Structure et propriétés de la montmorillonite

Parmi les phyllosilicates, les smectites, surtout la montmorillonite, ont été largement utilisés pour préparer des argiles organophiles en raison de ses excellentes propriétés, telles que la capacité d'échange cationique élevée, le comportement de gonflement, les propriétés d'adsorption et de grande surface spécifique [39].

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat [40] et identifiée par Knight en 1986 [41]. À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2/1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique, $Si_4O_{10} Al^{3+}_{(2-x)} Mg^{2+}_x (OH)_2$, dépend du gisement dont elle est extraite [42,43].

I.2.2.1 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite appartient à la famille des phyllosilicates 2:1, minéraux aluminosilicatés, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels. La montmorillonite présente une structure en feuillets constitués chacun par une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice (figure I.5). 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 Al^{3+} sera remplacé par 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. Chaque feuillet individuel possède une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur variant de 500 nm à 0,1 μm , ce qui lui confère un facteur de forme très élevé. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [44,45]. Les feuillets sont alors séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfeuillets d (d-spacing), régie par les forces de Van der Waals [46].

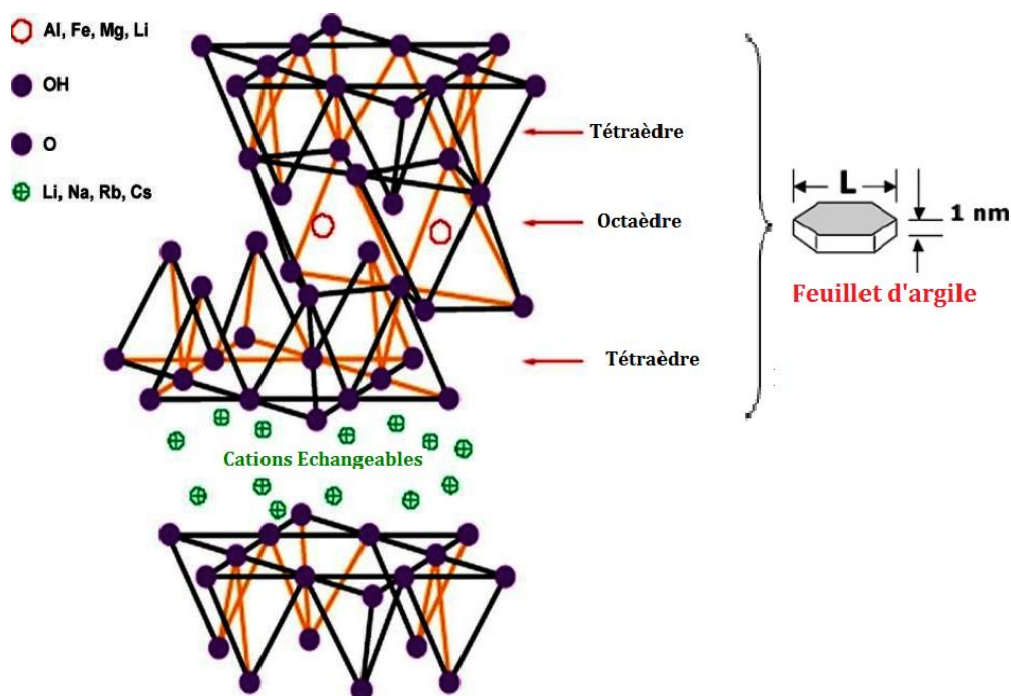


Figure I.5 Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite [47]

Lorsque le niveau d'exfoliation est atteint, les feuillets présentent une surface spécifique très importante, d'environ 700 m^2/g . Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), appelés agrégats [46].

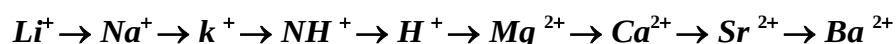
I.2.2.2 Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite

Avec une épaisseur faible (environ 1nm 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 [48,49]. Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, Fornes [50] 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. Aussi, 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 [48]. De plus, le caractère inorganique des plaquettes de MMT permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite en jouant le rôle d'agent anti-feu physique [51].

I.2.2.3 Capacité d'échange cationique de MMT

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux, et en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets. D'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire sont plus élevées.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :



Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique (CEC). La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milli-équivalents pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 méq /100g [40].

I.2.2.4 Aptitude au gonflement de MMT

Les forces d'origine électrostatique ou de type van der Waals qui maintiennent les feuillets liés sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration, indépendamment de l'eau, d'espèces volumineuses organiques ou minérales [40]. Ceci constitue une des propriétés caractéristiques des smectites; la capacité de gonflement.

Parmi les propriétés les plus importantes de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est dû à l'adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [52]. Ce gonflement est un processus réversible. D'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [52,53].

I.2.3 Influence de MMT sur la microstructure de la matrice polypropylène

I.2.3.1 Effet sur la cristallisation

L'addition de l'argile dans la matrice polypropylène (PP) présente des effets différents sur la vitesse de cristallisation. L'argile conduit à une vitesse de nucléation plus grande et des sphérolites plus petites, pour des nanocomposites intercalés [54-56]. Ma et al. [56,57] ont étudié le comportement de cristallisation isotherme des nanocomposites PP/MMT et ont découvert que l'effet de nucléation de MMT entraînait une augmentation de la vitesse de cristallisation globale. Liu et al. [58] ont trouvé que la cristallinité des nanocomposites PP/argile diminuait à mesure que la teneur en argile augmentait. Raka et al. [59] ont trouvé que l'argile modifiée favoriserait également la formation des cristaux β dans les composites à matrice PP. Perez et al. [60] ont étudié la croissance des sphérolites dans les nanocomposites d'argile à base de PP et conclu que l'effet de nucléation des nanoparticules d'argile réduit la taille des sphérolites et augmente leur densité.

L'ajout de l'agent compatibilisant seul à la matrice polypropylène diminue d'une manière significative la vitesse de cristallisation [61]. Cette dernière affecte la structure de la nanocouche, ainsi, durant la cristallisation des nanocomposites intercalés, l'espace interfoliaire peut être augmenté en augmentant la température de cristallisation [62]. Des températures élevées de cristallisation conduisent aussi à une augmentation des fractions de la forme γ et une diminution des fractions de la forme α d'un nanocomposite de polypropylène intercalé. A des températures de cristallisation supérieures ou égales à 110°C, l'argile s'est avérée être principalement située dans les régions inter-sphérolitiques donnant lieu à un

module plus élevé. Les monocouches peuvent en plus perturber la structure et augmente la distance inter-chaines, ceci conduit à des propriétés barrières meilleures [63].

Liu et al. [64] ont également constaté que la montmorillonite joue un rôle d'agent de nucléation lors de la cristallisation du PP. Ils ont déduit cet effet par suite à l'augmentation de la température de cristallisation du polypropylène après l'addition de seulement 1% de montmorillonite, mais ils n'ont noté aucune modification de la structure cristalline du polymère.

I.2.3.2 Stabilité thermique

L'influence de la charge sur la stabilité thermique du PP est très complexe. De nombreuses études ont rapporté une augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites par rapport au PP vierge en présence d'une argile organophile (OMMT) [65,66]. Cependant, d'autres auteurs ont décrit que la dégradation de la matrice polymérique est accélérée en raison de la présence de la même argile [67,68]. Santos et al. [65] ont étudié les nanocomposites PP/OMMT et vérifié que l'incorporation de la charge induit une augmentation de la stabilité thermique ainsi que de la résistance au feu même en petites quantités. Dans un autre travail, Golebiewski et Galeski [66] ont étudié la stabilité thermo-oxydative des nanocomposites PP/OMMT. Ils ont utilisé différentes techniques d'analyse, notamment, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (TGA) ainsi que la microscopie électronique à transmission (MET) et les essais de perméabilité à l'oxygène. Les résultats ont montré une inhibition significative de la dégradation thermique de la matrice polymérique dans les nanocomposites. La température de dégradation dans une atmosphère inerte était de l'ordre de 420°C pour les nanocomposites au lieu de 300°C pour la matrice PP vierge. Les auteurs ont également vérifié que les nanocomposites pourraient être moins sensibles à l'oxydation thermique. Ceci a été attribué à la présence de l'argile lamellaire qui agit en augmentant le chemin de diffusion de l'oxygène ou des produits volatils. Cependant, le travail de Gutierrez et al. [68] a démontré que la montmorillonite dans le nanocomposite du PP fournit un effet catalytique conduisant à une réduction du temps nécessaire à l'oxydation thermique du matériau. Les auteurs ont indiqué que plus la teneur en montmorillonite est élevée et plus la concentration d'oxydation du matériau est élevée.

I.2.3.3 Propriétés de résistance au feu

Depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, un engouement grandissant pour ces systèmes est mis en évidence et ce pour substituer les matériaux formulés à base d'agents anti-feu par des polymères nanocomposites [69]. Qin et al. [69] ont étudié les propriétés de résistance au feu du PP et des nanocomposites PP/MMT et PP/OMMT. Ils ont constaté un taux maximum de chaleur libérée de 66%, plus faible pour le nanocomposite que pour la matrice pure, ce qui est typique pour des nanocomposites polymère/argile. Le gain est de 51% pour le composite à l'argile non modifiée qui est totalement immiscible avec la matrice.

I.3 Nanocomposites à matrices biodégradables

I.3.1 Polymères biodégradables

I.3.1.1 Généralités sur les polymères biodégradables

Les polymères biodégradables appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 60. Ils comportent des groupements hydrolysables telles que les fonctions amide, ester, anhydride, urée, uréthane ou encore acétal. Ces groupements sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement, vu leur forte sensibilité à la dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement à l'hydrolyse chimique. Les macromolécules sont alors converties en CO₂, en méthane (CH₄), H₂O, biomasse, engrais et autres substances naturelles [70]. Parmi les polymères biodégradables issus de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent pour la préparation des nanocomposites, on peut citer le polyacide lactique (PLA), le poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) et ses copolymères, l'amidon thermoplastique, la cellulose,...[71].

I.3.1.2 Classification des polymères biodégradables

Parmi les polymères biodégradables, nous pouvons distinguer deux grandes familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

a. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

Il existe un certain nombre de polymères biodégradables qui peuvent être obtenus à partir du pétrole. On dit alors que la source de carbone de ces matériaux est d'origine fossile. Parmi ces matériaux, on distingue les polyéthers (type polyéthylène glycol), les polyuréthanes, les polyamides, les polyvinyliques (le polyvinyl- alcool qui est le seul polymère vinylique de haute masse moléculaire biodégradable) et les polyester (par exemple, le poly- ϵ -caprolactone et le polybutylène-succinate, ou le poly-butylène-adipate téréphtalate...) [72].

b. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères issus de ressources renouvelables ne sont pas forcément biodégradables. Ce n'est pas la source de la matière première qui détermine si un matériau est biodégradable ou non mais sa structure chimique. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [73]:

- les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acides gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA);

- les polymères issus directement des ressources végétales, tels que les polysaccharides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.
- les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse, tels que les polymères dérivés des acides lactiques, dont le PLA.

I.3.2 Le poly(acide lactique)

I.3.2.1 Propriétés et applications du PLA

Parmi les polyesters aliphatiques biodégradables, le PLA a reçu l'attention des scientifiques à cause de son rôle très important dans plusieurs domaines. En effet, le monomère de base de ce polymère (acide lactique) peut être produit en grande quantité par fermentation à partir des ressources renouvelables (matériaux féculents et sucres). Aussi, le PLA est un thermoplastique qui présente de bonnes propriétés mécaniques, de faible perméabilité aux gaz et qui peut être traité par des techniques conventionnelles (moulage par injection, moulage par soufflage, thermoformage et extrusion). Ce qui lui permet de répondre aux cahiers des charges de diverses applications principalement dans le domaine du biomédical [74]. Grâce à ses propriétés, un grand nombre d'études ont été effectuées sur le PLA et ses copolymères dans le domaine biomédical [75]. Plus récemment, le PLA a été utilisé sur d'autres marchés tels que celui des emballages et du textile, qui représentent des tonnages annuels importants. Cependant, il existe quelques limitations actuelles, telles que sa tenue à l'eau ou sa résilience qui restent améliorables afin d'assurer un plus large domaine d'application à ce polymère.

I.3.2.2 Biodégradation du PLA

En général, la dégradation d'un polymère s'effectue au niveau de sa chaîne principale ou ses chaînes secondaires. La dégradation des polyesters biodégradables s'effectue soit par voie chimique ou biologique et dans certaines étapes de ce processus, les deux voies peuvent être apparaître au même temps. Il existe dans la nature des microorganismes (bactéries, levures, champignons, etc.) qui sont responsables de la dégradation microbiologique des polymères par la sécrétion d'enzymes ou des produits chimiques (à savoir acides ou peroxydes). Il y a aussi des microorganismes qui provoquent la digestion des polymères en causant par la suite un vieillissement mécanique, chimique ou enzymatique de ces matériaux [76].

La dégradation du PLA s'effectue dans un milieu humide et sous des températures élevées. Sa décomposition environnementale s'effectue selon un processus de deux étapes. D'abord, une hydrolyse lente des chaînes de PLA de masse moléculaire élevée qui donne

naissance à des oligomères de masse moléculaire plus faible. Ce processus peut être influencé par certains facteurs à savoir, des acides ou bases, l'humidité et la température. À la fin de cette première phase, un changement significatif dans la structure de polymère est signalé. Ensuite, dans la seconde phase, des microorganismes interviennent pour poursuivre le processus de dégradation par la transformation des oligomères de faible masse moléculaire en dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (en présence d'oxygène) ou méthane (en absence d'oxygène), c'est l'étape de minéralisation [77].

Ohkhika et Lee [78], Chelghoum et al. [79] et Medjdoub et al. [80] ont démontré que la dégradation de PLA dans le sol est lente. En effet, l'enterrement des feuilles de PLA dans le sol pendant 6 semaines n'a donné aucun signe de dégradation. Le poly(acide lactique) peut être aussi dégradé dans un compost où il est hydrolysé en petites molécules (oligomères, dimères et monomères) à une température variant de 50 à 60°C pendant 45 à 60 jours. Ces petites molécules sont ensuite dégradées en CO_2 et H_2O par des microorganismes demeurant dans le compost [81].

I.3.2.3 Dégradation microbienne du PLA

La dégradation microbienne du PLA a été réalisée la première fois par Pranamuda et al. [82] en utilisant une souche bactérienne appelée actinomycete *Amicolatopsis* isolée à partir du sol. L'étude de la dégradation de L-PLA au moyen de cette souche a montré, que pendant 14 jours de culture, 60% de la masse de polymère était dégradée. Il a été aussi conclu que la présence de substances naturelles telles que la gélatine dans le milieu de culture provoque une activité de dégradation élevée de L-PLA en présence de plusieurs microorganismes. En effet, l'addition de gélatine dans le milieu de culture a amélioré l'activité de dégradation de L-PLA de 76 % par l'intervention de ce champignon. Les microorganismes, *Lentzea waywayandensis* et *Kibdelosporangium*, sont capables de dégrader plus de 95 % de la masse des films de PLA de haut poids moléculaire dans un milieu basique contenant 0,1 % de gélatine pendant 14 jours [81].

I.3.2.4 Dégradation enzymatique du PLA

Les enzymes jouent un rôle important dans le mécanisme de dégradation des polymères. La dégradation enzymatique des polyesters aliphatiques par hydrolyse est un processus qui se fait en deux étapes. La première étape consiste en l'adsorption de l'enzyme sur la surface du substrat, suivie de la seconde étape au cours de laquelle se produit l'hydrolyse des liaisons esters du substrat [81].

Williams [83] a été le premier à étudier la dégradation enzymatique du L-PLA au moyen de l'enzyme protéinase de T. album. Par la suite, Oda et al. [84] ont examiné la dégradation enzymatique du L-PLA à 50°C en utilisant 56 protéases commerciales. Pour montrer la sensibilité de la dégradation de PLA vis-à-vis des enzymes, une exposition enzymatique pendant 48 h de PLA pur a pu provoquer une dégradation de 20 % de son poids total [77].

Plusieurs facteurs peuvent affecter la biodégradation des polymères, à savoir :

- Facteurs associés avec la structure de 1^{er} ordre (structure chimique, masse moléculaire et distribution de la masse moléculaire) ;
- Facteurs associés avec la structure d'ordre supérieur (température de transition vitreuse (T_g), température de fusion (T_f), cristallinité et structure cristalline) ;
- Facteurs reliés aux conditions superficiels (propriétés hydrophobes et hydrophiles, surface).

En effet, plusieurs études ont montré que la partie cristalline de PLA est beaucoup plus résistante à la biodégradation que la partie amorphe, et que la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la cristallinité. La masse moléculaire influe sur le processus de dégradation des polymères. Dans le cas des polyesters, les polymères de masse moléculaire élevée se dégradent lentement comparés à ceux de faible masse moléculaire. La température de fusion des polyesters affecte considérablement leur dégradation enzymatique. La biodégradation est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de fusion [81].

I.3.2.5 Phénomène de fusion-recristallisation

Les polymères possédant une cinétique de cristallisation lente peuvent présenter un double pic de fusion. Ce phénomène peut être attribué à un mécanisme de fusion-recristallisation [85]. Dans ce cas, la fusion des cristaux imparfaits est immédiatement suivie d'une recristallisation sous forme de cristaux plus parfaits. Les deux endothermes correspondent alors, respectivement, à la fusion des cristaux imparfaits et à celle des nouveaux cristaux. Ce phénomène est d'autant plus probable que la fusion intervient loin de la température de fusion d'équilibre (T_f^0). Dans le cas du PLA, la fusion des cristaux a lieu aux alentours de 150°C alors que la température d'équilibre a été évaluée aux alentours de 200°C (196°C [86] et 207°C [87]).

Yasuniwa et al. [88] ont fait varier les vitesses de refroidissement et de chauffe en DSC et mesuré l'évolution des deux pics de fusion. Le premier pic augmente avec la vitesse de chauffe. Pour des vitesses de chauffe trop rapide, la recristallisation ne peut avoir lieu et seulement la fusion des cristaux imparfaits peut être observée. Par contre, lorsque la vitesse de refroidissement est trop importante, les échantillons après refroidissement sont amorphes. Au cours de la chauffe, il y a apparition d'une cristallisation froide et d'un seul pic de fusion quelle que soit la vitesse de chauffe. Kulinski et al. [89] ont observé lors du cycle de chauffage à 10°C/min que le PLA ne possède qu'un seul pic de fusion alors que les échantillons de PLA plastifiés par quelques pourcents de polyéthylène glycol (PEG) présentent un double pic de fusion. Ces auteurs ont alors expliqué que le PLA plastifié présente une cristallisation froide dont l'écart à T_f est plus important que dans le cas du PLA pur.

I.3.3 Nanocomposites à matrice PLA

Pour comprendre l'effet de l'argile modifiée sur la structure et les propriétés des nanocomposites, Chang et al. [90] ont préparé des nanocomposites à base de PLA et de trois différentes montmorillonites organomodifiées, respectivement, par les groupements hexadécylamine (C16–MMT), le dodécyltriméthyl (DTA–MMT), et la Cloisite 25A (C25A), via la méthode d'intercalation en solution. Les différents résultats observés dépendent à la fois du type de montmorillonite et du taux de charge dans la matrice. Les meilleures propriétés mécaniques et barrière à l'oxygène ont été enregistrées pour le nanocomposite contenant entre 8 et 10% en masse de C16–MMT.

De nombreux auteurs ont étudié la dispersion des argiles dans le PLA par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET) et les mesures rhéologiques [90–92]. Rhim et al. [91] ont préparé des nanocomposites à base du PLA et des deux Cloistes 20A et 30B. Les résultats de DRX ont montré l'augmentation de la distance interfoliaire de 2,4 à 3,2 nm pour la C20A et de 1,9 à 3,1 nm pour la C30B, en raison de l'intercalation des chaînes du polymère entre les feuillets de l'argile. Molinaro et al. [92] ont observé également une meilleure dispersion de la C30B dans la matrice PLA, par rapport à la C10A, la C20A et la C93A, ce qui peut s'expliquer par la différence de polarité entre les différentes argiles utilisées.

Chang et al. [90] ont également préparé des nanocomposites à base de PLA et différents types d'argile modifiées via la méthode d'intercalation en solution en utilisant comme solvant le N, N' diméthylacétamide (DMA). Les diffractogrammes RX ont indiqué la formation de

nanocomposites intercalés pour tous les types d'argile organomodifiées utilisées. Les micrographies du MET ont permis de révéler 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 également détectées.

I.3.3.1 Dégradation thermique du PLA

Le PLA est un polymère sensible à la température et à la présence d'eau. Schmack et al. [93] ont mesuré l'évolution de la viscosité complexe du polymère à l'état fondu en fonction de la fréquence de cisaillement. Ils ont constaté que la viscosité mesurée sur les granulés du PLA non séchés (0,255% d'eau) est plus faible que celle des granulés séchés. Cette diminution de la viscosité est synonyme de la dégradation hydrothermique du PLA en présence d'eau absorbée.

Sivalingam et al. [94] ont mis en évidence deux mécanismes de dégradation thermique de différents polyesters. Le premier, à basses températures, correspond à la scission aléatoire des chaînes. Cette dégradation est caractérisée par une diminution de la masse molaire, mais pas de la masse de l'échantillon. Le second, à plus hautes températures, est associé à la scission spécifique de bouts de chaînes. Dans ce cas, la masse molaire reste constante alors que la masse de l'échantillon diminue.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du PLA et de ses nanocomposites a donné lieu à des résultats contradictoires. Une augmentation de l'ordre de 10-15°C de la température de décomposition a été observée pour différents systèmes [95, 96]. Cependant, Chang et al. [97] mettent en évidence une diminution de 34°C de la température de début de décomposition du nanocomposite à 4% de C16-MMT par rapport au PLA pur. Le même nanocomposite à base de C16-Mica est plus stable avec seulement une diminution de 9°C par rapport au PLA.

Henrist et al. [98] ont rapporté la préparation des nanocomposites à l'état fondu, à base du PLA plastifié avec 20% de PEG 1000 à différents taux de montmorillonite organomodifiée ou non modifiée. Le nanocomposite à base de montmorillonite modifiée avec le cation alkylammonium bis-(2-hydroxyéthyl) méthyl (C30B) montre une meilleure stabilité thermique. Les résultats de l'analyse DRX ont montré l'existence d'une réelle compétition entre le PEG 1000 et le PLA pour l'intercalation dans l'espace interfoliaire de l'argile.

I.3.3.2 Cristallisation du PLA dans les nanocomposites PLA/argile

La cinétique de cristallisation du PLA en présence de charges s'avère très sensible au procédé de mise en œuvre. De plus, cette cinétique dépend fortement du taux de D-isomère :

plus celui-ci est important et plus la cinétique de cristallisation est lente. Kolstad [99] indique par exemple que le temps de demi-cristallisation augmente de 40% pour chaque pourcent supplémentaire de D-isomère. Il est donc fréquent de rencontrer des matériaux amorphes après refroidissement qui peuvent cristalliser au cours de la chauffe. Ce phénomène de cristallisation froide se caractérise par la présence en DSC d'un exotherme situé entre la température de transition vitreuse et la température de fusion.

Certains auteurs indiquent un effet nucléant des argiles [100,101]. Dans ce contexte, Ogata et al. [100] révèlent par DSC qu'un film de L-PLA obtenu par évaporation de solvant à partir d'une solution présente un exotherme de cristallisation froide que n'ont pas les nanocomposites préparés de la même manière. Ces derniers sont en fait déjà cristallisés par suite de l'effet nucléant des charges. Les nanocomposites cristallisent lors de la chauffe à des températures plus basses que le PLA pur confirmant l'effet nucléant des charges. Sinha et al. [101] ont observé aussi que l'exotherme de cristallisation froide est plus étroit et localisé à plus basse température dans le cas des nanocomposites par comparaison au PLA pur. Ils ont alors conclu un effet nucléant induit par la forte interaction polymère/argile.

D'autres auteurs n'ont pas constaté d'effet nucléant de l'argile [102,103]. Nam et al. [102] ont mesuré la température de cristallisation au cours du refroidissement à 10°C/min de différents matériaux et la taille des sphérolites après cette cristallisation. Le L-PLA pur possède une température de cristallisation plus élevée que celle des nanocomposites et la taille des sphérolites ne dépend pas de la présence ou non d'argile, les plaquettes étant distribuées avec une concentration relativement constante dans la direction radiale des sphérolites conduisant seulement à la formation de lamelles moins ordonnées par comparaison au L-PLA pur [104].

De leur côté, Krikorian et al. [103] ont étudié les vitesses de nucléation et de croissance sphérolitique dans le cas du L-PLA et de ses nanocomposites à base de Cloisite 15A et 30B. La Cloisite 30B possède une bonne miscibilité avec le L-PLA permettant la formation d'un système exfolié contrairement à la Cloisite 15A générant ainsi un système intercalé. La détermination du temps d'induction ou de demi-cristallisation indique que la vitesse de nucléation est d'autant plus faible que l'interaction surfactant /polymère est forte. Par contre, une fois que la cristallisation a commencé, le nanocomposite exfolié possède la vitesse de croissance sphérolitique la plus importante.

I.3.3.3 Propriétés mécaniques du PLA et des nanocomposites PLA/argile

En général, l'ajout d'argile conduit à une augmentation du module d'élasticité dont le niveau dépend du facteur de forme de l'argile, du degré de dispersion et de l'interaction argile/matrice. Wu et al. [96] ont observé une augmentation du module de conservation en tension E' de 58% et 100% après l'ajout de 3 et 6%, respectivement, de montmorillonite modifiée. Maiti et al. [105] ont indiqué la même augmentation de module de conservation en cisaillement G' pour un nanocomposite à 4% de montmorillonite modifiée. Ogata et al. [100] ont comparé les taux de déformation à la rupture en fonction de la température de l'essai entre le PLA pur et un nanocomposite à 5% d'argile. Entre 60 et 130°C, le PLA pur possède la plus grande déformation à rupture.

I.4 Mélanges de polymères

I.4.1 Définitions et intérêt des mélanges de polymères

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficiles à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau. D'une manière générale, deux polymères de natures chimiques différentes sont non miscibles entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique.

Un mélange de polymères est un mélange d'au moins deux substances macromoléculaires (polymère, copolymère) dans lequel l'un des deux composés est présent dans une fraction massique supérieure à 2 %. Il peut être composé d'une ou plusieurs phases. Une phase est considérée comme un milieu homogène si les propriétés chimiques, physico-chimiques et physiques sont identiques dans la phase. Lorsque deux phases sont en contact, elles sont séparées par une interphase ou interface. L'interphase est une zone de transition qui présente une épaisseur non nulle (c'est une phase à «part entière»). L'interface est plutôt considérée comme un plan, d'épaisseur nulle, qui sépare les deux phases [106].

I.4.2 Types de mélanges de polymères

I.4.2.1 Mélange miscible

Un mélange de polymères est dit miscible lorsque les chaînes macromoléculaires des deux polymères sont interpénétrées et interchangeables [106]. Cela implique que le mélange est homogène à l'état moléculaire et ne comporte qu'une phase. La miscibilité est une propriété thermodynamique ; pour qu'un mélange de polymères soit miscible, il faut que l'énergie libre de mélange soit négative ($\Delta G_m < 0$).

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

Où ΔH_m correspond à l'enthalpie d'interaction ; c'est la partie énergétique liée aux interactions. ΔS_m correspond à l'entropie combinatoire ; c'est la partie liée aux conformations et au désordre [106].

I.4.2.2 Mélange immiscible

Un mélange de polymères est dit immiscible lorsque la différence de structure chimique respective des polymères mélangés rend l'enchevêtrement des chaînes impossible. Il y a donc ségrégation entre les macromolécules et le mélange présente deux ou plusieurs phases quelle que soit la composition et la température. En général, le mélange possède deux températures de transition vitreuse égales à celles des polymères de départ [107].

I.4.2.3 Mélange partiellement miscible

Un mélange de polymères est dit partiellement miscible lorsque le mélange possède au moins deux phases distinctes mais qu'une certaine quantité de chacun des polymères se dissout dans l'autre [107].

I.4.2.4 Mélange compatible

Un mélange de polymères est considéré comme compatible lorsqu'il est « homogène macroscopiquement » et dont une ou plusieurs propriétés d'usages sont supérieures ou peu modifiées par rapport aux polymères de départ. Le mélange compatible peut être hétérogène à l'échelle microscopique. En effet, si le mélange de deux polymères immiscibles produit un mélange dont les propriétés sont supérieures à l'un des polymères alors les polymères seront qualifiés de « compatibles » [108].

I.4.3 Morphologies des mélanges immiscibles

Pour un mélange de deux polymères non miscibles, on peut obtenir deux types de morphologies en fonction de la proportion de chaque polymère [109]:

✓ **La morphologie nodulaire** : lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée ;

✓ **La morphologie co-continue** : lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, on a accroissement de son volume jusqu'à percolation des deux phases. On obtient ainsi une morphologie co-continue dans laquelle les deux phases se sont rejointes en une phase unique et continue. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules ont fusionné avec la phase continue.

Ce phénomène d'évolution de la morphologie en fonction de la proportion d'un polymère en fonction d'un autre est schématisé dans la figure I.6.

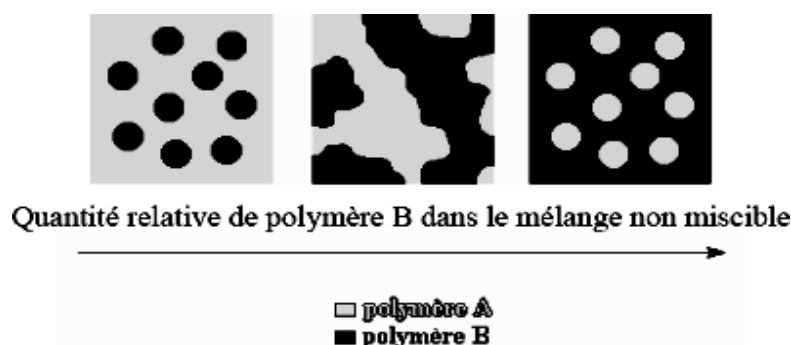


Figure I.6 Evolution de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre [109].

L'évolution de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles pendant l'étape de mise en œuvre est liée à plusieurs paramètres critiques qui entrent en jeu dans la détermination de la taille finale et la distribution de taille de la phase minoritaire tels que: la composition, les propriétés rhéologiques et les conditions de mise en œuvre telles que le temps de mélangeage, la vitesse des rotors ou des vis et le type de mélangeur. Dans ce contexte, Lee et al. [110,111] ont mené deux études concernant l'évolution de la morphologie de mélange de polymères durant l'étape de mélangeage dans un mélangeur interne et dans une extrudeuse bi-vis. Ils ont montré que l'évolution de la morphologie dépendait de la température de fusion des constituants du mélange, de la durée et de la vitesse de mélangeage, du rapport de viscosité et de la composition du mélange.

I.4.4 Compatibilisation des mélanges de polymères

Pour améliorer la miscibilité des polymères, on peut introduire à l'interface des deux polymères A et B immiscibles un troisième composant C présentant des affinités avec A et/ou B. Le rôle principal de ce composé C est d'empêcher la coalescence et c'est ce qui a été démontré pour des mélanges polyamide 6/poly(méthacrylate de méthyle) (PA-6/PMMA) en présence d'un copolymère styrène-anhydride maléique (SMA) [112]. Le compatibilisant permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence [113]. Il peut être introduit directement sous sa forme active ou être généré in-situ. Ce troisième constituant appelé compatibilisant va provoquer :

- ✓ la réduction de la tension interfaciale,
- ✓ une meilleure dispersion pendant le mélange,
- ✓ la stabilisation de la morphologie,

- ✓ une amélioration de l'adhésion interfaciale.

Pour parvenir à une bonne compatibilisation, il faudrait donc être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que de diminuer la taille des nodules. Deux méthodes sont envisageables [114] :

1. Compatibilisation par création de liaisons physiques
2. Compatibilisation par création de liaisons chimiques

I.4.4.1 Compatibilisation par création de liaisons physiques

Elle consiste à générer in-situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur la figure I.7. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leur domaine de prédilection et s'enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre les domaines.

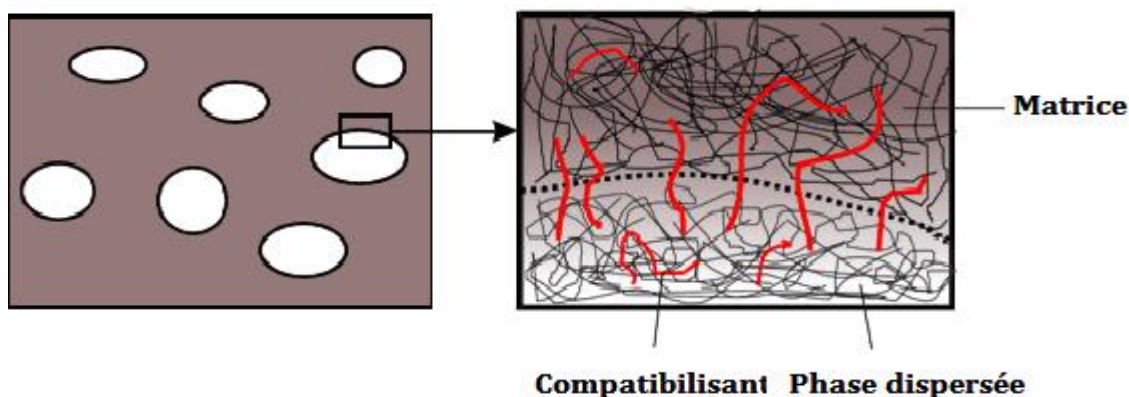


Figure I.7 Schéma représentant la compatibilisation par création de liaisons physiques [114]

I.4.4.2 Compatibilisation par création de liaisons chimiques

Le principe consiste en l'introduction dans le mélange d'un troisième composant polymère qui va venir se placer à l'interface des deux phases en créant des liaisons chimiques entre les polymères immiscibles. Une partie de ce polymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va s'enchevêtrer et va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase comme indiqué sur le schéma ci-après. Ce mode de compatibilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique.

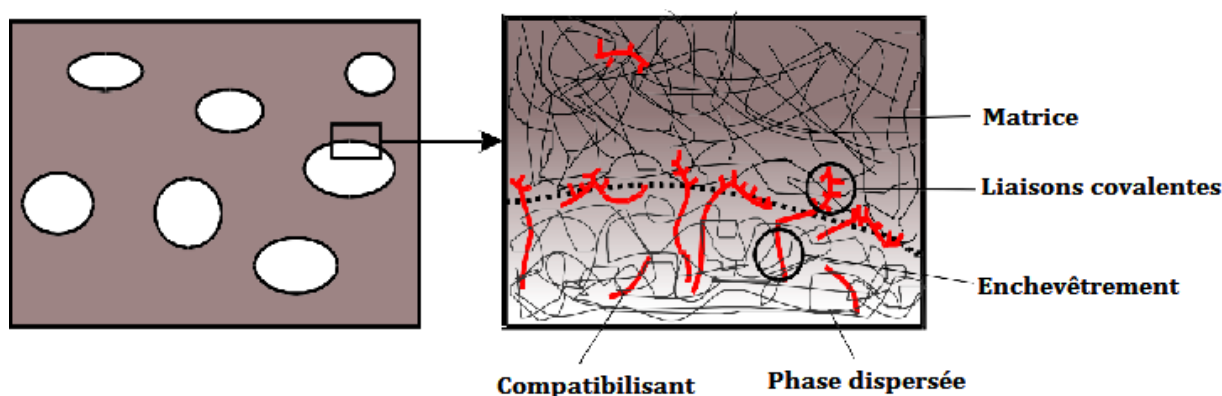


Figure I.8 Schéma représentant la compatibilisation par création de liaisons chimiques [114]

I.4.5 Mélanges polypropylène/poly(acide lactique)

Les polymères naturels, les biopolymères et les polymères synthétiques provenant de ressources renouvelables sont, désormais, la base des plastiques durables et respectueux de l'environnement du 21^{ème} siècle. Ces matériaux deviennent de plus en plus performants et compétitifs et devraient remplacer, progressivement, les polymères pétrochimiques qui existent actuellement.

En raison de sa disponibilité, de sa transparence et compostabilité, le PLA est de plus en plus utilisé pour l'emballage dans plusieurs secteurs. Le PLA est un biomatériau écologique ayant de bonnes propriétés. Or, il a également de nombreux inconvénients évidents qui limitent son accès à certaines applications. Par exemple, le PLA est fragile, avec moins de 10% d'allongement à la rupture. En plus, il présente une grande tendance à la déformation sous l'effet de la chaleur. Une autre limitation du PLA vers sa plus large application industrielle est sa propriété de barrière aux gaz limitée qui empêche son accès à des secteurs dont l'emballage [115,116]. Toutes ces limitations ont restreint l'utilisation du PLA et a contraint à faire appel à des méthodes de modification par mélange avec d'autres polymères.

Dans ce contexte, le PLA a été mélangé au polypropylène (PP) dans divers rapports (PLA: PP = 90:10, 80:20, 70:30 et 50:50), et ce dans le but d'améliorer le traitement du PLA. Il a été établi qu'après l'utilisation d'agents de couplage tels que le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) et le méthacrylate de glycidyle (PP-g-GMA), le mélange PLA/PP dans le rapport 90:10 a révélé des propriétés mécaniques optimales [117].

Choudhary et al. [117] ont utilisé les PP-g-MA et PP-g-GMA comme agents de compatibilisation pour le mélange PLA/PP (90/10) et ont étudié leurs effets sur les propriétés thermiques, mécaniques et morphologiques. La stabilité thermique du mélange PLA/PP/PP-g-MA a été meilleure que celle du PLA pur, du mélange non compatibilisé et celle du mélange PLA/PP/PP-g-GMA. Ce comportement a été attribué à une distribution plus fine et plus homogène de la phase PP dans la matrice PLA, comme le montre la figure I.9. En effet, Le PP-g-MA a montré une dispersion plus fine et induit la compatibilité du PP avec le PLA.

Ploypetchara et al. [118] ont étudié les propriétés des mélanges PLA/PP compatibilisés par le PP-g-MA et préparés par malaxage à l'état fondu et par solvation. Les interactions entre le PLA et le compatibilisant ont été confirmées par la spectroscopie infrarouge. La morphologie du mélange révèle une structure à deux phases mettant en évidence l'immiscibilité du mélange. L'augmentation du taux de PLA de 40 à 60% a provoqué la diminution de T_f de 158 à 154°C et de la cristallinité de 38 à 31%. L'augmentation du taux de PLA améliore le module d'élasticité et la résistance à la traction alors que la déformation à la rupture diminue drastiquement jusqu'à 50% pour les mélanges. D'autre part, l'incorporation du PLA au PP permet d'augmenter sa perméabilité à la vapeur d'eau et diminue sa perméabilité à l'oxygène.

Hamad et al. [119] ont étudié les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges, constitués de PP et de PLA. Les résultats des essais rhéologiques ont montré que la viscosité des mélanges est limitée entre celles des polymères purs, et que l'énergie d'activation de l'écoulement est inférieure à celle des polymères purs. La viscosité réelle des mélanges, à faible vitesse de cisaillement, est comprise entre celles des polymères purs, tandis qu'à une vitesse de cisaillement plus élevée, la viscosité des mélanges est similaire à celle du PLA. Les résultats des tests des propriétés mécaniques ont montré une incompatibilité entre le PLA et le polypropylène. La valeur du module d'Young était comprise entre celles du PLA et du PP, la contrainte de cisaillement diminue lorsque la teneur en PLA était inférieure à 50% et augmentait lorsque la teneur en PLA était supérieure à 50% dans le mélange.

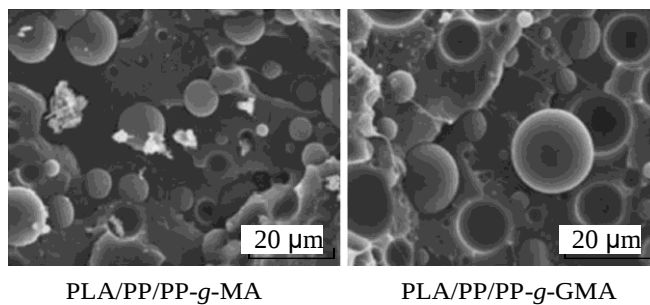
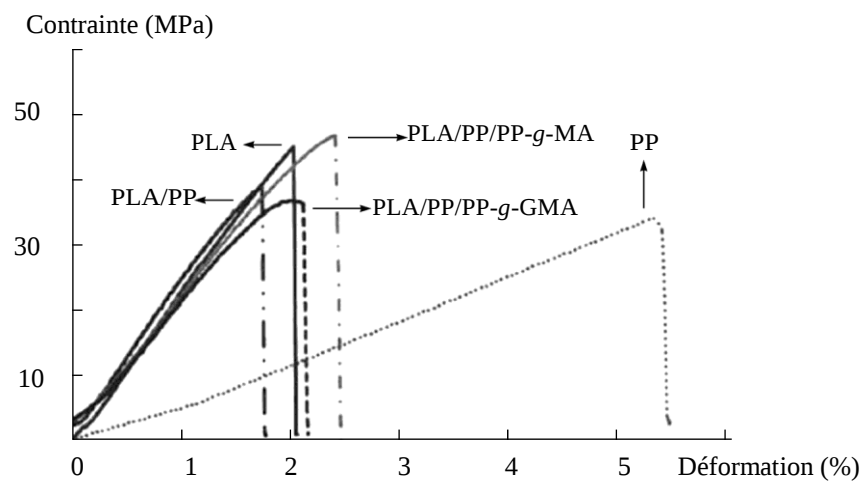


Figure I.9 Morphologie et propriétés mécaniques des mélanges PLA/PP/PP-*g*-MA et PLA/PP/PP-*g*-GMA [117]

Références bibliographiques

- [1] Brody A.L., Strupinsky E.R., Kline L.R. Active packaging for food applications. New York: CRC press; 2001.
- [2] Shing R.P. Scientific principles of shelf-life evaluation. **In:** Man D., Jones A. Shelf-life evaluation of foods. New York: Aspen; 2000.
- [3] Gontard N. Les emballages actifs. Paris: Edition TEC & DOC; 2001.
- [4] Appendini P., Hotchkiss J.H. Review of antimicrobial food packaging. Innovative Food Sci. Emerging Technol. 2002;3:113–126.
- [5] Altieri C., Sinigaglia M., Corbo M.R., et al. Use of entrapped microorganisms as biological oxygen scavengers in food packaging applications. LWT - Food Sci. Technol. 2004; 37:9–15.
- [6] Lee C.H., An D.S., Park H.J., et al. Wide spectrum antimicrobial packaging materials incorporating nisin and chitosan in coating. Packaging Technol. Sci. 2003;16:99–106.
- [7] Appendini P., Hotchkiss J.H. Surface modification of poly styrene by attachment of antimicrobial peptide. J. Appl. Polym. Sci. 2001;81:609–616.
- [8] Burt S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—A review. Int. J. Food Microbiol. 2004;94:223–253.
- [9] Gao Y., Cranston R. Recent advances in antimicrobial treatments of textile. Text. Res. J. 2008;78:60–72.
- [10] Devlieghere F., Vermeiren L., Jacobs M., et al. The effectiveness of Hexa methylene tetramine incorporated plastic for the active packaging of food. Packag. Technol. Sci. 2000;13:117–121.
- [11] Rajendran R., Balakumar C., Mohammed Ahammed H.A., et al. Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. Int. J. Eng. Sci. Technol. 2010;2:202–208.
- [12] Raghupathi K.R., Koodali R.T., Manna A.C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. Langmuir. 2011;27:4020–4028.
- [13] Vartiainen J., Skytta E., Enqvist J., et al. Properties of antimicrobial plastics containing traditional food preservatives. Packag. Technol. Sci. 2003;16:223–229.
- [14] Hancock C. Microbial cell surface. **In:** Mozes N., Handley P.S., Busscher H.J., et al. Review of microbial cell surface analysis: structural and physicochemical methods. New York : VCH Publishers; 1991.

- [15] Beveridge T.J. Structures of Gram-negative cell walls and their derived membrane vesicles. *J. Bacteriol.* 1999;181:4725–4733.
- [16] Tamayo L., Azócar M., Kogan M., et al. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Mater. Sci. Eng. C.* 2016;69: 1391–1409.
- [17] Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nat. Rev. Microbiol.* 2013;11:371–384.
- [18] Gunawan C., Teoh W.Y., Marquis C.P., et al. Cytotoxic origin of copper(II) oxide nanoparticles: comparative studies with micron-sized particles, leachate and metal salts. *ACS Nano.* 2011;5:7214–7225.
- [19] Ruparelia J.P., Chatterjee A., Duttagupta S.P., et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomater.* 2008;4:707–716.
- [20] Anyaogu K.C., Fedorov A.V., Neckers D.C. Synthesis, characterization, and antifouling potential of functionalized copper nanoparticles. *Langmuir.* 2008;24:4340–4346.
- [21] Ren G., Hub D., Cheng E.W.C., et al. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Agents.* 2009;33:587–592.
- [22] Damm C., Munstedt H., Rosch A. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. *Mater. Chem. Phys.* 2008;108:61–66.
- [23] Palza H., Gutiérrez S., Delgado K., et al. Toward tailor-made biocide materials based on polypropylene/copper nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* 2010;31:563–569.
- [24] Delgado K., Quijada R., Palma R., et al. Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Lett. Appl. Microbiol.* 2011;53:50–54.
- [25] Palza H. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 2015;16:2099–2116.
- [26] Faundez G., Troncoso M., Navarrete P., et al. Antimicrobial activity of copper surfaces against suspensions of *Salmonella enterica* and *campylobacter*. *BMC Microbiol.* 2004;4:19–25.
- [27] Mary G., Bajpai S.K., Chand N. Copper alginate-cotton cellulose (CACC) fibers with excellent antibacterial properties. *J. Eng. Fiber Fabr.* 2009;4:24–35.
- [28] Peña M.M.O., Koch K.A., Thiele D.J. Dynamic regulation of copper uptake and detoxification genes in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mol. Cell Biol.* 1998;18:2514–2523.
- [29] Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochem. J.* 1984;219:1–14.

- [30] Ramadan A.M. Structural and biological aspects of copper (II) complexes with 2-methyl-3-amino-(3H)-quinazolin-4-one. *J. Inorg. Biochem.* 1997;65:183–187.
- [31] Eide D.J. Metal ion transport in eukaryotic microorganisms: insights from *Saccharomyces cerevisiae*. *Adv. Microb. Physiol.* 2000;43:1–38.
- [32] Longano D., Ditaranto N., Cioffi N., et al. Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012; 403:1179–1186.
- [33] Hu C.H., Xu Z.R., Xia M.S. Antibacterial effect of Cu²⁺-exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism. *Vet. Microbiol.* 2005;109:83-88.
- [34] Tong G., Yulong M., Peng G., et al. Antibacterial effects of the Cu(II)-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88 and *Salmonella choleraesuis*. *Vet. Microbiol.* 2005;105:113–122.
- [35] Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., et al. Swelling behavior of montmorillonite by poly-6-amide. *Clay Miner.* 1988;23:27–34.
- [36] Caillere S., Henin S., Rautureau M. *Minéralogie des argiles: classification et nomenclature*. Tome II. Paris: Masson; 1982.
- [37] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. *Developments in clay science 1, Handbook of clay science*, Chapter 1. New York: Elsevier; 2006.
- [38] Moore D.M., Reynolds R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition. New York: Oxford University Press; 1997.
- [39] Su S., Wilkie C.A. Exfoliated poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer. *J. Polym. Sci.* 2003;41:1124–1135.
- [40] Damour A.A., Salvétat D. Analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. *Ann. Chim. Phys. Ser.* 1847;21:376–383.
- [41] Knight W.C. Bentonite. *Eng. Min. J.* 1986;66:491–491.
- [42] Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28:1539–1641.
- [43] Worall W.E. *Clays, their nature, origin and general properties*. London : Maclaren and Sons; 1968.
- [44] Chrissafis K., Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta.* 2011;523:1–14.

- [45] Mathieu-Sicaud A., Mering J., Perrin-Bonnet I. Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. *Bull. Soci. Fran. Min. Cristallo*, 1951;74:439–455.
- [46] Zanetti M. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 2000;279:1–9.
- [47] Nguyen Q. Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties. *Adv. Polym. Tech.* 2006;25:270–285.
- [48] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 2000;28:1–63.
- [49] Sinha R.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003;28:1539–1641.
- [50] Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*. 2003;44: 4993–5013.
- [51] Zhang J., Wilkie C.A. Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2003;80:163–169.
- [52] El-Batouti M., Sadek O., Assaad F.F. Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *J. Colloid Interface Sci.* 2003;259:223–227.
- [53] Sato K.T.H., Sato S., Ohashi H. Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Eng. Geol.* 1999;54:223–230.
- [54] Szkudlarek E., Piorkowska E., Boyer S.A.E., et al. Nonisothermal shear-induced crystallization of polypropylene-based composite materials with montmorillonite. *Eur. Polym. J.* 2013;49:2109–2119.
- [55] Lei F., Yu H., Yang S. Analysis of crystalline structure and morphology of isotactic polypropylene under the coexistence of organic montmorillonite particles and shear flow. *Polymer*. 2016;82:274–284.
- [56] Ma J., Zhang S., Qi Z., et al. Crystallization behaviors of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002;83:1978–1985.
- [57] Ma J.S., Qi Z.N., Li G., et al. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Acta Polym. Sin.* 2001;589:589–593.
- [58] Liu X., He A.H., Du K., et al. Isothermal crystallization behavior of exfoliated-PP/IMMT nanocomposites via in situ polymerization. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2009;47:2215–2225.

- [59] Raka L., Sorrentino A., Gaceva G.B. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene latex-based nanocomposites with organo-modified clay. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2010;48: 1927–1938.
- [60] Perez C.J., Alvarez V.A., Overall crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites: effect of clay content and polymer/clay compatibility on the bulk crystallization and spherulitic growth. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009;114:3248–3260.
- [61] Somwangthanaroj A., Lee E., Solomon M. Early stage quiescent and flow- induced crystallization of intercalated polypropylene nanocomposites by time-resolved light scattering. *Macromolecules.* 2003;36:2333–2342.
- [62] Maiti P., Nam P.H., Okamoto M., et al. The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2002;42:1864–1871.
- [63] Weinkauff D.H., Paul D.R. Effects of structural order on barrier properties, Chapter 3. In: Koros W.J. Barrier polymers and structures. American Chemical Society; 1990.
- [64] Liu X., Wu Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer.* 2001;42:10013–10019.
- [65] Santos K.S., Liberman S.A., Oviedo M.A.S., et al. Polyolefin-based nanocomposite: the effect of organoclay modifier. *J. Appl. Polym.* 2008;46:2519–2531.
- [66] Golebiewski J., Galeski A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Compos. Sci. Technol.* 2007;67:3442–3447.
- [67] Touati N., Kaci M., Bruzard S., et al. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2011;96:1064–1073.
- [68] Gutierrez G., Fayolle A., Regnier G., et al. Thermal oxidation of clay- nanoreinforced polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2010;95:1708–1715.
- [69] Qin H., Zhang S., Zhao C., et al. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2004;85:807–813.
- [70] Rabetafika H.N. Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2006;10:185–196.
- [71] Mohanty A. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2004;35:363–370.
- [72] Shimao M. Biodegradation of plastics. *Curr. Opin. biotechnol.* 2001;12:242–247.
- [73] Avérous L., Pollet E. Biodegradable polymers. Chapter 2. London: Springer-Verlag; 2012.

- [74] Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-poly(lactide): a critique. *Eur. Polym. J.* 2007;43:4053–4074.
- [75] Zhong-cheng Z., Jian-ming R., Bai-yun H., et al. Preparation and characterization of poly(D,L-lactide) and its porous biomaterials. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2005;12:1-4.
- [76] Bastioli C. Handbook of biodegradable polymers. United Kingdom: Ed. Rapra Technology Limited; 2005.
- [77] Zhang J.F., Sun X. Poly(lactic acid)-based bioplastics. USA: Ed. Woodhead Publishing Limited; 2005.
- [78] Ohkhita T., Lee S.H. Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006;100:3009–3017.
- [79] Chelghoum N., Guessoum M., Fois M., et al. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly(lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. *J. Polym. Environ.* 2017;21:1–13.
- [80] Medjdoub N., Guessoum M., Fois M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2016;31:787–805.
- [81] Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006;72:244–251.
- [82] Pranamuda H., Tokiwa Y., Tanaka H. Polylactide degradation by an *Amycolatopsis* sp. *Appl. Environ. Microbiol.* 1997;63:1637–1640.
- [83] Williams D.F. Enzymatic hydrolysis of poly(lactic acid). *Eng. Med.* 1981;10:5–7.
- [84] Oda Y., Yonetsu A., Urakami T., et al. Degradation of polylactide by commercial proteases. *J. Polym. Environ.* 2000;8:29–32.
- [85] Porter Roger S.. *Macromolecular Physics*. New York: Academic Press; 1980.
- [86] Nijenhuis A.J., Colstee E., Grijpma D.W., et al. High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties. *Polymer.* 1996;37:5849–5857.
- [87] Vasanthakumari R., Pennings A.J. Crystallization kinetics of poly(-lactic acid). *Polymer.* 1983;24:175–178.
- [88] Yasuniwa M., Tsubakihara S., Sugimoto Y., et al., Thermal analysis of the double melting behavior of poly(L- Lactic Acid). *J. Polym. Sci. Part B.* 2004;42:25–32.
- [89] Kulinski Z., Piorkowska E., Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L Lactide). *Polymer.* 2005;46:10290-10300.

- [90] 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.* 2003;41:94–103.
- [91] Rhim J. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Sci. Technol.* 2009;42:612–617.
- [92] Molinaro S. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *J. Food Eng.* 2013;117:113–123.
- [93] Schmack G., Jehnichen D., Vogel R., et al. Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion. *J. Biotechnol.* 2001;86:151–160.
- [94] Sivalingam G., Madras G. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(ϵ -caprolactone), poly(D,L-lactide), poly(glycolide). *Polym. Degrad. Stab.* 2004;84:393–398.
- [95] Thellen C., Orroth C., Froio D., et al. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(l- lactide) blown films. *Polymer.* 2005;46:11716–11727.
- [96] Wu T.M., Wu C.Y., Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polym. Degrad. Stab.* 2006;91:2198–2204.
- [97] Chang J.H., An Y.U., Cho D., et al. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). *Polymer.* 2003;44:3715–3720.
- [98] Henrist C. New nanocomposite materials based on plasticized poly (L -lactide) and organo-modified montmorillonites : thermal and morphological study. *Polymer.* 2003;44:443–450.
- [99] Kolstad J.J., Crystallization kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide). *J. Appl. Polym. Sci.* 1996;62:1079–1091.
- [100] Ogata N., Jimenez G., Kawai H., et al. Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend. *J. polym. Sci. Part B.* 1997;35:389–396.
- [101] Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., et al. New polylactid/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chem. Mater.* 2003;15:1456–1465.
- [102] Nam P.H., Nonomiya N., Fujimori A., et al. Crystallization characteristics of intercalated poly(L-lactide)/organo-modified montmorillonite hybrids. *Polym. Eng. Sci.* 2006;46:39–46.

- [103] Krikorian V., Pochan D.J., Unusual crystallization behavior of organoclay reinforced poly(L-lactic acid) nanocomposites. *Macromolecules*. 2004;37:6480–6491.
- [104] Ninomiya N., Nam P.H., Fujimori A., et al. Distribution of clay particles in the spherulitic texture of poly(L-lactide)/organo-modified montmorillonite hybrids. *e-polymers*. 2004;41:1–10.
- [105] Maiti P., Yamada K., Okamoto M., et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites: role of organoclays. *Chem. Mater.* 2002;14:4654–4661.
- [106] Utrackil A. *Polymer blends handbook*. Dordrecht: Kluwer Academic; 2002.
- [107] Robeso L.M. *Polymer blends: a comprehensive review*. Munich: Ed. Hanser; 2007.
- [108] Horák Z., Fortelný I., Kolařík J., et al. *Polymer blends*. **In:** *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: Ed. John Wiley & Sons; 2005.
- [109] Jordhamo G.M., Mansen J.A., Sperling L.H. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polym. Eng. Sci.* 1986;26:517–524.
- [110] Lee J.K., Han C.D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer*. 1999;40:6277–6296.
- [111] Lee J.K., Han C.D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. *Polymer*. 2000;41:1799–1815.
- [112] Dedeker K., Groeninckx G. Reactive compatibilization of A/(B/C) Polymer Blends Part 1. Investigation of the phase morphology development and Stabilisation. *Polymer*. 1998;39:4985–4992.
- [113] Xanthos M. Interfacial agents for multiphase polymer systems - Recent advances. *Polym. Eng. Sci.* 1988;28:1392–1400.
- [114] Massardier V. *Compatibilité des matières plastiques, Etat de l'art*. Laboratoire de matériaux macromoléculaires. Lyon: INSA; 2001.
- [115] Lim L.T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for Poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 2008;33:820–852.
- [116] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). *J. Polym. Environ.* 2001;9:63–84.
- [117] Choudhary P., Mohanty S., Nayak S.K., et al. Poly(L-lactide)/polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011;121:3223–3237.

- [118] Ploypetchara N., Suppakula P., Atongc D.D., et al. Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical and barrier properties. *Energy Procedia*. 2014;56:201–210.
- [119] Hamad K., Kaseem M., Deri F. Rheological and mechanical characterization of poly(lactic acid)/ polypropylene polymer blends. *J. Polym. Res.* 2011;18:1799–1806.

Chapitre II :
Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Présentation des matériaux utilisés

II.1.1 Le polypropylène

Le polypropylène utilisé est un polypropylène homopolymère, fourni par Sumitomo Chemical Asia. Il est commercialisé sous la référence FY4012E. Le tableau II.1 présente les principales caractéristiques de ce polymère, données d'après la fiche technique fournie par le fabricant.

Tableau II.1 Principales caractéristiques du PP FY4012E [1]

Propriété	Méthode	Valeur	Unité
Indice de fluidité (230°C, 2,16Kg)	ASTM D1238	4	g/10 min
Densité	ASTM D792	0,9	
Module en flexion	ASTM D790	1340	MPa
Contrainte en traction à la rupture	ASTM D638	28	MPa
Allongement en traction à la rupture	ASTM D638	580	%
Résilience Izod avec entaille à 23°C	ASTM D256	3	KJ/m ²

II.1.2 Le poly(acide lactique)

Le poly(acide lactique) utilisé est fourni sous la forme de granulés transparents par la firme NaturePlast, sous l'appellation commerciale PLA PLI005. Le polymère est recyclable, compostable industriellement selon la norme NF EN 13432:2000 et est spécifiquement élaboré pour les applications d'injection. La structure chimique du PLA est donnée par la figure II.1.

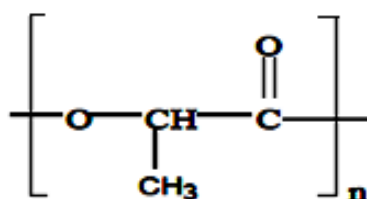


Figure II.1 Structure chimique du PLA

Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique fournie avec le produit sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Principales caractéristiques du PLA PLI005 [2]

Propriété	Méthode	Valeur	Unité
Indice de fluidité (190°C, 2,16Kg)	ISO 1133	10-30	g/10 min
Densité	ISO 1183	1,25	
Température de fusion		155-160	°C
Module d'Young	ISO 527	3500	MPa
Contrainte en traction à la rupture	ISO 527	59	MPa
Allongement en traction à la rupture	ISO 527	4,5	%
Choc Charpy (non entaillé, marteau 2 J)	ISO 179	22	KJ/m ²

II.1.3 Montmorillonite

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom commercial Nanomer PGV synthétisé par Sigma Aldrich. C'est une bentonite sodique.

II.1.4 Autres Produits chimiques

- Le compatibilisant utilisé est le polypropylène greffé avec l'anhydride maléique PP-g-AM. C'est un polypropylène modifié chimiquement. Le peroxyde de dicumyle (DCP) et l'anhydride maléique (AM) utilisés pour élaborer le PP-g-AM ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le PP a été mélangé, dans un mélangeur interne du type Brabender, avec des concentrations de 0,1% de DCP et 3% d'anhydride maléique à une température de 190°C, à une vitesse de 30tr/min pendant une quinzaine de minutes.
- Le sulfate de cuivre (CuSO₄) utilisé pour la modification de la montmorillonite est fourni par Sigma-Aldrich.

II.2 Techniques de mise en œuvre

II.2.1 Préparation de l'argile modifiée MMT-Cu²⁺

La méthode suivie pour la modification de la montmorillonite en solution aqueuse a été inspirée des travaux de Bruna et al. [3]. La MMT a été modifiée par échange d'ions dans une solution de CuSO₄ (0,6 M), mise sous agitation pendant 5 h à une température de 60°C. A la fin de la réaction, la solution a été centrifugée à 4000 tr/min et le sédiment a été lavé trois fois avec de l'eau distillée. Enfin, le produit (MMT-Cu²⁺) a été séché à 80°C et conservé.

II.2.2 Elaboration des mélanges et des composites PP/PLA

La préparation des composites PP/MMT-Cu²⁺ et PLA/MMT-Cu²⁺ ainsi que les mélanges PP/PLA et leurs composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ a été réalisée à l'aide d'un plastographe du type Brabender.

Pour l'étude de l'effet de la composition sur les propriétés des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ à 3% de nanocharge, des mélanges ont été réalisés en faisant varier la teneur en PLA de 10, 20, 30, 40 et 50% et ce en présence de 10% de PP-g-MA. Pour cela, des masses soigneusement pesées correspondants aux formulations indiquées sont préalablement étuvés à 80°C pendant 24h, puis mélangés en une seule étape dans le plastographe, pendant 15 min, à une température de 190°C et à une vitesse de rotation de 40 tr/min.

L'effet de la teneur en MMT-Cu²⁺ a également mise en évidence par la variation de la concentration de la nanocharge pour les composites PP/MMT-Cu²⁺, PLA/MMT-Cu²⁺ et PP/PLA/MMT-Cu²⁺ (50/50) de 2 à 5% avec un pas de 1.

Après leur élaboration, les formulations sont broyées dans un broyeur Controlab pour réaliser les essais de caractérisation. Les formulations des mélanges et composites réalisées sont décrites par les tableaux II.3 et II.4, respectivement.

Tableau II.3 Formulations des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

Formulation	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	0/100	50/50	50/50/2	50/50/3	50/50/4	50/50/5
PP (% Vol.)	100	90	80	70	60	-	50	50	50	50	50
PLA (% Vol.)	-	10	20	30	40	100	50	50	50	50	50
MMT-Cu ²⁺ (% Vol.)	3	3	3	3	3	3	0	2	3	4	5
PP-g-MA (% Vol.)	-	10	10	10	10	-	10	10	10	10	10

Tableau II.4 Formulations des composites PP/MMT-Cu²⁺ et PLA/MMT-Cu²⁺

Formulation	PP2	PP3	PP4	PP5	PLA2	PLA3	PLA4	PLA5
PP (% Vol.)	98	97	96	95	-	-	-	-
PLA (% Vol.)	-	-	-	-	98	97	96	95
MMT-Cu ²⁺ (% Vol.)	2	3	4	5	2	3	4	5

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un outil analytique dont le principe repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. À cet effet, les spectres IRTF ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge du type Perkin Elmer 1000 sur un domaine de nombre d'ondes s'étalant de 4000 à 500 cm^{-1} , en utilisant une résolution égale à 2 cm^{-1} et un nombre de scans de 10. Pour cela, des films des composites ont été préparés par compression à chaud dans une presse manuelle du type Controlab et ce à une température de 190°C pendant une durée de 3 minutes. Alors que les nanocharges ont été analysées sous forme de pastilles réalisées à partir de mélanges avec le bromure de potassium (KBr) selon les concentrations (2/98).

II.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'évaluer dans le cas des nanocomposites polymère/argile, l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère. La position du pic de diffraction du plan basal (001) d'empilement des feuillets d'argile fournit une évaluation directe de l'espacement entre les feuillets. Si l'argile est gonflée par le polymère, ce pic se déplace vers les angles de plus petites valeurs. Cette technique permet donc de suivre la distance entre feuillets pour l'argile seule, pour des composites ou pour des systèmes intercalés. Si le nanocomposite est exfolié, les feuillets d'argile n'ont plus d'ordre et il n'y a plus de pic de diffraction à la position indiquée.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil XPERT, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 40 kV et une intensité de 30 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,02°. Les échantillons des nanocharges ont été préparés sous forme de disques de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. Par ailleurs, les échantillons de composites ont été analysés sous forme de films réalisés par compression.

L'espace interlamellaire d (distance basale) est évalué pour un ordre de diffraction pris égal à l'unité, en utilisant la loi de Bragg qui suit [4]:

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

Où :

θ : l'angle d'incidence du faisceau sur les plans cristallins;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés;

K : ordre de diffraction (nombre entier positif).

La taille des cristaux a été calculée selon l'équation de Debye-Scherrer donnée comme suit [4]:

$$L = 0,9\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{éq. 3})$$

Où :

L : la taille des cristallites;

β : la largeur à demi-hauteur du pic au 2θ considéré.

II.3.3 Mise en évidence de l'activité inhibitrice

L'évaluation de l'activité antimicrobienne du PLA contenant MMT et MMT-Cu²⁺ a été effectuée en utilisant la bactérie *Staphylococcus aureus* (Gram positif, ATCC (American Type Culture Collection) 25923). Des tests d'activité antimicrobienne ont été réalisés en utilisant la méthode de diffusion sur disque d'agar. Des échantillons de films ont été coupés en morceaux carrés et placés sur des boîtes de Pétri contenant de l'agar Mueller-Hinton (MHA), préalablement étalé avec 0,1 mL de la culture bactérienne avec une concentration de 10⁶ CFU.mL⁻¹, correspondant à la concentration que l'on pouvait trouver dans les aliments contaminés, et normalisé dans l'échelle de McFarland 0,5 [5]. Les boîtes de Pétri ont été ensuite incubées à 37°C pendant 48 h.

II.3.4 Microscopie électronique à balayage

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en balayage (MEB) est basé sur l'émission d'électrons produits par un canon à électrons et de l'interaction de ces derniers avec un échantillon. Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements sont émis. Cette méthode permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la morphologie des mélanges de composites a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (JSM-6301F). Des micrographies MEB ont été prises à partir de surfaces fissurées des échantillons de mélanges après avoir été immergées dans de l'azote liquide et fracturées immédiatement. Ensuite, les sections transversales des échantillons ont été revêtues d'une couche d'or conductrice dans un dispositif de revêtement par pulvérisation automatique.

II.3.5 Microscopie à force atomique

La topographie de surface des matériaux élaborés a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique de type Asylum Research Modèle MFP-3D. Les données de rugosité moyenne ont été obtenues en analysant des micrographies AFM prises à partir de surfaces des films des échantillons étudiés.

II.3.6 Analyse thermomécanique dynamique

Les essais dynamiques permettent de déterminer le comportement viscoélastique des nanocomposites et les transitions se déroulant au sein du matériau.

L'analyse mécanique dynamique (DMTA) des différents mélanges a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique mécanique dynamique Discovery HR-2 fabriqué par TA instrument. L'échantillon de forme rectangulaire ayant les dimensions $(50 \times 10 \times 2)$ mm³ est placé dans un porte échantillon muni de deux pinces et est, ensuite, soumis à une déformation en mode cisaillement appliquée grâce à une contrainte dynamique de 0,01%, sous une fréquence de 1 Hz et sur une plage de température allant de -40 à 160°C, balayée à une vitesse de chauffe de 3°C/min.

II.3.7 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une méthode qui permet de déterminer les propriétés thermiques des matériaux en caractérisant les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse de la phase amorphe et la fusion de la phase cristalline dans le cas des polymères semi-cristallins. Elle permet également d'identifier et de quantifier les différentes phases cristallines en présence et leurs proportions dans le matériau. Elle consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement.

Les essais ont été réalisés sur un instrument de DSC de type Diamond DSC de marque Perkin Elmer, avec des échantillons d'environ 10 mg qui ont été placés dans un creuset en aluminium et scellés. Ensuite, les échantillons ont été chauffés de -50 à 200°C à une vitesse

de chauffe de 10°C/min, maintenus à cette température pendant 3 minutes, puis refroidis jusqu'à -50°C. Enfin, un second scan est effectué jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min. Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote.

L'enthalpie et la température de cristallisation ont été déterminées à partir du cycle de refroidissement alors que les caractéristiques en fusion ont été calculées à partir du cycle de chauffage. Le taux de cristallinité χ_c des matériaux étudiés est calculé à l'aide de la relation suivante [6]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^0 \left(1 - \frac{\text{Charge}(\%)}{100} \right)} \quad (\text{éq. 4})$$

Avec :

$\Delta H = \Delta H_c$ pour les cycles de refroidissement; ΔH_c étant l'enthalpie de cristallisation, ou $\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_c$ pour les seconds cycles de chauffage ; ΔH_f étant l'enthalpie de fusion et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique (201.1 J/g pour le PP [7] et 93.0 J/g pour le PLA [8]). Charge (%) est le pourcentage en poids total de la nanocharge dans le composite.

II.3.8 Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

L'appareil que nous avons utilisé est une TGA 4000 de marque Perkin Elmer. Les échantillons que nous avons caractérisé ont été soumis à une rampe de température de 25°C à 700°C réalisée à une vitesse de 10°C/min.

A partir des thermogrammes TG donnant les variations de la masse en fonction de la température et DTG donnant la dérivé de la perte de masse par rapport au temps, nous avons déterminé les températures de début, de fin et la température maximale de décomposition, notées respectivement, T_{d0} , T_{df} et T_{dmax} . Nous avons aussi calculé la vitesse de décomposition V_d .

II.3.9 Essai mécanique de traction

L'essai de traction permet de déterminer les caractéristiques de résistance et de déformation d'un matériau. La procédure consiste à placer une éprouvette en forme d'haltère entre les mors de la machine de traction et à la soumettre à une force agissant dans son axe longitudinal. Au cours de l'essai, la force appliquée et l'allongement sont acquis. On peut alors tracer la contrainte en fonction de la déformation. Les grandeurs caractéristiques de résistance sont déduites de cette courbe qui permet d'obtenir le comportement mécanique du matériau sous sollicitation simple.

Dans cette étude, le comportement mécanique des mélanges a été étudié à partir de l'essai de traction uniaxiale sur des éprouvettes sous forme d'haltères, selon la norme ASTM D412, sur une machine de traction du type Z100 de marque ZwickRoell. La vitesse d'étirage est de l'ordre de 1 mm/min.

A partir des courbes donnant les variations de la force en fonction de l'allongement, nous avons pu déterminer le module d'élasticité (E) ainsi que la contrainte et la déformation à la rupture, dont les variations ont été tracées en fonction du taux du PLA pour les mélanges et en fonction du taux de charge pour les composites.

II.3.10 Absorption d'eau

L'absorption d'eau a été déterminée en utilisant des échantillons carrés (20 x 20) mm² coupés à partir de films pressés à chaud. L'échantillon a été séché à l'étuve à 40°C pendant 24h, refroidi dans un dessiccateur puis pesé immédiatement pour obtenir le poids initial (m_0). Après, l'échantillon est placé dans de l'eau distillée pendant 5, 10, 15, 20 et 25 jours. Pendant cette période, l'échantillon est régulièrement retiré de l'eau, essuyé doucement puis pesé pour obtenir le poids de l'échantillon après l'exposition à l'absorption d'eau (m_t). L'échantillon est remis dans l'eau après chaque mesure. Le pourcentage d'absorption d'eau est calculé à partir de l'équation suivante [9]:

$$\% Abs = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{éq. 5})$$

II.3.11 Perméabilité à la vapeur d'eau

A une température donnée, la perméabilité d'un matériau est le transport d'une molécule de gaz (H₂O par exemple) au travers une membrane homogène (non poreuse). Dans notre étude, le principe de l'essai de perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) consiste à observer

l'évolution de la masse d'un perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23^{\circ}\text{C}$, humidité = 75%, HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4) et obturé par le film à tester. Le système est placé dans un dessiccateur contenant une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl , 75% d'humidité relative) à température ambiante. Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées comme suit [10] :

$$WVP = \frac{\Delta m \times e}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (\text{éq. 6})$$

Où :

$\Delta m/\Delta t$ est le gain en humidité par unité de temps (g/s),

e : l'épaisseur moyenne du film (mm),

A : l'aire du film (m^2),

ΔP : la différence de pression de la vapeur d'eau de part et d'autre du film (Pa).

II.3.12 Essai de biodégradation par enfouissement dans le sol

La biodégradabilité des formulations élaborées a été étudiée par la méthode d'enfouissement dans le sol. Des échantillons rectangulaires de dimensions $(40 \times 30) \text{ mm}^2$ ont été séchés jusqu'à ce que leur poids (m_0) devienne constant. Ces échantillons ont été ensuite enterrés dans le sol d'essai à une profondeur de 15-20 cm de la surface pendant 8 mois et irrigués périodiquement par une boue activée, collectées dans une station d'épuration municipale, où un grand nombre de microorganismes, en présence de l'oxygène dissous, deviennent très actifs et assurent la dégradation des déchets carbonés et azotés. Le sol était maintenu humide en arrosant de l'eau à intervalles réguliers. Les échantillons enterrés ont été récupérés périodiquement, lavés soigneusement à l'eau distillée, séchés puis pesés (m_t). Les résultats de biodégradabilité ont été exprimés en termes de variations du pourcentage de poids résiduel (R_m).

$$R_m (\%) = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{éq. 7})$$

II.3.13 Essai de biodégradation bactérienne

La biodégradation a été réalisée sur des échantillons de (20x20) mm² coupés à partir de films pressés à chaud. Le milieu utilisé pour la croissance des bactéries était l'agar Mueller-Hinton. Les échantillons ont été placés au milieu des boîtes de pétri contenant de la gélose et contaminés par les cultures pures. Pour la contamination, les cultures bactériennes utilisées sont *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram positif) et *Escherichia coli* ATCC 25922 (Gram négatif). Les boîtes de pétri sont ensuite incubées à 37°C pendant 30 jours pour favoriser la croissance des microorganismes. La croissance des bactéries est suivie par observation visuelle. Après 30 jours, les échantillons sont photographiés et analysés. Ensuite, les films ont été stérilisés, séchés et pesés pour déterminer la perte de poids qui s'est produite par l'action de dégradation microbienne.

II.3.14 Evaluation de l'efficacité antibactérienne au contact d'aliments

Des tranches de tomate ont été emballées dans des films élaborés à base des matrices pur et des composites. Les échantillons ont été conservés à 10°C dans un réfrigérateur. Ils ont été photographiés périodiquement et observés pour évaluer le niveau de détérioration par les champignons.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique de Polypropylène (PP), fourni par Sumitomo Chemical Asia. Arabie Saoudite
- [2] Fiche technique de Polyacide lactique (PLA), fourni par la firme NaturePlast. France.
- [3] Bruna J.E., Peñaloza A., Guarda A., et al. Development of MtCu^{2+} /LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Appl. Clay Sci.* 2012;58:79–87.
- [4] Etienne S., David L. Introduction à la physique des polymères. Paris: Dunod; 2002.
- [5] Ramos M., Jiménez A., Peltzer M., et al. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. *J. Food Eng.* 2012;109:513–519.
- [6] Ebadi-Dehaghani H., Barikani M., Khonakdar H.A., et al. On O_2 gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: a molecular dynamic simulation approach. *Polym. Test.* 2015;45:139–151.
- [7] Bai F., Li F., Calhoun B., et al. Polymer handbook. fourth ed. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1999.
- [8] Brandrup J., Immergut E.H. Polymer handbook. New York: Wiley; 1975.
- [9] Arjmandi R., Hassan A., Haafiz M.K.M., et al. Effect of hydrolysed cellulose nanowhiskers on properties of montmorillonite/polylactic acid nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016;82:998–1010.
- [10] Salarbashi D., Tajik S., Ghasemlou M. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging. *Carbohydrate Polym.* 2013;98:1127–1136.

Chapitre III:

Caractérisations de MMT-Cu²⁺ et des composites à matrices homopolymères PP et PLA

Chapitre III : Caractérisations de MMT-Cu²⁺ et des composites à matrices homopolymères PP et PLA

III.1 Caractérisation de la montmorillonite avant et après traitement

III.1.1 Analyse par la diffraction des rayons X de MMT et MMT-Cu²⁺

Les résultats de l'analyse DRX des montmorillonites non traitée (MMT) et traitée par le CuSO₄ (MMT-Cu²⁺), sont donnés par la figure III.1.

Le diffractogramme RX de la bentonite pur montre essentiellement quatre pics à 2θ de 6,45 ; 19,87 ; 28,69 et 35,09°. Le pic à 6,45°, correspondant à la réflexion du plan basal (001), est équivalent à une distance interfoliaire de 1,37 nm.

Après le traitement de la nanocharge avec la solution de CuSO₄, le pic de diffraction du plan 001 est déplacé à 2θ de 6,19° et la distance interfoliaire a augmenté pour atteindre une valeur de 1,43 nm. L'augmentation de la distance interfoliaire est attribuée à l'échange d'ions Na⁺ par Cu²⁺ de plus grande taille, comme cela a déjà été rapporté par Bruna et al. [1] qui ont remarqué une modification de la distance interlamellaire de 1,12 à 1,22 nm lors de l'insertion du cuivre dans la MMT.

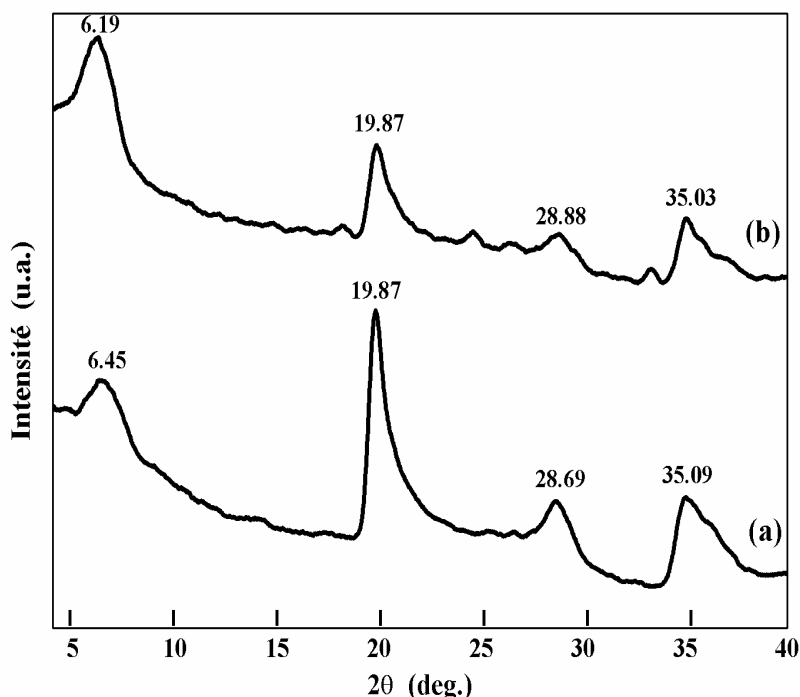


Figure III.1 Diffractogrammes RX de : a) MMT et (b) MMT-Cu²⁺

Aussi, Oueslati et al. [2] ont également étudié l'intercalation des ions Cu²⁺ dans la montmorillonite du Wyoming et n'ont conclu aucun pic supplémentaire confirmant leur présence dans la nanocharge, mais les auteurs ont conclu une augmentation de l'espace interfoliaire de 1,229 à 1,236 nm qu'ils ont attribué à l'insertion des ions cuivrique dans la MMT.

III.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge de MMT et MMT-Cu²⁺

Le spectre IRTF de la bentonite non modifiée, donné par la figure III.2, montre dans la zone des hydroxyles deux bandes à 3633 et 3431 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence de la liaison -O-H des groupes Al-OH/Si-OH et de l'eau adsorbée, respectivement. Il révèle également une bande à 1641 cm⁻¹ attribuée à la vibration de déformation des groupes OH de l'eau. La bande large détectée autour de 1036 cm⁻¹ est liée à la vibration d'élongation des liaisons Si-O formant les structures tétraédriques de la bentonite, alors que les bandes des vibrations de déformation des groupements Si-O-Al et Si-O-Si sont observées, respectivement, à environ 519 et 456 cm⁻¹ [3, 4]. Les petites bandes observées autour de 2927, 2851 et 1427 cm⁻¹ peuvent être dues à la présence de composés organiques dans le minéral.

Après le traitement avec la solution de CuSO₄, le spectre de MMT-Cu²⁺ montre un déplacement des bandes de groupes hydroxyles de l'eau, les vibrations d'élongation de 3431 à 3487 cm⁻¹ et les vibrations de déformation de 1641 à 1636 cm⁻¹. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [1, 5, 6-8] qui ont suggéré que le déplacement des bandes de groupes hydroxyles de l'eau indique des formes d'eau différemment coordonnées en raison du type de cation interfoliaire. Les bandes de vibrations Al-OH et Si-OH sont également déplacées à 3625 cm⁻¹ et leur intensité est réduite par rapport à MMT pure. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats rapportés par Das et al. [5] qui a proposé que la diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la liaison Al-OH constitue la preuve de l'insertion et de la stabilisation des particules de Cu²⁺ dans l'espace interfoliaire de la nanocharge. Une nouvelle bande intéressante supplémentaire est observée à environ 3572 cm⁻¹ et est liée aux vibrations des hydroxyles du groupe Cu-OH, confirmant ainsi la présence de cuivre dans le minéral de MMT [3, 9].

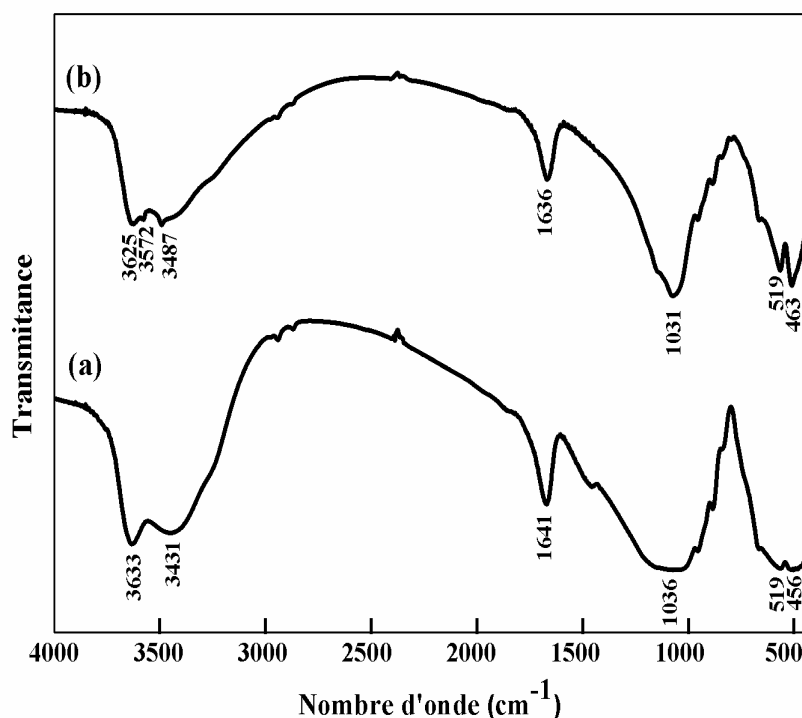


Figure III.2 Spectres IRTF de : a) MMT et (b) MMT-Cu²⁺

III.1.3 Mise en évidence de l'activité inhibitrice de MMT-Cu²⁺

La figure III.3 montre les résultats du test antimicrobien effectué contre *S. aureus* par la méthode de diffusion sur disque d'agar, pour des films de PLA préparés sans MMT et avec 5% en poids de la nanocharge non modifiée et modifiée. La zone claire formée autour du film de PLA contenant la MMT-Cu²⁺ dans le milieu a été enregistrée comme une indication de l'inhibition des espèces microbiennes. Cependant, aucune zone d'inhibition n'est observée pour le film de PLA préparé avec 5% en poids de MMT non modifiée et le film de PLA pur qui ont révélé également des indications d'un début de dégradation microbienne. Ces résultats démontrent l'action antimicrobienne du MMT-Cu²⁺ contre *S. aureus*. Un résultat similaire a été rapporté par d'autres auteurs, qui ont conclu que l'action antibactérienne du MMT-Cu²⁺ est fondamentalement basée sur la rupture cellulaire des bactéries induite par les ions de cuivre et qui est également favorisée, de manière significative, par la matrice d'argile montmorillonite. En effet, les particules de nanocharge ne servent pas seulement de supports stables pour les ions, mais elles augmentent également la fréquence de contact du matériau avec la membrane bactérienne [10].

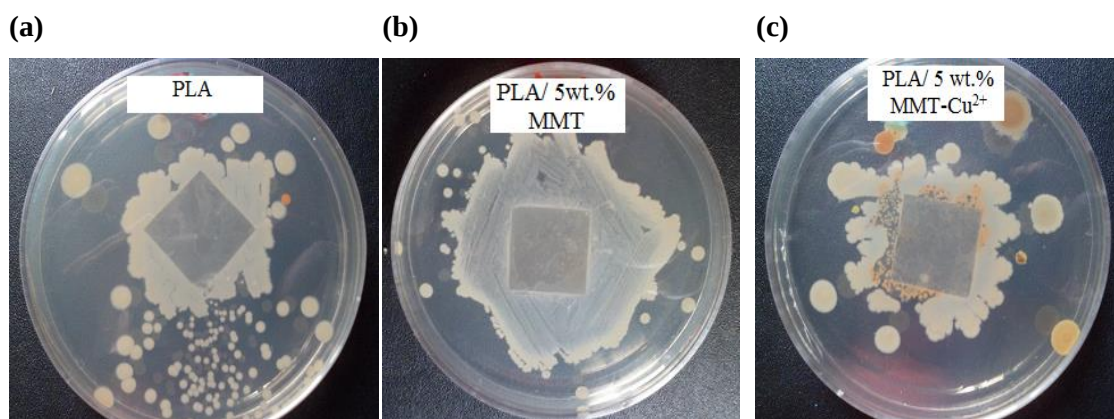


Figure III.3 Activité antimicrobienne de: (a) film de PLA, (b) film de PLA avec 5% en poids de MMT et (c) film de PLA avec 5% en poids de MMT-Cu²⁺

III.2 Caractérisations des composites à matrice polypropylène

III.2.1 Caractérisation structurale par DRX des composites PP/MMT-Cu²⁺

La figure III.4 montre les diffractogrammes RX du PP pur et ses composites. La matrice PP et les composites possèdent les pics caractéristiques à 2θ de 14 ; 16,8 ; 18,6 ; 21,1 et 21,9° correspondant aux plans réticulaires (110), (040), (130), (111) et (041), respectivement, de la forme α de la structure cristalline du PP [11].

Le diffractogramme du composite contenant 2% de montmorillonite modifiée, montre le déplacement du pic (001), correspondant au plan basal de l'argile, de 2θ de 6,19° pour MMT-Cu²⁺ à 2θ =8,79°. Ceci indique que les chaînes du polypropylène ne se sont pas intercalées dans la montmorillonite. On observe aussi l'apparition d'un nouveau pic à 2θ =16° correspondant au plan réticulaire (300) de la phase cristalline β du PP. Ce résultat a été observé par d'autres auteurs [12,13] qui ont conclu que l'incorporation de MMT provoque la formation de la forme cristalline β dans la matrice PP. Dans ce contexte, il a aussi été rapporté que la phase β du PP est à l'origine d'une transition à un comportement plus ductile [14]. Les pics des plans (110), (040), (130), (111) et (041) de la phase α apparaissent d'une manière bien plus importante dans le cas du composite PP2 que pour la matrice seule. Ceci peut être une indication du développement d'une fraction cristalline plus élevée, synonyme d'un effet nucléant notable de MMT.

D'autre part, les diffractogrammes RX des composites PP3 et PP5, ne montrent aucune évidence du pic basal caractéristique de la montmorillonite, confirmant ainsi la formation de nanocomposites. Selvakumar et al. [15] ont observé le même phénomène pour des composites de PP à 3 et 5% de MMT et ont l'expliqué par la séparation des couches d'argile et la

formation de structures intercalées et/ou exfoliées, qu'ils ont également confirmées par les observations au microscope électronique à transmission (TEM).

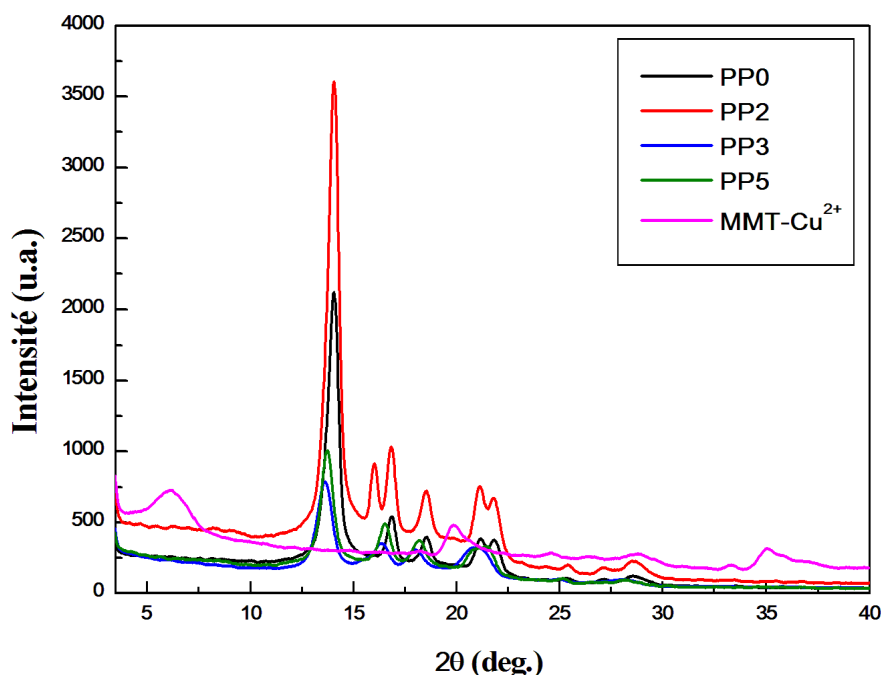


Figure III.4 Diffractogrammes RX de MMT-Cu²⁺ et des composites PP/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺

III.2.2 Effets du taux de MMT-Cu²⁺ sur le couple de malaxage du PP

La figure III.5 représente les variations du couple de malaxage des composites PP/MMT-Cu²⁺, préparés avec différents taux de nanocharge, en fonction du temps. Nous remarquons qu'en présence de MMT-Cu²⁺, les composites révèlent des variations irrégulières du couple de malaxage à la stabilité en fonction de la teneur en MMT-Cu²⁺. En effet, nous avons noté une augmentation du couple à la stabilité pour les taux de 2% et 4% de MMT-Cu²⁺, alors que les composites à 3% et 5% ont montré une diminution notable par rapport au PP pur. Ces résultats constituent la confirmation de ceux de DRX qui ont montré qu'à des taux de 3 et 5% de MMT-Cu²⁺, les particules de la nanocharge se séparent puis s'exfolient en nanofeuillets provoquant un glissement plus aisé des chaînes du PP les unes par rapport aux autres, ce qui est à l'origine de la réduction du couple de malaxage. Or, pour les taux de 2 et 4%, MMT-Cu²⁺ se présente sous forme de plus grosses particules engendrant l'augmentation du couple de malaxage des microcomposites.

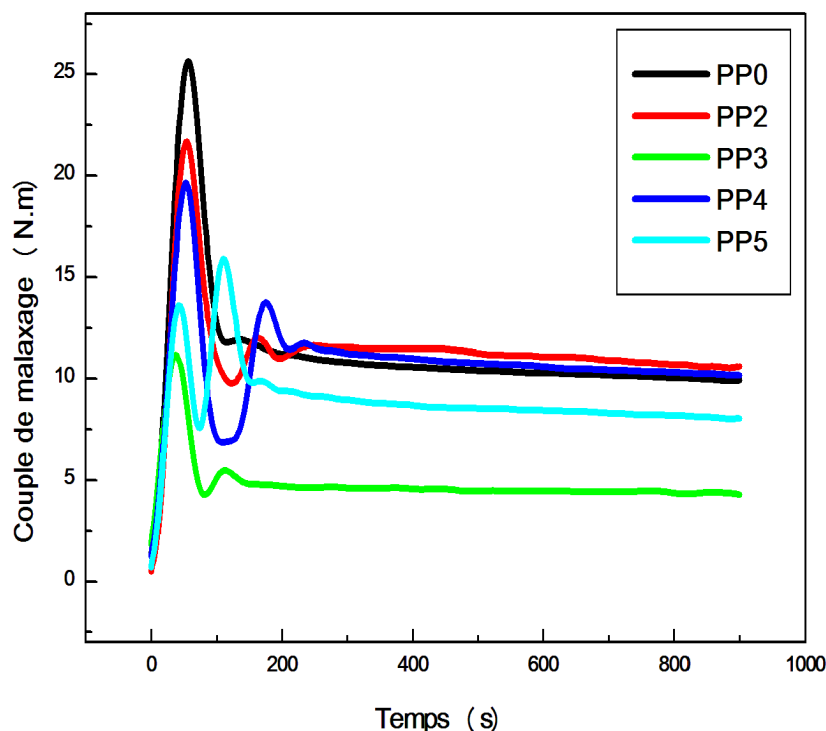


Figure III.5 Variations du couple de malaxage des composites PP/MMT-Cu²⁺ en fonction du temps et de la teneur en MMT-Cu²⁺

III.2.3 Propriétés viscoélastiques des composites PP/MMT-Cu²⁺

L'analyse mécanique dynamique mesure la réponse d'un matériau donné à une déformation oscillatoire en fonction de la température. Les figures III.6 et III.7 illustrent les variations du module de conservation G' et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites PP/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺.

La figure III.6 montre que dans la région vitreuse, le PP présente un module de conservation constant d'environ 1402 MPa. A l'approche de la transition vitreuse, le module de conservation décroît de façon monotone sur toute la plage de température du fait de la diminution de la rigidité du PP à l'approche de l'état de fusion. Les courbes de variations du module de conservation des composites PP/MMT-Cu²⁺ présentent la même allure que celle de la matrice seule. Des résultats similaires ont été notés par Zehetmeyer et al. [16] qui ont noté que la diminution du module de conservation en fonction de la teneur en MMT peut être expliquée par une augmentation de la mobilité des chaînes du polymère.

Par ailleurs, les composites à 3 et 5% de MMT-Cu²⁺ exhibent des modules de conservation légèrement plus faibles que ceux du PP et du composite à 4% de charge en

raison de leur plus faible rigidité par suite à l'éventuelle intercalation et/ou exfoliation de MMT-Cu²⁺. Après la transition vitreuse, le composite à 5% de MMT-Cu²⁺ montre un module de conservation supérieur à cause de la présence de chaînes de PP intercalées dont le ramollissement et la fusion se trouvent retardés relativement aux chaînes du PP pur. Or, ceci n'est pas noté pour le composite à 3% de charge dont le taux d'intercalation est sans doute plus faible et son taux d'exfoliation plus important.

La figure III.7, présentant les variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température du PP et ses composites, montre deux transitions majeures, la première aux environs de 4°C, associée à la température de transition vitreuse (T_g) du PP, et la seconde aux alentours de 100°C, liée aux relaxations des chaînes amorphes intra-cristallines du PP [17]. Les composites PP montrent des valeurs de T_g proches de celles du PP pur, en raison de l'absence d'interactions. Par ailleurs, la relaxation de la phase amorphe intra-cristalline glisse vers des températures plus faibles dans le cas du composite à 5% en raison de la variation de la cristallinité après l'ajout de la nanocharge.

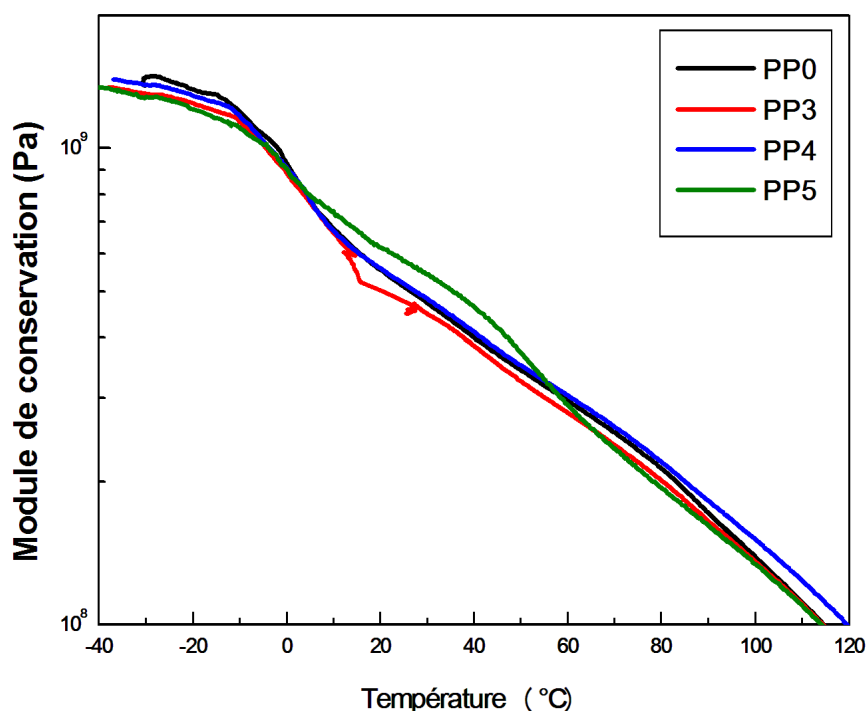


Figure III.6 Variations du module de conservation des composites PP/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺ en fonction de la température

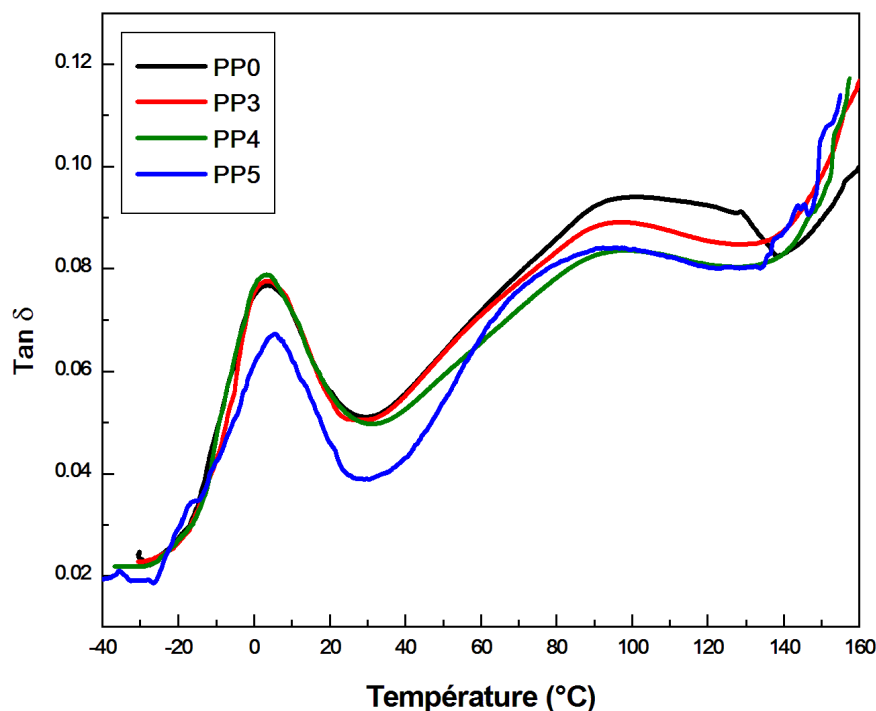


Figure III.7 Variations de $\tan \delta$ des composites PP/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺ en fonction de la température

III.2.4 Propriétés thermiques des composites PP/MMT-Cu²⁺

Les figures III.8 et III.9 présentent, respectivement, les thermogrammes DSC du second cycle de chauffage et de refroidissement du PP et ses composites avec différents taux de nanocharge.

Les courbes de chauffage du PP et ses composites montrent que le PP présente un seul pic endothermique qui révèle un maximum vers 153°C, valeur attribuée à la température de fusion (T_f) des cristaux α . Or, les composites PP/MMT-Cu²⁺ présentent deux pics de fusion dont les températures sont de l'ordre de 140 et 154°C et qui sont assignés à la fusion des cristaux β et α , respectivement. Ces résultats indiquent que les particules de MMT-Cu²⁺ agissent comme des sites de nucléation et favorisent la formation de la phase β . Ces résultats sont similaires à ce qui a été observé par Lei et al. [13] et Zhu et al. [12] qui ont avancé que la phase β peut être obtenue par suite à l'addition d'un agent de nucléation. Cependant, la présence de la MMT-Cu²⁺ dans la matrice PP n'a pas affecté la température de fusion de la phase α , ce qui indique que cette structure cristalline du PP dans les composites est peu modifiée [18].

La figure III.9, représentant les cycles de refroidissement du PP et ses composites, montre clairement que la position des pics de cristallisation du PP est pratiquement inaltérée par l'incorporation de la nanocharge. La MMT-Cu²⁺ n'a pas donc contribué à rendre le processus de cristallisation du PP plus rapide. En effet, la MMT-Cu²⁺ présente un caractère polaire dû à la présence de groupements hydroxyles à sa surface. Elle ne peut donc pas entretenir avec le PP, polymère apolaire, des interactions susceptibles d'altérer ou de modifier son comportement de cristallisation [1]. En revanche, lorsque des composants exhibant une grande affinité pour la matrice sont ajoutés, ils peuvent constituer des sites de germination et de croissance des cristaux du polymère [19]. L'absence d'interactions entre le PP et MMT-Cu²⁺ est également confirmée par les valeurs de la cristallinité du PP dans les composites qui montrent une faible variation relativement à la valeur du PP pur.

De même, l'évaluation de la cristallinité (χ_c) à partir des seconds cycles de chauffage montre une décroissance assez légère des valeurs du taux de cristallinité avec l'incorporation de la nanocharge au PP, comme c'est illustré par le tableau III.1. En effet, les thermogrammes montrent une diminution d'une valeur de 51% pour le PP non chargé à des valeurs plus faibles de l'ordre de 48, 44 et 45 % pour les composites PP3, PP4 et PP5, respectivement. La décroissance de la cristallinité peut être attribuée au fait que le minéral argileux modifié entrave les mouvements de réarrangement des chaînes polymériques ce qui ralentit la croissance des cristaux. Un effet similaire a été rapporté par Olewnik et al. [20] qui ont conclu que l'addition d'une petite quantité de MMT dans le PP provoque une augmentation de l'enthalpie du matériau, qu'ils ont attribué à deux facteurs essentiels: le ralentissement de la cinétique de cristallisation et l'obstruction des régions cristallines, causés par la dispersion de l'argile dans le polymère. Ce même effet a été également observé par Xia et al. [21] dans les nanocomposites polyéthylène basse densité (PEBD)/Cu, dans lesquels les valeurs de la cristallinité ont diminué pour les micro- et nanoparticules de cuivre, indiquant que la charge minérale a bloqué le flux de chaleur à travers les segments de la chaîne polymère. Le tableau III.1 présente les caractéristiques thermiques du PP dans les composites PP/MMT-Cu²⁺ déterminés à partir de l'analyse DSC.

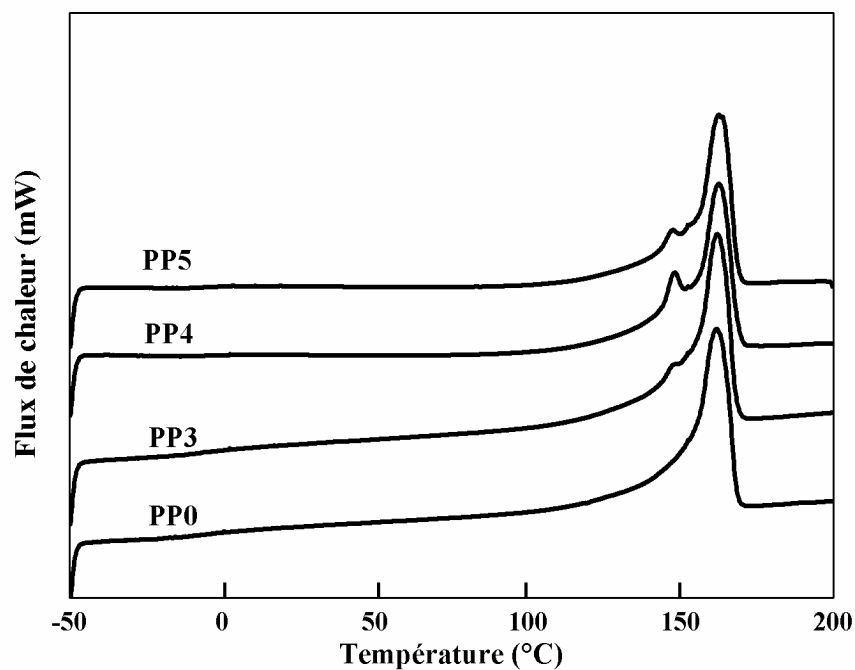


Figure III.8 Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage du PP et des composites PP/MMT-Cu²⁺

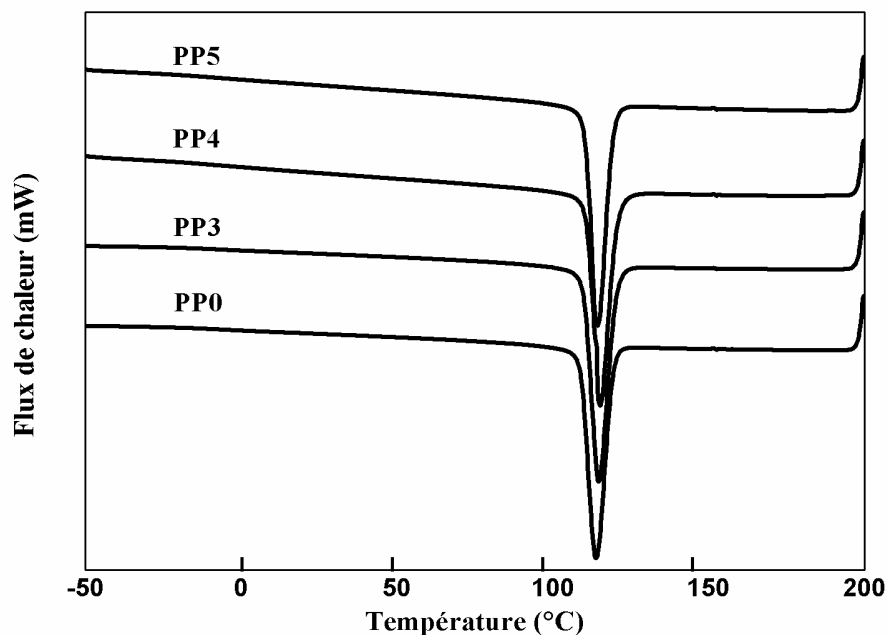


Figure III.9 Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement du PP et des composites PP/MMT-Cu²⁺

Tableau III.1 Caractéristiques thermiques du PP dans les composites PP/MMT-Cu²⁺ déterminées à partir de l'analyse DSC.

PP/MMT-Cu ²⁺	Second cycle de chauffage			Cycle de refroidissement		
	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	χ _c (%)
PP0	-	153	51	119	94	47
PP3	137	154	48	120	91	47
PP4	142	154	44	120	86	45
PP5	140	154	45	119	91	48

III.2.5 Stabilité thermique des composites PP/MMT-Cu²⁺

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée pour la matrice PP pure et les systèmes composites PP/MMT-Cu²⁺ à différents taux de charge. Les résultats obtenus sont donnés par les figures III.10 et III.11 représentant les courbes TG et DTG, à partir desquels nous avons également évalué les paramètres de dégradation donnés par le tableau III.2.

La figure III.10 illustrant les thermogrammes TG du PP et ses composites montre que ce polymère est thermiquement stable aux températures inférieures à 355°C qui marque le début de sa décomposition. Cette dernière se fait en une seule étape qui s'étend de 355°C à 492°C qui constitue la température de fin de décomposition. La perte de masse à la température maximale de décomposition, se trouvant aux alentours de 464°C, est de 69 %.

Les thermogrammes TG et DTG des composites PP/MMT-Cu²⁺ montrent que leur dégradation thermique s'effectue en deux étapes, c'est-à-dire avec une étape supplémentaire relativement au PP. Les températures de décomposition des composites ont été déplacées vers des valeurs inférieures avec l'augmentation de la teneur en MMT-Cu²⁺, indiquant la diminution de la stabilité thermique. En général, la présence d'argile dans une matrice polymère tend à augmenter sa stabilité thermique en augmentant les températures de début et de fin de décomposition [22], or, ceci n'a pas été le cas pour les composites étudiés.

Le composite PP3 montre la même température de début de décomposition que le PP, cependant, l'évolution de sa dégradation est bien plus rapide. Aussi, l'addition de 4% et 5% d'argile modifiée décale la température de début de dégradation de 355°C, température observée pour le PP, jusqu'à 345 et 336°C pour les composites PP4 et PP5, respectivement. Ce résultat est expliquée par le fait que l'insertion du cuivre dans la MMT a augmenté sa capacité et sa conductivité thermiques, ce qui amènent les composites à atteindre une température élevée plus rapidement que le PP pur. Dans ce contexte, il a été reporté que la

stabilité thermique diminue pour les composites à base de nanoparticule de cuivre lorsque la teneur en cuivre est supérieure à 5%, et ce en raison de la présence d'agglomérats de nanoparticules qui entraînent une augmentation de la diffusion d'énergie vers l'intérieur du composite [23].

De la même manière, les températures maximales de décomposition des composites sont nettement inférieures à celle déterminée pour le PP du fait qu'avec l'augmentation de la température, la quantité de chaleur diffusée devient plus importante, accélérant ainsi la décomposition, comme le montre les valeurs des vitesses de dégradation reportées dans le tableau III.2. Les valeurs relativement faibles des masses résiduelles confirment également que la décomposition de la matrice PP a été favorisée par la présence de cuivre dans la MMT.

Par ailleurs, l'apparition du second stade de décomposition pour les composites est peut être due à l'existence de fractions de PP intercalées entre les feuillets de MMT et présentant une stabilité supérieure à celle de la matrice environnante.

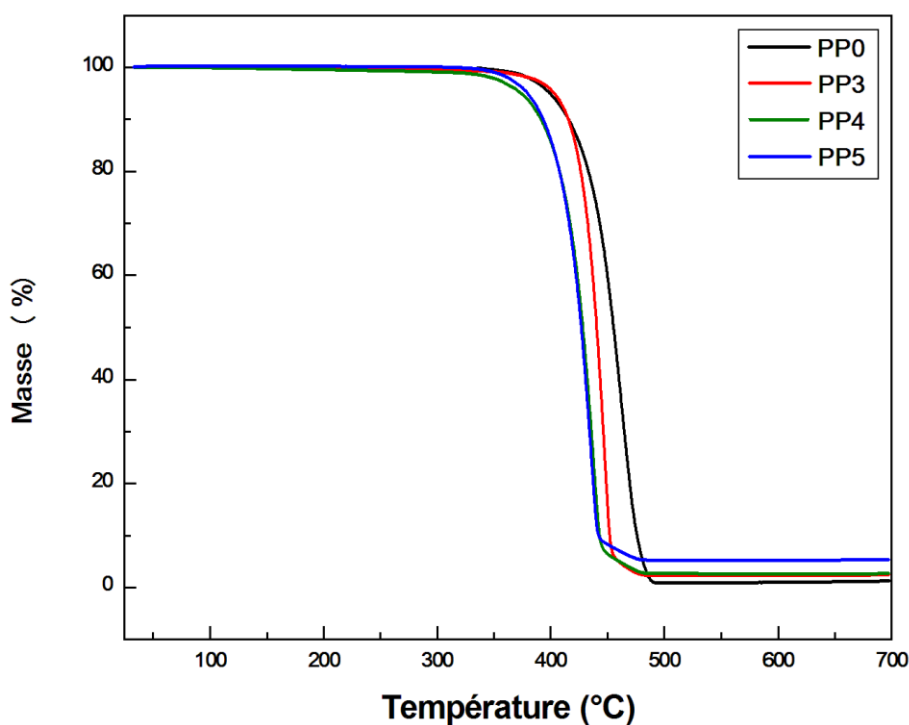


Figure III.10 Thermogrammes TG du PP et des composites PP/MMT-Cu²⁺

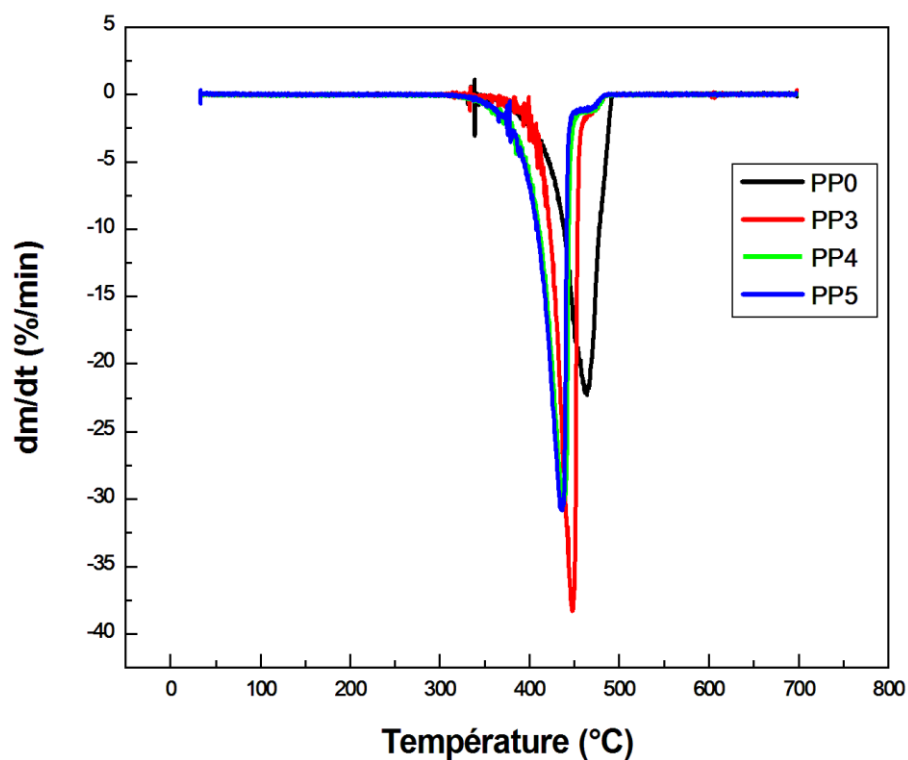


Figure III.11 Thermogrammes DTG du PP et des composites PP/MMT-Cu²⁺

Tableau III.2 Paramètres de décomposition du PP et des composites PP/MMT-Cu²⁺

	T _{d0}	T _{df}	T _{dmax}	V _d	Masse résiduelle
PP/MMT-Cu ²⁺	(°C)	(°C)	(°C)	(%/min)	(%)
Premier stade					
PP0	355	492	464	0,9	0,9
PP3	355	465	448	8,6	2,6
PP4	345	456	439	3,6	2,6
PP5	336	449	436	5,2	5,4
Deuxième stade					
PP3	465	485	468	-	-
PP4	456	485	468	-	-
PP5	449	485	468	-	-

III.3 Caractérisation des composites à matrice poly(acide lactique)

III.3.1 Effets de MMT-Cu²⁺ sur le couple de malaxage du PLA

La figure III.12 représente les variations du couple de malaxage du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺ en fonction du temps et de la teneur en nanocharge. L'incorporation de MMT-Cu²⁺ au PLA engendre une augmentation notable du couple de malaxage, et ce quel que soit le taux de MMT-Cu²⁺ dans le composite. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la MMT-Cu²⁺ induit un effet rigidifiant, qui augmente le couple dû, à la fois, à sa nature minérale et à ses éventuelles interactions avec le polymère. Nous remarquons, également qu'au début de malaxage, les composites à 3 et 4% de MMT-Cu²⁺ révèlent des couples plus élevés que celui obtenu à 5%, probablement à cause de leur meilleure dispersion qui contribue au développement de plus d'interactions avec la matrice.

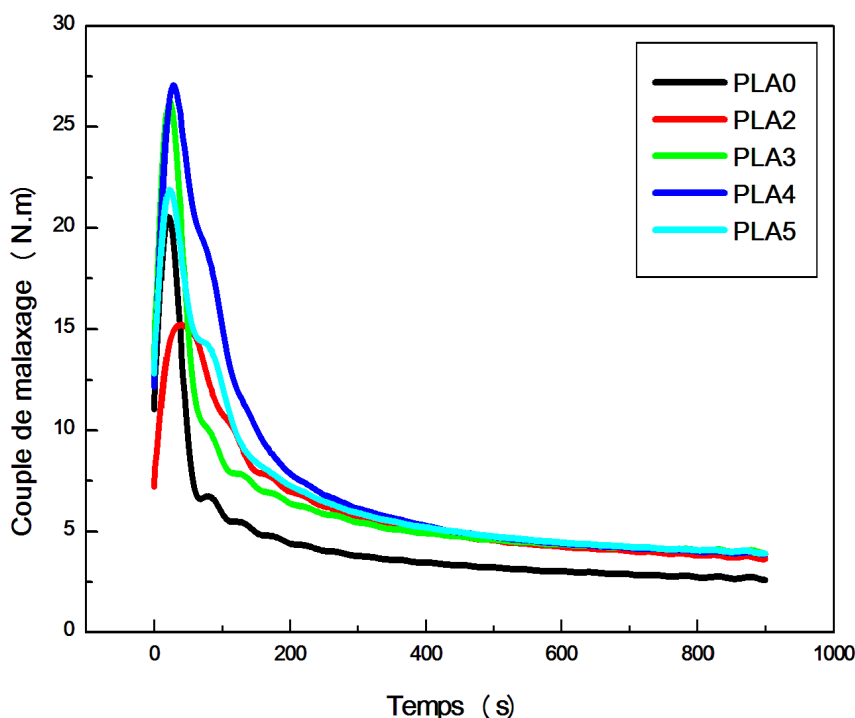


Figure III.12 Variations du couple de malaxage du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

III.3.2 Caractérisation structurale par DRX des composites PLA/MMT-Cu²⁺

La figure III.13 représente les diffractogrammes RX de MMT-Cu²⁺ et des composites PLA/MMT-Cu²⁺. Le diffractogramme du PLA montre un large pic avec un maximum à 2θ de $14,32^\circ$ correspondant au plan lamellaire (110) [24]. Il indique que le PLA étudié a un faible taux de cristallinité. Après son incorporation au PLA, la MMT-Cu²⁺ ne montre pas de

changement dans la position du pic basal ce qui indique qu'au cours du malaxage, les chaînes du PLA n'ont pas réussi à s'intercaler entre les feuillets de l'argile.

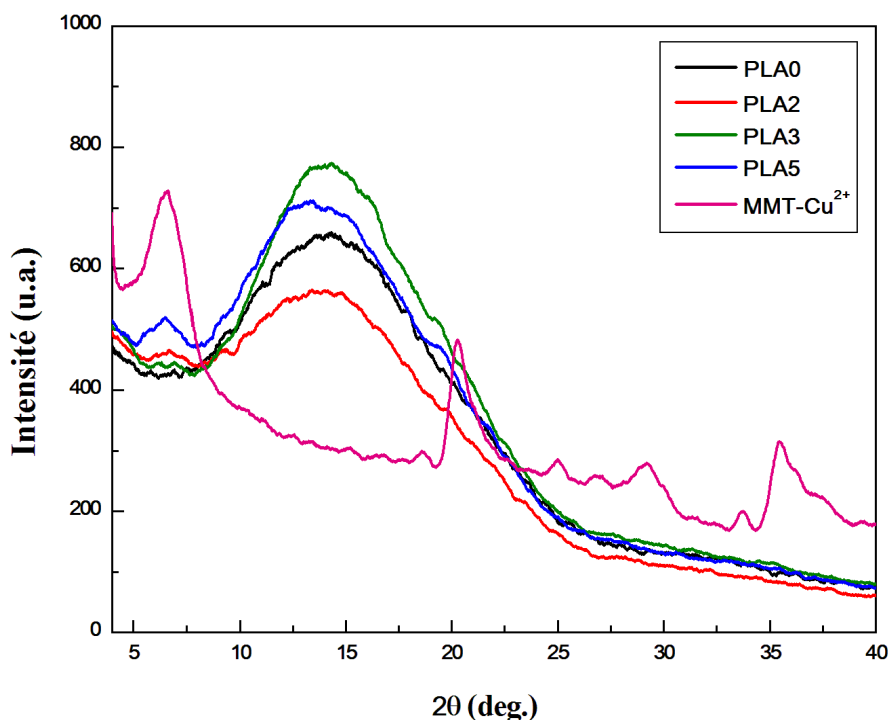


Figure III.13 Diffractogrammes RX de MMT-Cu²⁺ et des composites PLA/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺

III.3.3 Propriétés viscoélastiques des composites PLA/MMT-Cu²⁺

Les figures III.14 et III.15 représentent, respectivement, les variations du module de conservation et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites PLA/MMT-Cu²⁺. A l'état vitreux, le PLA montre un module de conservation constant d'environ 1347 MPa, alors que les composites révèlent des valeurs du module plus faibles. Ceci pourrait être dû à une diminution de la rigidité résultant du fait que les interactions entre les chaînes de PLA sont plus fortes que celles que ces mêmes chaînes établissent avec les groupements fonctionnels de MMT-Cu²⁺.

A la transition vitreuse, le module de conservation des composites montre une chute significative et exhibe des valeurs indépendantes de la teneur en MMT-Cu²⁺. Après la cristallisation froide du PLA, les composites PLA/MMT-Cu²⁺ présentent des valeurs du module de conservation plus élevées que celle du PLA pur, probablement en raison de l'effet nucléant de MMT-Cu²⁺, qui semble augmenter l'aptitude des chaînes de PLA à la

cristallisation. En conséquence, les composites deviennent plus rigides que le PLA pur et présentent alors des modules de conservation supérieurs.

La figure III.15, représentant les variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température, montre que le PLA pur a une T_g de 58°C. Cependant, la T_g de la phase PLA dans les composites a tendance à augmenter légèrement en présence de MMT-Cu²⁺. Habituellement, la T_g d'une matrice polymérique tend à augmenter avec l'ajout de nanoparticules, en raison des interactions entre les chaînes du polymère et les nanoparticules minérales qui résultent en la réduction de la mobilité de la chaîne macromoléculaire à la zone entourant les nanoparticules [25, 26].

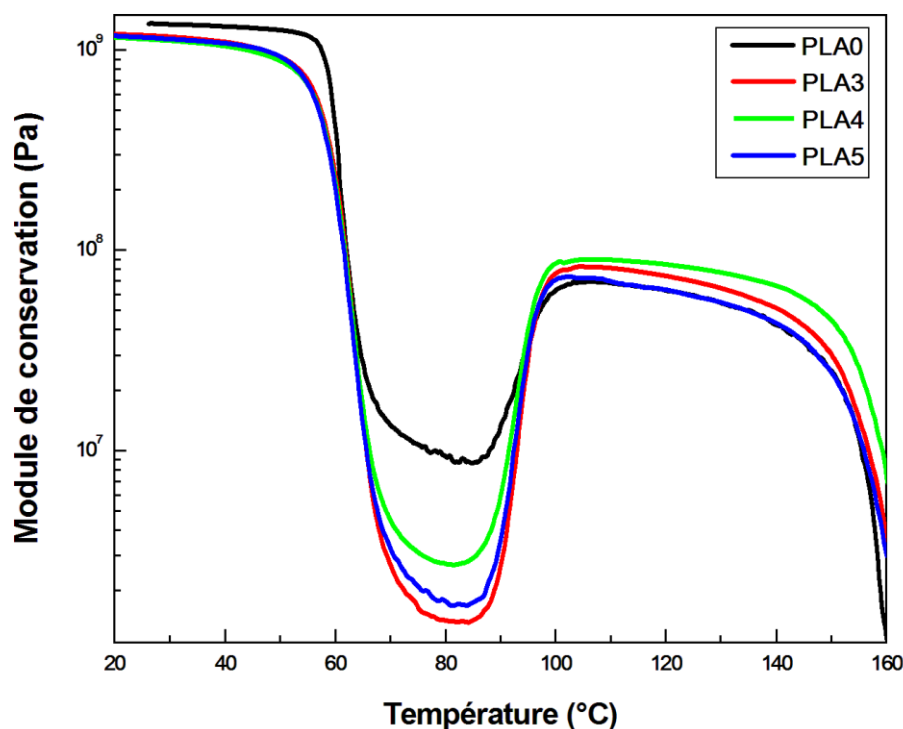


Figure III.14 Variations du module de conservation des composites PLA/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺ en fonction de la température

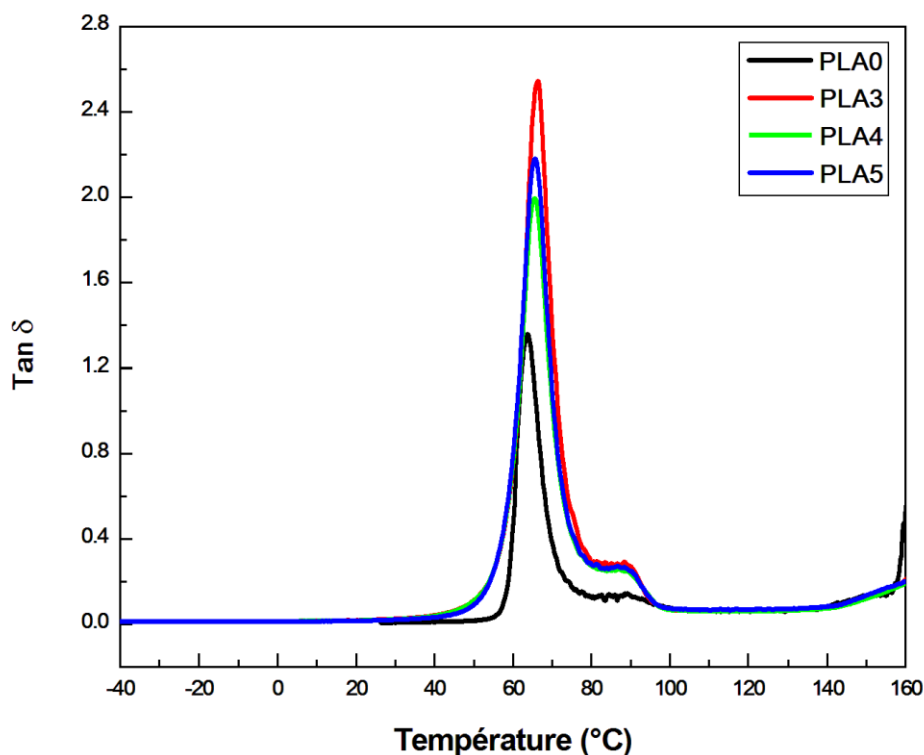


Figure III.15 Variations de $\tan \delta$ des composites PLA/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺ en fonction de la température

III.3.4 Propriétés thermiques des composites PLA/MMT-Cu²⁺

Les figures III.16 et III.17 montrent, respectivement, les thermogrammes DSC résultant des seconds cycles de chauffage et de refroidissement du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺. L'analyse du second cycle de chauffage du PLA montre que ce polymère a une T_g d'environ 58°C. Cette température n'est pas affectée par l'addition de la nanocharge contrairement à ce qui a été observé par Pluta et al. [27, 28] et Sinha et al. [29] qui ont proposé que la T_g du PLA diminue après l'ajout des argiles modifiées. Ceci est dû au fait que les ions de cuivre utilisés pour la modification de MMT ne présentent pas d'affinité pour la matrice PLA, contrairement aux agents surfactants couramment utilisés pour l'élaboration des nanocomposites. Les courbes de chauffage révèlent également un large pic correspondant à la cristallisation froide du PLA dont la température T_c est de 97°C, et un double pic lié au processus de fusion aux environs de 150 et 155°C.

Les résultats obtenus pour les composites révèlent que l'ajout de MMT-Cu²⁺ a peu d'influence sur les températures de cristallisation froide et de fusion des composites. Shyang et al. [30] ont également signalé que l'addition de MMT n'affecte pas notablement les T_f des nanocomposites de PLA. Or, Sinha et al. [29] et Picard et al. [31] ont rapporté que la T_c de la phase PLA est progressivement déplacée vers des températures plus basses avec l'addition de MMT. Ils ont également suggéré qu'une petite quantité de nanocharge est suffisante pour servir d'agent de nucléation lors de la cristallisation.

L'évaluation de la cristallinité à partir des seconds cycles de chauffage montre que le taux de cristallinité χ_c de la matrice PLA augmente progressivement avec la teneur en MMT-Cu²⁺, comme c'est illustré par le tableau III.3. En effet, on assiste à une augmentation de la cristallinité de la phase PLA d'une valeur de 1% pour le polymère pur à des valeurs supérieures de l'ordre de 4, 10 et 12 % pour le PLA3, PLA4 et PLA5, respectivement. Ces résultats sont similaires à ce qui a été observé par Chang et al. [32].

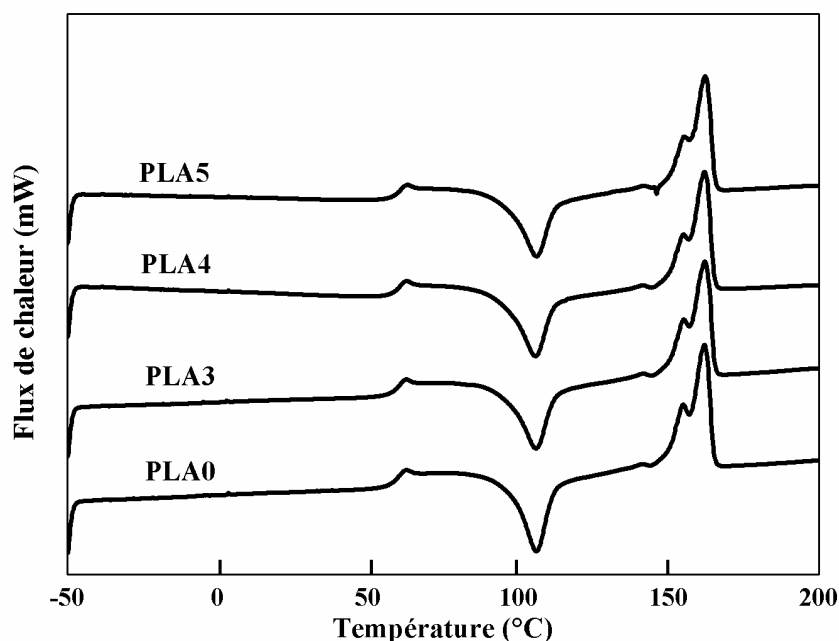


Figure III.16 Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

Les thermogrammes de refroidissement du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺ présentent de faibles pics de cristallisation, comme le montre les valeurs de la cristallinité données dans le tableau III.3. Un résultat identique a été observé par Fukushima et al. [24] et Shyang et al. [30] qui ont expliqué ce comportement comme étant dû à la vitesse de cristallisation très lente du PLA pendant le refroidissement.

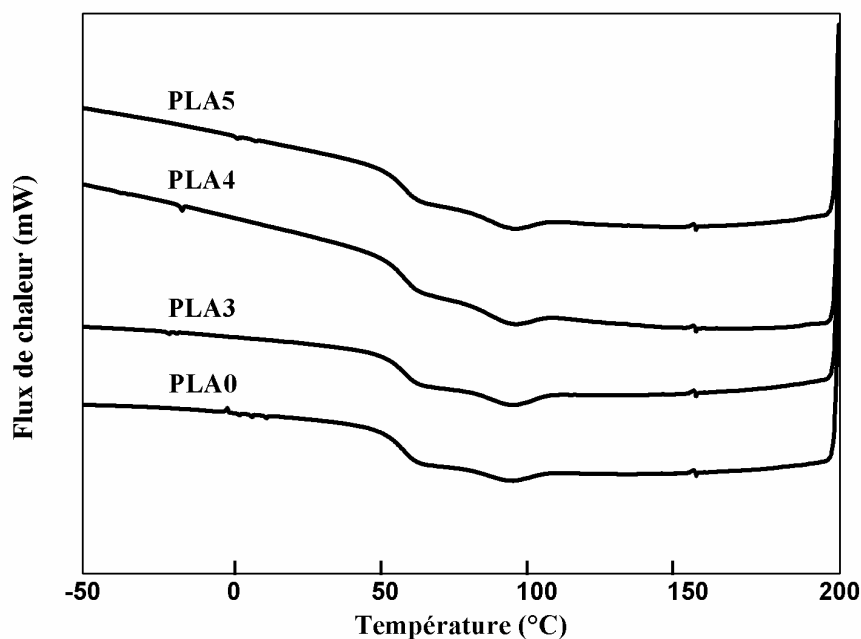


Figure III.17 Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

Tableau III.3 Caractéristiques thermiques du PLA dans les composites PLA/MMT-Cu²⁺ déterminées à partir de l'analyse DSC

PLA/MMT-Cu ²⁺	Second cycle de chauffage				Cycle de refroidissement		
	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	T _c (°C)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	χ _c (%)
PLA0	150	155	97	1	103	2	3
PLA3	150	155	95	4	104	3	4
PLA4	150	155	96	10	103	3	3
PLA5	149	155	97	12	104	3	3

III.3.5 Stabilité thermique des composites PLA/MMT-Cu²⁺

L'analyse thermogravimétrique a pour but de mettre en évidence l'effet de MMT-Cu²⁺ sur la stabilité thermique du PLA. Les figures III.18 et III.19 décrivent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺.

D'après les thermogrammes TG et DTG, on peut constater que le PLA pur et les composites PLA/MMT-Cu²⁺ ont démontré un schéma similaire de dégradation en une seule étape. Les échantillons de PLA pur et de ses composites ont montré une perte de poids initiale à environ 313, 288, 288 et 275°C pour le PLA pur, PLA3, PLA4 et PLA5, respectivement. Les températures de début et de fin de décomposition des composites ont été déplacées vers des températures inférieures, indiquant une diminution de la stabilité thermique du PLA après l'ajout de MMT-Cu²⁺. Une diminution notable des températures maximales de décomposition est également notée dans le cas des composites, relativement au PLA pur. Cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en charge est plus élevée.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus pour les composites de PP, qui ont également montré une diminution de la stabilité thermique après l'incorporation de la nanocharge. Dans ce contexte, Shen et al. [33] ont constaté que les ions métalliques pourraient accélérer la détérioration de certains polymères, tel que le copolymère styrène/acrylonitrile (SAN) pour lequel le mécanisme de dégradation a été notablement affecté lorsque le matériau est mis en contact prolongé avec une solution de CuSO₄ à une température supérieure à 230°C. L'accélération de la décomposition thermique des composites de PLA en présence de MMT-Cu²⁺ s'est répercutée sur les masses résiduelles qui ont montré des valeurs relativement faibles par rapport à teneur en nanocharge et le résidu devant être observé pour la matrice.

Les masses résiduelles sont déterminées à 1,2 ; 3,4 ; 3,4 et 4,2 % pour les échantillons PLA pur, PLA3, PLA4 et PLA5, respectivement dépendant de la teneur d'argile utilisée. Les valeurs des paramètres de décomposition du PLA et de ses composites sont reportées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 Paramètres de décomposition du PLA pur et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

	T _{do}	T _{df}	T _{dmax}	V _d	Masse résiduelle
PLA/MMT-Cu ²⁺	(°C)	(°C)	(°C)	(%/min)	(%)
PLA0	313	390	464	3,4	1,2
PLA3	288	388	448	5,3	3,4
PLA4	288	382	439	5,7	3,4
PLA5	275	382	436	4,7	4,2

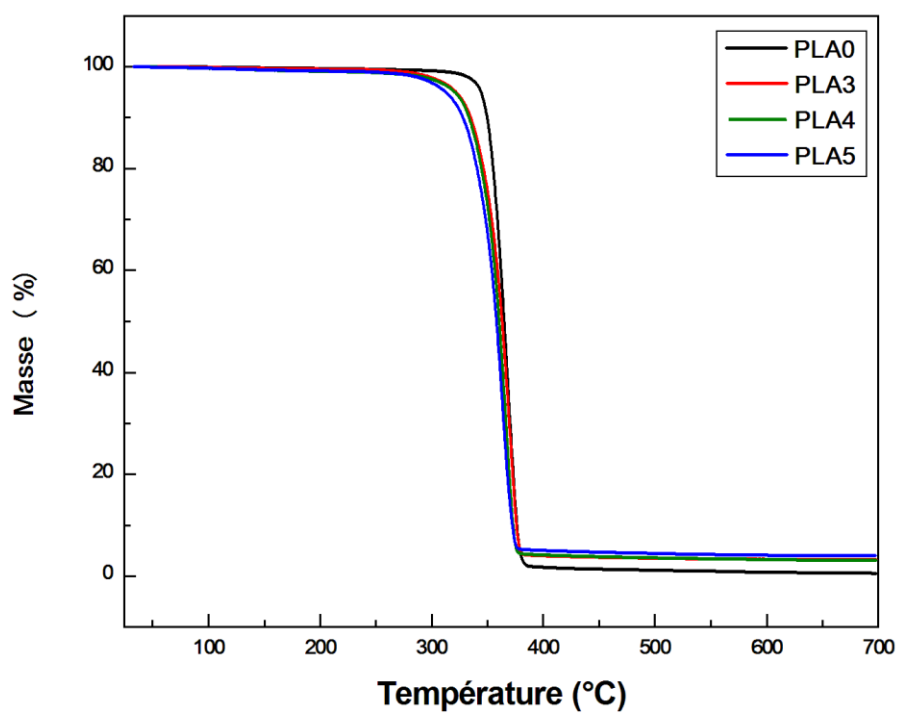


Figure III.18 Thermogrammes TG du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

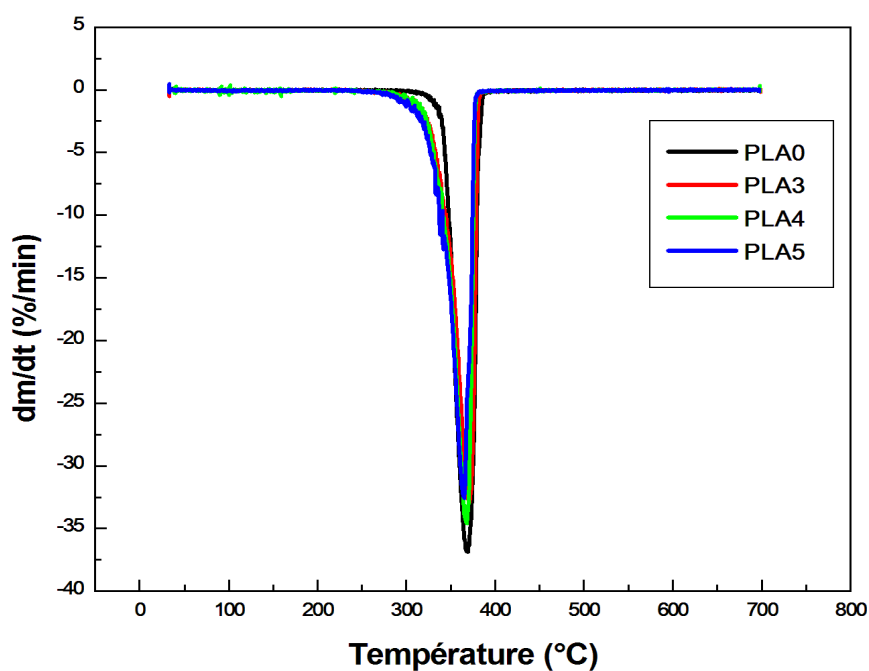


Figure III.19 Thermogrammes DTG du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

Références bibliographiques

- [1] Bruna J.E., Peñaloza A., Guarda A., et al. Development of MtCu²⁺/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Appl. Clay Sci.* 2012;58:79–87.
- [2] Oueslati W., Benrhaïem H., Lanson B., et al. Selectivity of Na–montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation (Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺) by quantitative analysis of XRD patterns. *Appl. Clay Sci.* 2009;43:224–227.
- [3] Chen Z.Y., Persson D., Nazarov A., et al. In situ studies of the effect of CO₂ on the initial NaCl induced atmospheric corrosion of copper. *J. Electrochem. Soc.* 2005;152:B342–B351.
- [4] Saikia B.J., Parthasarathy G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, North eastern India. *J. Mod. Phys.* 2010;1:206–210.
- [5] Das G., Kalita R.D., Gogoi P., et al. Antibacterial activities of copper nanoparticle-decorated organically modified montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 2014;90:18–26.
- [6] Hundakova M., Valaskova M., Tomasek V. Silver and/or copper vermiculites and their antibacterial effect. *Acta Geodyn. Geomater.* 2013;10:97–104.
- [7] Klopprogge J.T., Mahmutagic E., Frost R.L. Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006;296:640–646.
- [8] Sarier N., Onder E., Ersoy S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: an easy intercalation process. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2010;371:40–49.
- [9] Zhang Y.X., Huang M., Li F., et al. Controlled synthesis of hierarchical CuO nanostructures for electrochemical capacitor electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013;8:8645–8661.
- [10] Bagchi B., Kar S., Dey S.K., et al. In situ synthesis and antibacterial activity of copper nanoparticle loaded natural montmorillonite clay based on contact inhibition and ion release. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2013;108:358–365.
- [11] Chiu F.C., Lee C.E., Lo C.T. Fabrication and comparison of PP (blend) -based (nano)composites- Effect of PP matrix flow property. *Mater. Chem. Phy.* 2013;139: 580–589.

- [12] Zhu S., Chen J., Zuo Y., et al. Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Appl. Clay Sci.* 2011;52:171–178.
- [13] Lei F., Yu H., Yang S. Analysis of crystalline structure and morphology of isotactic polypropylene under the coexistence of organic montmorillonite particles and shear flow. *Polymer.* 2016;82:274–284.
- [14] Varga J. β -Modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application. *J. Macromol. Sci. Phys.* 2002;B41:1121–1171.
- [15] Selvakumara V., Palanikumarb K., Palaniveluc K. Studies on mechanical characterization of polypropylene/Na⁺-MMT nanocomposites. *J. Miner. Mater. Char. Eng.* 2010;9:671–681.
- [16] Zehetmeyer G., Soares R.M.D., Brandelli A., et al. Evaluation of polypropylene / montmorillonite nanocomposites as food packaging material. *Polym. Bull.* 2012;68:2199–2217.
- [17] Lim J.W., Hassan A., Rahmat A.R., et al. Morphology, thermal and mechanical behavior of polypropylene nanocomposites toughened with poly(ethylene-co-octene). *Polym. Int.* 2006;55:204–215.
- [18] He A., Wang L., Yao W., et al. Structural design of imidazolium and its application in PP/montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2010;95 :651–655.
- [19] Giannakas A., Xidas P., Triantafyllidis K.S., et al. Preparation and characterization of polymer/organosilicate nanocomposites based on unmodified LDPE. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009;114:83–89.
- [20] Olewnik E., Garman K., Czerwinski W. Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010;101:323–329.
- [21] Xia X.P., Cai S.Z., Xie C.S. Preparation, structure and thermal stability of Cu/ LDPE nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* 2006;95:122–129.
- [22] Chigwada G., Wang D., Wilkie C.A. Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants. *Polym. Degrad. Stab.* 2006;91:848–855.
- [23] Luyt A.S., Molefi J.A., Krump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density band linear low-density polyethylene composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2006;91:1629–1636.

- [24] Fukushima K., Tabuani D., Arena M., et al. Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *React. Funct. Polym.* 2013;73:540–549.
- [25] Chrissafis K., Paraskevopoulos K.M., Papageorgiou G.Z., et al. Thermal and dynamic mechanical behavior of bionanocomposites: fumed silica nanoparticles dispersed in poly(vinyl pyrrolidone), chitosan, and poly(vinyl alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.* 2008;110:1739–1749.
- [26] Chen K., Wilkie C.A., Vyazovkin S. Nano-confinement revealed in degradation and relaxation studies of two structurally different polystyrene-clay systems. *J. Phys. Chem.* 2007;B 111:12685–12692.
- [27] Pluta M. Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2006;44:3392–3405.
- [28] Pluta M., Jeszka J.K., Boiteux G. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. *Eur. Polym. J.* 2007;43:2819–2835.
- [29] Sinha R., Yamada K., Okamoto M., et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites.3. High-performance biodegradable materials. *Chem. Mater.* 2003;15:1456–1465.
- [30] Shyang C.W., Kuen L.S.. Flexural, morphological and thermal properties of polylactic acid/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polym. Polym. Compos.* 2008;16:263–270.
- [31] Picard E., Espuche E., Fulchiron R. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. *Appl. Clay Sci.* 2011;53:58–65.
- [32] Chang Y., Guo K., Guo L., et al. Ploy (lactic acid)/organo-modified montmorillonite nanocomposites for improved eletret properties. *J. Electrostatics.*2016;80:17-21.
- [33] Shen F., Wang Y.M., Yuan X.F., et al. Interfacial coordination reaction in copper sulfate particles filled styrene-acrylonitrile copolymer composites. *J. Macromol. Sci. B-Phys.* 2008;47: 76–86.

Chapitre IV :

***Effets de la teneur en PLA sur les
propriétés des composites PP/PLA/MMT-
Cu²⁺***

Chapitre IV : Effets de la teneur en PLA sur les propriétés des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

IV.1 Comportement des composites lors du mélange

La figure IV.1 présente les variations du couple de malaxage en fonction du temps et de la composition enregistrées lors de l'élaboration des différents mélanges PP/PLA. On observe au début une augmentation du couple qui correspond à l'introduction des granulés solides des deux polymères. Les polymères commencent ensuite à se ramollir et à fondre et en même temps, le couple diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur stable qui représente le couple de stabilité dont la valeur dépend étroitement de la composition des mélanges.

Le rhéogramme de composite à matrice PLA montre une valeur maximale de couple de malaxage d'environ 27 N.m, alors que le composite de PP, plus souple, montre une valeur inférieure et qui est de l'ordre 11 N.m. A la stabilité, les composites de PLA et de PP révèlent un couple approximatif de 5 N.m.

Les mélanges PP/PLA présentent des valeurs de couple de stabilité qui varient avec la teneur en PLA ; le couple est d'autant plus faible que le taux de PLA dans le mélange augmente. De plus, il est noté que les valeurs des couples de malaxage des mélanges composites sont nettement supérieures à ceux des composites homopolymères. Ceci est peut-être causé par la présence de PP-g-MA, dont les interactions avec les deux phases du mélange et les particules de l'argile rigidifient l'interface entre les deux polymères et entre les polymères et les nanofeuillets de la nanocharge. Ce fait est valable pour l'ensemble des compositions à l'exception du mélange 50/50 qui présente un couple plus faible que celui des homopolymères. A l'inversion de phase, le mélange exhibe une morphologie co-continue où l'effet du PP-g-MA n'est pas aussi évident et influant que dans le cas d'une morphologie dispersée.

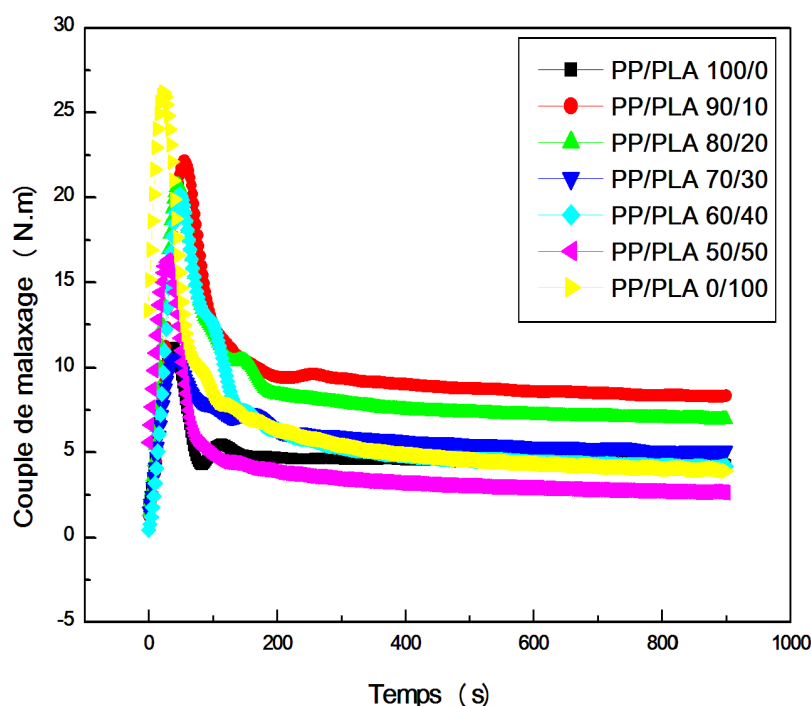


Figure IV.1 Variations du couple de malaxage des composites à matrice PP, PLA et PP/PLA en fonction du temps et de la teneur en PLA

IV.2 Caractérisation structurale des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

La figure IV.2 représente les spectres infrarouge du PP-g-MA, PP, PLA et de leur mélange (PP/PLA/PP-g-MA). Les bandes d'absorption observées dans le spectre du PP à environ 2960-2840, 1455-1453 et 1376 cm⁻¹ sont attribuées, respectivement, aux vibrations d'élongation des liaisons C-H, aux vibrations de déformation des C-H dans les groupements -CH₃ et -CH₂ et aux vibrations de déformation symétriques des C-H dans les groupements -CH₃ situés en bouts de chaînes [1, 2].

On peut observer que dans le spectre du PP, il n'y a pas de bande significative entre 1700 et 1800 cm⁻¹, alors que dans celui du PP-g-MA, en plus des bandes de vibration caractéristiques du PP, une bande supplémentaire détectée vers 1785 cm⁻¹ apparaît et est assignée aux élongations du carbonyle de l'anhydride maléique ce qui met en évidence la fonctionnalisation du PP par greffage de ces groupements sur ses chaînes [3, 4].

Les bandes de vibrations caractéristiques du PLA peuvent être énumérées comme suit. Ainsi, les bandes observées dans la région de 3300-3700 cm⁻¹ sont assignées aux groupements hydroxyles (-OH), alors que celles détectées aux environs de 2995-2942 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement -CH₃.

La bande à 1754 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement carbonyle C=O de l'ester. À 1452 cm^{-1} il y a une bande caractérisant la déformation asymétrique des groupements $-\text{CH}_3$. La bande de vibration détectée entre 1300 et 1000 cm^{-1} est due à la liaison C-O du polyester [5, 6, 7].

Le spectre IRTF du mélange PP/PLA regroupe les bandes caractéristiques du PP et du PLA. Ainsi, les bandes situées dans la région de $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux groupes OH du PLA. La région de $2960\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ regroupe les bandes de vibrations correspondant aux groupes CH_3 et CH_2 , présents dans les deux polymères alors que la bande à 1754 cm^{-1} est due aux groupements C=O de l'ester. Les bandes intenses observées à 1459 et 1380 cm^{-1} correspondent aux groupes CH_3 et CH_2 du polypropylène et du PLA. La région de $989\text{--}687\text{ cm}^{-1}$ est typique de la liaison CH-C, C-C et C- CH_3 se trouvant dans la structure du PP [5].

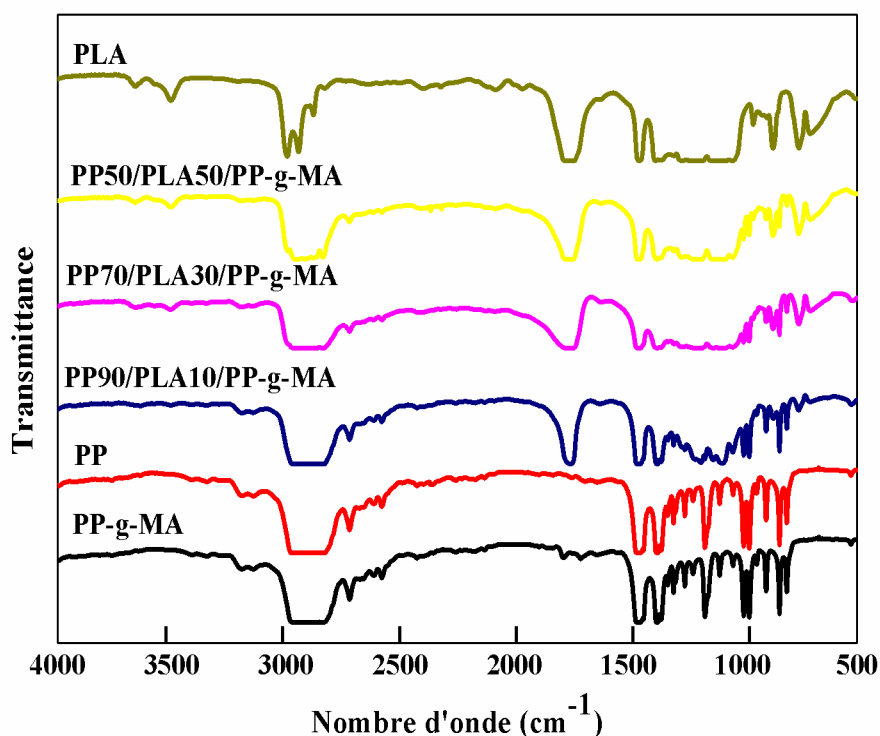


Figure IV.2 Spectres Infrarouge du PP-g-MA et des composites à matrice PP, PLA et mélanges (PP/PLA/PP-g-MA)

La disparition de la bande de la liaison C=O du groupe anhydride maléique du PP-g-MA après l'éventuelle réaction de ce dernier avec les hydroxyles du PLA ne peut être affirmée en raison de l'apparition de la bande de vibration du C=O de l'ester dans la même position dans

les spectres IRTF des mélanges [8]. Par ailleurs, la confirmation de l'interaction entre le PLA et le PP-g-MA est probablement conclue en comparant l'intensité des bandes des carbonyles du groupe ester à 1754 cm⁻¹. En effet, on observe une réduction de l'intensité de la bande de vibration du carbonyle de l'ester avec l'augmentation de la teneur en PLA dans les mélanges. Ce qui correspond à la formation d'une teneur plus faible de liaisons ester [9]. Des résultats similaires ont été observés par Ploypetchara et al. [10].

IV.3 Analyses morphologiques des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

IV.3.1 Observations de la morphologie par microscopie électronique à balayage

L'évolution de la morphologie des mélanges PP/PLA/MMT-Cu²⁺ préparés avec 3% en poids de l'argile modifiée en fonction de la composition est évaluée en considérant les micrographies MEB représentées sur la figure IV.3.

La micrographie (a) représentant la morphologie du PP montre une surface relativement rugueuse due à la rupture par écoulement par cisaillement de la structure semi-cristalline du polymère. La microphotographie (b) du mélange PP/PLA (70/30) présente une dispersion irrégulière de nodules de PLA dans la matrice PP et une mauvaise adhérence entre les deux phases en raison de leur immiscibilité. La phase PLA se présente sous la forme de gouttelettes exhibant des diamètres compris entre 6,25 et 25 µm. Le manque d'adhérence entre la matrice et la phase dispersée justifie les vides observés et résultant des gouttelettes du PLA arrachés de la phase continue PP lors de la rupture de l'échantillon. La même structure de phase est encore mise en évidence pour le composite du mélange PP/PLA (60/40) dont la micrographie (c) révèle également une morphologie irrégulière présentant des gouttelettes de PLA de diamètres variables.

La structure de phase adoptée par les mélanges PP/PLA (70/30) et (60/40) est due à la viscosité élevée de la matrice PP qui permet d'aboutir à une intensité de cisaillement suffisante et favorable pour la ségrégation des domaines de PLA en gouttelettes de diamètres variables dépendant de la composition. Enfin, la micrographie (d) du mélange PP/PLA (50/50) présente une morphologie co-continue où les composants PP et PLA forment des domaines grossiers interconnectés annonçant l'inversion de phase du système.

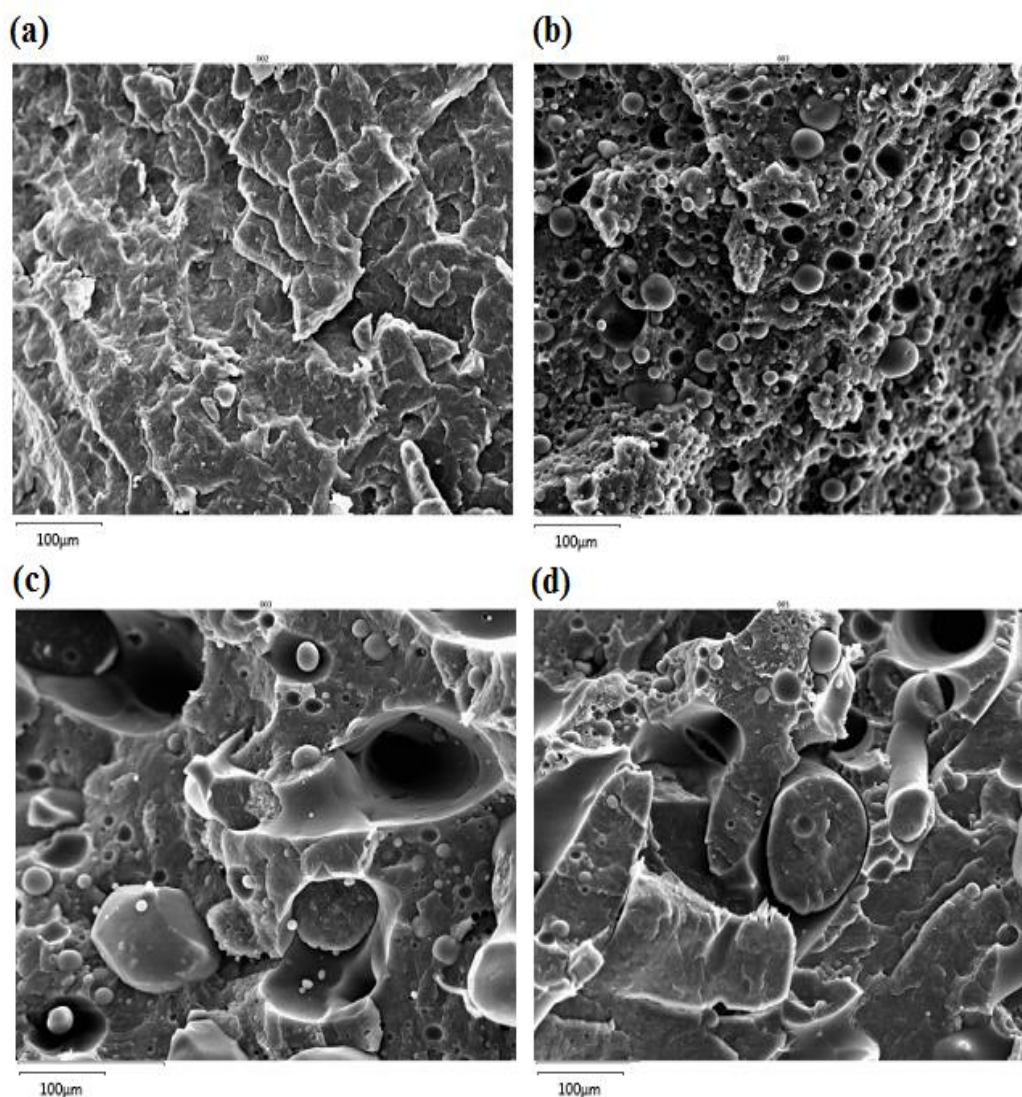


Figure IV.3 Micrographies MEB des mélanges composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺: (a) 100/0/3, (b) 70/30/3, (c) 60/40/3 et (d) 50/50/3.

IV.3.2 Analyse par la diffraction des rayons X

La figure IV.4 représente les diffractogrammes RX des composites homopolymères PP et PLA et mélanges PP/PLA/PP-g-MA. Le diagramme de diffraction du composite à matrice PP présente des pics de diffraction à 2θ de $13,67^\circ$, $16,4^\circ$, $18,05^\circ$, $20,86^\circ$ et $21,4^\circ$ correspondant aux plans réticulaires (110), (040), (130), (111) et (041), respectivement, typiques de la forme cristalline monoclinique du PP [11]. D'autre part, le diffractogramme du composite à matrice PLA représente un pic large avec un maximum à 2θ de $14,4^\circ$ correspondant au plan (110) [12]. Il indique que le PLA présente une faible cristallinité, comme conclu à partir de l'analyse DSC dans ce qui suit.

Les diffractogrammes RX des composites à matrice mélanges PP/PLA/MMT-Cu²⁺ avec différentes teneurs en PLA, sont presque identiques à ceux du composite PP. Ceci indique que la structure cristalline de la phase PP n'est pas altérée par les domaines de PLA. De tels résultats montrent également que la structure cristalline des mélanges est pratiquement gouvernée par la phase cristalline α du PP. Des résultats identiques ont été aussi rapportés par Lee et Jeong [13]. En outre, la présence de MMT-Cu²⁺ dans les composites est mise en évidence par le pic de diffraction correspondant qui est légèrement déplacé après le mélange avec le PLA et les mélanges PP/PLA.

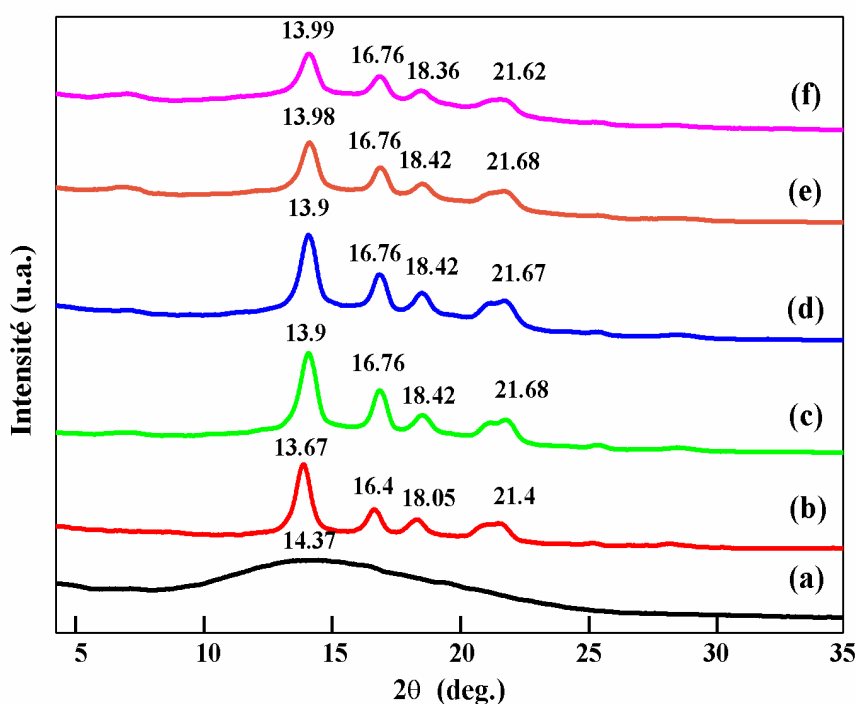


Figure IV.4 Diffractogrammes RX des composites à matrice : (a) PLA, (b) PP, (c) PP/PLA (80/20), (d) (70/30), (e) (60/40) et (f) (50/50) préparés avec 3% de MMT-Cu²⁺

IV.3.3 Caractérisation des composites par AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique microscopique pouvant être utilisée pour déterminer des informations morphologiques des mélanges de polymères, notamment la forme, la taille et l'orientation des particules. Cette technique révèle non seulement la distribution de la phase polymère, mais aussi de nombreuses informations concernant la structure des composants et les propriétés des mélanges de polymères hétérogènes et ainsi l'interface entre ceux-ci.

Les micrographies (a, b, c, d et e) données par la figure IV.5 représentent, respectivement, les images AFM des films de composites à matrice PP, PLA et mélanges PP/PLA (90/10), (70/30), (50/50).

Les micrographies (a et b) illustrent les topographies des composites à matrices PP et PLA, respectivement. Les composites montrent des rugosités équivalente de l'ordre de 250nm.

Les micrographies (c et d) représentent la surface de la matrice PP dans laquelle se trouvent dispersés les domaines de PLA. On note que la teneur en PLA exerce un effet remarquable sur la topographie des composites ; plus la contribution en PLA dans le mélange est importante et plus la rugosité diminue. Le composite à matrice PP/PLA (90/10) révèle un nombre réduit de domaines de PLA et présente une rugosité de 0,8µm. En augmentant la teneur en PLA jusqu'à 30%, le nombre de nodules de PLA s'accroît et la rugosité diminue pour atteindre seulement 0,4µm. De plus, la diminution de la rugosité pourrait également résulter du fait que plus le taux de PLA augmente dans la matrice et plus les interactions de cette dernière avec les nanofeuillets d'argile sont plus importantes, réduisant ainsi la taille des agrégats de la nanocharge.

La micrographie (d) du système (50/50) concorde parfaitement avec la photographie MEB du mélange de même composition car la phase PLA se présente sous forme des domaines de tailles et de formes irrégulières dispersées dans la phase PP.

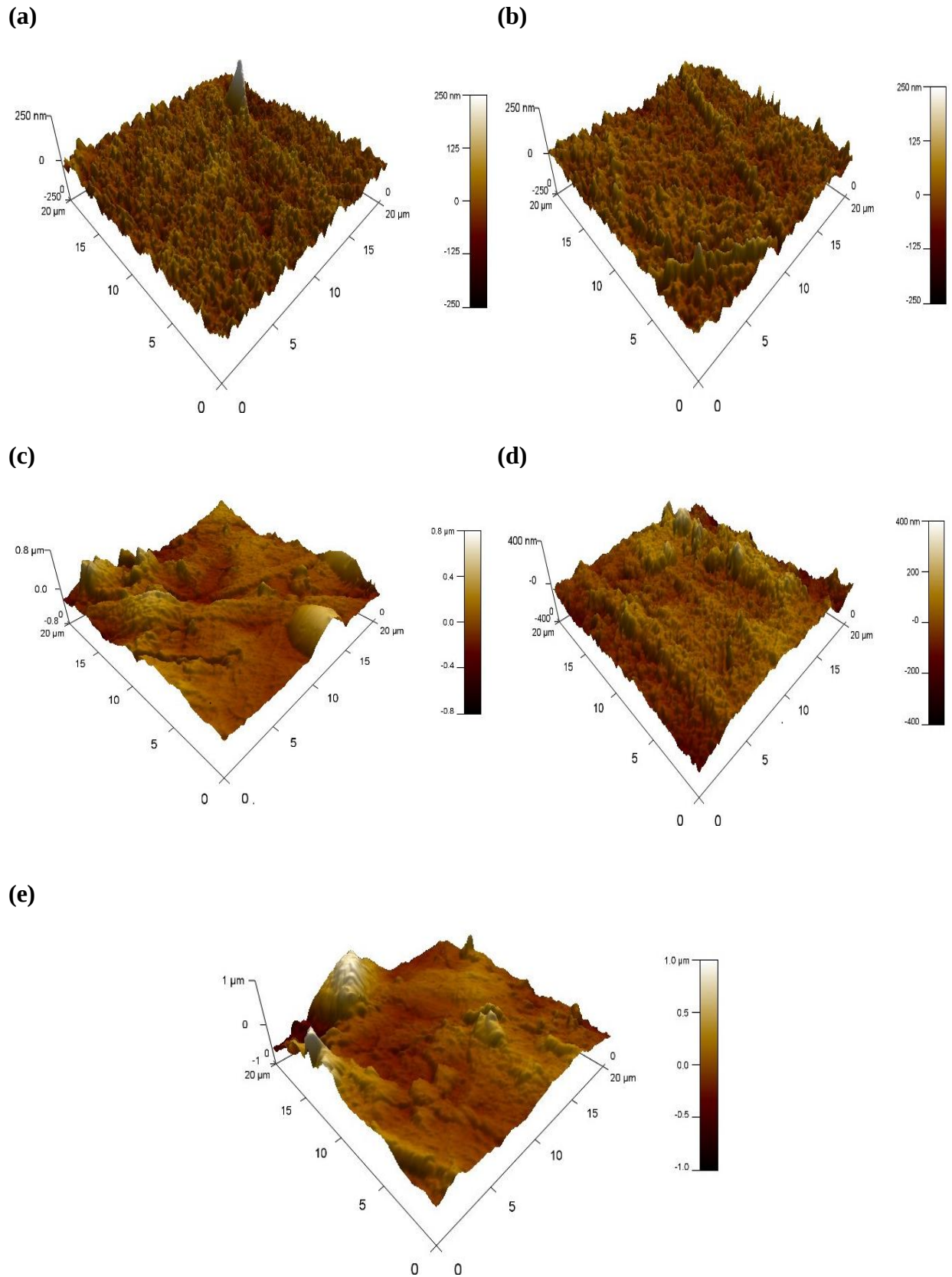


Figure IV.5 Images AFM des composites à matrice : (a) PP, (b) PLA, (c) PP/PLA (90/10), (d) (70/30), et (e) (50/50) préparés avec 3% de MMT-Cu²⁺

IV.4 Propriétés viscoélastiques des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

Les comportements viscoélastiques des composites à matrice PP, PLA et mélanges PP/PLA/PP-g-MA ont été étudiés par l'analyse thermomécanique dynamique. Les courbes illustrant les variations du module de conservation G' et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites et les mélanges PP/PLA sont données sur les figures IV.6 et IV.7, respectivement.

Pour le composite à matrice PP, le module de conservation décroît de façon monotone sur toute la plage de température étudiée et ce en raison de la diminution de la rigidité du PP qui présente une température de transition vitreuse relativement faible située autour de 4°C. La structure semi-cristalline du PP lui confère un module de conservation relativement élevé dans la plage de température comprise entre la transition vitreuse et la fusion.

D'autre part, le module de conservation du PLA dans le composite à base du homopolymère reste constant le long de l'état vitreux, puis il diminue brusquement autour de 65°C lorsque la transition vers l'état caoutchouteux se produit. Après la transition vitreuse, le PLA montre une augmentation évidente du module de conservation en raison de l'augmentation de la rigidité du polymère après la cristallisation à froid, résultant de la tendance des régions amorphes du PLA à se réorganiser en cristallites pendant le chauffage [14, 15, 16]. Ensuite, le PLA maintient un module constant jusqu'à l'approche de la fusion où le module commence à décroître graduellement jusqu'au relâchement total de l'échantillon dû à son ramollissement.

A de basses températures, les modules de conservation des mélanges PP/PLA/MMT-Cu²⁺ ne varient pas en augmentant la température et montrent des valeurs proches de celles du composite à matrice PP. Lorsque la transition vitreuse du PP se produit, la diminution des modules de conservation des composites est compensée par la rigidité relativement élevée du PLA vitreux. De plus, avant la transition vitreuse du PLA, les mélanges présentent des modules de conservation plus faibles que le composite à matrice PLA pur en raison de la faible rigidité du PP et de son effet plastifiant [17]. A la transition vitreuse de la phase amorphe PLA, les modules de conservation des composites révèlent une décroissance notable due à la diminution de la rigidité du PLA. Mais, en raison de la structure cristalline du PP, les mélanges PP/PLA présentant des modules de conservation plus élevés que le composite à matrice PLA pur. En effet, on observe que dans l'intervalle de température compris entre 63 et 100°C, les composites montrent des modules de conservation qui dépendent de la concentration en PP; plus la teneur en PP est élevée et plus le module de conservation est plus

important. Après la cristallisation froide du PLA, les modules de conservation des composites diminuent évidemment en raison de l'approche de la fusion des deux polymères et de la diminution significative de la rigidité de l'ensemble des matériaux.

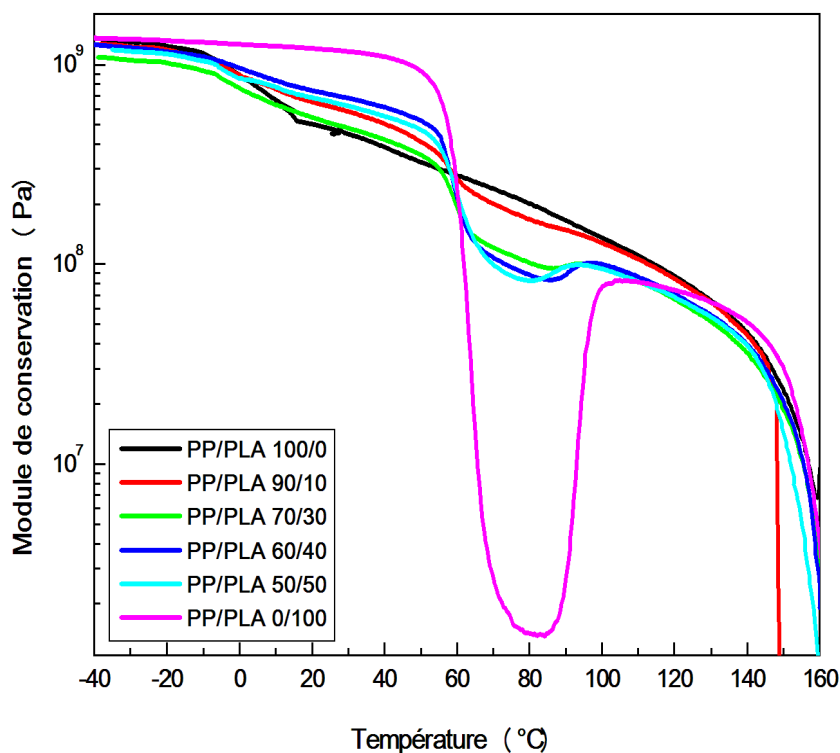


Figure IV.6 Variations du module de conservation des composites PP/PLA/MMT-Cu⁺² en fonction de la température

La figure IV.7 montre les variations de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les composites à matrices PP, PLA et à base de mélanges PP/PLA, contenant 3% de MMT-Cu⁺². Les maximum des courbes de $\tan \delta$ correspondent aux relaxations structurales des deux polymères formant les composites. Les variations de $\tan \delta$ des composites homopolymères montrent qu'une seule relaxation structurale est distinguée pour chaque polymère et que les valeurs de T_g du PP et du PLA apparaissent, respectivement, à environ 4 et 66°C.

Dans le cas des composites PP/PLA/MMT-Cu⁺², deux pics de transition vitreuse sont observés pour chaque mélange; la valeur la plus élevée correspond à la phase PLA, et la valeur inférieure à la phase PP. De plus, la T_g de la phase PP n'a subi aucune variation alors que celle de la phase PLA a légèrement diminué relativement à la valeur notée pour le

composite à matrice homopolymère, comme le montre le tableau IV.1. Ceci est sans doute dû à l'effet plastifiant exercé par la phase PP, se trouvant à l'état caoutchouteux lorsque la transition vitreuse de la phase PLA se produit.

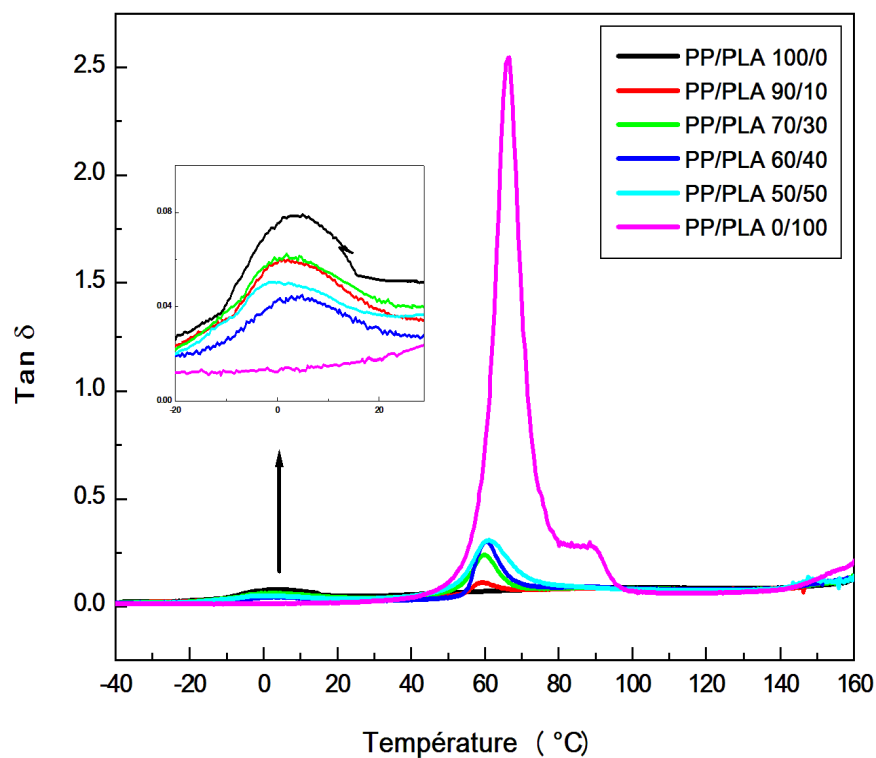


Figure IV.7 Variations du facteur de perte $\tan \delta$ des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ en fonction de la température

Tableau IV.1 Valeurs de T_g des phases PP et PLA dans les composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ déterminés à partir de l'analyse DMTA

PP/PLA	T_g (PP)	T_g (PLA)
	(°C)	(°C)
100/0	4	-
90/10	3	59
70/30	3	60
60/40	3,5	60
50/50	2	61
0/100	-	66

IV.5 Propriétés thermiques des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

Le comportement thermique des composites à matrices PP, PLA et mélanges PP /PLA renforcées par 3% de MMT-Cu²⁺ sont étudiés en examinant les thermogrammes DSC résultant du premier cycle de chauffage, du refroidissement et du second cycle de chauffage représentés dans les figures IV.8, IV.9 et IV.10, respectivement.

Les thermogrammes du premier et second cycle de chauffage du composite à matrice PP montrent que le PP présente deux pics de fusion dont les températures sont proches de 137 et 154°C et aucun pic de cristallisation n'est détecté à cause de l'état semi-cristallin du PP attribué à son processus de cristallisation relativement rapide [13]. Les endothermes de PP sont attribués à la fusion des cristaux β et α , respectivement [18].

Selon le thermogramme du premier cycle de chauffage du composite à matrice PLA (figure IV.8), un petit pic superposé à la transition vitreuse est observé et est attribué à l'occurrence du vieillissement physique [15]. Cela rend impossible l'évaluation exacte de la T_g du PLA à partir du premier cycle de chauffage. L'analyse du second cycle de chauffage montre que le PLA a une T_g d'environ 59°C. Les courbes de chauffage révèlent également un large pic correspondant à la cristallisation froide dont la température T_c est de 95°C, et un double pic lié au processus de fusion dont les températures sont évaluées aux environs de 150 et 155°C. L'apparition de deux pics de fusion dans le thermogramme DSC de PLA a déjà été reporté par plusieurs auteurs qui l'ont attribué à la présence de deux phases cristallines, à savoir les structures désordonnée pseudo-orthorhombique et ordonnée orthorhombique [19, 20]. De plus, on remarque que la surface du second pic correspondant aux cristallites ordonnées est plus importante, ce qui signifie la plus grande contribution de cette fraction dans le processus de fusion du PLA. L'évaluation de la cristallinité à partir des seconds cycles de chauffage donne une valeur de 4% pour le composite à matrice PLA et de 48% pour celui à matrice PP.

De manière analogue, les thermogrammes des mélanges obtenus à partir des premiers et seconds cycles de chauffage sont similaires et révèlent de petites variations des caractéristiques thermiques (températures de cristallisation et de fusion) par rapport aux composites homopolymères et ce en raison de l'immiscibilité du PP et du PLA. Les premiers cycles de chauffage montrent également une preuve du vieillissement physique du PLA, permettant l'estimation de la T_g à partir des seconds cycles de chauffage, qui révèlent que le mélange avec le PP n'affecte pas la transition vitreuse du PLA. Le pic de cristallisation froide apparaît dans le même intervalle de températures que pour le composite à matrice PLA et sa

surface semble dépendre de sa contribution dans les mélanges formant la matrice. Le comportement de fusion des mélanges est mis en évidence par un double pic résultant du chevauchement des endothermes des phases PP et PLA. Le premier pic de fusion, identique à celui observé pour le composite PP, peut être attribué à la fusion des cristaux β de la phase PP. Cependant, le deuxième pic de fusion semble inclure les deux endothermes du PLA et le pic correspondant à la fusion des cristaux α de la phase PP.

Les thermogrammes de refroidissement (figure IV.9) des composites à matrice homopolymères PP et PLA montrent une aptitude à la cristallisation tout à fait différente. En effet, le PP présente un pic de cristallisation prononcé dont la température est estimée à environ 120°C et la surface équivalente à une cristallinité de 47%. En revanche, Le PLA montre un petit pic exothermique qui révèle la faible aptitude de ce polymère à la cristallisation lors du refroidissement. Un résultat identique a déjà été reporté par Fukushima et al. [12] qui ont expliqué que l'inaptitude du PLA à cristalliser lors du cycle de refroidissement provient de sa faible vitesse de cristallisation qui empêche le développement d'une cristallinité significative au cours du processus de refroidissement relativement rapide, se produisant lors de l'essai de DSC. Ainsi, le PLA ne peut atteindre qu'un taux de cristallinité de seulement 4%.

En conséquence, les thermogrammes de refroidissement des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ ne présentent que les pics de cristallisation du PP qui semblent être déplacés à des températures plus basses et révèlent une cristallinité plus élevée de la phase PP. Les caractéristiques thermiques du PP et du PLA dans les homopolymères et les mélanges, telles qu'elles sont déterminées à partir de l'analyse DSC, sont résumées dans le tableau IV.2.

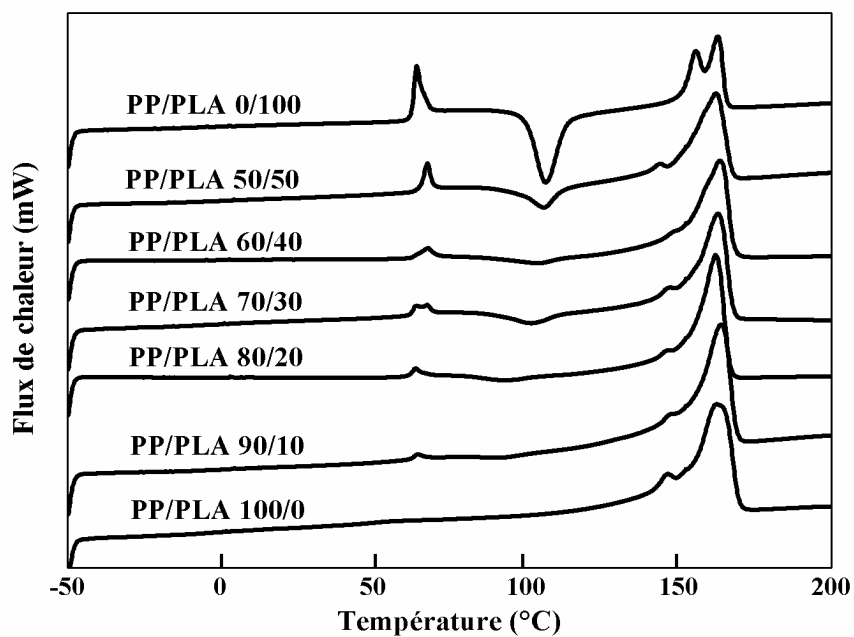


Figure IV.8 Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

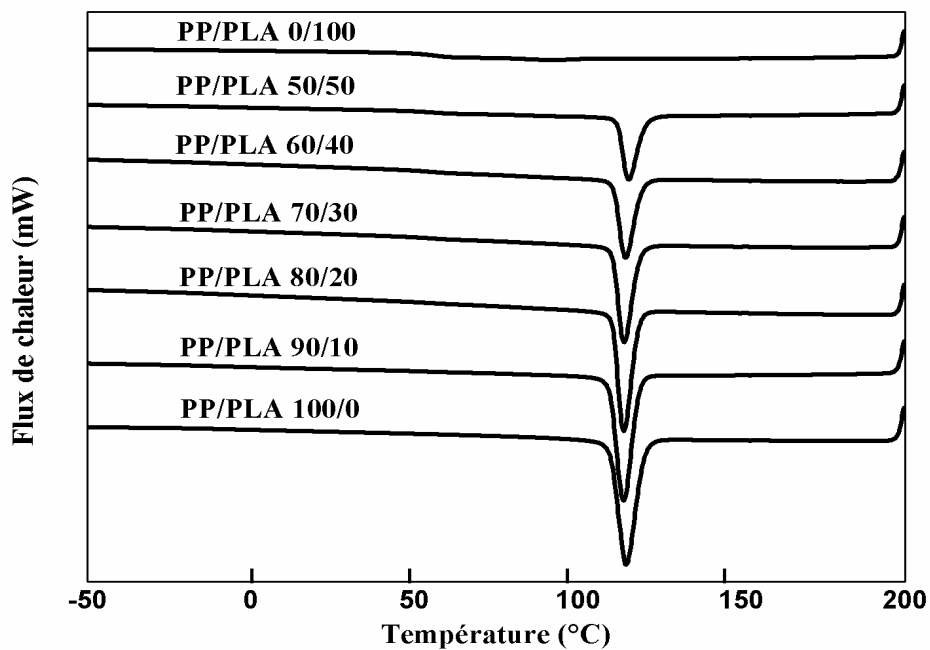


Figure IV.9 Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

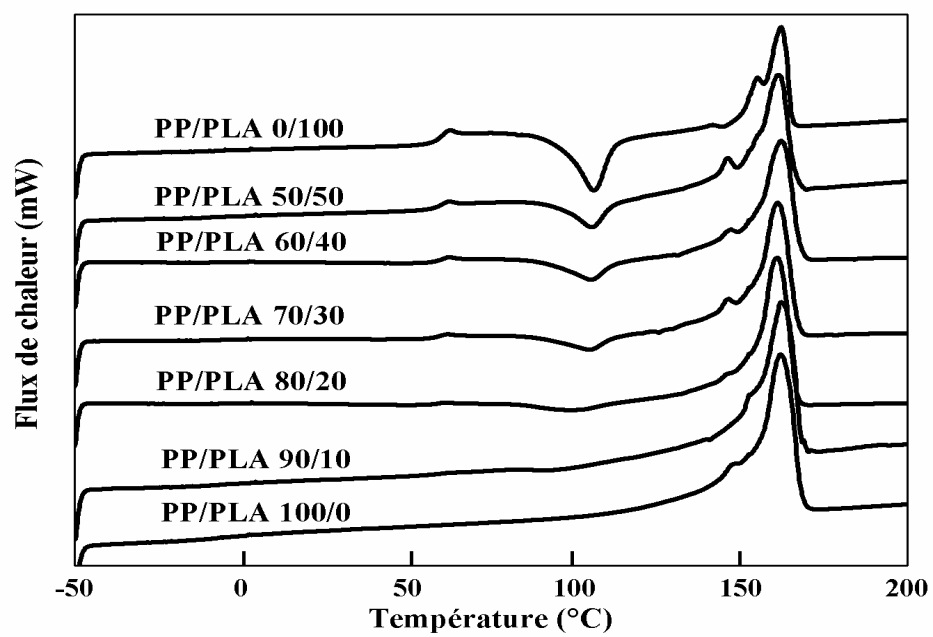


Figure IV.10 Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

Tableau IV.2 Caractéristiques thermiques des phases PP et PLA dans les composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ déterminés à partir de l'analyse DSC

PP/PLA	PP	Premier chauffage			Refroidissement			Second chauffage					
		T _{cPLA}	T _{f1}	T _{f2}	T _{cPP}	ΔH _{cPP}	X _{cPP}	T _{gPLA}	T _{cPLA}	ΔH _{cPLA}	T _{f1}	T _{f2}	ΔH _f
		(%m.)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)	(%)	(°C)	(°C)	(J/g)	(°C)	(°C)	(J/g)
100/0	97,0	-	137	153	120	91	47	-	-	-	137	154	94
90/10	74,9	83	138	154	119	84	56	59	86	-	147	153	84
80/20	63,8	86	137	154	118	67	52	57	85	3	136	153	76
70/30	53,6	90	139	150	119	63	58	58	95	4	141	153	71
60/40	44,1	92	138	151	119	49	55	58	93	7	141	153	63
50/50	35,4	97	135	149	121	42	59	58	95	12	140	153	58
0/100	0	99	150	155	-	-	-	59	95	31	150	155	34

IV.6 Propriétés mécaniques en traction des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

L'essai de traction a été réalisé pour évaluer les propriétés à la rupture des différents composites étudiés. Les variations des caractéristiques en traction (contrainte à la rupture, déformation à la rupture, module d'Young) en fonction du taux de PLA sont représentées dans les figures IV.11-IV.13.

En raison de sa plus grande rigidité à la température ambiante, le composite à matrice PLA révèle une contrainte à la rupture et un module d'Young plus élevés que ceux du composite à matrice PP. En revanche, ce dernier présente une déformation à la rupture plus importante due à sa plus grande plasticité.

Pour les composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺, la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation de la teneur en PLA. Cela pourrait être attribué, d'une part, à la contribution de plus en plus importante du comportement plastique du PP et d'autre part, au manque d'adhésion résultant en la séparation des phases du mélange, tel qu'observé à partir de micrographies MEB. En effet, ce type de comportement où la contrainte à la rupture d'un mélange est inférieure aux valeurs de contrainte de ses composants purs est typique des systèmes non miscibles.

De plus, l'augmentation du module d'Young et la diminution de la déformation à la rupture indiquent une transition d'un comportement ductile, observé pour le composite à matrice PP pur, à un comportement fragile, lorsque la contribution du PLA dans le mélange augmente. Cette transition s'explique par le fait que le PLA a une déformation à la rupture inférieur à celle du PP et par l'incompatibilité des deux polymères. Ceci implique que, lors de la sollicitation, la matrice PP/PLA se fragmente pour des déformations plus faibles et avant que les domaines PP ne soient sollicités, en raison du manque de transfert de contrainte via l'interface entre les deux composants.

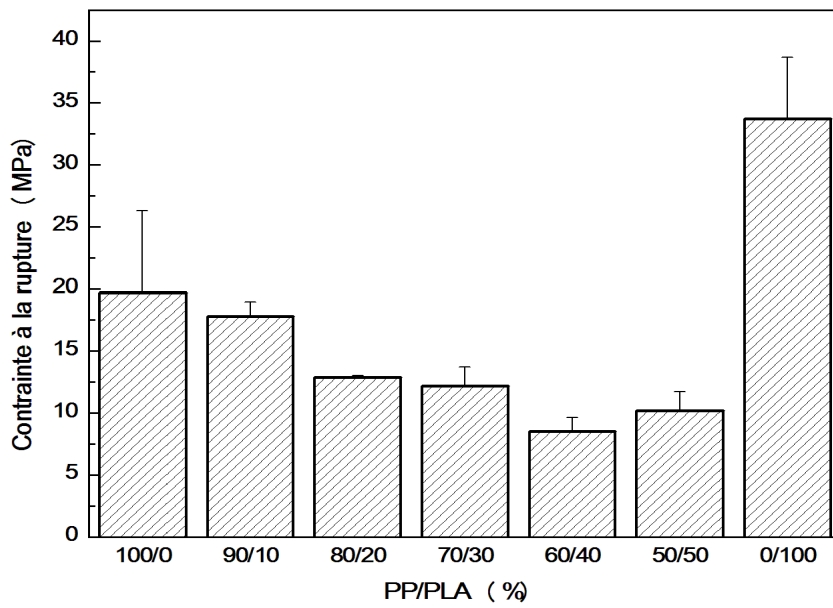


Figure IV.11 Variations de la contrainte à la rupture des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ en fonction du taux de PLA

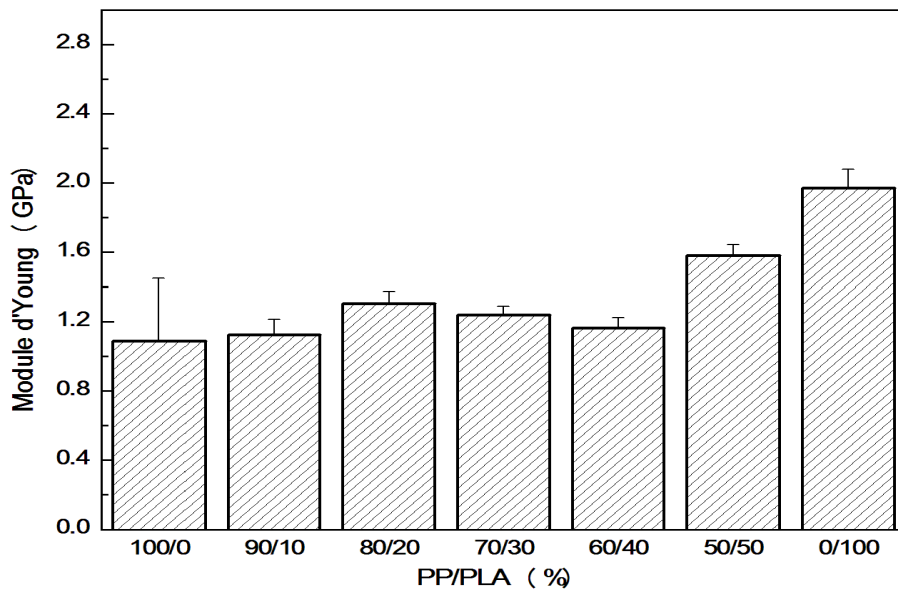


Figure IV.12 Variations du module d'élasticité des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ en fonction du taux de PLA

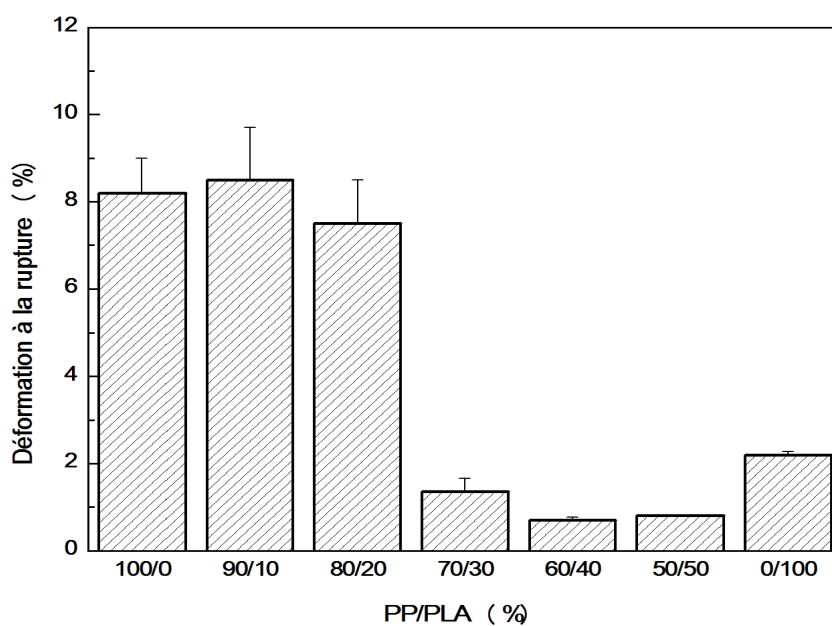


Figure IV.13 Variations de la déformation à la rupture des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺ en fonction du taux de PLA

Références bibliographiques

- [1] Riga A., Collins R., Mlachak G. Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. 1998;324:135-149.
- [2] Bikiaris D.N., Vassiliou A., Pavlidou E., et al. Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *Eur. Polym. J.* 2005; 41:1965–1978.
- [3] Li Q., Wu C., Zhu P. Effect of maleic-anhydride-grafted polypropylene as a compatibilizer on the properties of polypropylene/(modified carbon black) composites. *J. Vinyl Additive Technol.* 2011;17:260–264.
- [4] Sclavons M., Carlier V., De Roover B., et al. The anhydride content of some commercial PP-g-MA: FTIR and titration. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996;62:1205–1210.
- [5] Velev P., Samichkov V., Takev M. Investigation of the biodegradability of polymer blends consisting of polypropylene and poly(lactic acid). *J. Chem. Technol. Metallurgy*. 2015;50: 577–583.
- [6] Jiang L., Zhang J., Wolcott M.P. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer*. 2007;48:7632–7644.
- [7] Hoidy W.H., Ahmad M.B., Jaffar Al-Mulla E.A., et al. Preparation and characterization of polylactic acid/polycaprolactone clay nanocomposites. *J. Appl. Sci.* 2010;10:97–106.
- [8] Choudhary P., Mohanty S., Nayak S.K., et al. Poly(L-lactide)/polypropylene blends: evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011;121:3223–3237.
- [9] Phua Y.J., Chow W.S., Mohd Ishak Z.A. Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. *Express Polym. Letters*. 2013;7:340-354.
- [10] Ploypetcharaa N., Suppakula P., Atongc D., et al. Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties. *Energy Procedia*. 2014;56:201–210.
- [11] Aslanzadeh S., Kish M.H., Katbab A.A. Effects of melt processing conditions on photooxidation of PP/PPgMA/OMMT composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2010;95:1800–1809.

- [12] Fukushima K., Tabuani D., Arena M., et al. Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *React. Funct. Polym.* 2013;73:540–549.
- [13] Lee T.W., Jeong Y.G. Enhanced electrical conductivity, mechanical modulus, and thermal stability of immiscible polylactide/polypropylene blends by the selective localization of multi-walled carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 2014;103:78–84.
- [14] Djellali S., Sadoun T., Haddaoui N., et al. Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends. *Polym. Bull.* 2015;72:1177–1195.
- [15] Pluta M., Murariu M., Alexandre M., et al. Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2008;93:925–931.
- [16] As'habi L., Jafari S.H., Khonakdar H.A., et al. Non-isothermal crystallization behavior of PLA/ LLDPE/nanoclay hybrid: synergistic role of LLDPE and clay. *Thermochim. Acta.* 2013;565:102–113.
- [17] Kang H., Lu X., Xu Y. Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends. *Polym. Test.* 2015;43:173–181.
- [18] Lei F., Yu H., Yang S. Analysis of crystalline structure and morphology of isotactic polypropylene under the coexistence of organic montmorillonite particles and shear flow. *Polymer.* 2016;82:274–284.
- [19] Zhang J.M., Tashiro K., Tsuji H., et al. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(l-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules.* 2008;41:1352–1357.
- [20] Yasuniwa M., Tsubakihara S., Iura K., et al. Crystallization behavior of poly(l-lactic acid). *Polymer.* 2006;47:7554–7563.

Chapitre V :

***Effets de la teneur en MMT-Cu²⁺ sur les
propriétés des composites à base du
mélange PP/PLA (50/50)***

Chapitre V : Effets de la teneur en MMT-Cu²⁺ sur les propriétés des composites à base du mélange PP/PLA (50/50)

V.1 Effets du taux de MMT-Cu²⁺ sur le couple de malaxage des composites

La figure V.1, représentant les variations du couple de malaxage des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction du temps, montre que le taux de nanocharge exerce peu de changement sur le couple de malaxage par rapport au mélange vierge. Toutefois, nous observons que le composite à 3% de MMT-Cu²⁺ révèle un couple à la stabilité légèrement plus faible relativement au mélange pur et aux autres composites. Ceci pourrait être dû au fait qu'à cette composition, la viscosité du mélange permet d'aboutir à la dispersion optimale de la nanocharge au sein de la matrice.

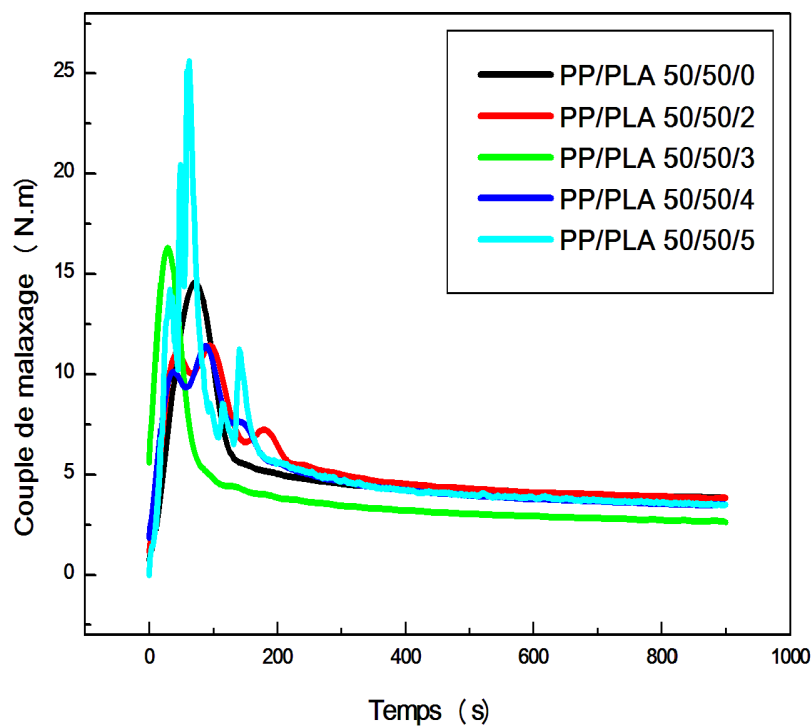


Figure V.1 Variations du couple de malaxage des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction de la teneur en MMT-Cu²⁺

V.2 Caractérisation des composites à matrice PP/PLA (50/50) par DRX

La figure V.2 reporte les diagrammes DRX des composites de mélanges PP/PLA (50/50) préparés avec 0, 2, 3 et 5% en poids de MMT-Cu²⁺. Les composites montrent un pic de diffraction évident à 2θ compris entre 6,83 et 7,06°, associé au plan de diffraction (001) de l'argile modifiée. La position du pic passe de 2θ de 6,19°, caractéristique du minéral MMT-Cu²⁺, à des angles supérieurs d'environ 7,06°, 6,83° et 6,83° pour les composites avec 2, 3 et 5% en poids de MMT-Cu²⁺. Ce résultat indique que les chaînes de PP et de PLA n'ont pas pu s'insérer dans l'espace interfoliaire du MMT-Cu²⁺ avec laquelle les deux polymères forment des microcomposites. Aussi, les positions des autres pics de la phase cristalline de PP et la taille des cristallites ne sont pas affectées par la concentration de la nanocharge, comme c'est indiqué dans le tableau V.1 qui comporte les positions du pic de diffraction principal et les tailles des cristallites du PP dans les systèmes PP/PLA/MMT-Cu²⁺.

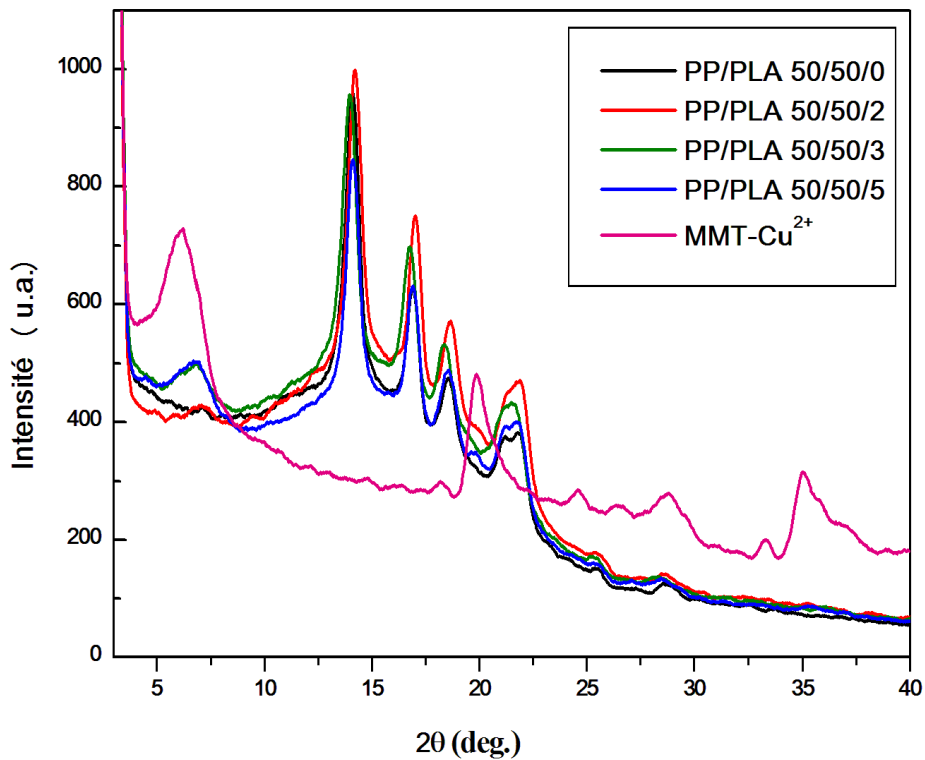


Figure V.2 Diffractogrammes RX de MMT-Cu²⁺ et des composites des mélanges PP/PLA (50/50) à différents taux de MMT-Cu²⁺

Tableau V.1 Positions du pic de diffraction principal et tailles des cristallites du PP dans les systèmes PP/PLA/MMT-Cu²⁺

PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	MMT-Cu ²⁺	PP	
	2 θ_{001} (°)	2 θ_{110} (°)	L (nm)
50/50/0	-	14,18	9,85
50/50/2	7,06	14,23	9,85
50/50/3	6,83	13,99	9,85
50/50/5	6,83	14,10	10,23

V.3 Propriétés viscoélastiques des composites à matrice PP/PLA (50/50)

La figure V.3 montre les variations du module de conservation du mélange PP/PLA (50/50) après l'incorporation de différents teneurs en MMT-Cu²⁺ variant de 0 à 5% en poids. Dans la région vitreuse du PP, le mélange PP/PLA pur et les composites présentent presque le même module de conservation qui diminue lentement avec l'augmentation de la température. Lorsque la transition vitreuse du PP se produit, le module de conservation des matériaux montre une légère diminution mais conserve des valeurs satisfaisantes en raison de l'effet compensatoire exercé par la rigidité élevée du PLA. Cependant, dans la plage de température comprise entre les transitions vitreuses du PP et du PLA, les modules de conservation des composites PP/PLA (50/50) sont inférieurs à celui du mélange correspondant, probablement en raison du manque d'affinité entre les nanoparticules d'argile et la phase PLA. Lorsque la transition vitreuse du PLA est atteinte, les modules de conservation diminuent et présentent des valeurs plus élevées que celui du mélange non chargé, mais indépendantes de la teneur en nanocharge. La cristallisation froide de la phase de PLA dans les mélanges débute à la même température que pour le PLA pur et le mélange PP/PLA non chargé. On remarque que le composite à 5% de MMT-Cu²⁺ montre un module supérieur à celui de la matrice et les autres composites, peut-être à cause d'une tendance plus élevée du PLA à la cristallisation.

La figure V.4 et le tableau V.2 montrent que les valeurs de T_g des composants PLA et PP dans les composites des mélanges révèlent peu de changement lorsque la teneur en MMT-Cu²⁺ augmente. Ceci suggère qu'il y a peu ou pas d'interactions entre les chaînes des deux polymères et les particules de la charge comme il a été conclu précédemment pour les composites à matrices homopolymères.

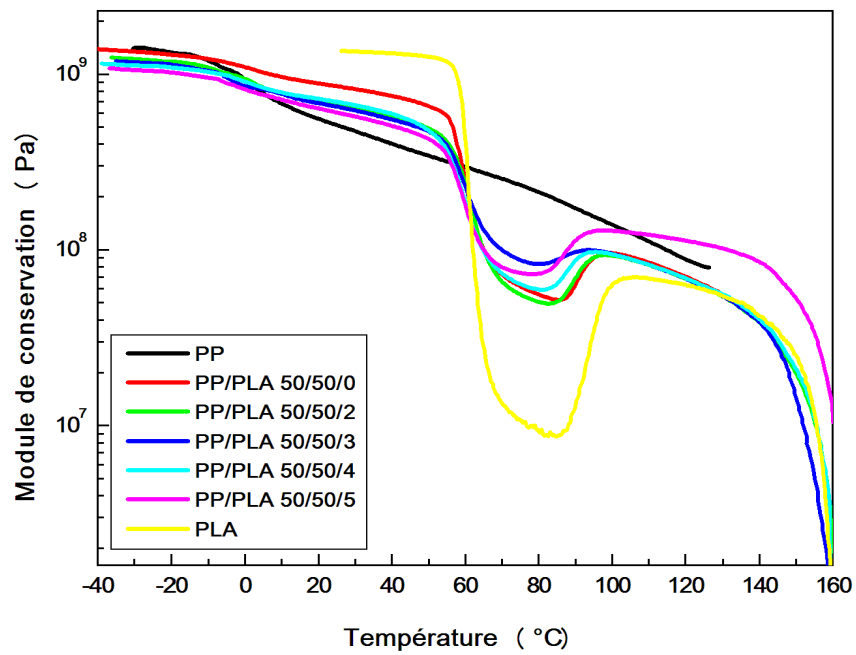


Figure V.3 Variations du module de conservation des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction de la température et de la teneur en MMT- Cu^{2+}

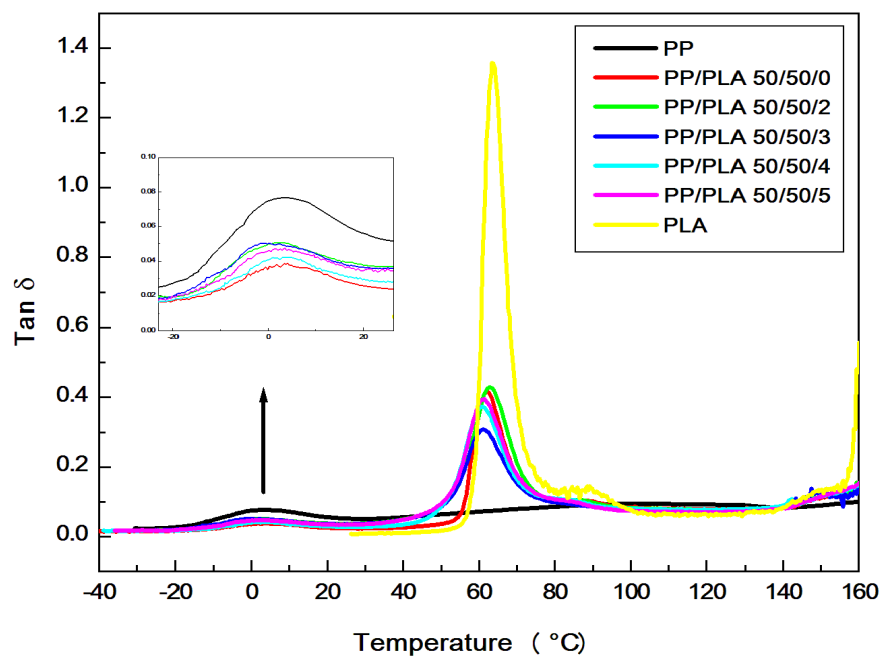


Figure V.4 Variations de tan δ des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction de la température et de la teneur en MMT- Cu^{2+}

Tableau V.2 Variations des valeurs de T_g des phases PP et PLA dans les composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu²⁺

PP/PLA/MMT-Cu ²⁺	T_g (PP)	T_g (PLA)
	(°C)	(°C)
50/50/0	4	62
50/50/2	2	63
50/50/3	2	61
50/50/4	3	61
50/50/5	2	61

V.4 Propriétés thermiques des composites à matrice PP/PLA (50/50)

Les figures V.5-V.7 représentent les thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage, du refroidissement et des seconds cycles de chauffage des composites du mélange PP/PLA/MMT-Cu²⁺ (50/50) préparés avec différents teneurs en MMT-Cu²⁺. Conformément aux résultats de DMTA, l'analyse des données de DSC montre que la T_g de la phase PLA n'est pas affectée par la présence de MMT-Cu²⁺. Les thermogrammes du premier cycle de chauffage (figure V.5) indiquent aussi que les processus de fusion et de cristallisation de la phase PLA ne sont pas affectés par la concentration de l'argile.

Le chevauchement des pics de fusion ne permet pas de déterminer les degrés de cristallisation des phases PP et PLA à partir des thermogrammes du premier cycle de chauffage des composites. En revanche, la cristallinité du PP a pu être évaluée à partir des thermogrammes de refroidissement (figure V.6) qui présentent seulement les exothermes de cristallisation de la phase PP, du moment que la cristallisation du PLA ne peut se produire au cours des cycles de refroidissement. Les températures de cristallisation de la phase PP dans les composites, rassemblées dans le tableau V.3, sont déplacées à des températures plus élevées que celle du mélange pur. Ceci résulte de la présence de l'argile qui semble être favorable à l'organisation des chaînes du polymère en cristallites.

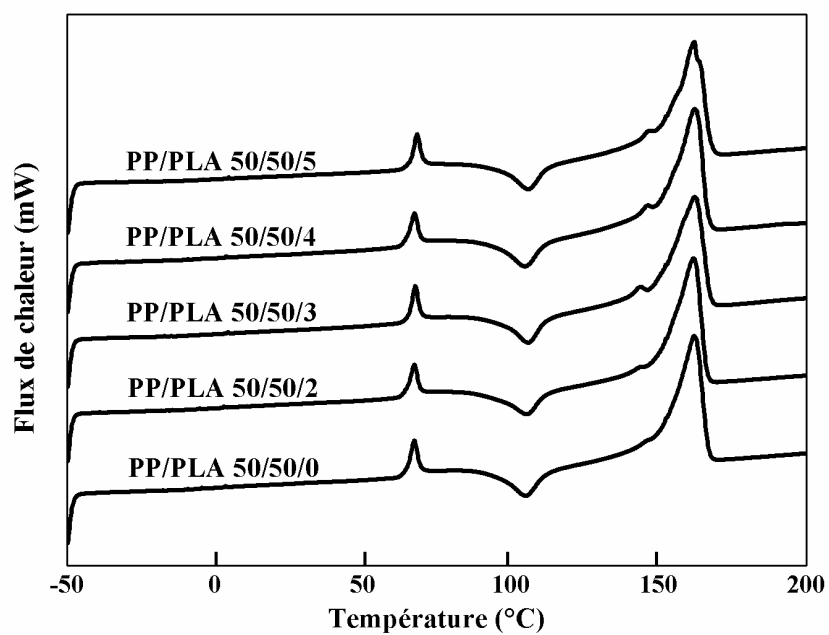


Figure V.5 Thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différents taux de MMT-Cu²⁺

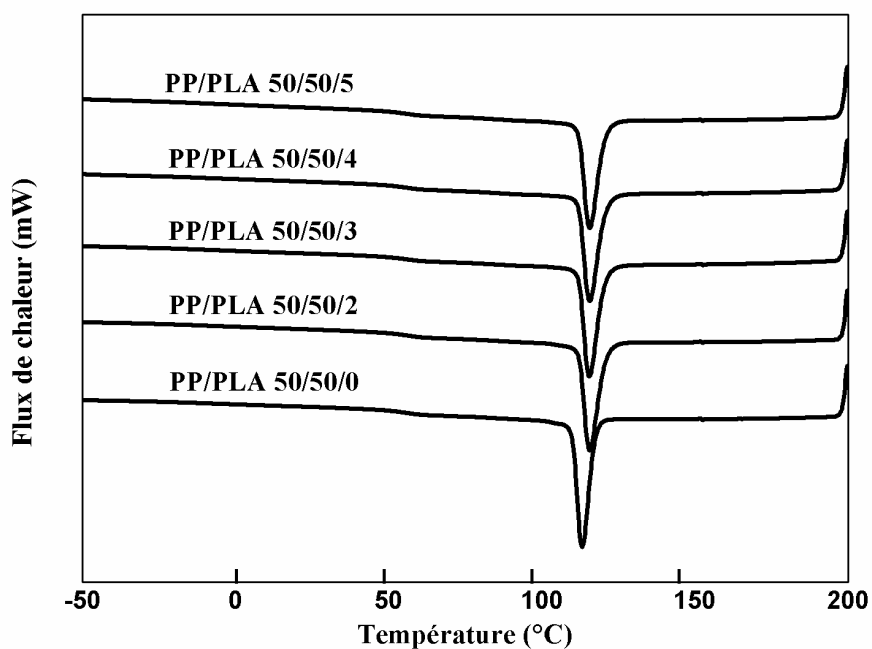


Figure V.6 Thermogrammes DSC du cycle de refroidissement des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différents taux de MMT-Cu²⁺

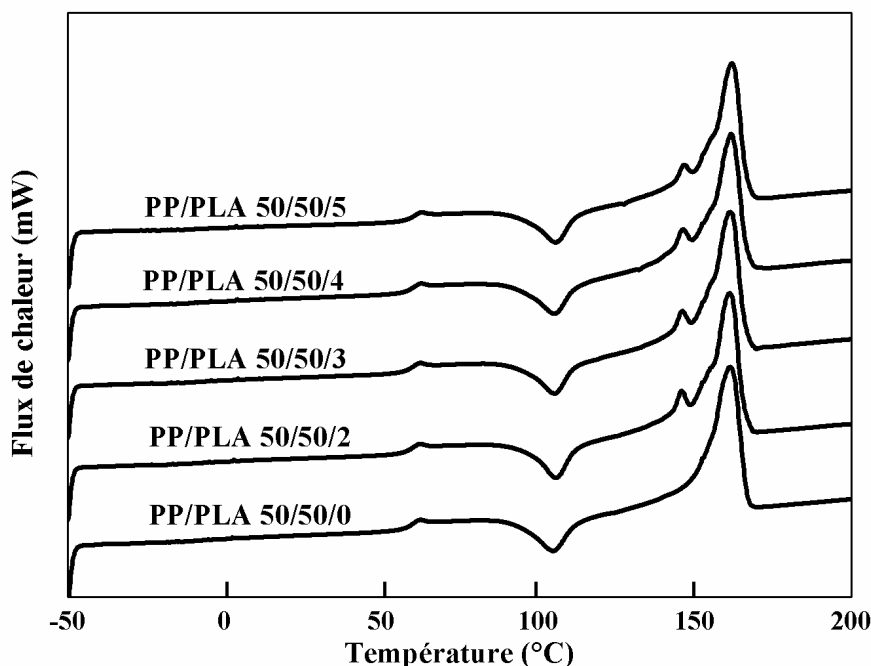


Figure V.7 Thermogrammes DSC du second cycle de chauffage des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différents taux de MMT-Cu²⁺

L'effet de nucléation de MMT-Cu²⁺ est également constaté dans les thermogrammes du second cycle de chauffage (figure V.7) où on remarque que le pic de fusion correspondant aux cristaux β de la phase PP, apparaît près de 140°C pour les composites à base du mélange alors qu'il est totalement inexistant dans le thermogramme DSC du mélange pur PP/PLA (50/50). Ceci indique que la MMT-Cu²⁺ peut induire la formation des cristaux β et agit comme un agent de nucléation. Dans ce contexte, il a été rapporté que la phase β est thermodynamiquement métastable et peut être obtenue dans certaines conditions spéciales comme le gradient de température, la cristallisation induite par l'écoulement et l'addition d'un agent de nucléation. Aussi, des charges nanométriques telles que la montmorillonite ont été rapportées comme ayant une capacité de β -nucléation [1].

Tableau V.3 Caractéristiques thermiques des phases PP et PLA dans les composites à matrice mélange PP/PLA (50/50) à différents taux de MMT-Cu²⁺, déterminées à partir de l'analyse DSC

PP/PLA /MMT -Cu ²⁺	PP (%m.)	Premier chauffage			Refroidissement			Second chauffage					
		T _{cPLA}	T _{f1}	T _{f2}	T _{cPP}	ΔH _{cPP}	χ _{cPP}	T _{gPLA}	T _{ccPLA}	ΔH _{cPLA}	T _{f1}	T _{f2}	ΔH _f
		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)	(%)	(°C)	(°C)	(J/g)	(°C)	(°C)	(J/g)
50/50/0	36,8	95	-	150	117	51	69	58	94	13	-	152	58
50/50/2	35,9	92	134	150	121	45	63	58	96	13	140	153	60
50/50/3	35,4	97	135	149	121	42	59	58	95	12	140	153	58
50/50/4	34,9	96	139	150	121	47	67	58	95	12	141	153	56
50/50/5	34,4	97	141	154	121	39	56	59	96	11	142	153	56

V.5 Stabilité thermique des composites à matrice PP/PLA (50/50)

Les figures V.8 et V.9 décrivent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG du PP, du PLA et de leurs mélanges (50/50) avant et après l'ajout de différents taux de MMT-Cu²⁺. Le mélange PP/PLA non chargé présente une stabilité thermique intermédiaire et montre une décomposition en deux étapes. La première étape consiste en la dégradation de la phase PLA, présentant une stabilité thermique plus faible que celle du PP. Sa température de début de décomposition est la même que celle du PLA pur. La seconde étape de décomposition est relative à la phase PP qui révèle une température de début de décomposition légèrement supérieure à celle du PP pur. Ceci est particulièrement inattendue du fait que dans le cas des mélanges de polymères, on observe généralement que la décomposition du polymère le moins stable accélère toujours celle du second composant du système [2, 3]. On en déduit alors que les résidus de la phase PLA ont formé un revêtement protecteur qui a retardé la décomposition du PP.

Après l'ajout de MMT-Cu²⁺ au mélange PP/PLA (50/50), sa stabilité thermique est nettement affectée car la phase PLA dans les composites exhibent des températures de début de décomposition inférieures à celle de la même phase dans le mélange sans argile. Ceci est en accord avec les résultats observés dans le cas des composites à matrice PLA qui ont révélé qu'en présence d'ions de cuivre, la décomposition du PLA est accélérée du fait de l'augmentation de la conductivité thermique au sein du composite. En conséquence, l'addition de 3 et 5% d'argile décale la température de début de dégradation de la phase PLA de 308°C dans le mélange (50/50) pur à environ 288 et 275°C, respectivement. Par ailleurs, on observe que la phase PP dans les composites montre une température de début de décomposition inférieure à celle de la même phase dans le mélange pur. Ceci est également attribué au fait que la présence de cuivre favorise la décomposition du polymère, comme en témoigne également les valeurs des températures maximales et de fin de décomposition qui révèlent des valeurs relativement plus faibles. Les valeurs des paramètres de décomposition du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT-Cu²⁺ sont reportées dans le tableau V.4.

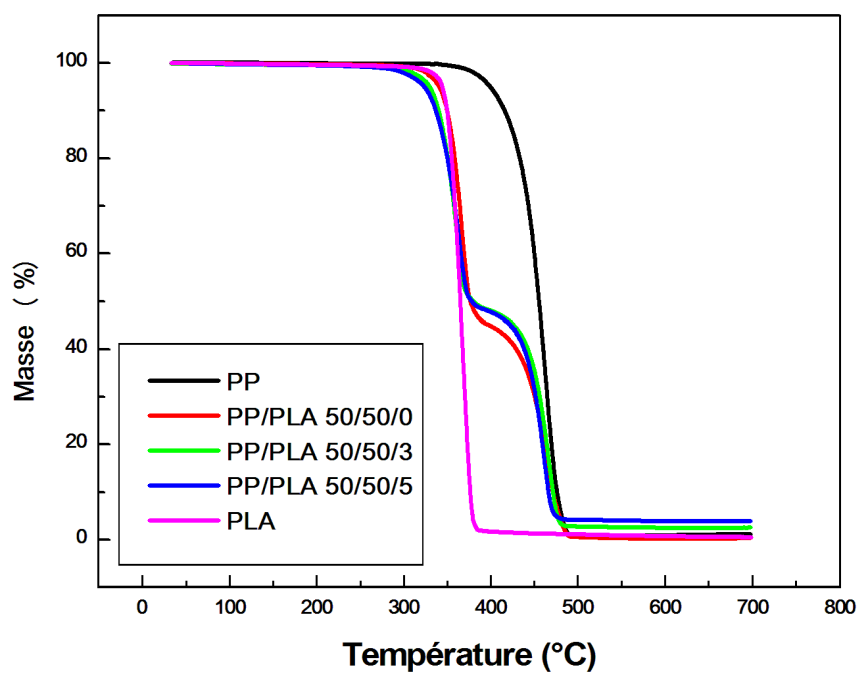


Figure V.8 Thermogrammes TG du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT- Cu^{2+}

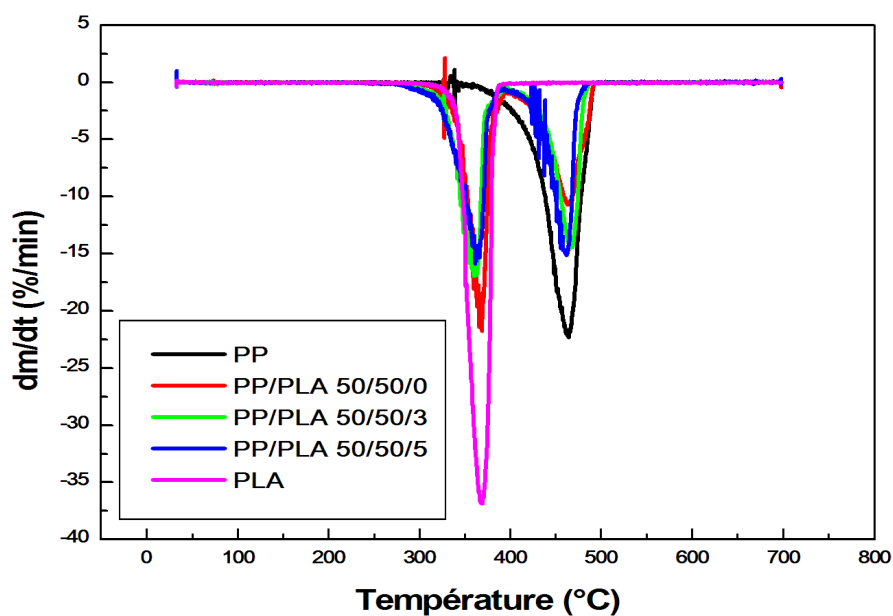


Figure V.9 Thermogrammes DTG du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT- Cu^{2+}

Tableau V.4 Paramètres de décomposition du PP, du PLA et des composites à matrice PP/PLA (50/50) et à différentes teneurs en MMT-Cu²⁺

	T _{d0}	T _{df}	T _{dmax}	V _d	Masse résiduelle
PP/PLA/ MMT-Cu ²⁺	(°C)	(°C)	(°C)	(%/min)	(%)
Premier stade					
PP	355	492	464	0,9	0,9
PP/PLA 50/50/0	308	397	368	1,5	43,8
PP/PLA 50/50/3	288	395	362	6,6	47,4
PP/PLA 50/50/5	275	394	365	2,2	47,4
PLA	313	390	364	3,4	1,2
Deuxième stade					
PP/PLA 50/50/0	410	497	465	0,3	0,9
PP/PLA 50/50/3	405	486	468	1,3	2,8
PP/PLA 50/50/5	398	485	462	1,7	4,6

V.6 Propriétés en traction des composites à matrice PP/PLA (50/50)

Les variations des caractéristiques en traction (contrainte à la rupture, module d'Young et déformation à la rupture) des composites à matrice PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu²⁺ sont représentées dans les figures IV.10, V.11 et V.12.

D'après la figure V.10, donnant les variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de MMT-Cu²⁺, on remarque que le PLA présente une contrainte de 27 MPa, valeur plus élevée que celle du PP qui se situe à environ 15 MPa et ce, en raison de sa plus grande rigidité à température ambiante. Pour le mélange PP/PLA, la valeur de la contrainte à la rupture montre une diminution notable à cause de manque d'adhérence résultant de la séparation des phases du mélange formant la matrice.

Après l'ajout de la nanocharge, une amélioration notable de la contrainte à la rupture est notée pour les deux homopolymères. Cette augmentation est d'autant plus importante que la teneur en argile est plus élevée. Ce résultat est en accord avec l'étude de Balakrishnan et al. [4] qui ont rapporté une amélioration similaire en termes de rigidité avec l'incorporation de MMT dans le PLA. Or, l'incorporation de MMT-Cu²⁺ dans le mélange PP/PLA (50/50) n'a pas abouti à une amélioration de la contrainte à la rupture des composites, car la séparation de phases à l'interface des deux polymères et des polymères et la nanocharge ne permet pas le transfert de contraintes d'une phase à une autre et favorise la rupture précoce des échantillons.

La figure V.11 montre l'effet de la teneur en MMT-Cu²⁺ sur le module d'Young des composites du PP, du PLA et du mélange PP/PLA. On observe que l'addition de 3% de MMT-Cu²⁺ a augmenté le module d'Young des composites de presque 12, 9 et 6%,

respectivement. Dans ce contexte, Lee et al. [5] ont observé une augmentation du module d'Young d'environ 40% pour les nanocomposites de PLA avec l'incorporation de 5,79 % en volume de MMT. Dans une autre étude, Jiang et al. [6] ont également rapporté une augmentation de 3500 à 5000 MPa dans les nanocomposites PLA/MMT avec une concentration de 7,5% en poids d'argile. Cette augmentation a été attribuée à l'effet de renforcement de la charge inorganique rigide qui entrave les mouvements des segments de chaînes dans la matrice polymère. En outre, ces résultats ont aussi été expliqués par l'augmentation de la rigidité et l'existence d'interactions entre les groupements terminaux du PLA et les hydroxyles se trouvant à la surface des plaquettes de MMT et/ou dans l'agent tensioactif ammonium inséré dans l'espace interfoliaire de l'argile modifiée [6]. De la même manière, l'incorporation de MMT-Cu²⁺ au mélange PP/PLA (50/50) résulte en des composites ayant des modules d'Young intermédiaires car elle rigidifie notablement la matrice.

D'autre part, les variations de la déformation à la rupture en fonction de la teneur en MMT-Cu²⁺ reflètent parfaitement les résultats obtenus pour la contrainte à la rupture car elles mettent en évidence l'effet du manque d'adhésion et du mauvais transfert de contraintes à l'interface matrice/MMT-Cu²⁺ et au sein de la matrice dans le cas des composites à matrice mélange PP/PLA. En effet, les variations illustrées par la figure V.12 montrent une diminution significative de la déformation à la rupture d'une valeur de 13% pour le PP pur à une valeur de 8% pour le composite à base de 3% de nanocharge, et de 2,6% pour le PLA pur à une valeur de 2,2% pour le composite à base de 3% de MMT-Cu²⁺. Aussi, les composites à base de mélanges ont montré une diminution significative de la déformation à la rupture, que Molefi et al. [7] ont attribué à la diminution de la déformabilité de la matrice causée par l'absence totale du transfert de contrainte entre les différents constituants du composite.

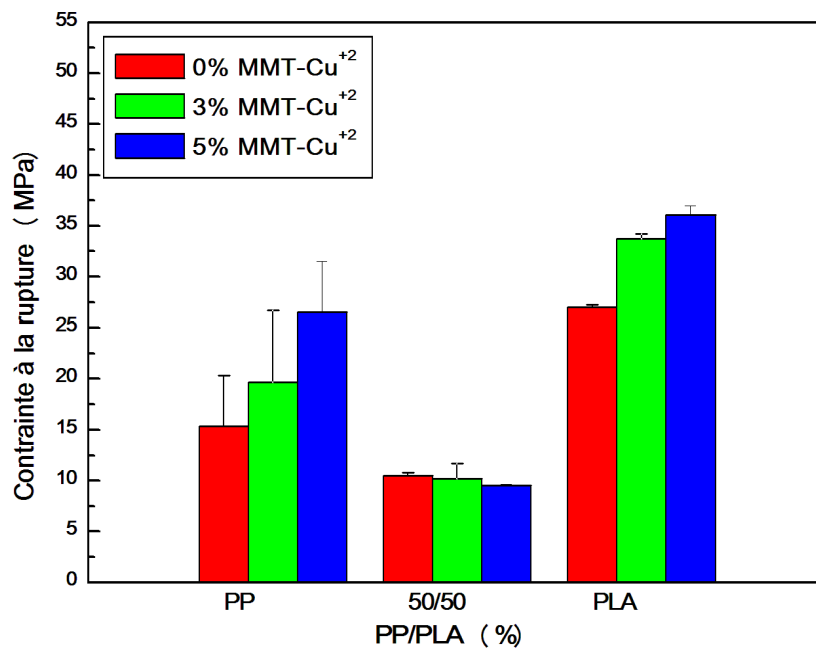


Figure V.10 Variations de la contrainte à la rupture du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu²⁺

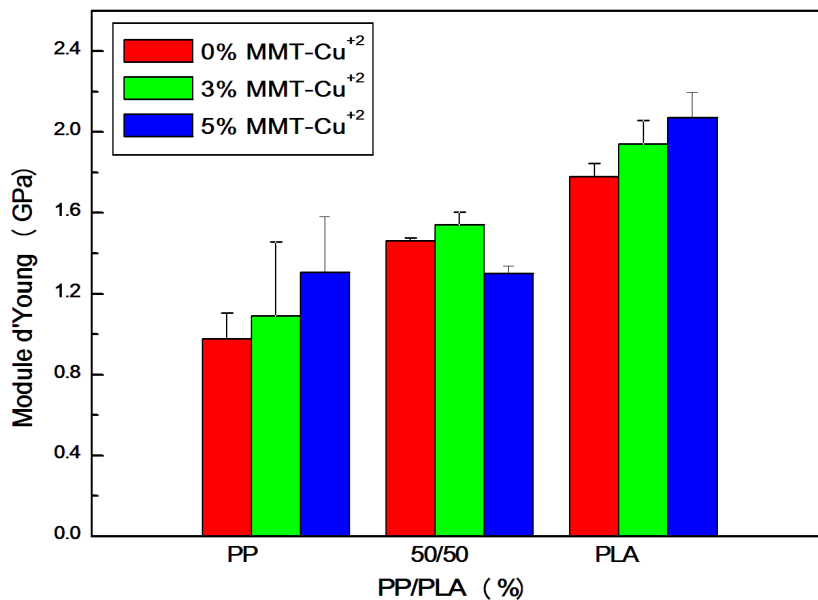


Figure V.11 Variations de module d'Young du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu²⁺

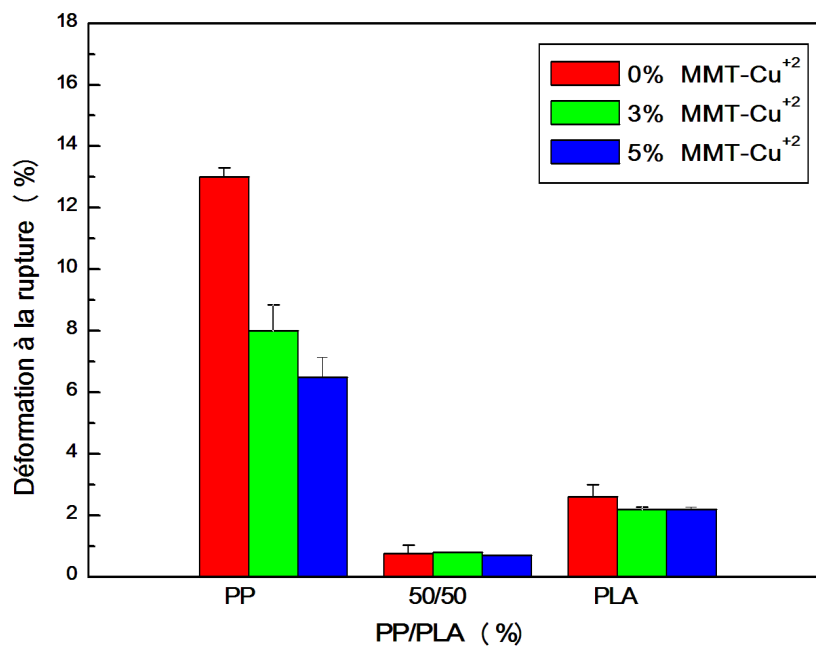


Figure V.12 Variations de la déformation à la rupture du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu^{2+}

Références bibliographiques

- [1] Komatsu L.G.H., Oliani W.L., Lugao A.B., et al. Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state. *Radiation Phys. Chem.* 2014;97:233–238.
- [2] Phuong V.T., Coltelli M.B., Cinelli P., et al. Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt. *Polymer.* 2014;55:4498–4513.
- [3] Chelghoum N., Guessoum M., Fois M., et al. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly(lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. *J. Polym. Environ.* 2017;21:1–13.
- [4] Balakrishnan H., Hassan A., Wahit M.U., et al. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. *Mater. Des.* 2010; 31:3289–3298.
- [5] Lee J.H., Park T.G., Park H.S., et al. Thermal and mechanical characteristics of polylactic acid nanocomposite scaffold. *Biomaterials.* 2003;24:2773–2778.
- [6] Jiang L., Zhang J., Wolcott M.P. Comparison of polylactide/nanosized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer.* 2007;48:7632–7644.
- [7] Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I. Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites. *J. Mater. Sci.* 2010;45:82–88.

Chapitre VI :
***Propriétés environnementales des
mélanges PP/PLA et de leurs composites***

Chapitre VI : Propriétés environnementales des mélanges PP/PLA et de leurs composites

VI.1 Etude de la propriété d'absorption d'eau

Les variations de l'aptitude d'absorption d'eau par les films de PP, de PLA et de mélange PP/PLA (50/50) et de leurs composites en fonction du temps sont représentées sur les figures VI.1-VI.3. La figure VI.1 montre que l'échantillon du PP, qui a un caractère totalement hydrophobe, révèle une grande résistance à l'absorption d'eau. A l'opposé, le PLA a une grande aptitude à l'absorption d'eau. En effet, ce comportement hydrophile significatif est dû à la grande tendance de ses groupements terminaux polaires à s'associer aux molécules d'eau via la formation de ponts hydrogène [1].

Le mélange PP/PLA (50/50) présente une résistance à l'eau intermédiaire entre celles des deux polymères et après 15 jours d'immersion, on remarque que l'absorption d'eau du mélange PP/PLA est équivalente à celle du PP. Ce résultat est probablement dû à la contribution de la nature hydrophobe du PP et au fait que les groupements hydroxyles de la phase PLA, responsables de l'absorption d'eau ont réagi avec le compatibilisant, ce qui a réduit énormément leur concentration et l'aptitude du polymère à l'association aux molécules d'eau.

D'autre part, lorsque la MMT-Cu²⁺ est incorporée au PLA et au mélange, leur tendance à l'absorption d'humidité augmente avec le taux de l'argile dans le composite, comme il est illustré par les figures VI.2 et VI.3 respectivement. En effet, les particules de l'argile présentent un caractère hydrophile prononcé dû à la présence de cations hydratables dans ses galeries inter-couches. Aussi, elle comporte dans sa structure des groupes hydroxyles qui ont une grande tendance à former des ponts hydrogène avec les molécules d'eau [2]. Il est à noter que, pour un temps d'immersion relativement long, le PLA présente une aptitude à l'absorption d'eau plus importante en présence de MMT-Cu²⁺ que pour le composite contenant la MMT non modifiée, comme le montre la figure VI.1. Un tel résultat peut s'expliquer par le fait que l'intercalation des ions de cuivre provoque des changements notables sur le comportement hydrophile du minéral argileux, comme l'a montré l'analyse IRTF. Ceci pourrait consister en l'augmentation de la distance interfoliaire de la nanocharge après l'échange des ions Na⁺ par Cu²⁺. En conséquence, plus la distance interfoliaire entre les lamelles de l'argile est grande et plus l'aptitude à l'absorption d'eau de composite est élevée.

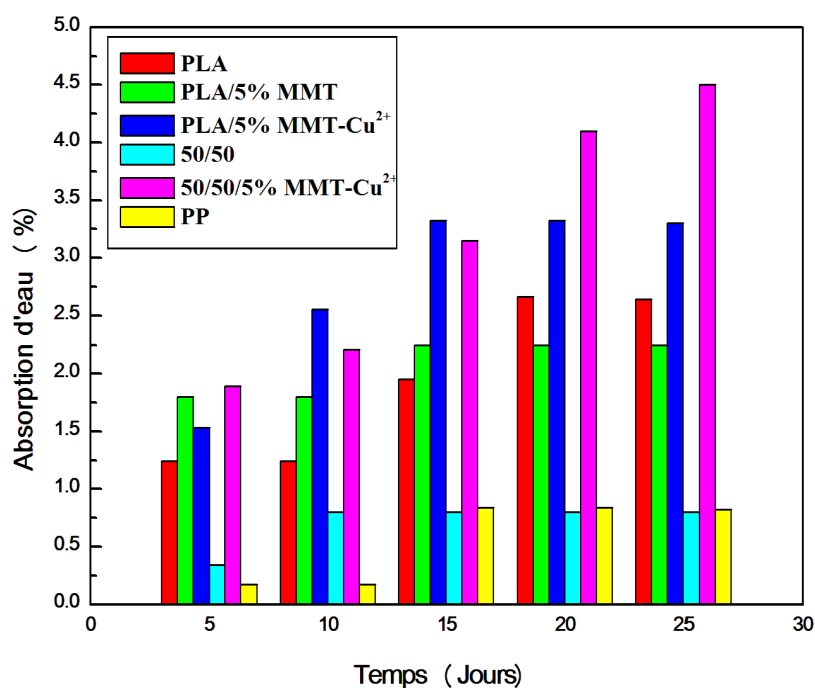


Figure VI.1 Variations de l'absorption d'eau du PP, du PLA, du mélange PP/PLA (50/50) et de leur composites en fonction du temps

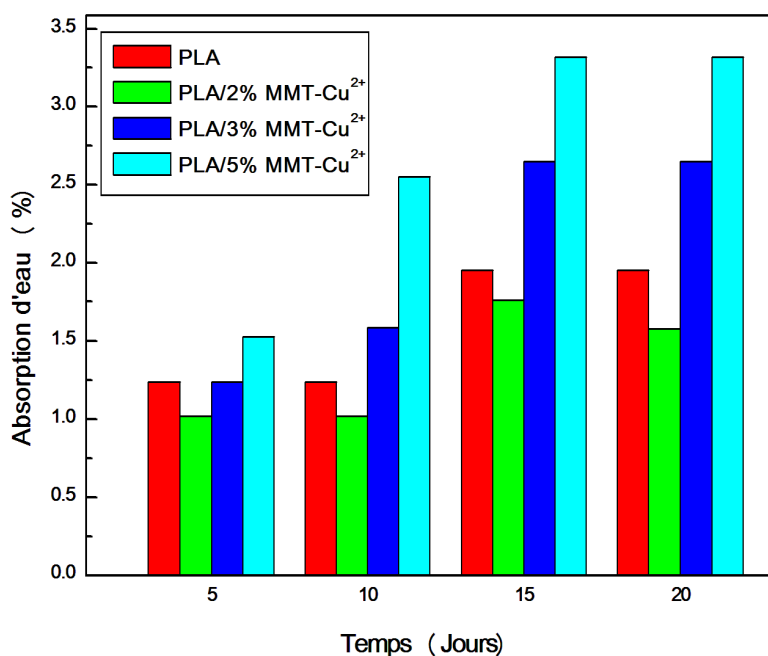


Figure VI.2 Variations de l'absorption d'eau du PLA en fonction du taux de MMT-Cu²⁺

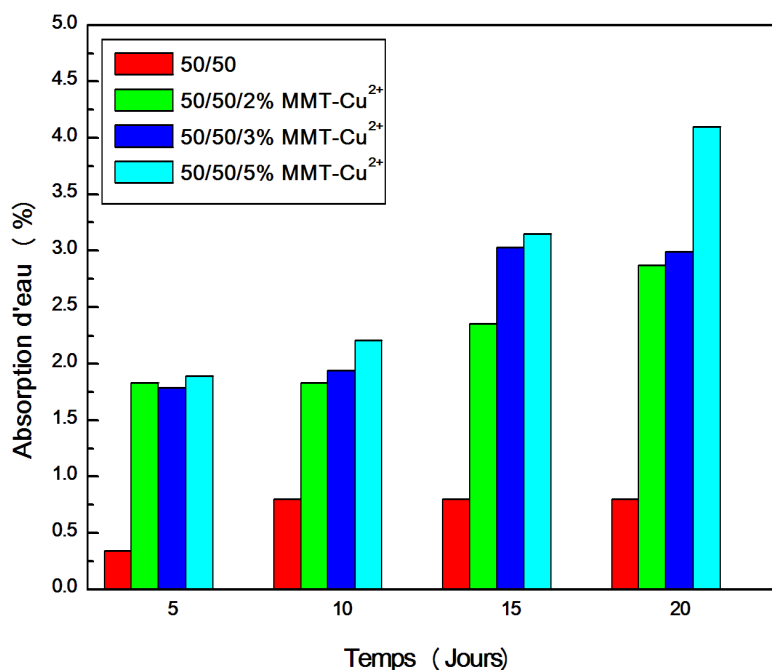


Figure VI.3 Variations de l'absorption d'eau de mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu²⁺

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

La figure VI.4, représentant les variations de la perméabilité à la vapeur d'eau du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de MMT-Cu²⁺, montre que le film de PP présente une faible perméabilité en raison de la présence dans sa structure d'une fraction cristalline importante imperméable à la vapeur d'eau. Or, le PLA montre une perméabilité plus élevée qui est attribuée à la structure amorphe du polymère permettant la diffusion de la vapeur d'eau à travers l'épaisseur du film, combinée à la présence de groupements polaires qui ont une grande affinité pour les molécules d'eau avec lesquelles ils interagissent par la formation de ponts hydrogène [3].

Le mélange PP/PLA montre une perméabilité intermédiaire qui est plus proche de celle du PP. Ceci pourrait être attribué à la faible aptitude du système à l'absorption d'humidité. Il a également été constaté qu'une diminution de la perméabilité pourrait résulter de la contraction de la voie de diffusion de la vapeur d'eau en raison de la bonne dispersion des deux polymères l'un dans l'autre. En effet, Dans un système immiscible, une structure bien dispersée pourrait fournir des propriétés barrière en augmentant la longueur du trajet pour les

perméats diffusant à travers le mélange. La voie plus longue entraîne une diminution du gradient de concentration des perméats, réduisant ainsi la perméabilité du matériau [4].

Une augmentation significative de la perméabilité est notée après l'incorporation de MMT-Cu²⁺ dans le PLA ; plus le taux de nanocharge est élevé et plus la perméabilité est importante. Ceci est attribué, principalement, à l'hydrophilie de l'argile et à la génération d'une interface entre l'argile et la matrice. De plus, la perméabilité du composite PLA/MMT non modifiée est plus faible que celle du composite PLA/MMT-Cu²⁺. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de l'absorption d'eau qui ont montré que l'aptitude du composite à base de MMT-Cu²⁺ est nettement supérieure. De même, le PP a aussi révélé une augmentation non négligeable de la perméabilité après l'addition de MMT-Cu²⁺ et qui est moins importante par rapport à la MMT non modifiée, probablement à cause de la meilleure dispersion de MMT-Cu²⁺ dans la matrice PP. Pour ce qui est de l'effet de la teneur en nanocharge, on remarque que les valeurs de la perméabilité obtenues pour le PP et le mélange PP/PLA (50/50) à 3% de MMT-Cu²⁺ sont supérieures à celles des mêmes matériaux pour le taux de 5%. Dans ce contexte, Sabet [5] et Yourdkhani [6] ont constaté que la perméabilité à la vapeur d'eau est une propriété complexe car elle varie en fonction de plusieurs facteurs dont la polarité, la dispersion, le facteur de forme des charges, le taux d'argile utilisé et aussi la cristallinité de polymère.

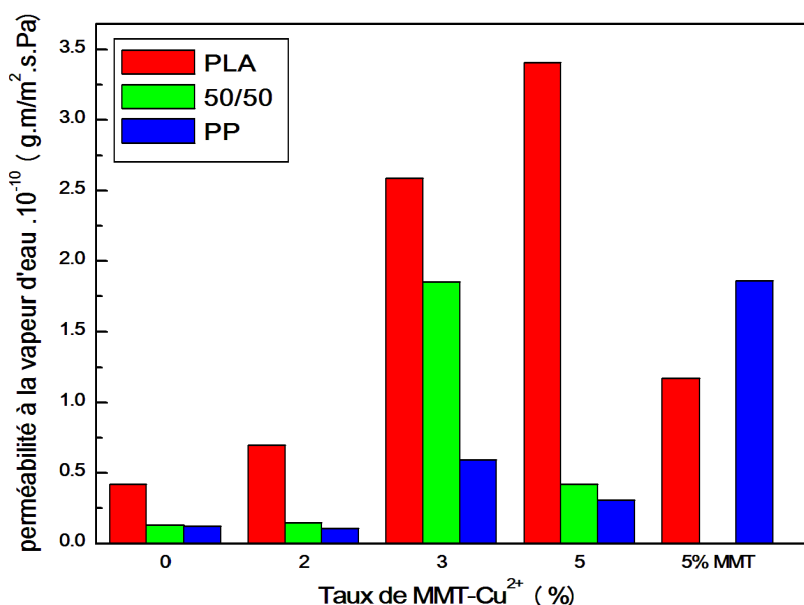


Figure VI.4 Variations de la perméabilité à la vapeur d'eau du PP, du PLA et du mélange PP/PLA (50/50) en fonction du taux de nanocharge

VI.3 Evaluation de la biodégradation par enfouissement dans le sol

La figure VI.5 représente les variations du poids résiduel du PP, du PLA, des mélanges PP/PLA (50/50) et de leurs composites en fonction du temps après une période d'enfouissement dans le sol de 8 mois. Le film de PP ne révèle aucune perte de masse à cause de la résistance de ses chaînes principales à l'attaque par les micro-organismes présents dans le sol. La résistance à la biodégradation du PP provient de sa structure hydrocarbonée et de l'absence de groupes fonctionnels hydrolysables. A l'opposé, le film de PLA pur montre une perte de poids assez consistante après environ quatre mois, comme en témoigne la figure VI.6, Ceci correspond au temps critique du début de l'hydrolyse hétérogène. La réaction d'hydrolyse est la réaction principale qui conduit, en début de dégradation du PLA, au processus de fragmentation. En effet, la dégradation du PLA est réalisée en deux étapes. Pendant la phase initiale, les chaînes de PLA de masse moléculaire élevée sont hydrolysées pour former des chaînes de poids moléculaire inférieur. Dans la deuxième étape, qui est celle de la minéralisation, les micro-organismes du sol continuent le processus de dégradation en convertissant ces composants de bas poids moléculaire en dioxyde de carbone et en eau après l'utilisation du PLA comme une source carbonée d'énergie [7].

D'autre part, le mélange PP/PLA ne montre pas de dégradation au cours de la période d'étude. Cela peut s'expliquer par la non-dégradabilité de la phase PP et par le taux d'absorption d'eau relativement faible du matériau. Ceci pourrait empêcher les réactions d'hydrolyse nécessaires pour la fragmentation de l'échantillon et la diffusion des micro-organismes, tels que les bactéries et les champignons, du milieu de dégradation vers l'intérieur de la matrice, en utilisant de l'eau comme véhicule.

Par ailleurs, la biodégradabilité du PLA et du mélange PP/PLA pur est significativement favorisée après l'incorporation de la MMT-Cu²⁺. Dans ce contexte, plusieurs auteurs [2,8,9] ont soutenu la conclusion de l'effet catalytique de l'argile sur la biodégradation du PLA et de ses mélanges et ont justifié que les interfaces argileuses constituent un chemin de diffusion approprié pour les microorganismes et un milieu convenable pour leur croissance dû à leur nature hydrophile. Par conséquent, les échantillons ayant une absorption d'eau plus élevée sont généralement plus vulnérables aux attaques par les micro-organismes. En effet, la diffusion des micro-organismes responsables de la dégradation biologique des chaînes de PLA est notablement facilitée par leur présence dans l'eau provenant de l'environnement dégradant et qui diffuse en quantité plus importante vers l'intérieur du composite en raison du caractère hydrophile prononcé de l'argile [10].

Cependant, on observe que, malgré que le taux d'absorption d'eau du composite PLA/MMT-Cu²⁺ soit plus élevé, sa tendance à la biodégradation est nettement inférieure à celle du composite PLA/MMT. Cela peut être dû à l'activité anti-microbienne du MMT-Cu²⁺ qui inhibe l'attaque du composite par les bactéries. D'un autre côté, on observe que, dans les premiers mois d'enfouissement, la biodégradation des composites PLA et PP/PLA à 2% de MMT-Cu²⁺ est plus prononcée que celle des composites à 5% de MMT-Cu²⁺. Ceci est dû à l'activité antimicrobienne du MMT-Cu²⁺ qui rend la biodégradation des composites contenant plus de charge plus lente. Mais, après environ 5 mois d'enfouissement dans le sol, la biodégradation des composites à 5% de MMT-Cu²⁺ devient plus accélérée du fait de la consommation des ions Cu²⁺ qui ont exercé leur effet biocide contre les micro-organismes pendant les premiers mois d'enfouissement. Par la suite et au cours des derniers mois de l'enfouissement, l'action catalytique de MMT-Cu²⁺ accélère le processus de biodégradation dont le taux est fonction de la teneur des composites en argile.

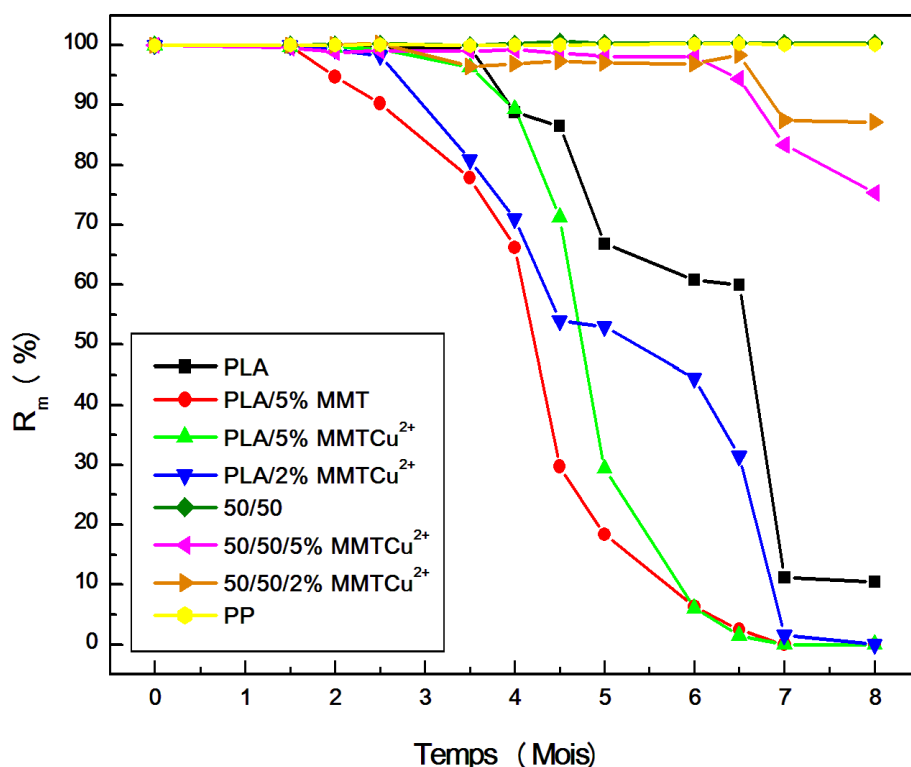


Figure VI.5 Variations de la masse résiduelle du PP, du PLA, des mélanges PP/PLA (50/50) et de leurs composites en fonction du temps d'enfouissement dans le sol

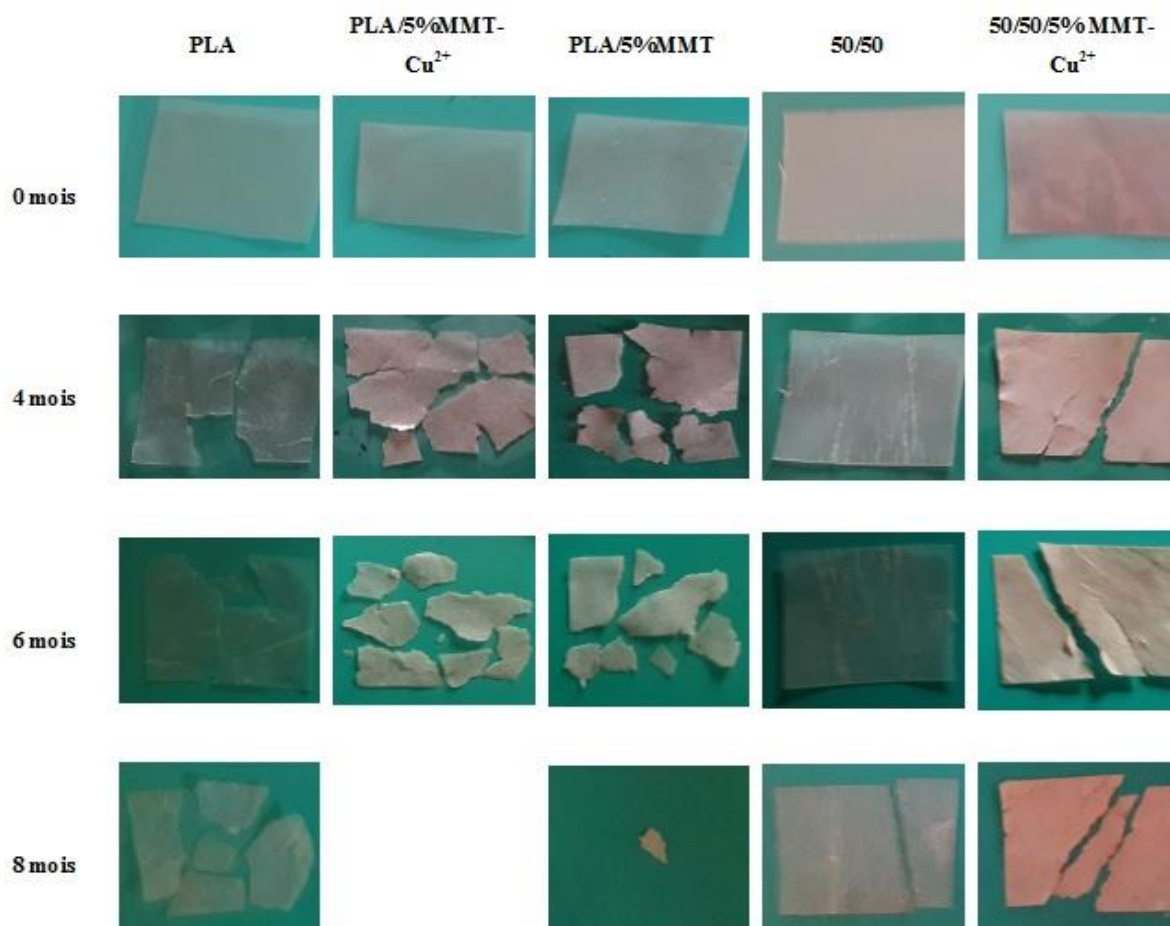


Figure VI.6 Photographies illustrant l'évolution de la biodégradation du PLA, du mélange PP/PLA (50/50) et de leurs composites

VI.4 Evaluation de la biodégradation bactérienne

Les figures VI.7 et VI.8 représentent les photographies des films du PP, du PLA, des mélanges (PP/PLA) (50/50) et de leurs composites obtenues après 30 jours de croissance microbienne par des bactéries de type *Staphylocoque aureus* (*S. aureus*) (ou doré) (Gram positif) et *Escherichia coli* (*E.coli*) (Gram négatif), respectivement. La capacité de biodégradation est évaluée en termes de perte de masse des échantillons (tableau VI.1).

Comme le montre les figures VI.7 et VI.8, aucune croissance bactérienne n'est observée à la surface du film de PP. Par contre, ces bactéries ont une grande tendance à croître sur les films de PLA et des mélanges PP/PLA. Des fissurations et des trous sont constatés sur le film de PLA et d'une manière moins importante sur celui du mélange, qui présente une certaine résistance au développement des bactéries à cause de la contribution de la phase PP. Le tableau VI.1 montre que le taux de biodégradation des échantillons de PLA est plus prononcé par *E.coli* que par *S. aureus*. Le mélange PP/PLA (50/50) ne montre aucune perte de masse

après 30 jours d'incubation microbienne. Ceci est en accord avec son résultat concernant l'essai de biodégradation par enfouissement dans le sol.

Le plus important résultat de cette expérience concerne l'effet des nanoparticules d'argile sur ce phénomène naturel. En effet, la présence de MMT non modifiée dans la matrice PLA a eu un effet synergique sur la biodégradation des composites, parce que les micro-organismes préfèrent le milieu argileux pour leur croissance, comme cela a été rapporté par plusieurs auteurs [11-14]. Donc, l'incorporation de MMT, en tant que milieu attractif pour les deux types de bactéries, a conduit à une augmentation de la biodégradation et à une perte de masse plus importante. Par contre, l'incorporation de MMT-Cu²⁺ dans la matrice PLA a totalement empêché la détérioration du film par *S. aureus* et a réduit notablement le taux de biodégradation par la bactérie *Escherichia coli*. Ceci permet de suggérer que l'effet antibactérien des ions de cuivre est plus appréciable contre *S. aureus*.

Dans ce contexte, des contradictions ont été constatées dans la littérature concernant l'activité antimicrobienne des nanocomposites à base de cuivre concernant la sensibilité de certains types de bactéries Gram positif et Gram négatif. Par exemple, Kim et al. [15] ont observé que les nanoparticules de cuivre déposées sur des nanosphères de silice montrent une zone d'inhibition pour *E. coli* (Gram négatif) plus importante que celle observée pour *S. aureus* (Gram positif). Par contre, l'évaluation de l'activité antibactérienne des nanoparticules de cuivre incorporées dans l'hydroxypropyl méthyl cellulose a montré une réponse opposée; les nanocomposites de cuivre ont présenté une activité antibactérienne élevée contre les bactéries de Gram positif mais pas contre les bactéries de Gram négatif [16]. Ce même comportement est mis en évidence dans l'activité antibactérienne de la silice dopée avec des nanoparticules de cuivre, montrant un pourcentage légèrement plus élevé de réduction contre *S. aureus* que *E. coli* [17].

Tableau VI.1 Perte de masse durant la dégradation microbienne du PP, du PLA, des mélanges (PP/PLA) (50/50) et de leurs composites

Echantillons	Perte de masse (%)	
	<i>Staphylocoque aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
PP	0	0
PLA	0,08	0,5
PLA/5% MMT-Cu ²⁺	0	0,16
PLA/5% MMT	0,17	2,3
PP/PLA (50/50)	0	0
PP/PLA/MMT-Cu ²⁺ (50/50/5)	0	0,49

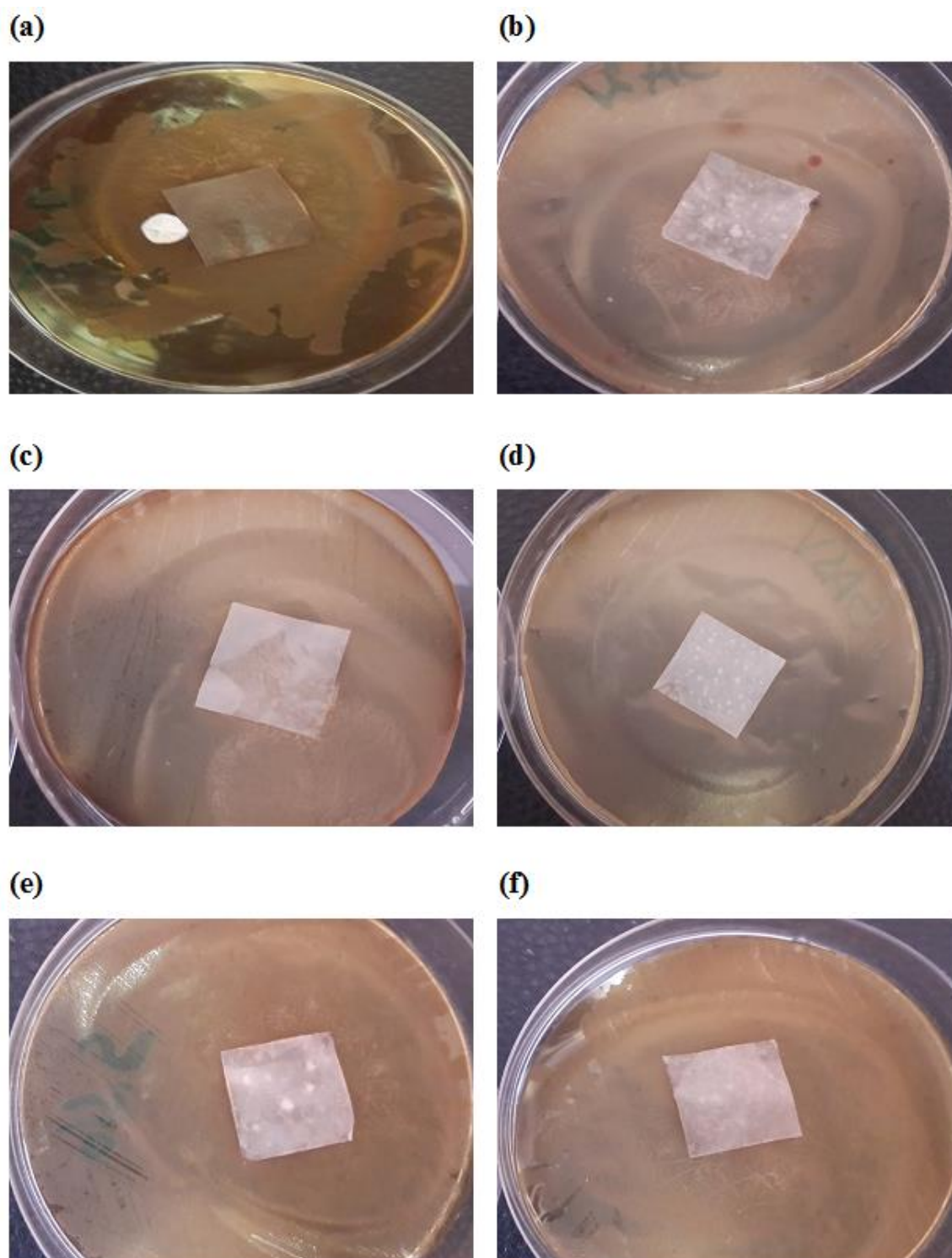


Figure VI.7 Films de PP, de PLA et des mélanges (PP/PLA) (50/50) exposés au *Staphylocoque aureus* : (a) PP, (b) PLA, (c) PLA/5% MMT-Cu²⁺, (d) PLA/5% MMT, (e) PP/PLA (50/50) et (f) PP/PLA/MMT-Cu²⁺ (50/50/5)

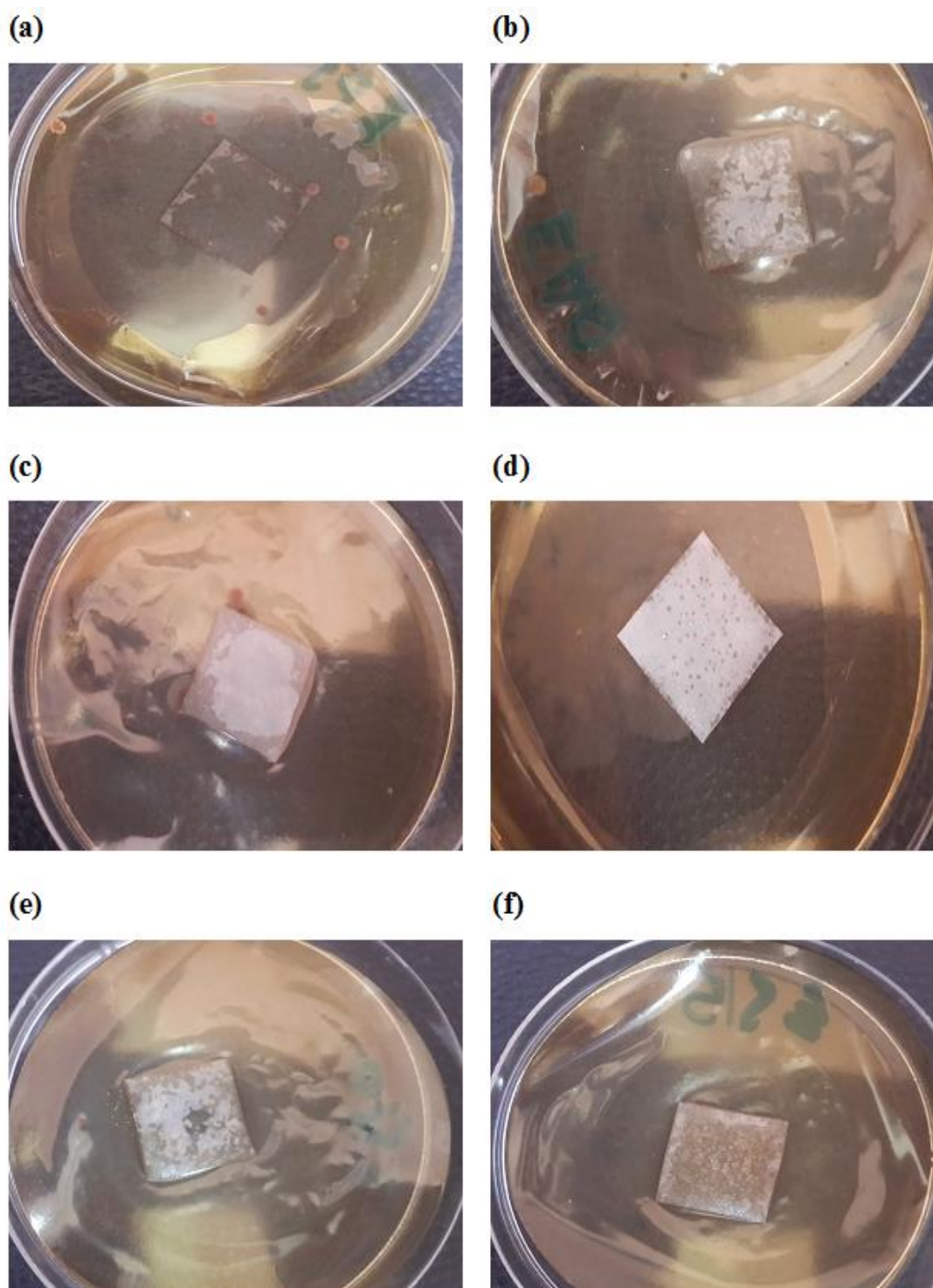


Figure VI.8 Films de PP, de PLA et des mélanges (PP/PLA) (50/50) exposés à *Escherichia coli*: (a) PP, (b) PLA, (c) PLA/5% MMT-Cu²⁺, (d) PLA/5% MMT, (e) PP/PLA (50/50) et (f) PP/PLA/MMT-Cu²⁺ (50/50/5)

VI.5 Evaluation de l'activité antibactérienne des films des composites

Afin de vérifier la possibilité d'utiliser les composites élaborés à base des matrices PP, PLA et mélange PP/PLA (50/50) et de la nanocharge MMT-Cu²⁺ comme emballages actifs et s'assurer de leur durée d'efficacité, nous les avons utilisés comme films tests pour la conservation de tranches de tomate. L'observation du produit emballé pendant une vingtaine de jours a permis d'aboutir aux résultats montrés par les figures VI.9-VI.11.

D'après la figure VI.9, la tranche de tomate emballée dans le film PLA/MMT a commencé à se détériorer à partir du 10^{ème} jour, alors que celles qui étaient conditionnées dans les films de PLA et PLA/MMT-Cu²⁺ n'ont montré aucun signe notable de détérioration. Après 20 jours de conservation, les tranches de tomate emballées dans les films PLA et PLA/MMT étaient complètement recouvertes de moisissures et de champignons, alors que celle emballée dans le film PLA/MMT-Cu²⁺ montre seulement un début de détérioration bactérienne.

Les résultats obtenus s'expliquent par le fait qu'arrivée à une période optimale de conservation, la tranche de tomate est siège à une prolifération des bactéries. Celle-ci est favorisée par la perméabilité des films, lesquels en permettant la pénétration de la vapeur d'eau vers l'aliment, favorisent l'établissement du milieu idéal pour la multiplication des bactéries et des moisissures. Ces processus sont encore plus importants en présence de la MMT connue pour son action catalytique vis-à-vis de la détérioration microbienne. Or, en présence de MMT-Cu²⁺, la période de conservation de la tranche de tomate est relativement plus longue, car les ions de cuivre préviennent la prolifération des bactéries pendant une certaine période allant jusqu'à la libération complète de tous les ions Cu²⁺ présents dans le film. A ce moment, la moisissure apparaît à la surface de l'aliment car la détérioration bactérienne est possible.

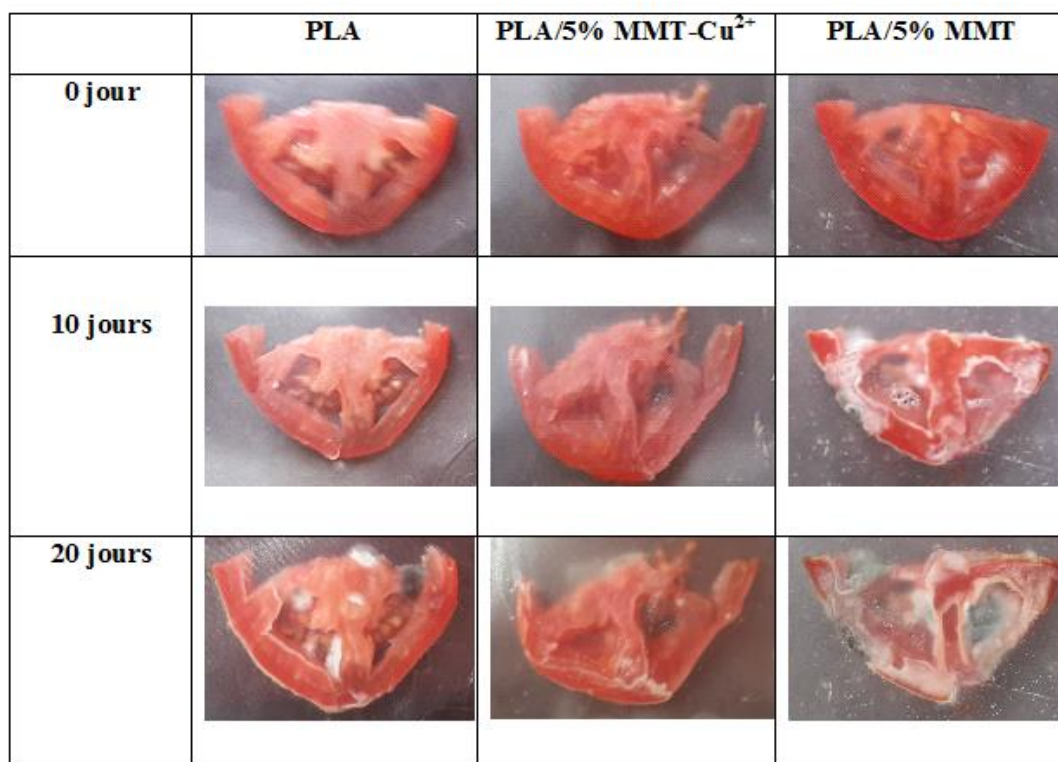


Figure VI.9 Analyse visuelle de la détérioration bactérienne des tranches de tomate emballées dans des films de PLA et de composites PLA/MMT et PLA/MMT-Cu²⁺

Les tranches de tomate emballées dans les films en PP (figure VI.10) montrent une résistance pour une période plus longue par rapport au film de PLA. Ceci est dû à l'importante imperméabilité à la vapeur d'eau du PP qui, d'une part, ne permet pas de véhiculer des micro-organismes à travers le film et vers le produit emballé et, d'autre part, ne favorise pas l'établissement du milieu humide adéquat pour le développement et la prolifération des bactéries. Les tomates emballées dans les films des composites du PP n'ont commencé à se détériorer que dès le 20ème jour en raison de la plus grande perméabilité des composites qui permettent l'accès de la vapeur d'eau et l'installation d'une ambiance favorable au développement des micro-organismes. Les composites à MMT et à MMT-Cu²⁺ montrent des comportements identiques et aucune amélioration de la résistance contre les micro-organismes n'est constatée pour le composite contenant le cuivre pendant la période de test. Après 20 jours de conservation, le développement des moisissures devient inévitable et rapide, ceci fait que leur prolifération ne peut être inhibée par les ions de cuivre qui sont libérés lentement du film de PP, comme il a été noté par Delgado et al. [18]. En conséquence, l'action de MMT sur l'activité microbienne dans les deux composites l'emporte sur celle des ions de cuivre.

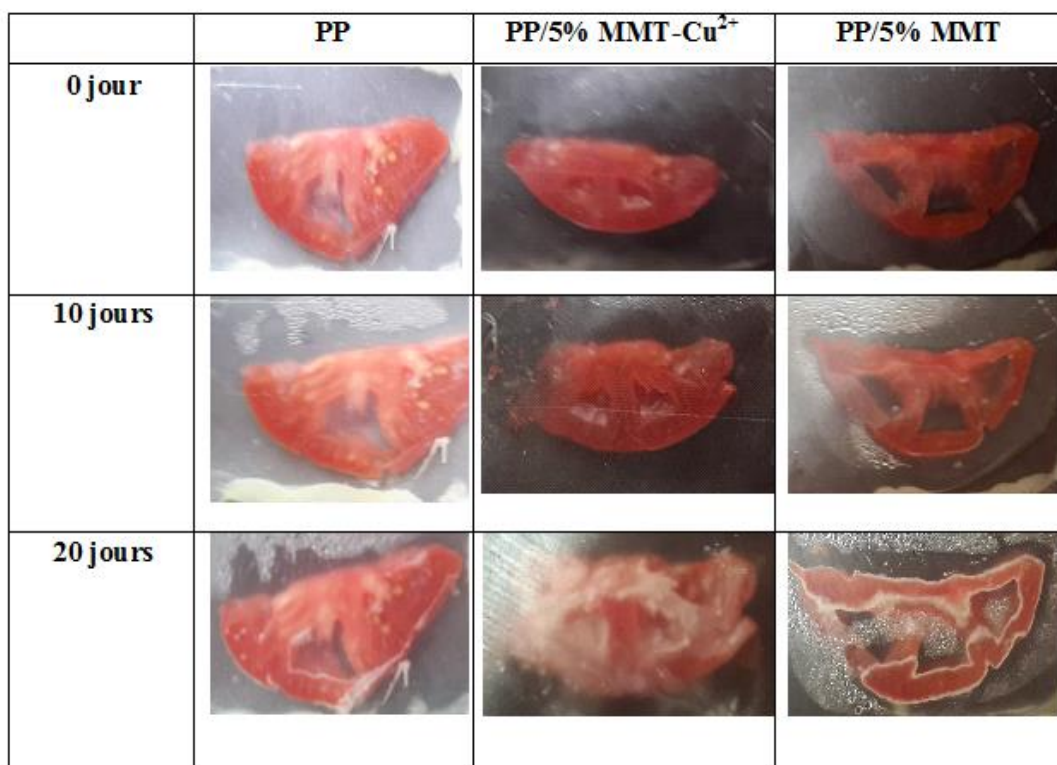


Figure VI.10 Analyse visuelle de la détérioration bactérienne des tranches de tomate emballées dans des films de PP et de composites PP/MMT et PP/MMT-Cu²⁺

Par ailleurs, la figure VI.11 montre qu'en présence de MMT-Cu²⁺, le film du composite à base du mélange PP/PLA (50/50) a révélé une amélioration significative de la résistance contre les bactéries par rapport au film du mélange pur. En effet, le film du mélange a montré une détérioration importante de la tranche de tomate emballée au vingtième jour de conditionnement, alors qu'à ce moment celui à base de MMT-Cu²⁺ n'était qu'à son début de dégradation. Relativement au PLA pur et à son composite, le retard dans la détérioration du mélange est essentiellement justifié par la contribution de la fraction de PP qui, par sa stabilité vis-à-vis de la détérioration bactérienne et son imperméabilité à la vapeur d'eau atténue l'attaque par les bactéries. Or, pour ce qui est du mélange composite PP/PLA/MMT-Cu²⁺, le retard dans la détérioration est principalement dû à la libération des ions Cu²⁺, qui agissent en détruisant les micro-organismes formés. Ce dernier résultat est particulièrement intéressant dans la mesure où il met en évidence l'intérêt de l'utilisation du composite à base du mélange PP/PLA dans la conception des emballages actifs au lieu du PLA.

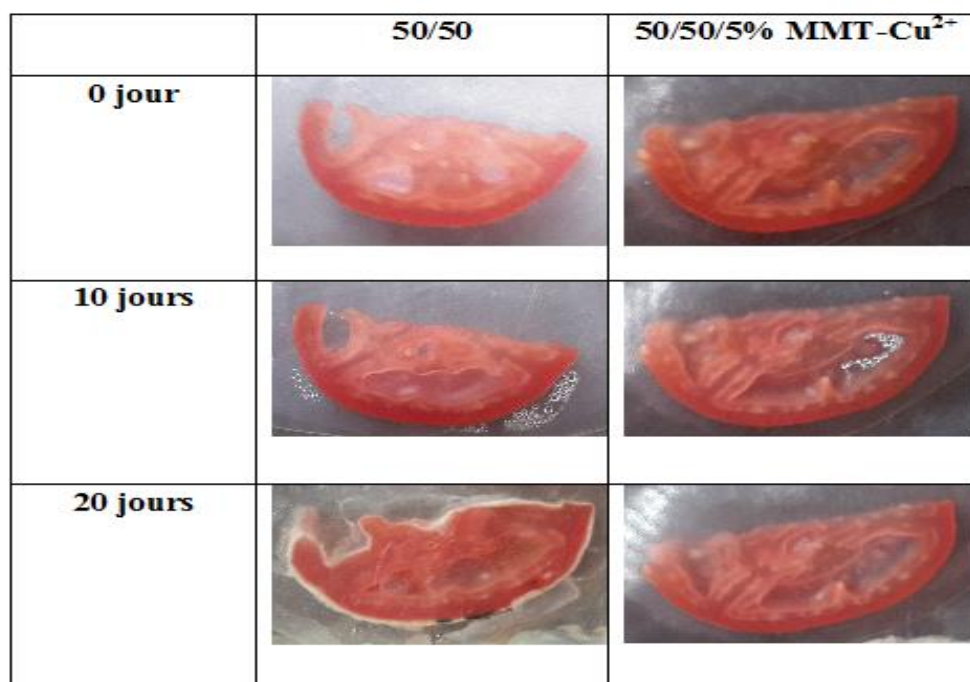


Figure VI.11 Analyse visuelle de la détérioration bactérienne des tranches de tomate emballées dans des films du mélange PP/PLA (50/50) et de son composite PP/PLA/MMT-Cu²⁺ (50/50/5)

Références bibliographiques

- [1] Khoramnejadian S. Study of water absorption and biodegradation of potato starch based polyethylene. *Adv. Environ. Biol.* 2011;5:3156–3158.
- [2] Zhou Q., Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. *Polym. Degrad. Stab.* 2008;93:1450–1459.
- [3] Park K.I., Xanthos M.A. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids. *Polym. Degrad. Stab.* 2009;94:834–844.
- [4] Utracki L.A., Kamal M.R. The rheology of polymer alloys and blends. **In:** Utracki L.A. *Polymer blends handbook*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 2002.
- [5] Sabet S.S. Interfacially compatibilized poly (lactic acid) and poly (lactic acid)/ polycaprolactone / organo clay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties : effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009;111:1954–1963.
- [6] Yourdkhani M. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide–organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2013;82:47–53.
- [7] Kolstad J.J., Vink E.T.H., Wilde B.D., et al. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo (TM) polylactides under accelerated landfill conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 2012;97:31–41.
- [8] Maiti P., Batt C.A., Giannelis E. Renewable plastics: Synthesis and properties of PHB nanocomposites. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2003;88:58–59.
- [9] Medjdoub N., Guessoum M., Fois M. Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2016;31:787–805.
- [10] Chuattuljit S., Hosililak S., Athisart A. Thermoplastic cassava starch/sorbitol-modified montmorillonite nanocomposites blended with low density polyethylene: properties and biodegradability study. *J. Metals Mater. Miner.* 2009;19:59–65.
- [11] Nampoothiri K.M., Nair N., John P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technol.* 2010;101:8493–8501.
- [12] Abreu A.S., Oliveira M., Machado A.V. Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends. *Appl. Clay Sci.* 2015;104:277–285.
- [13] Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., et al. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2009; 94:1646–1655.

- [14] Paul A., Delcourt C., Alexandre M., et al. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2005;87:535–542.
- [15] Kim Y.H., Lee D.K., Cha H.G., et al. Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticles formed on the surface of SiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 2006;B110: 24923–24928.
- [16] Ebrahimiasl S., Rajabpour A. Synthesis and characterization of novel bactericidal Cu/HPMC BNCs using chemical reduction method for food packaging. *J. Food Sci. Technol.* 2015;52:5982–5988.
- [17] Berendjchi A., Khajavi R., Yazdanshenas M.E. Fabrication of super hydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. *Nanoscale Res. Lett.* 2011;6:594–601.
- [18] Delgado K., Quijada R., Palma R., et al. Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent, *Lett. Appl. Microbiol.* 2001;53:50–54.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail a eu pour objectif d'étudier l'effet de l'incorporation d'une nanocharge qui est la montmorillonite modifiée par un agent biocide, sur les propriétés viscoélastiques, thermo-rhéologiques, morphologiques et environnementales du polypropylène, du poly(acide lactique) et de leur mélanges.

En ce qui concerne la modification de la nanocharge, les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X a fait apparaître une augmentation de la distance interfoliaire, confirmant ainsi l'intercalation des ions de cuivre dans l'argile MMT-Cu²⁺. Ce résultat a également été affirmé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui a mis en évidence le déplacement des bandes des groupes hydroxyles de l'eau dû au changement du cation interfoliaire. Une preuve supplémentaire de la présence des ions de cuivre dans le minéral a été fournie par l'activité inhibitrice contre la croissance bactérienne révélée par les composites de PLA.

Au terme de l'étude de l'effet de l'incorporation de MMT-Cu²⁺ aux homopolymères et à leur mélanges, nous avons pu tirer plusieurs conclusions. Ainsi, l'incorporation de la nanocharge modifiée au PLA et au mélange PP/PLA a conduit à la formation d'un microcomposite, alors que l'ajout de 3 et 5% de MMT-Cu²⁺ au PP a donné des structures intercalées et/ou exfoliées. Ces résultats sont supportés par l'étude des variations du couple de malaxage qui a montré que les composites à matrice PP et à 3 et 5% de MMT-Cu²⁺ montrent une réduction du couple de malaxage, à l'opposé de celui à 2% de nanocharge et des composites à matrice PLA qui ont révélé une augmentation du couple de malaxage. Cependant, il a été noté que le taux de nanocharge n'a pas d'effet sur le couple de malaxage des composites à base des mélanges relativement au mélange vierge.

L'analyse mécanique dynamique a mis en évidence une diminution des modules de conservation des composites PP/MMT-Cu²⁺, alors que ceux à base de PLA et de mélanges PP/PLA ont montré une augmentation du module de conservation après la cristallisation froide, en raison de l'effet nucléant de MMT-Cu²⁺ qui augmente l'aptitude des chaînes de PLA à la cristallisation. Ceci est confirmé par l'analyse DSC qui a montré que le taux de cristallinité de la matrice PLA augmente progressivement avec la teneur en MMT-Cu²⁺.

A l'opposé, les composites à base de PP ont révélé une décroissance de la cristallinité par rapport à la matrice pur. L'incorporation de MMT-Cu²⁺ a affecté le processus de

cristallisation du PP dans les composites à base de mélanges en provoquant l'augmentation de la température de cristallisation et en diminuant légèrement la cristallinité.

L'analyse thermogravimétrique a permis de conclure que le processus de dégradation n'est pas ralenti par l'ajout de MMT-Cu²⁺ à cause de l'augmentation de la conductivité thermique au sein du composite

L'étude de l'effet de MMT-Cu²⁺ sur les caractéristiques en traction des homopolymères a montré qu'à l'exception de la déformation à la rupture qui a diminué avec le taux de charge, la contrainte à la rupture et le module d'Young ont augmenté d'une manière significative.

Par ailleurs, la caractérisation des composites des mélanges PP/PLA en fonction du taux de PLA a permis de tirer les constatations suivantes :

- Le couple de malaxage des mélanges est d'autant plus faible que le taux de PLA augmente,
- Après la transition vitreuse du PP, la diminution des modules de conservation des composites est compensée par la rigidité relativement élevée du PLA vitreux. De même, après la transition vitreuse de PLA, la structure cristalline du PP favorise le module de conservation des composites qui augmente à mesure que la contribution du PLA dans les mélanges diminue,
- Les phases PP et PLA dans les mélanges présentent de faibles variations par rapport aux homopolymères et ce en raison de l'immiscibilité des deux polymères. Or, le pic de cristallisation de la phase PP est déplacé à de plus basses températures et révèle une cristallinité plus élevée,
- L'incorporation du PLA induit des variations significatives sur les propriétés mécaniques du PP en augmentant le module d'Young et en diminuant la déformation à la rupture.

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

- La présence du PP dans le mélange PP/PLA (50/50) a contribué à augmenter sa résistance à l'eau, alors que l'aptitude du PLA et des mélanges PP/PLA (50/50) à l'absorption d'eau est fortement favorisée après l'incorporation de MMT-Cu²⁺.
- La perméabilité à la vapeur d'eau du mélange PP/PLA (50/50) est relativement faible, contrairement à celles du PP, du PLA et de leur mélange qui augmentent après l'addition de MMT-Cu²⁺.

L'évaluation de la biodégradation des films par enfouissement dans le sol a révélé que la biodégradabilité du PLA et du mélange PP/PLA pur est significativement favorisée après l'incorporation de la MMT-Cu²⁺. Les composites à faible taux de MMT-Cu²⁺ montrent au début une biodégradation plus prononcée en raison du faible effet biocide du cuivre, mais elle s'accélère par la suite en raison de l'effet catalytique de la MMT.

L'évaluation de la biodégradation bactérienne des films a montré que le mélange PP/PLA (50/50) ne montre aucune perte de masse après 30 jours d'incubation microbienne. Ceci est en accord avec son résultat concernant l'essai de biodégradation par enfouissement dans le sol. En plus, la présence de MMT-Cu²⁺ dans la matrice PLA a permis de conclure que l'effet antibactérien des ions de cuivre est plus appréciable contre *S. Aureus* que *E. Coli*.

L'utilisation de films de composites à matrices PLA et mélange PP/PLA et de MMT-Cu²⁺ comme emballage actif a montré des résultats très satisfaisants, car relativement aux matériaux purs, ils ont révélé une activité antibactérienne importante.

Au bout de ce travail, il semble important de dire que l'adjonction de composés biocides aux biopolymères et à leurs mélanges est susceptible de leur conférer une position très privilégiée dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Perspectives

Perspectives

A partir des conclusions dégagées du présent travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- ✓ Caractériser les composites PP/MMT-Cu⁺² par microscopie électronique à transmission (MET) pour mettre en évidence le type de dispersion obtenue,
- ✓ Etudier l'effet de différents agents compatibilisants sur les propriétés des composites et des mélanges,
- ✓ Utiliser d'autres agents biocides et nanocharges antimicrobiennes.

Annexe

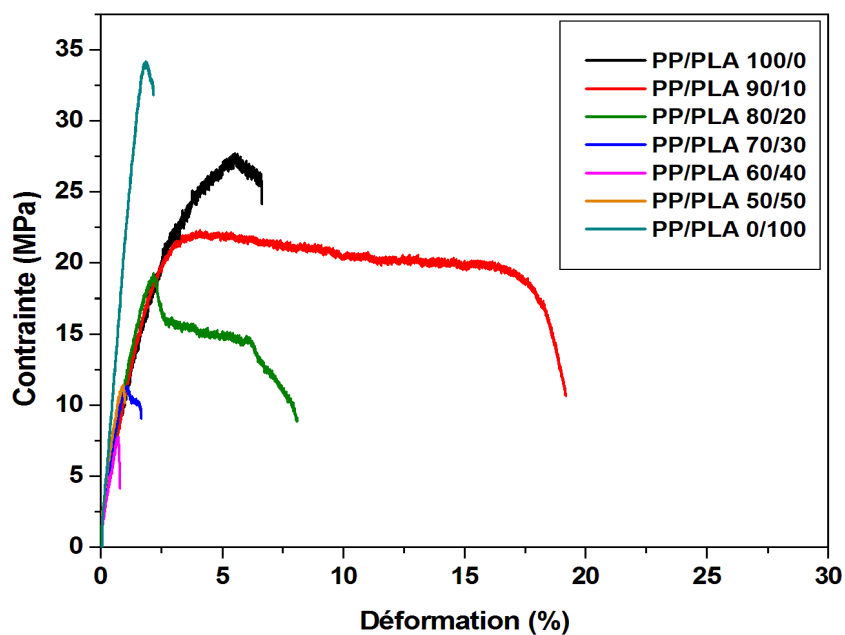
Annexe

Figure A1 Courbes contrainte-déformation des composites PP/PLA/MMT-Cu²⁺

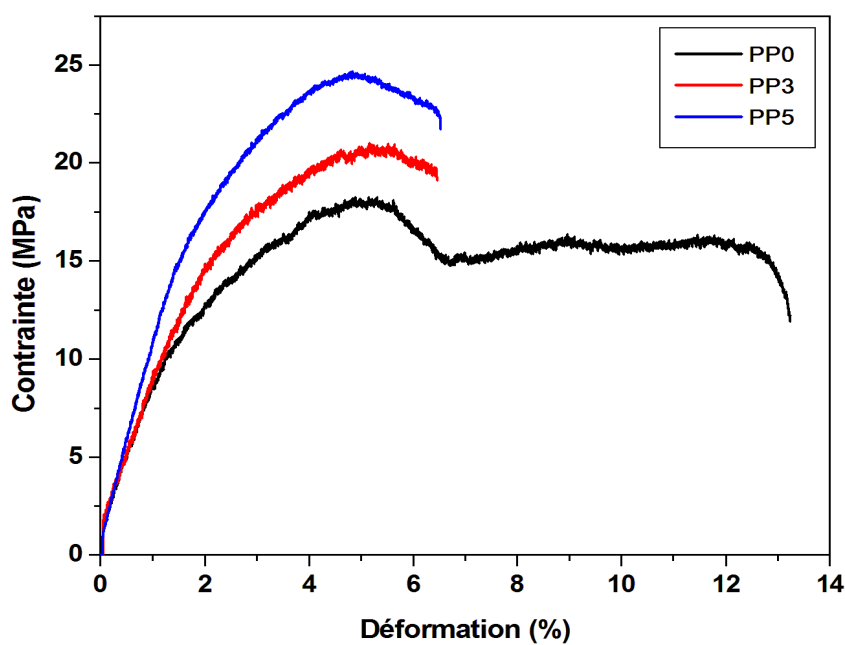


Figure A2 Courbes contrainte-déformation des composites PP/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺

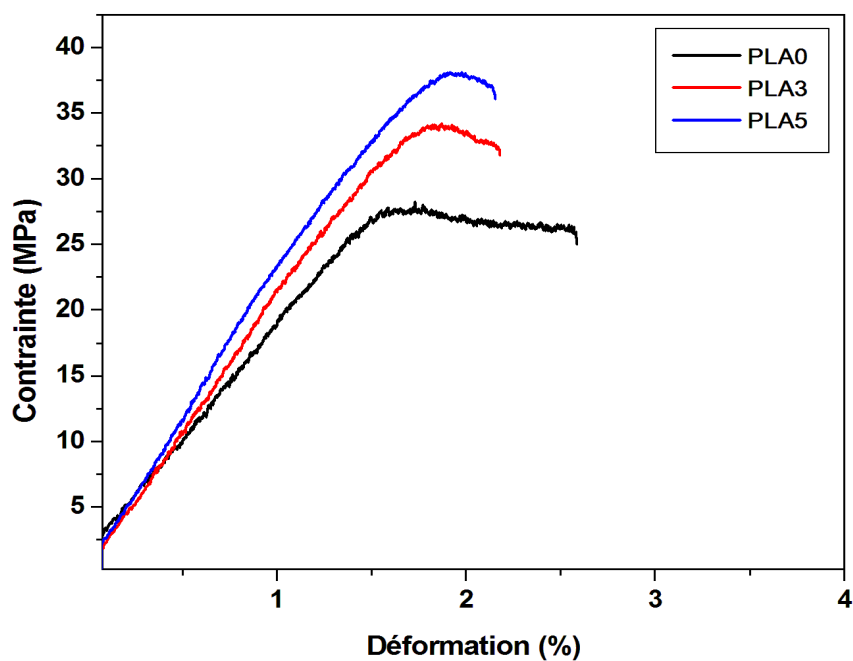


Figure A3 Courbes contrainte-déformation des composites PLA/MMT-Cu²⁺ à différents taux de MMT-Cu²⁺

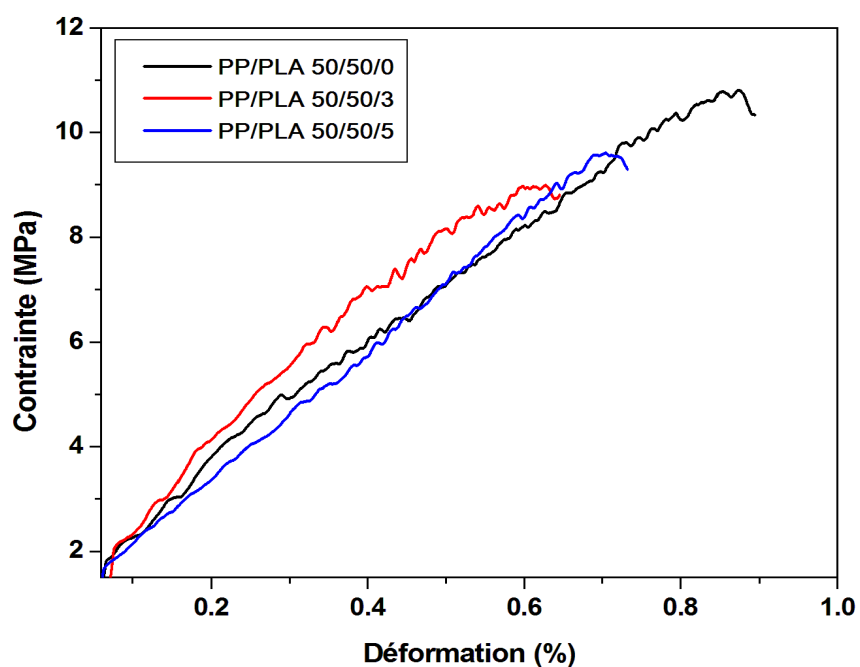


Figure A4 Courbes contrainte-déformation des composites à matrice PP/PLA (50/50) à différents taux de MMT-Cu²⁺

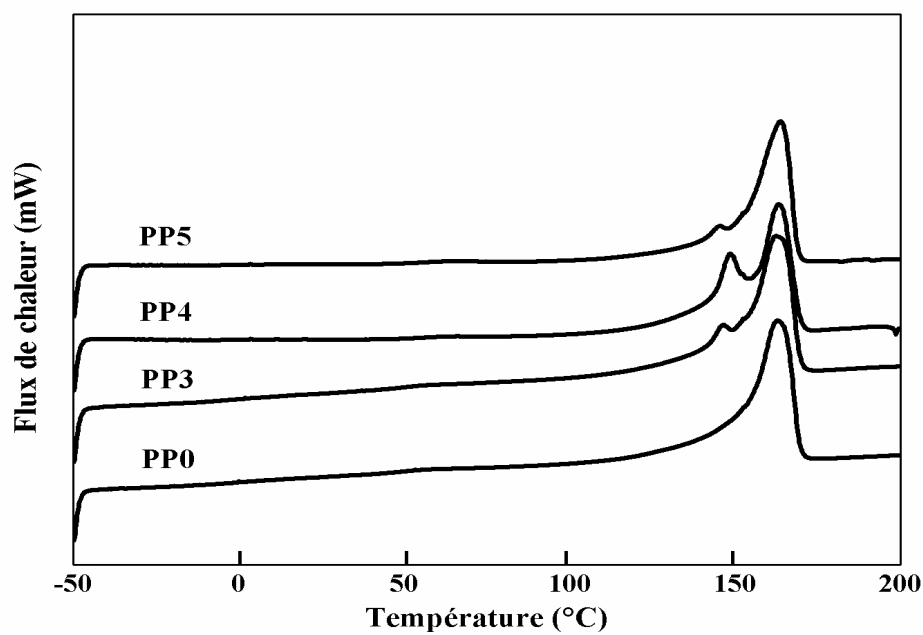


Figure A5 Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage du PP et des composites PP/MMT-Cu²⁺

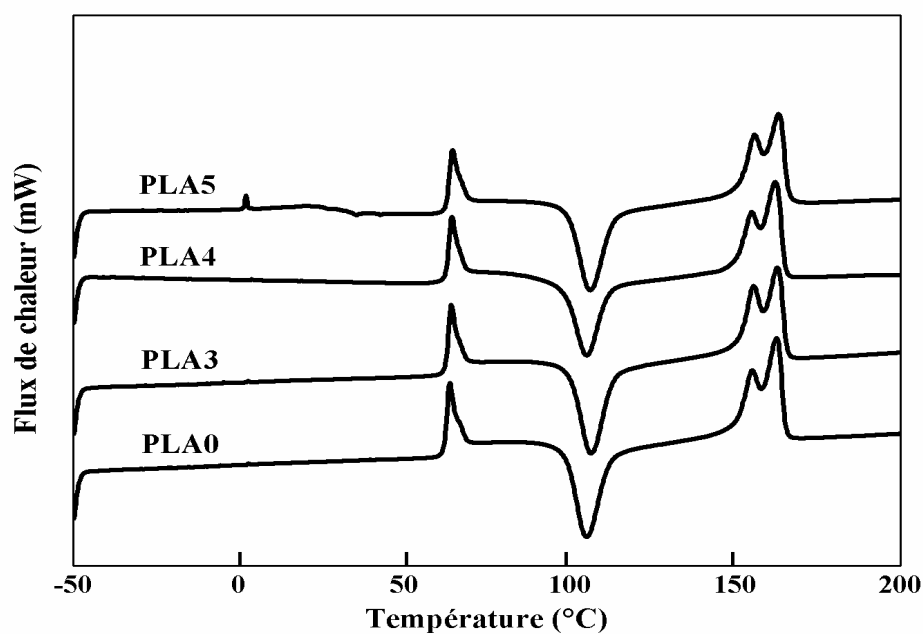


Figure A6 Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage du PLA et des composites PLA/MMT-Cu²⁺

Résumé:

Le travail exposé dans cette thèse porte sur la modification de la montmorillonite (MMT) par l'insertion des ions de cuivre (Cu^{2+}) dans son espace interfoliaire et ce pour lui conférer des propriétés biocides, puis son utilisation pour la conception d'emballage antibactérien. Pour cela, des systèmes composites à base de polypropylène (PP), de poly(acide lactique) (PLA) et de leur mélanges PP/PLA à différents taux de montmorillonite modifiée MMT- Cu^{2+} et de PLA ont été préparés. L'évolution des propriétés des composites à matrice homopolymères et mélanges PP/PLA compatibilisés par l'ajout du PP greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) a été suivie en fonction du taux de MMT- Cu^{2+} et de la composition de la matrice. La caractérisation viscoélastique a révélé que la rigidité relativement élevée du PLA et la structure cristalline du PP compensent la diminution des modules de conservation des mélanges qui se produit au cours des transitions vitreuses des homopolymères. Les résultats de l'étude des propriétés mécaniques ont montré une amélioration significative des propriétés en traction des composites à base de PP et de PLA. L'incorporation de MMT- Cu^{2+} au PLA et au mélange PP/PLA (50/50) a favorisé leur biodégradabilité et a permis d'assurer une importante activité antimicrobienne.

Mots-clés: Polypropylène, Poly (acide lactique), Montmorillonite, Activité biocide, Biodégradation.

Abstract:

The work presented in this thesis deals with the modification of montmorillonite (MMT) by the insertion of copper ions (Cu^{2+}) into its interfoliar space to confer to the mineral biocidal properties then its use to prepare antibacterial packaging. For this, composite systems based on polypropylene (PP), poly (lactic acid) (PLA) and their blends PP/PLA at different concentrations of modified montmorillonite MMT- Cu^{2+} and PLA are prepared. The evolution of the properties of the composites based on homopolymers and PP/PLA blends compatibilized by adding PP grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) is performed as a function of the MMT- Cu^{2+} concentration and the matrix composition. The viscoelastic characterization revealed that the glassy PLA high stiffness and the PP crystalline phase compensate the decrease in the storage modulus occurring during the PP and PLA glass transitions. The study of the mechanical properties showed a significant improvement of the tensile properties of PP and PLA composites. The incorporation of MMT- Cu^{2+} to the PLA and (50/50) PP/PLA blend has promoted their biodegradability and ensured an important antimicrobial activity.

Keywords: Polypropylene, Poly (lactic acid), Montmorillonite, Biocidal activity, Biodegradation.

ملخص:

يتركز موضوع هذه الأطروحة على تعديل المونتموريلونيت بإدراج شوارد النحاس بين طبقاتها بغرض إكسابها خصائص مقاومة للبكتيريا و من ثم استعمالها في تصميم التعبئة المضادة للبكتيريا. من أجل هذا تم تحضير المركبات المكونة أساسا من البولي بروبيلين أو البولي لاكتيك اسيد أو خليطهما مع نسب مختلفة من المونتموريلونيت المعدلة و البولي لاكتيك اسيد. تم تتبع تطور خصائص المركبين و خلائطهما المحضرة بإضافة عون توافقي هو البولي بروبيلين المعدل مع الانهيدريد المالك، و ذلك بدلالة نسب المونتموريلونيت المعدلة و تركيبة المزيج. و قد أظهرت نتائج الخصائص اللزجة ان الصلابة العالية نسبيا للبولي لاكتيك اسيد و البنية البلورية للبولي بروبيلين يدعمان انخفاض معامل التخزين للخلائط الذي يحدث خلال التحولات الزجاجية للمركبين. نتائج الخصائص الميكانيكية تظهر تحسينات معتبرة بعد إضافة المونتموريلونيت المعدلة لكل من البولي بروبيلين و البولي لاكتيك اسيد. إدراج المونتموريلونيت المعدلة في البولي لاكتيك اسيد و خليطه مع البولي بروبيلين أظهر تعزيزا لقابلية التحلل البيولوجي و سمح بتوفير نشاط مضاد للميكروبات.

كلمات مفتاحية: البولي بروبيلين، البولي لاكتيك اسيد، المونتموريلونيت، النشاط المضاد للميكروبات، التحلل البيولوجي.