



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des Polymères

Par :

M^{elle} ILES Leila

Sur le thème

Préparation et caractérisation de films à base d'amidon renforcés par la montmorillonite : Effet de l'ajout de la polyvinylpyrrolidone et du formaldéhyde.

Soutenu publiquement le 09 Juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme ARABECHE Khadidja	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BENAHMED Hayat	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Nouveau Pôle

Année universitaire 2018//2019

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Les matériaux composites	5
1.1. La matrice	5
1.2. Le renfort	6
I.2. Les polymères	6
2.1. Définition	6
2.2. Classification des polymères	7
2.2.1. Selon le comportement thermique	7
a) Les thermoplastiques	7
b) Les thermodurcissables	7
c) Les élastomères	7
2.2.2. Selon l'origine	7
a) Les biopolymères	7
b) Les polymères artificiels	8
c) Les polymères synthétiques	8
I.3. L'amidon	8
3.1. L'amidon natif	8
3.2. Constitution de l'amidon	9
3.2.1. L'amylose	10
3.2.2. L'amylopectine	10
3.3. La plastification de l'amidon	11
3.3.1. Les plastifiants	11
a) Le glycérol	12
b) La teneur en glycérol	13
3.3.2. L'amidon thermoplastique	14
3.4. Transformation physique de l'amidon	16
3.4.1. La sorption	16
3.4.2. La gélatinisation – L'empesage	16
3.4.3. La gélification	16
3.4.4. La rétrogradation	18
3.5. Applications de l'amidon	19
I.4. La polyvinylpyrrolidone	21
4.1. Propriétés physico-chimiques	21
4.2. Applications	23
I.5. L'argile	25
5.1. La bentonite	25
5.2. La montmorillonite	25
5.2.1. Structure des montmorillonites	25
a) Les feuillets	27
b) La particule primaire	27
c) Les agrégats	27

5.2.2. Intercalation/exfoliation de la montmorillonite	27
a) Un système conventionnel	27
a) Un système intercalé	27
b) Un système exfolié	28
5.3. Application	28
I.6. Les aldéhydes	29
6.1. Le formaldéhyde	29
6.1.1. Propriétés physiques	29
6.1.2. Application	30
Références	31

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Introduction	36
II.1. Matériaux utilisés	36
1.1. L'amidon	36
1.2. Le glycérol	36
1.3. La bentonite	36
1.4. La polyvinylpyrrolidone	36
1.5. Le formaldéhyde	37
II.2. Mécanismes utilisés	37
2.1. La sonication	37
2.2. L'agitateur à hélice	38
2.3. Le casting	38
II.3. Protocoles expérimentaux	38
II.4. Les caractérisations des films à base d'amidon	41
4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	41
4.2. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	43
4.3. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)	45
4.4. L'analyse mécanique dynamique (DMA)	47
4.5. Microscope électronique à balayage (MEB)	48
Références	50

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction	52
III.1. Les films obtenus	52
III.2. Les caractérisations des films à base d'amidon	53
2.1. Diffraction des rayons X	53
2.2. La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	55
2.3. L'analyse calorimétrique différentielle	56
2.4. L'analyse mécanique dynamique (DMA)	59
2.5. Microscope électronique à balayage (MEB)	62
Références	66
Conclusion générale	68

REMERCIEMENTS

Louange à DIEU, le tout puissant, qui m'a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Mes très chers remerciements à mes chers parents qui m'ont soutenu et pour leurs sacrifices durant toutes mes années d'études.

Tout d'abord je remercie infiniment mon encadrant Monsieur BOUSSAID Abdelhak pour sa patience, sa disponibilité, et ses précieux conseils qui m'ont permis d'accomplir cette recherche.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à monsieur le professeur BERRAYAH Abdelkader, directeur de laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, il m'a fait profiter de ses riches connaissances scientifiques.

J'exprime mes chaleureux remerciements à Madame ARABECHE Khadidja, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger ce travail et de présider le jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame BENAHMED Hayat, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir acceptée d'examiner ce travail

Toute ma gratitude à vous Madame AMROUNI Nawel, pour votre précieuse aide, votre bonne humeur et gentillesse, et surtout pour votre amitié !!

Je tiens à remercier aussi monsieur Sid Ahmed l'ingénieur du laboratoire pour ses précieuses aides durant la caractérisation de mes films.

Je remercie Madame OUMILOUD Soumia pour les analyses des rayons-X.

Je remercie également la doctorante Mademoiselle ZENNAKI Assia pour son soutien et ses précieux conseils.

Enfin, Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

A mes très chers et honorables parents qui m'ont apporté leur amour, leur soutien et encouragements durant mes études. Je leur dédie ce travail en témoignage de tous les sacrifices et l'immense tendresse dont ils ont toujours su me combler.

Que dieu le tout puissant les garde et leur procure sante et bonheur.

A mes frères qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A ma chère grand-mère qui n'a cessé de prier pour moi, je vous souhaite longue vie pleine de santé.

A toute ma famille.

A mes cousines Ismahen, Nadia, Meriem et Kenza en témoignage des liens forts qui nous unissent.

A mes amies Ghizlène, Ferial, Soraya, Fadja, Wafaa, Meriem et Naïla pour tous les agréables moments que nous avons passé ensemble.

A tous ceux qui me sont chers.

Leïla.

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique d'un matériau composite.....	5
Figure I.2 : Types de matrices.....	5
Figure I.3 : Types de renforts.....	6
Figure I.4 : A) Représentation schématique d'une chaîne de polymère	6
B) Exemple du polyéthylène.....	6
Figure I.5 : Les différentes familles de polymères biodégradables.....	8
Figure I.6 : Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$).....	9
Figure I.7 : A) Structure de la molécule d'amylose	10
B) Schéma de la structure de l'amylose	10
Figure I.8 : A) Structure de la molécule d'amylopectine	11
B) Schéma de la structure de l'amylopectine	11
Figure I.9 : Formule semi développée du glycérol	12
Figure I.10 : Courbe contrainte-déformation pour les différentes formulations de matrice (20 à 50% de glycérol)	13
Figure I.11 : Interactions entre l'amidon et le glycérol	15
Figure I.12 : Interactions entre l'amidon et l'eau.....	15
Figure I.13 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire... ..	16
Figure I.14 : Comportement général des amidons à différents cycles de température... ..	18
Figure I.15 : Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon.....	19
Figure I.16 : Structure de la montmorillonite.	26
Figure I.17 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	26
Figure I.18 : Différentes structures de nanocomposites.....	28
Figure I.19 : Formule générale des aldéhydes.....	29
Figure I.20 : Formule chimique du formaldéhyde.....	29
Figure II.1 : Bain à ultrason.....	37
Figure II.2 : A) Agitateur à hélice.	38
B) Hélice Marine.	38
Figure II.3 : Gonflement de l'argile dans l'eau distillée.....	39
Figure II.4 : L'ajout de la polyvinylpyrrolidone.....	39
Figure II.5 : Solution en cours de sonication.....	39
Figure II.6 : L'ajout de l'amidon de maïs.....	40
Figure II.7 : Les solutions filmogènes coulés dans les boîtes de Pétri.....	40
Figure II.8 : Résultat typique de DRX pour une série de mélange polymères-silicates modèles.....	42
Figure II.9 : Diffractomètre "Rigaku MiniFlex 600"	43
Figure II.10 : Principe de spectroscopie Infrarouge (IR).....	44
Figure II.11 : Agilent technologies Cary 600 Series FTIR.....	44
Figure II.12 : Schéma de la cellule de DSC.....	45
Figure II.13 : Variation du flux de chaleur dans le domaine de transition vitreuse.....	46
Figure II.14 : La DSC Q2000 TA.....	46

Figure II.15 : la DMA Q800 TA.....	48
Figure II.16 : Présentation des interactions électrons-matière.....	48
Figure II.17 : Microscope "HITACHI TM-1000".....	49
Figure III.1 : Les films à base d'amidon avec différentes masses de PVP et avec et sans FA.....	52
Figure III.2 : Diffractogramme des films PVP/MMT.....	53
Figure III.3 : Diffractogramme des films Matrice/PVP à différentes masses de PVP...	54
Figure III.4 : Diffractogramme des films Matrice/PVP/FA 24% à différentes masses de PVP.....	54
Figure III.5 : Diffractogrammes des films Matrice/PVP/FA à différents pourcentages en formaldéhyde.....	55
Figure III.6 : Les spectres infrarouges des films Matrice/PVP à différentes masse en PVP.....	56
Figure III.7 : Les thermogrammes obtenus de différents films.....	57
Figure III.8 : Les thermogrammes obtenus de différents films.....	57
Figure III.9 : Thermogramme obtenu pour la matrice	58
Figure III.10 : Évolution de E' , E'' et $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour les deux films : "Matrice/PVP 40 000/FA 24%" et "Matrice/PVP 58 000/FA 24%".....	60
Figure III.11 : Évolution de E' en fonction de la température pour les deux films étudiés.....	61
Figure III.12 : images de MEB observées à la surface des films (Matrice/PVP) avec un agrandissement de x500.....	63
Figure III.13 : Images de MEB observées à la surface des films ; étude de l'effet des ajouts avec un agrandissement de x500.....	64

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques.....	9
Tableau I.2 : Teneurs en éléments mineurs des amidons.....	11
Tableau I.3 : Caractéristiques mécaniques des différentes formulations de matrice....	14
Tableau I.4 : Températures de gélifications de différentes variétés d'amidons.....	17
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du PVP.....	21
Tableau I.6 : Solubilité du PVP dans divers solvants.....	23
Tableau I.7 : Propriétés physiques du formaldéhyde.....	30
Tableau II.1 : Les caractéristiques du glycérol.....	36
Tableau II.2 : Les caractéristiques de la bentonite.....	36
Tableau II.3 : Les fournisseurs du PVP.....	36
Tableau III.1 : Les températures de transition vitreuse des échantillons.....	58
Tableau III.2 : Température de relaxation mesurée par DMA.....	60

Liste des abréviations

MMT : Montmorillonite.

PVP : Polyvinylpyrrolidone.

FA : Formaldéhyde.

T_g : Température de transition vitreuse.

T_f : Température de fusion.

T_d : Température de décomposition.

TPS : Amidon thermoplastique.

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

DSC : L'analyse calorimétrique différentielle.

DMA : L'analyse mécanique dynamique.

MEB : Microscope électronique à balayage.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, l'industrie des plastiques est mondialement culpabilisée à causes des sérieux problèmes qu'elle pose à l'environnement et la production de plastiques ne cesse d'augmenter au cours des 70 dernières années, passant de près de 0,5 million de tonnes en 1950 à plus de 365 millions de tonnes en 2016 dans le monde [1], 50% du plastique utilisé dans la vie quotidienne est jetable ou à usage unique. 79% : c'est la proportion des matières plastiques mises en décharge ou abandonnées dans la nature. Seulement 9% sont recyclées et 12% incinérées. Pour cela la plupart des pays du monde ont reconnu les besoins de réduire la quantité de ces déchets de plastiques jetés dans les décharges ou dans la mer. Conformément au traité MARPOL du 1^{er} janvier 1994, le secteur maritime interdit l'immersion d'articles non dégradables dans la mer. Cette nécessité environnementale obligea la plupart des chercheurs à déployer de grands efforts afin de résoudre ce problème dans les plus courts délais.

L'une des solutions proposée pour le secteur d'emballage en particulier fait recours aux polymères végétaux comme par exemple l'amidon du maïs de la pomme de terre. Cette matière première renouvelable qui est essentiellement constituée de deux polymères (l'amilopectine et l'amylose) possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques, c'est de plus un matériau renouvelable dont le prix de revient est bas. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine. Malheureusement est dans la plupart des cas, ce polymère végétal donne lieu à des films fragiles et difficilement malléables. Pour palier ces problèmes, les chercheurs de ce domaine ne cessent de consolider ses propriétés physiques en général et mécaniques en particulier en lui associant certains ingrédients qui améliorent son comportement surtout mécanique. L'un des composants inévitable à lui adjoindre est un plastifiant qui lui acquiert une certaine souplesse dans son comportement mécanique ; le glycérol en est un bon candidat concernant cette propriété.

Un deuxième matériau très intéressant qui a permis d'améliorer sensiblement sa résistance mécanique est une argile très connue, la bentonite. En effet ce matériau inorganique, de part sa constitution chimique ainsi que sa structure spatiale en forme de feuillet, interagit parfois considérablement avec l'amidon pour donner lieu à des films de résistance acceptable. La bentonite ou la montmorillonite MMT qui est un composant majoritaire de la bentonite se présente en plusieurs couches entre lesquelles se logent plusieurs types d'ions. Ces espaces appelés espaces inter foliaires permettent dans les conditions favorables, à échanger des molécules de différentes tailles avec ses ions en se logeant ainsi dans ces espaces (phénomènes d'intercalation) pour augmenter leur distance parfois d'une façon drastique en détruisant complètement la constitution lamellaire de la MMT (phénomène d'exfoliation). Ce dernier phénomène très recherché permet une bonne homogénéisation du composite ainsi obtenu tout en consolidant ses propriétés mécaniques.

Nous proposons dans ce présent mémoire de réaliser des films à base d'amidon consolidés par de la MMT et un polymère connu pour ces propriétés intéressantes : le polyvinylpyrrolidone (PVP) qui est un polymère synthétique hydrosoluble biodégradable ayant un haut degré de

Introduction générale

complexations avec des additifs ou dopant en espérant améliorer les propriétés mécaniques de notre composite. L'étude porte surtout sur l'impacte de la masse macromoléculaire du PVP ($M_w = 8\ 000, 29\ 000, 40\ 000, 58\ 000$) ont été testés dans ce travail. Les résultats montrent qu'une bonne exfoliation est obtenue avec des grandes masses. Un troisième candidat, le formaldéhyde, est proposé dans ce travail jouant un double rôle : celui d'un plastifiant ainsi qu'un agent compatibilisant et dans certaines conditions comme réticulant dans le but d'améliorer les interactions PVP/Amidon [1,2].

Pour ce faire, notre présent mémoire se présente essentiellement de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique est proposée. Elle débute par la présentation des matériaux émergents nommés bio composites : on s'intéressera plus particulièrement à l'amidon, produit de base de notre bioplastique, sa plastification, puis on parlera des renforts et plus particulièrement la bentonite et la polyvinylpyrrolidone suivie de quelques notions sur les plastifiants tels que le glycérol ainsi que le formaldéhyde.

Dans le deuxième chapitre, les matériaux utilisés pour la préparation des films composites sont présentés, le protocole de préparation des films est détaillé, ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Notre contribution réside dans le troisième chapitre où nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes méthodes de caractérisation telles que la DRX, le FTIR, la DSC, la DMA et le MEB, accompagnés des discussions appropriées.

Introduction générale

Références:

- [1] F. Bilo, S. Pandini, L. Sartore, L. E. Depero, G. Gargiulo, A. Bonassi, S. Federici, E. Bontempi, A sustainable bioplastic obtained from rice straw. *Journal of Cleaner Production*, 200, 357–368, 2018.
- [2] S.S. Shafik, K.J. Majeed, M.I. Kamil, Preparation of PVA/Corn Starch Blend Films and Studying the Influence of Gamma Irradiation on Mechanical Properties. *International Journal of Materials Science and Applications*. Vol. 3, No. 2, 2014.
- [3] A. S. El-Houssiny, A. A. M. Ward, S. H. Mansour, S. L. Abd- El- Messieh Biodegradable Blends Based on Polyvinyl Pyrrolidone for Insulation Purposes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 3879–3891, 2012.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Les matériaux composites:

Un matériau composite est un assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles de natures différentes mais pouvant se combiner et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Dans le cas de plusieurs matériaux, le composite est dit hybride [1].

Le matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une phase discontinue appelée renfort, son rôle est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts et d'une phase continue appelée matrice, elle assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques [2].

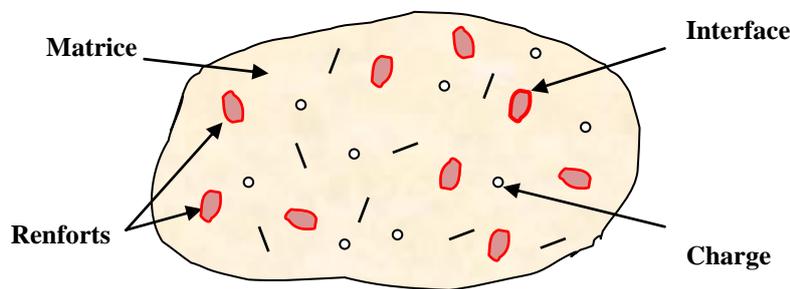


Figure I.1: Représentation schématique d'un matériau composite.

1.1 La matrice :

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la Figure I.2 [2].

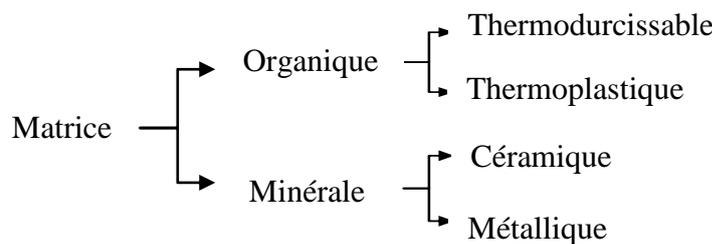


Figure I.2: Types de matrices.

1.2 Le Renfort :

Les renforts améliorent les propriétés mécaniques du matériau composite. La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la Figure I.3 [2].

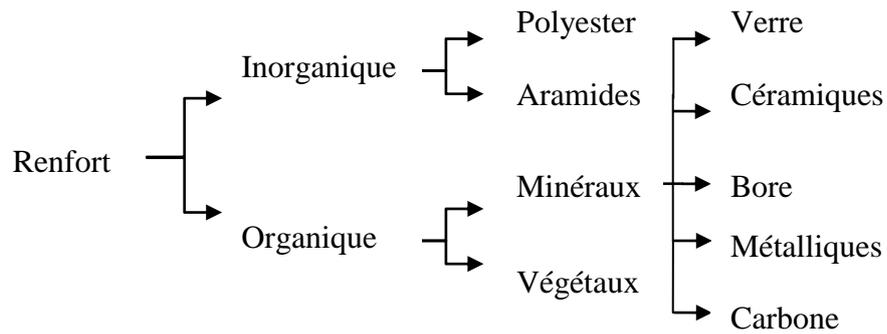


Figure I.3: Types de renforts.

Les propriétés des composites, en général, sont modulables en fonction de la nature et du taux de matrice et de renfort. Le composite trouve des applications dans différents domaines selon ses performances. Il est à noter que ces performances dépendent également de l'interface, c'est-à-dire, de la zone d'adhésion entre le renfort et la matrice. L'interface joue un rôle prépondérant dans la tenue du composite lorsqu'il est soumis à des contraintes. Elle assure la compatibilité matrice/renfort en transmettant les contraintes [3].

I.2 Les polymères:

2.1 Définition :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités de répétition de faible masse moléculaire qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (Figure I.4)[4].

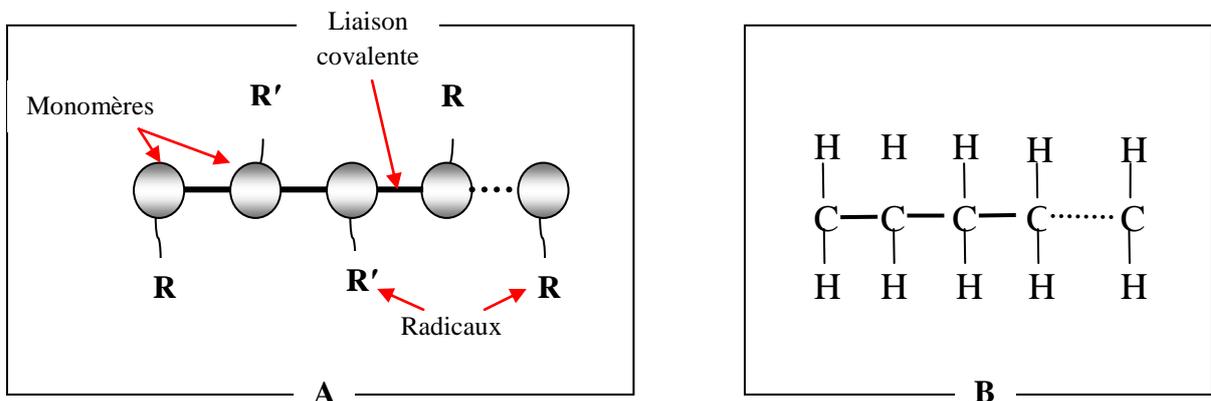


Figure I.4: A) Représentation schématique d'une chaîne de polymère
 B) Exemple du polyéthylène.

2.2 Classification des polymères :

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes : selon leurs origine et selon le comportement thermique.

2.2.1 Selon le comportement thermique :**a) Les thermoplastiques:**

Les thermoplastiques sont, en première approximation, constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de monomère en chaînes macromoléculaires linéaires (éventuellement ramifiées). À chaud, les thermoplastiques se ramollissent, ils deviennent souples, malléables et peuvent être moulés en conservant la forme après refroidissement, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables [5].

b) Les thermodurcissables:

Ils deviennent durs de façon irréversible sous l'effet de la chaleur et/ou par ajout d'un réactif, et l'augmentation de la température provoque leur dégradation au lieu de leur fusion [5].

c) Les élastomères :

Les élastomères constituent une famille particulière de «hauts polymères» et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, de leur rigidité et de leur déformabilité. Les élastomères sont élastiques : ils se déforment et tendent à reprendre leur forme initiale et supportent de très grandes déformations avant rupture [5].

2.2.2 Selon l'origine :**a) Les biopolymères (les polymères naturels):**

Un biopolymère est un polymère produit à partir de sources naturelles, et peut inclure des matériaux aussi divers que le bois, la cellulose, l'amidon, le chitosane et la chitine [6].

Il est très important de différencier un biopolymère ou polymère biosourcé qui est issu de ressources renouvelables et un polymère biodégradable qui peut être issue d'origine pétrochimique pouvant être biodégradé.

Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes (Figure. I.5) [7].

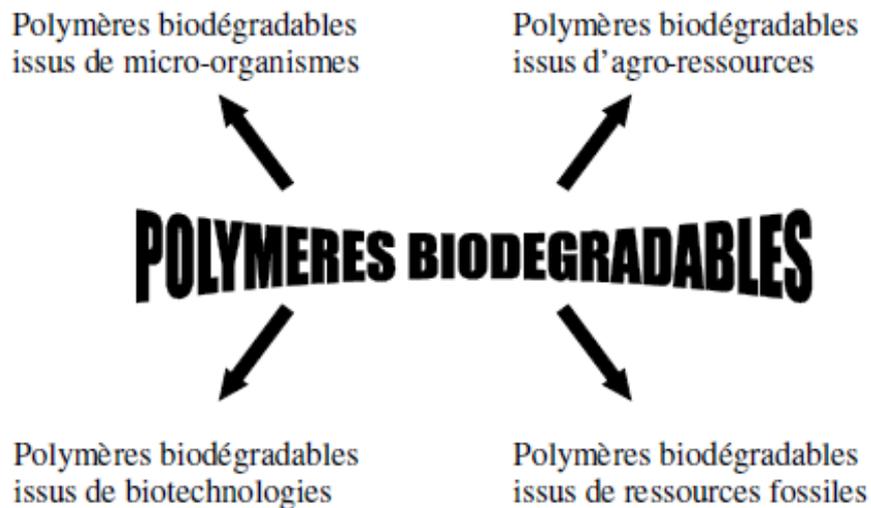


Figure I.5 : Les différentes familles de polymères biodégradables.

b) Les polymères artificiels :

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. On peut citer les dérivés de la cellulose, utilisés en particulier pour les anciennes pellicules de photographie et de cinéma, et fibres textiles : tri-nitrate de cellulose (nitrocellulose, coton poudre), tri-acétate de cellulose (viscose, soie artificielle, rayonne) [4].

c) Les polymères synthétiques :

Les polymères synthétiques totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyvinylpyrrolidone (PVP),...) [4].

I.3 L'amidon:

3.1 L'amidon natif :

L'amidon est un polysaccharide naturel, renouvelable et biodégradable constitué d'unités de glucose $C_6H_{10}O_5$ se présentant sous forme de grains dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique (Figure I.6) [8].

L'amidon est, après la cellulose, la principale substance glucidique synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il constitue une source énergétique indispensable à l'alimentation des êtres vivants et de l'homme en particulier. Il est extrait de plusieurs sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc), des céréales (maïs, blé) et les légumineuses. Certains fruits (banane) peuvent également être riches en amidon [9].

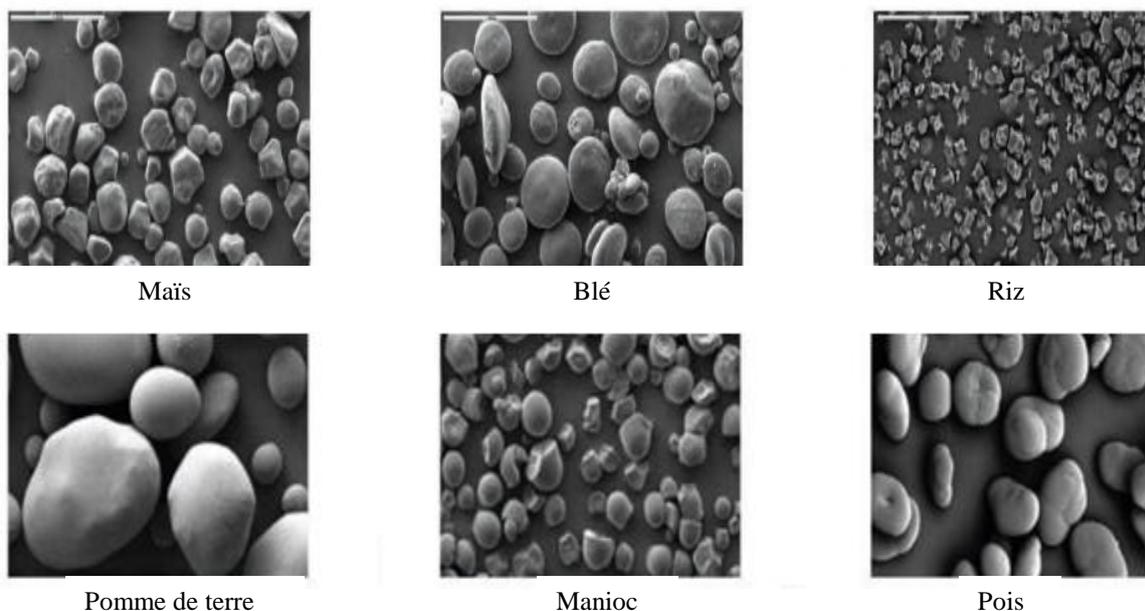


Figure I.6: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$)[10].

3.2 Constitution de l'amidon :

L'amidon est constitué majoritairement de deux types de polysaccharides, à savoir l'amylose et l'amylopectine.

L'amylose est une molécule linéaire avec quelques branches, tandis que l'amylopectine est une molécule hautement ramifiée. Par conséquent, la teneur en amylose contribue à la résistance du film et la structure ramifiée de l'amylopectine conduit généralement à un film avec de faibles propriétés mécaniques [11].

Les proportions relatives dépendent de l'origine botanique (Tableau I.1).

<i>Amidon</i>	<i>Source botanique</i>	<i>Amylopectine (%)</i>	<i>Amylose (%)</i>
<i>Céréales</i>	Maïs	72	28
	Blé	72	28
<i>Tubercules</i>	Pomme de terre	79	21
<i>Légumineuses</i>	Pois	65	35

Tableau I.1 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [12].

3.2.1 L'amylose :

Il s'agit d'une macromolécule, de structure principalement linéaire, formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, Banks et ces collaborateurs ont noté la présence d'une faible quantité de liaisons α -(1-6). Son degré de polymérisation

moyen est de l'ordre de 500 et sa masse molaire moyenne 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons α -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées) [13].

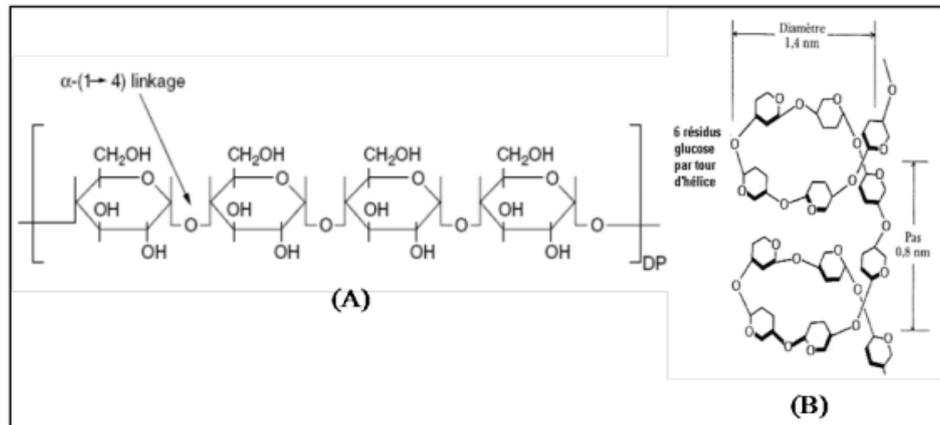


Figure I.7: A) Structure de la molécule d'amylose, B) Schéma de la structure de l'amylose [14].

3.2.2 L'amylopectine :

Il s'agit d'une macromolécule dont le degré de polymérisation et la masse molaire sont respectivement dans les intervalles 9600-15900 et 10^7 - 10^9 g.mol⁻¹ en fonction de l'origine botanique de l'amidon, de sa variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses, principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6), qui lui donnent sa structure ramifiée. La masse molaire élevée de l'amylopectine et sa structure ramifiée réduisent la mobilité des chaînes polymériques.) [13,15].

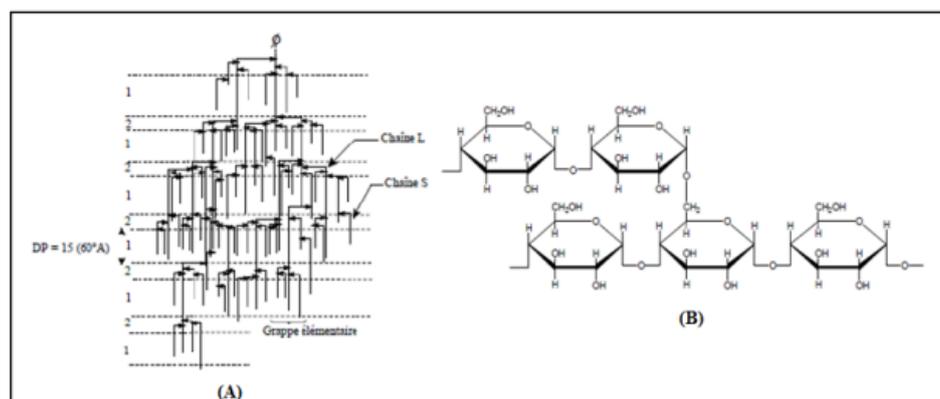


Figure I.8: A) Structure de la molécule d'amylopectine,

B) Schéma de la structure de l'amylopectine [16].

Des substances non glucidiques mineure(1 à 2%) se trouvent présentes dans les amidons, quelque soit le degré de purification. Ce sont essentiellement des lipides (0,5 % de la matière sèche) auxquelles s'ajoutent des protéines (0,2 %) et des matières minérales (0,2%). Cette

dernière, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence des lipides [17].

Amidon	Lipide (%)	Protéine (%)	Eléments minéraux (%)	Phosphore (%)
Maïs	0,61-0,65	0,35	0,10	0,02
Blé	1,12	0,25	0,30	0,06
Pomme de terre	0,9	0,25	0,30	Jusqu'à 0,1
Pois	0,19	0,18	0,5	0,04

Tableau I.2:Teneurs en éléments mineurs des amidons[18].

3.3 La plastification d'amidon :

3.3.1 Les plastifiants:

Un plastifiant est un additif qui améliore la plasticité ou la fluidité du matériau auquel il est ajouté [19].

Un plastifiant efficace diminue les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères pour gagner en flexibilité dans le matériau et diminuer la fragilité. Il faut donc privilégier les liaisons hydrogènes entre l'amidon et le plastifiant. De part sa structure polysaccharide, l'amidon compte les polyols parmi ses plastifiants dont le glycérol, mannitol, éthylène glycol et le sorbitol. La compatibilité plastifiant/matrice est donc importante et la stabilité des deux composants doit être équivalente notamment dans le procédé voie solvant où matrice et plastifiant doivent sécher en même temps. L'urée est également employée dans la littérature mais le glycérol reste le plastifiant favori de l'amidon [20].

Le rôle ultime des plastifiants est d'améliorer la flexibilité et la processabilité de l'amidon en réduisant les fortes interactions intermoléculaires entre les molécules d'amidon. En conséquence, la mobilité des chaînes polymères augmente, ce qui améliore la flexibilité, l'extensibilité et la ductilité des films plastifiés.

Au contraire, l'ajout de plastifiants diminue la résistance mécanique du film. Le type et la concentration de plastifiant utilisé ont un effet significatif sur les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et barrières des films [21].

a) Le glycérol :

Le glycérol ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Le glycérol est un liquide incolore, inodore, non toxique et visqueux. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

Le glycérol trouve des applications dans divers secteurs tels que dans le domaine des soins personnels (bains de bouche, soins de la peau, soins des cheveux, savons, etc...), les plastiques, les peintures, la cellophane ou encore la nitroglycérine [22].

La formule chimique du glycérol est représentée dans la figure ci-dessous :

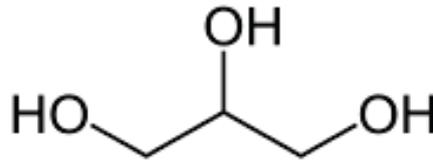


Figure I.9: Formule semi développée du glycérol.

Le glycérol est utilisé comme plastifiant des films amidon, il permet d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre et donc rendre les films souples et flexibles. On passe alors d'un matériau rigide à un plastique. De plus, le glycérol rend le film plastique transparent ce qui est bien pratique au niveau d'applications, notamment dans le domaine de l'emballage [20].

b) La teneur en glycérol :

La concentration en glycérol est parmi les facteurs influençant sur les propriétés des films à base d'amidon. Les plastifiants des amidons sont généralement utilisés à un taux massique de 30% Les propriétés mécaniques sont améliorées avec le glycérol, mais au-delà de 30% les films d'amidon-glycérol sont collants [20].

Pachana. K et al ont étudié l'influence du plastifiant sur le comportement des films à base d'amidon et conclu que : l'allongement à la rupture augmente et la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation du taux du glycérol. Cela est expliqué comme suit : lors de la plastification les molécules du glycérol s'insèrent entre les chaînes macromoléculaires de l'amidon et forment des liaisons hydrogène, l'intensité de ces liaisons augmente avec la teneur en glycérol augmentant ainsi le volume libre et le mouvement des chaînes devient plus flexible [23].

D'après les résultats obtenus dans la littérature, les échantillons contenant 20 % du glycérol étaient très fragiles et se cassent facilement lors de démoulage, pendant que ceux contenant 40 et 50 % du glycérol étaient très élastiques[7]. Pour cela notre choix s'est porté sur l'échantillon contenant 30 % du glycérol pour l'utiliser comme matrice pour la continuité de notre travail.

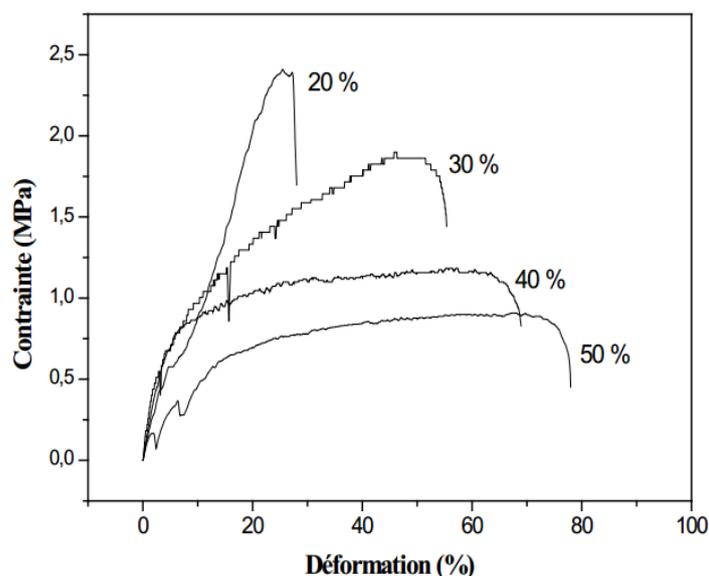


Figure I.10: Courbe contrainte-déformation pour les différentes formulations de matrice (20 à 50% de glycérol).

<i>Teneur en glycérol (%)</i>	<i>Contrainte à la rupture (MPa)</i>	<i>Module de Young (MPa)</i>	<i>Déformation à la rupture (%)</i>	<i>Apparence</i>
20	2,3660,63	3263,23	27,3766,25	Cassant
30	1,2460,57	2765,41	55,88966,91	Flexible
40	1,560,42	16,664,53	66,665,98	Elastique
50	0,7560,55	9,164,03	76,6365,37	Collant

Tableau I.3: Caractéristiques mécaniques des différentes formulations de matrice.

3.3.2 L'amidon thermoplastique :

L'amidon natif a une température de transition vitreuse (T_g) plus élevée que sa température de décomposition thermique ($T_d \approx 200^\circ\text{C}$) en raison des interactions fortes dues aux liaisons hydrogène entre les chaînes, qui rend sa mise en œuvre plus complexe que dans le cas des polymères conventionnels. Lorsque l'amidon subit une transformation et qu'il devient majoritairement amorphe, la température de transition vitreuse (T_g) baisse et donc l'utilisation de l'amidon dans les procédés conventionnels des polymères synthétiques devient possible [13].

Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon. L'eau est un plastifiant naturel de l'amidon et, lorsqu'elle est ajoutée à l'amidon, elle agit en tant qu'agent pour rompre la structure du granule natif, c'est-à-dire rompre les liaisons des chaînes hydrogènes, mais, celle-ci étant très volatile, elle est susceptible de s'évaporer pendant le processus de mise en œuvre. Toutefois, des plastifiants supplémentaires

tels que le polyol sont nécessaires, qui sont moins influencés par les conditions atmosphériques (moins volatiles), ce qui permet une phase de fusion à une température inférieure à celle de la dégradation de l'amidon [24].

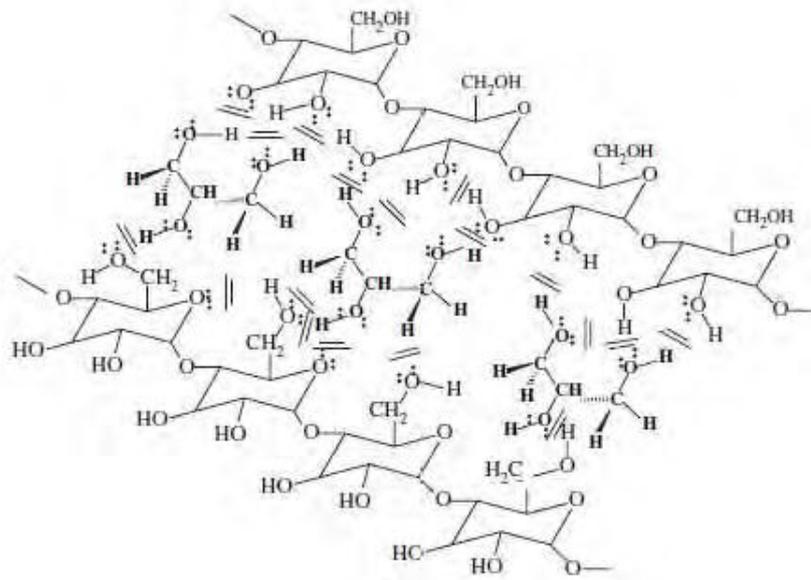


Figure I.11: Interactions entre l'amidon et le glycérol [25]

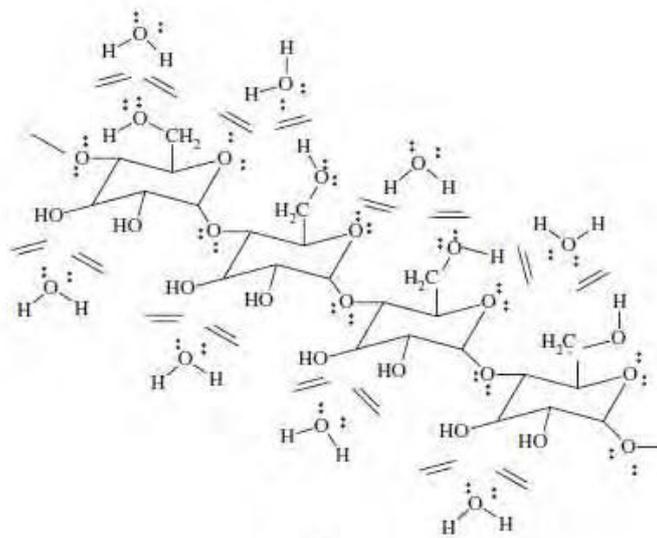


Figure I.12: Interactions entre l'amidon et l'eau [25].

Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous (Figure. I.13) le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires en créant du volume libre, engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [26].

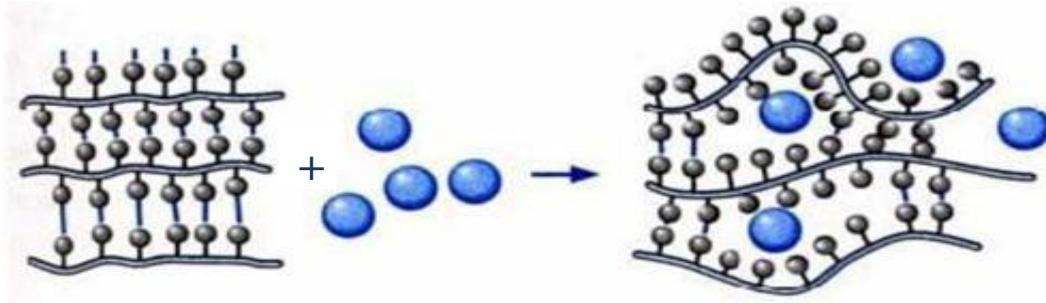


Figure I.13: Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

3.4 Transformation physique de l'amidon :

Les caractéristiques physiques de l'amidon sont liées à des phénomènes de gélatinisation, de gélification et de rétrogradation. Et sont très dépendantes de la température et de la présence d'eau.

3.4.1 La sorption

L'amidon possède un caractère très hydrophile, de ce fait son comportement dépend fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'adsorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit des ponts par l'intermédiaire de liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques. Cela a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire [7].

3.4.2 La gélatinisation – L'empesage

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation). Lorsque le chauffage se prolonge, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. Les petites molécules d'amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90 °C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale, y compris celle des amyloses participant à la cristallisation de l'amylopectine. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon [12,27].

La gélatinisation peut donc être définie comme la rupture des liaisons hydrogène au sein du granule d'amidon accompagnée de changements irréversibles de certaines caractéristiques, telles que les capacités d'absorption d'eau, de gonflement des grains, de la perte de la biréfringence (caractéristique optique de l'amidon natif), et de l'augmentation de la solubilité et de la viscosité [28].

3.4.3 La gélification :

Une des propriétés les plus importantes de l'amidon en solution est sa capacité à former des gels. Il est question de gélification d'amidon lorsque des molécules d'amidons dispersées dans l'eau, commencent à se réarranger et former un réseau tridimensionnel. Les associations inter-

chaînes peuvent être à la fois de courte et de longue distance. Ces structures constituent des zones de jonction dans un réseau de gel.

Pour les gels d'amidon, les interactions inter-chaîne impliquent généralement la formation de double hélice intermoléculaire stabilisée par des liaisons hydrogène. Ces structures sont loin d'être stables, et sont toujours soumises à l'influence des conditions thermiques, des traitements, ainsi que du ratio amylose/amylopectine. Ainsi, tout examen des structures des gels d'amidon et de leurs propriétés physiques, doit être considéré en tenant compte de la température et de type d'amidon étudié [28].

Le Tableau I.4 présente les températures de gélifications, des amidons les plus couramment utilisés :

<i>Type d'amidon (à 5,4% dans l'eau)</i>	<i>Température de gélifications (°C)</i>	
	<i>Début</i>	<i>Sommet</i>
Blé	54	69
Pomme de terre	58	71
Maïs	62	81
Riz	66	82
Maïs	68	79

Tableau I.4 :Températures de gélifications de différentes variétés d'amidons [28].

D'une manière générale, la propriété commune des différents amidons est l'insolubilité dans l'eau froide, qui conduit à une dispersion visqueuse. Quand cette dispersion d'amidon dans l'eau est chauffée, les liaisons intermoléculaires s'affaiblissent. Environ 70 °C, les grains d'amidon s'hydratent, gonflent et l'amylose passe en solution. Si le mélange est refroidi, cette solution d'amylose forme un gel. Si le chauffage est poursuivi jusqu'à 95°C, l'amylopectine restée dans les grains après diffusion de l'amylose donne une solution très visqueuse qui ne gélifie pas au refroidissement. Si le chauffage est maintenu quelques temps à 70 °C ou poursuivi au-delà de cette température, la viscosité de la solution chute brutalement avec la reformation de liens intermoléculaires (Figure. I.14). L'eau est expulsée de la masse d'amylopectine. C'est la rétrogradation de l'amidon [20,29].

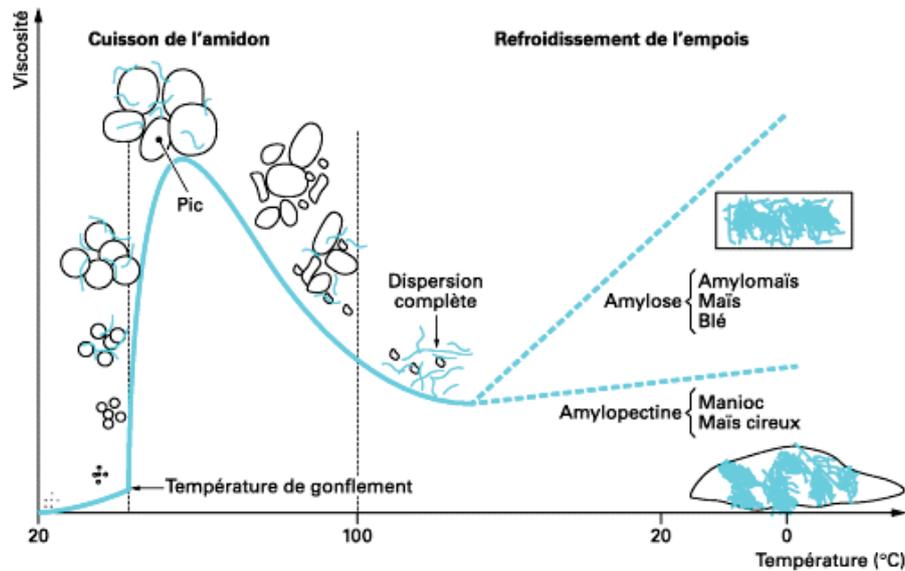


Figure I.14: Comportement général des amidons à différents cycles de température.

3.4.4 La rétrogradation :

La rétrogradation de l'amidon est responsable de la réorganisation des chaînes d'amylose et d'amylopectine gélatinisées dans des structures ordonnées nouvelles et différentes. La rétrogradation est un processus continu qui implique initialement la recristallisation rapide des molécules d'amylose, suivie de la recristallisation lente des molécules d'amylopectine [30].

La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~ 120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine. Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état caoutchoutique. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. La T_g est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. [12,27].

La rétrogradation de l'amidon s'accompagne généralement de modifications physiques des films, comme par exemple la migration d'eau et d'autres plastifiants et une augmentation significative du degré de cristallinité, processus pouvant impliquer des modifications significatives de leurs propriétés mécaniques avec le temps et donc une instabilité marquée des échantillons d'amidon [30].

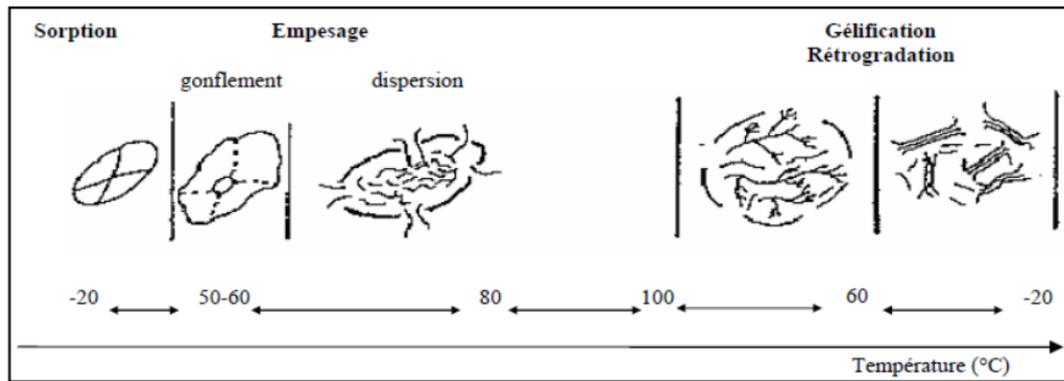


Figure I.15: Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon [31].

3.5 Applications de l'amidon:

L'amidon est considéré aujourd'hui comme un matériau prometteur dans le domaine de l'élaboration des matériaux bioplastiques, c'est un composé nutritionnel abondant et peu coûteux, qui se trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant et matières sucrantes. Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications dans divers secteurs industriels alimentaires et non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile. Ces dernières années, il apparaît être un matériau d'intérêt dans la production de plastiques renouvelables et biodégradables [32,33].

➤ Utilisation de l'amidon dans l'industrie :

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et chimiquement modifier ou non. L'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important. D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de l'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.

➤ Industrie pharmaceutique

L'amidon trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés. Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactérien (complexe iode-amylose). Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex.

➤ **Industrie alimentaire**

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.

➤ **Industrie des pâtes et papier**

L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes: dérivés d'amidon estérifiés; dérivés d'amidon acétatifiés, amidons cationiques et amidons oxydés. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

➤ **Industrie des textiles**

L'amidon oxydé, obtenu après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium est utilisé dans l'industrie textile pour rendre la fibre de coton et de nylon plus solide ainsi qu'améliorer leur résistance face à l'abrasion. Étant transparent, il permet de donner aux textiles un aspect plus blanc. De plus. L'amidon oxydé ne rétrograde pas.

➤ **Industrie des adhésifs**

A petite échelle, des colles simples présentant des propriétés diverses peuvent être fabriquées par gélatinisation de l'amidon en y mélangeant différents additifs allant de la soude caustique (qui sera neutralisée par la suite) au borax. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquées industriellement, depuis les gommes mouillables (ex. pour les enveloppes) et celles résistantes à l'eau, jusqu'aux colles à bois. Par exemple, les dextrines utilisées dans les synthèses d'adhésifs sont obtenues par hydrolyse acide de l'amidon cuit à sec avec l'acide chlorhydrique. Les cuissons courtes donnent des dextrines "blanches" et les cuissons plus longues des dextrines "jaunes" [34].

I.4 La Polyvinylpyrrolidone:

La polyvinylpyrrolidone, également appelée povidone ou PVP est un polymère amphiphile, non toxique, biodégradable et hydrosoluble de la N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP), il a été obtenu en 1938 par le chimiste Walter Reppe de BASF parmi les nombreux produits de la chimie de l'acétylène découverts par Reppe et brevetée en 1939 [35,36]. Il se présente sous forme d'une poudre blanche de masse moléculaire variable et classifiée suivant un indice de viscosité K [37].

4.1 Propriétés physico-chimiques :

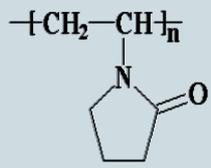
Formule Chimique	Structure chimique	T _g (°C)	Densité (g/cm ³)	Solubilité	Insoluble
(C ₆ H ₉ NO) _n		175	1.2	L'eau Chloroform, Ethanol, Methanol, Aceticacid,	Toluen Cyclohexane. Cyclohexanol. Diethylether. Ethylacetate.

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du PVP.

- La PVP possède des propriétés amphiphiles: la partie amide confère des propriétés hydrophiles et polaires importantes, et les groupements méthylènes confèrent, eux, des propriétés hydrophobes [38].
- ❖ **Propriétés physiques du PVP** [39,40]
 - La PVP est un homopolymère réticulé (formé par la polymérisation d'un monomère unique) de N-vinyl-2-pyrrolidone pure. Il a une odeur légèrement fétide.
 - Selon le spectre de diffraction X d'un échantillon de PVP, le polymère est essentiellement amorphe et sa température de transition vitreuse (T_g) est de 175°C.
 - La PVP commercialisée est une poudre blanche ou une substance fluide à écoulement libre dont le contenu se situe dans la fraction massique de solution aqueuse à 20%, 30%, 45% et 50%.
 - La PVP a un équilibre d'humidité égal à 1/3 de l'humidité relative de l'environnement.
 - PVP est un bon conducteur.
 - Présente un comportement strictement newtonien et, de ce fait, elle n'affecte pas la rhéologie de la formulation de base.
- ❖ **Propriétés chimiques** [39]
 - La PVP (à l'état solide ou en solution) présente une grande stabilité face au stockage dans les conditions normales et une bonne résistance chimique.
 - Lorsque la PVP est chauffé jusqu'à 150 ° C ou mélangé avec du persulfate d'ammonium puis chauffé à 90 ° C pendant 30 minutes, le PVP est échangé et devient un composé insoluble dans l'eau.
 - En présence d'un agent oxydant dichromate ou d'un composé azoïque, lorsque la solution de PVP est exposée à la lumière, elle devient un gel.
 - Le chauffage de la solution de PVP en présence d'une base forte (telle que le phosphate tri-sodique ou le silicate de sodium) entraîne sa précipitation.
 - PVP forme des complexes avec des toxines, des produits chimiques toxiques, en réduisant leur toxicité.

❖ **La masse moléculaire** [39]

- Le poids moléculaire de la PVP dépend de la méthode utilisée pour synthétiser le polymère.
- La PVP a un poids moléculaire compris entre 2500 et 2900 000 daltons. Comme il est formé d'une série de polymères de différentes longueurs de chaîne, son poids moléculaire est exprimé comme une moyenne de différents poids moléculaires de différentes unités de longueur de chaîne qui constituent le polymère.

❖ **La viscosité** [39]

- Les valeurs K attribuées à différentes qualités de PVP représentent une fonction du degré de polymérisation, du poids moléculaire moyen et de la viscosité intrinsèque.
- Les valeurs K dérivées des mesures de viscosité peuvent être calculées à l'aide de la formule suivante:

$$\log \frac{\eta_{rel}}{C} = \frac{75 K_0^2}{1 + 1.5 K_0^2} + K_0$$

$$K = 1000 K_0$$

Où η_{rel} est la viscosité de la solution comparée au solvant, C la concentration en g / 100 mL de solution et K à 1000K₀.

- La valeur K calculée par l'équation de Fikentscher pour mesurer la viscosité est acceptée dans le monde entier par la pharmacopée et par d'autres autorités pour la PVP.
- La viscosité ne varie pas de manière significative sur une large plage de pH, mais augmente en présence d'acide chlorhydrique concentré.
- Le polymère précipite en présence de solutions caustiques fortes; cependant, le précipité peut redissoudre lors de la dilution avec de l'eau. La densité de la solution aqueuse de polymère PVP change légèrement avec l'augmentation de la concentration en polymère.
- Il est recommandé d'étudier l'effet de la concentration et de la température sur les produits contenant du PVP.

❖ **La solubilité** [36]

- La solubilité du PVP est l'une de ses propriétés les plus importantes, déterminant le vaste domaine des applications.
- Du fait que la PVP possède des groupes fonctionnels hydrophiles et hydrophobes, elle interagit avec divers solvants (facilement solubles dans l'eau froide, également dans de nombreux solvants organiques, y compris les alcools, certains composés chlorés tels que le chloroforme, le chlorure de méthylène et le dichlorure d'éthylène, nitroparaffines et amines) (voir Tableau I.5).

Soluble dans		Insoluble dans	
Eau	Diethylene glycol)	Acétate d'éthyle	Le tétrachlorure de carbone
Méthanol	Poly(éthylène glycol) 400	Acétone	Pétrole léger
Éthanol	Propylène glycol	Dioxane	Toluène
Propanol	1,4-butanediol	L'éther diéthylique	Xylène
Butanol	Glycérol	Pentane	Paraffine liquide
Cyclohexanol	N-vinylpyrrolidone	Cyclohexane	Nitrométhane / Eau
Chloroforme	Triéthanolamine	Cyclohexanol	Huile minérale
Dichlorométhane	L'acide formique		
1,2-dichloroéthane	Acide acétique		
N-méthylpyrrolidone	L'acide propionique		
Éthylène diamine	Nitrométhane		

Tableau I.6: Solubilité du PVP dans divers solvants [36].

❖ **La compatibilité** [39]

- La PVP présente un haut degré de compatibilité sous forme de film et de solution avec les résines naturelles et synthétiques, la plupart des sels inorganiques et de nombreux autres produits chimiques.

❖ **Propriétés filmogènes** [39,41]

- Les films de polymère PVP non modifiés séchés sont clairs, transparents, brillants et durs.
- L'aspect ne varie pas lorsque les films sont coulés à partir de systèmes de solvants différents, tels que l'eau, l'éthanol, le chloroforme ou le dichlorure d'éthylène.
- La PVP forme une matrice réticulée après une réaction de réticulation avec divers agents de réticulation.
- Des plastifiants compatibles peuvent être ajoutés sans affecter la clarté ou le lustre du film, dans notre cas le plastifiant est le glycérol. L'humidité absorbée dans l'air par le polymère PVP peut également servir de plastifiant.

4.2 Applications :

En raison de ses propriétés chimiques et physiques uniques et sa combinaison exceptionnelle de propriétés telles que la faible toxicité, la biocompatibilité, les caractéristiques de formation de film et d'adhésif, la capacité complexe à donner aux donneurs de protons et la faible pression osmotique, la poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) a trouvé une utilisation significative dans un certain nombre d'industries, en particulier l'industrie pharmaceutique, de l'alimentation et des boissons, des cosmétiques, de la photographie et de la production de plastiques [42] :

➤ **Usage pharmaceutique**

La PVP devient collant lorsqu'elle est mouillée par l'eau et de nombreux solvants sont largement utilisés comme liants pour comprimés. Les comprimés liés avec la PVP présentent des taux fiables de dissolution du médicament, ce qui peut également permettre son utilisation

dans des préparations à libération prolongée. La PVP est utilisée comme adjuvant de revêtement pour comprimés et a trouvé une utilisation dans la formulation d'antibiotiques, d'hormones et d'analgésiques pour administration parentérale, ainsi que de préparations ophtalmiques et topiques.

➤ **Aliments et boissons**

Le Comité mixte d'experts de l'OMS sur les additifs alimentaires (JECFA) a accordé une dose journalière admissible (DJA) de 0 à 50 mg / kg / jour pour la PVP (OMS, 1986). En vertu de la législation des États-Unis, la PVP a un certain nombre d'utilisations autorisées dans les produits alimentaires, notamment comme liant pour les comprimés de vitamines et de concentrés de minéraux et comme liant pour les comprimés d'édulcorants synthétiques. Elle est également utilisée comme stabilisant pour les concentrés liquides de vitamines et de minéraux et pour empêcher la cristallisation de la préparation des édulcorants synthétiques liquides.

Elle est également utilisée comme diluant et dispersant dans les colorants alimentaires, la PVP est autorisée comme enrobage d'agrumes frais et comme composant des matériaux d'emballage en contact avec des aliments aqueux, gras et secs.

➤ **Cosmétiques**

LaPVP et ses copolymères sont utilisés comme épaississants, agents dispersants, lubrifiants et liants dans l'industrie cosmétique. Les polymères sont des adjuvants particulièrement appropriés pour les préparations de nettoyage et de protection de la peau, les teintures et les pansements pour les cheveux. De nombreuses crèmes, grasses ou non grasses, peuvent être préparées à partir du PVP.

➤ **Produits photographiques**

La PVP joue le rôle de colloïde protecteur et d'agent de suspension des halogénures d'argent; elle est utilisée comme auxiliaire technologique dans le développement d'un film à l'halogénure d'argent et pour éliminer l'apparition de taches dichroïques. En tant qu'aide au revêtement, la PVP dans les émulsions d'halogénures d'argent réduit la viscosité et augmente le pouvoir couvrant de l'image développée.

➤ **Production de plastiques**

Dans l'industrie des plastiques, laPVP est utilisée comme régulateur de taille des particules et dans la production de polymères solides, elle est utilisée comme colloïde protecteur et stabilisant de la polymérisation.

I.5 L'argile :

Généralement, c'est un matériau en occurrence naturel, composée principalement de particules minérales très fines, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage, la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates [43].

5.1 La bentonite:

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel. Découverte au 19eme siècle dans la montagne de Montmorillon près de Vienne (France), c'est une roche friable, onctueuse, sa couleur est blanche ou grise. La bentonite est constituée d'au moins de 75% de montmorillonite $(\text{SiO}_2)_m (\text{Al}_2\text{O}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_p$. Cependant, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et des minéraux non argileux, sous forme d'impuretés, tels que le gypse. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...) [44,45].

5.2 La montmorillonite :

Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type T:O:T ou 2:1 appartenant à la famille des smectites, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre [46].

5.2.1 Structure des montmorillonites

La montmorillonite (MMT) présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre Al_2O_3 (couche octaédrique) située entre deux couches de tétraèdres SiO_2 (couches tétraédriques). Les particules de la MMT possèdent une structure lamellaire ayant une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur qui varie entre 30 nm jusqu'à plusieurs microns. Elles se présentent sous la forme de mille-feuilles, par empilement de feuillets.

La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire. Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets [47].

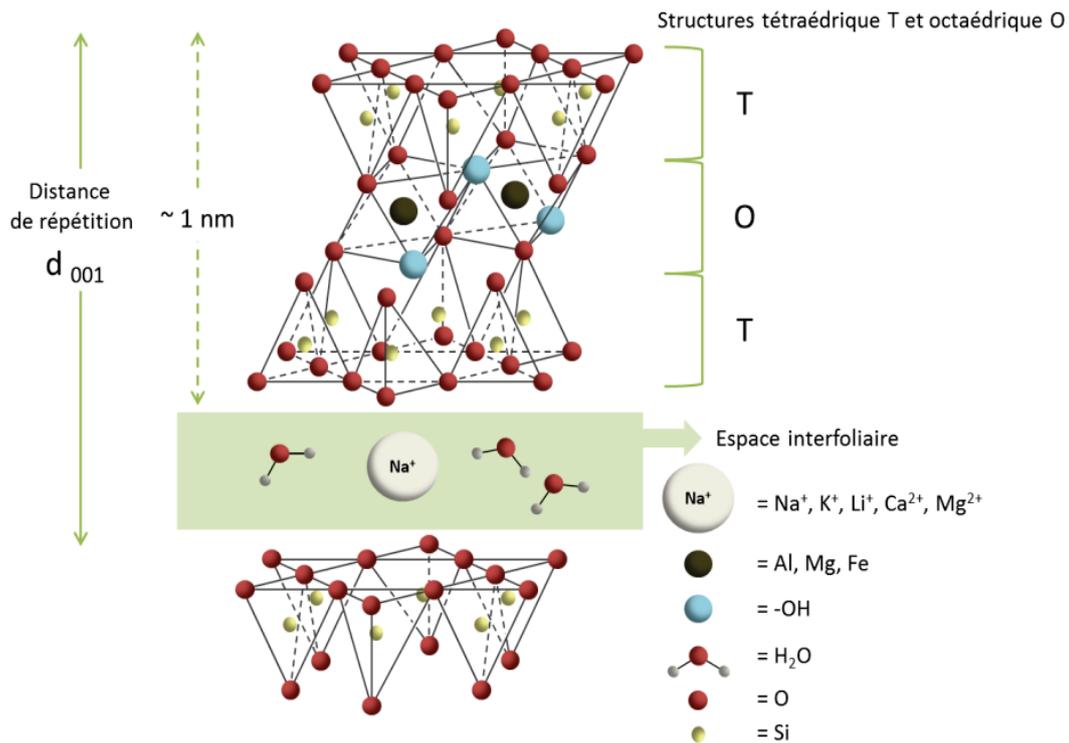


Figure I.16: Structure de la montmorillonite.

La structure de la montmorillonite présente une caractéristique intéressante: les cations de l'espace intercalaire peuvent être remplacés par des molécules organiques ou inorganiques par intercalation, ce qui nous permet de déterminer la méthode la plus appropriée pour la préparation de nouveaux composites. De plus, en exploitant ce comportement d'intercalation, la montmorillonite est utilisée dans la préparation de différents types de nanocomposites polymériques d'argile et de matériaux hybrides dotés de meilleures propriétés physiques, mécaniques et thermiques. Il est important de noter que la préparation des matériaux à base d'argile et leur adéquation aux différentes applications reposent principalement sur leurs propriétés physicochimiques, telles que la résistance, la plasticité, la compressibilité, le gonflement, etc., et que ces propriétés mentionnées dépendent notablement de la microstructure et l'anisotropie de désordre présente dans l'empilement de couches [48].

La montmorillonite est structurée à différents niveau d'échelle: en feuillet, en particule primaire, ou en agrégat, comme il est schématisé sur la Figure suivante :

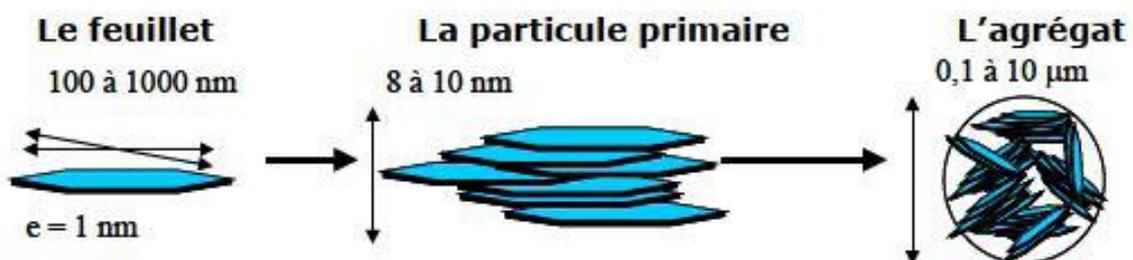


Figure I.17: Structure multi-échelle de la montmorillonite [43].

a) Les feuillets :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 400 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm².

Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille.

Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [44,49].

b) La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base [44].

Elle est composée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfoliaire augmente mais la particule comporte moins de feuillets [49].

c) Les agrégats :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. L'agrégation des particules primaire forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variant entre 1 µm et 30 µm. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [44,49].

5.2.2 Intercalation/exfoliation de la montmorillonite :

Selon la nature des composants utilisés (silicate lamellaire, cations organiques et matrice polymère) et la méthode de préparation, trois principaux types de composites polymère/argile sont obtenus quand l'argile est associée avec un polymère.

a) Un système conventionnel :

Ce système est défini comme immiscible ou microcomposite. Lorsque le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate, les propriétés du composite obtenu restent équivalentes à celles des microcomposites traditionnels[25].

b) Un système intercalé :

Un système intercalé est un matériau dans lequel des chaînes de polymère sont insérées entre les feuillets de silicate avec une légère augmentation de la distance interfoliaire tout en gardant une régularité dans l'empilement des feuillets sans affecter la conformation spatiale de l'argile,

résultant en une morphologie multicouche bien ordonnée construite avec une alternance de couches de polymère et de couches d'argile [25].

c) **Un système exfolié :**

Un système est dit exfolié lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Ces derniers sont alors complètement et uniformément dispersés dans la matrice de polymère. Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère [25].

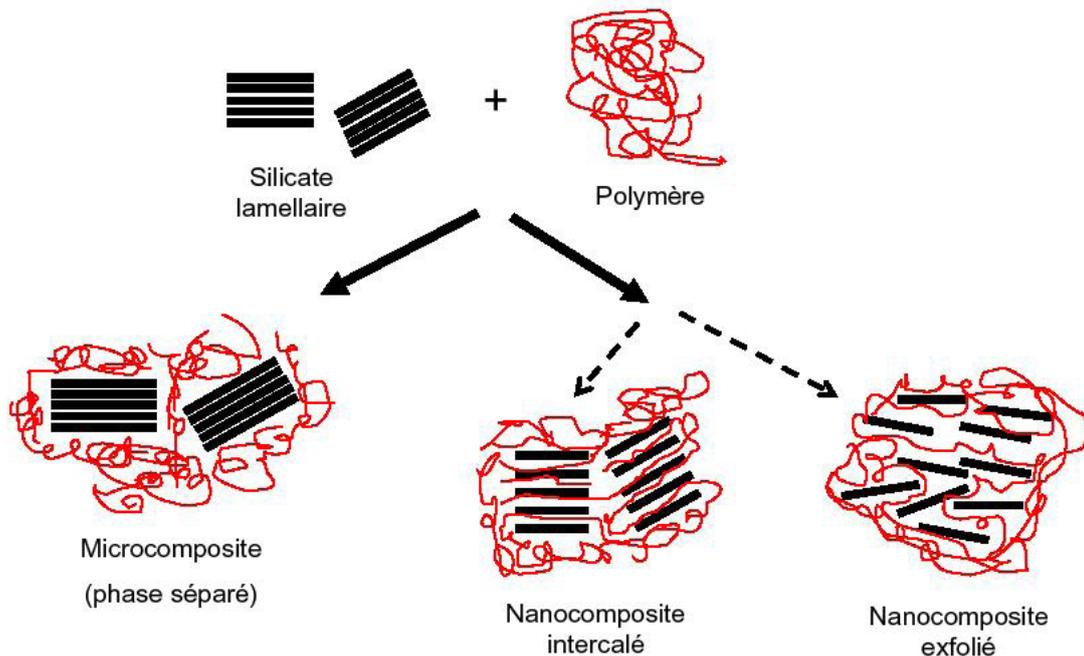


Figure I.18: Différentes structures de nanocomposites [50].

5.3 Application :

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques et physiques, parmi lesquels [43]:

- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques).
- Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants.
- D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs

propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crème dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

I.6 Les aldéhydes :

Un aldéhyde est un composé organique, faisant partie de la famille des composés carbonyles, dont l'un des atomes de carbone primaire (relié au plus à 1 atome de carbone) de la chaîne carbonée (R) porte un groupement carbonyle. Un aldéhyde contient donc la séquence :

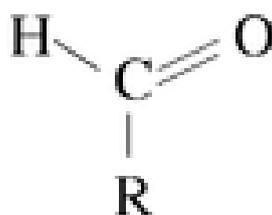


Figure I.19: Formule générale des aldéhydes.

Un aldéhyde dérive formellement d'un alcool primaire (oxydation) dont le groupement hydroxyde -OH est en bout de chaîne et se forme à la suite de l'enlèvement de deux atomes H d'où le nom « alcool déshydrogéné » ou aldéhyde [51].

6.1 Le formaldéhyde :

L'aldéhyde le plus simple (R réduit au seul atome H) est le formaldéhyde :

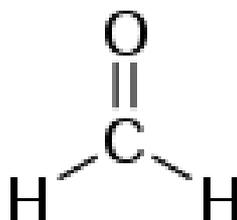


Figure I.20: Formule chimique du formaldéhyde.

Le formaldéhyde comporte comme tous les aldéhydes un groupement (-CH=O).

De formule HCHO, le formaldéhyde encore appelé aldéhyde formique, ou encore méthanal, est le composé organique le plus simple de la famille des aldéhydes, il est obtenu par oxydation à l'air du méthanol, catalysé par de sels d'argent ou de vanadium [52].

6.1.1 Propriétés physiques :

À la température ambiante, l'aldéhyde formique est un gaz incolore, d'odeur piquante, très volatil. Il est très soluble dans l'eau et dans les solvants polaires tels que l'éthanol, l'acétone et l'oxyde de diéthyle.

Dans l'eau, le formaldéhyde forme une solution de formol. Généralement, il est commercialisé en solutions aqueuses avec une concentration comprise entre 30 et 50% en masse. Ces solutions peuvent également contenir jusqu'à 15% de méthanol pour éviter sa polymérisation [53].

Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

Masse molaire	30.03 g/mol
Masse volumique	815 kg/m ³
Point de fusion	- 92 °C
Point d'ébullition	- 20 à - 19 °C
Densité à - 20 °C	0,816 g/cm ³

Tableau I.7: Propriétés physiques du formaldéhyde [54].

6.1.2 Application :

Dès la fin du 19eme siècle le formaldéhyde intervient dans l'élaboration de polymères.

Actuellement c'est une matière première fondamentale dans l'industrie des matières plastiques : c'est un monomère des résines polyacétals, aminoplastes et phénoplastes. Il est également très largement utilisées dans le secteur du bois (agglomérés, encollage, finition de meubles et contreplaqués), en fonderie, dans la construction (mousse isolante). On le retrouve aussi dans le secteur de l'industrie textiles (apprêtage des tissus, dans le secteur du cuir (colles, opérations de finition de tannerie), en papeterie/cartonnerie (augmentation de la résistance du papier à l'humidité). Il sert également dans la fabrication d'objets moulés [52].

Références :

- [1] L. Mrah, Synthèses et caractérisations de poly (oxyde de propylène) et polystyrène/montmorillonite nanocomposites, Thèse de doctorat, Université d'Oran1, 2016
- [2] L. Gornet, Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1, 2010.
- [3] N. Mati-Baouche, Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol et de liants polysaccharidiques. Alimentation et Nutrition. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015.
- [4] S.E. Hachani, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polystyrène, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [5] C.A Naudin, Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères, ARTICLE, 1995.
- [6] E. Chiellini, H. Gil, G. Braunegg, J. Buchert, P. Gatenholm, M. Zee, Bio-related Polymers: Sustainable Polymer Science and Technology. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [7] H.L. Boudjema, Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables, thèse de doctorat, Université d'Oran 2, Institut de Maintenance et de sécurité Industrielle, 2016.
- [8] J. Singh, L. Kaur, O.J. Mccarthy, Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application, Food Hydrocolloids, 1-22, 2007.
- [9] P. Malumba, S. Janas, C Deroanne, T. Masimango, F Béra, Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique, Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 2011.
- [10] N.J. Atkin, S.L. Cheng, R.M. Abeysekera, A.W. Robards, Localisation of amylose and amylopectine in starch granules using enzyme-gold labelling. Starch/Stärke, 51: 163-172, 1999.
- [11] S. L. Ezeoha and J. N. Ezenwanne, Production of Biodegradable Plastic Packaging Film from Cassava Starch, IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN), Vol. 3, 2013.
- [12] J. L. WERTZ, L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, Note de synthèse, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, 2011.
- [13] S. Ronasi, Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [14] Banks W, Greenwood CT. The Hydrodynamic Behavior of Native Amylase in Good Solvents. Carbohydr. Res; 7:414-420, 1968.
- [15] P.C BELIBI, Elaboration et caractérisation de biofilms à base d'amidon de manioc, thèse de doctorat, Université de Yaounde1, 2013.
- [16] Blanshard JMV, Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato. Seminar Practical Extrusion Workshop: Process conditions. Université Nottingham, 1997.
- [17] F. Khalil. Mélanges de polymères biodégradables immiscibles : influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles. Biochimie [q-bio.BM]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.

- [18] R. L. Whistler, J. N. Be Miller, E. F. Paschall, Organization of Starch Granules. In: Starch: Chemistry and Technology, Academicpress, Orlando, p. 184-274, 1984.
- [19] <https://www.aquaportail.com/definition-13259-plastifiant.html>
- [20] P. Cheviron. Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procédé de " chimie verte " : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [21] M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, J. Sahari, Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arengapinnata) Starch, Polymers 2015.
- [22] A. KARAM, Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2010.
- [23] A. Wattanakornsiri, K. Pachana, S. Kaewpirom, P. Sawangwong, C. Migliaresi. Green composites of thermoplastic corn starch and recycledpaper cellulose fibers. Songklanakarin J SciTechnol, 2011.
- [24] A. Ashok, R. Abhijith, C. R. Rejeesh, Materialcharacterization of starchderived bio degradable plastics and its mechanicalproperty estimation MaterialsToday: Proceedings 5, 2018.
- [25] V. V.DO THI, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [26] F. Teyssandier. Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon. Autre. INSA de Lyon, 2011.
- [27] M. d. E. Djebbari, Etude des propriétés structurales d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu, Université de Biskra, 2016.
- [28] P. H. Elchinger, Réticulation de fibres lignocellulosiques et d'amidonVers de nouveaux matériaux pour l'industrie papetière, thèse de doctorat en cotutelle, Université de Limoges, universitédu Québec, 2013.
- [29] S. A. Bahrani. Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse. Autre. Université de La Rochelle, 2012.
- [30] D. Domene-López, M.M. Guillén, I. Martin-Gullon, J.C. García-Quesada, M.G. Montalbán, Study of the behavior of biodegradablestarch/polyvinylalcohol/rosinblends, Carbohydrate Polymers 202:299–305, 2018.
- [31] Buléon A, Colonna P, Leloup V, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires, 107 p. 515-532, 1990
- [32] J. A. Mbey, Films composites amidon de manioc kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [33] S. BEN HAJ, Nanoparticules d'amidon : Préparation, Pouvoir renforçant et Utilisation comme agent de stabilisation, Thèse de doctorat en cotutelle Université de Grenoble et Université de Sfax, 2015.
- [34] P.C Trubiano ,carbohydrPolym , 4,369-308, 1983.

- [35] D. Mondal et al, Effect of poly(vinylpyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly(vinylalcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films *Progress in Natural Science: Materials International*;23(6):579–587, 2013.
- [36] M. Teodorescu, M. Bercea, Poly (vinylpyrrolidone) - Un polymère polyvalent pour les applications biomédicales et autres que médicales. *Technologie et ingénierie des plastiques-plastiques*, 54 (9), 923–943, 2015.
- [37] J.S Pic, Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane. *Génie des procédés*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000.
- [38] F. Hassouna. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieux aqueux. *Chimie organique*. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006.
- [39] R. Awasthi et al, Poly(vinylpyrrolidone), *Engineering of Biomaterials for Drug Delivery Systems*.
- [40] L. Blecher, D.H. Lorenz, H.L. Lowd, A.S. Wood, D.P. Wyman, in "Handbook of water-soluble gums and resins", Ed. R. L. DAVIDSON, McGraw-Hill, New-York, 1980.
- [41] Registered trademark, Ashland or its subsidiaries, registered in various countries Trademark, Ashland or its subsidiaries, registered in various countries 2013, Ashland PC-12213.2
- [42] S. Wolfgang, PVP: A Critical Review of the Kinetics and Toxicology of Polyvinylpyrrolidone (Povidone), CRC Press; Ed 1, 1990, p 232.
- [43] M. Triaki, Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité / polystyrène, *Mémoire de magister*, Université de Boumerdes, 2012.
- [44] A. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse de doctorat, Université de Strasbourg 1, 2006.
- [45] M. Boutarfa, Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, *mémoire de magister*, Université d'Oran, 2012.
- [46] S. Boucard Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, thèse de doctorat, Université de Lyon, 2004.
- [47] B. S. Bouakaz. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables, *Thèse de doctorat*, Université de Bretagne Sud, 2017.
- [48] V. Janíková, R. Janík, E. Jóna, M. Janeková, Materials based on the montmorillonite after interaction with aromatic pollutant, *Journal Procedia Engineering*, 2016.
- [49] C. Boulechfar, Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyéthylène haute densité / Montmorillonite, *Mémoire de magister*, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [50] B. Sylvain, Développement de formulation polyoléfiniques/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, *Thèse de Doctorat*, INSA Lyon, 2004.
- [51] Contributeurs de wikipédia, Aldéhyde, Wikipédia, l'encyclopédie libre, 2019.

- [52] S. Yvernault, Recensement des entreprises utilisant du formaldéhyde: une enquête menée en région Limousin en 2008, Université de Limoges, 2009.
- [53] J. Zhang, Synthèse de Formaldéhyde par Oxydation Directe du Méthane en Microréacteur, Institut national polytechnique de Lorraine ENSIC – Nancy, 2011.
- [54] N. Bonnard, M. Falcy, E. Pasquier, J.-C. Protois, Aldéhyde formique et solutions aqueuses, Edition 2006.

CHAPITRE II :
MATERIAUX ET METHODES

Introduction

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons présenter les matériaux utilisés pour l'élaboration des différents films biodégradables, détailler le procédé de réalisation de ces films composites à base d'amidon de maïs renforcés par le polyvinylpyrrolidone et l'argile, ainsi que leurs caractérisations.

II.1 Matériaux utilisés

1.1 L'amidon :

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon soluble (amidon de maïs), obtenu de chez Gerhard Buchmann GmbH Buttlingen Allemagne. Il est utilisé pour la préparation des différents biofilms.

1.2 Le glycérol :

Le glycérol utilisé comme plastifiant dont les caractéristiques sont amenées au tableau II.1 est pourchassé de chez Sigma-Aldrich de N° de CAS: 65-81-5.

Caractéristiques	Formule brute	masse molaire (g/mol)	densité	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	92.09	1.23	18-20	290

Tableau II.1: Les caractéristiques du glycérol.

1.3 La bentonite :

Labentonite utilisée dans le présent travail est sous forme d'une poudre; fournit par Sigma-Aldrich N° CAS: 1302-78-9; Synonyme: montmorillonite.

Caractéristiques	Constitution chimique	PH	Concentration (g/mL)
Bentonite	Al ₂ O ₃ , 4SiO ₂ , H ₂ O	7-10.5	0.02

Tableau II.2: Les caractéristiques de la bentonite.

1.4 Lapolyvinylpyrrolidone :

La poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)"PVP" de différents poids moléculaires moyens de N° de CAS :9003-39-8; fourni par :

M _w	Fournisseur
8000 , 58000	Alfa Aesar (Allemagne)
29000	Sigma-Aldrich (Allemagne)
40000	BiochemChemopharma (France)

Tableau II.3: Les fournisseurs du PVP.

1.5 Le formaldéhyde :

Le formaldéhyde utilisé est sous forme de solution à 35%, fourni par GifrerBarbezat.

II.2 Mécanismes utilisés :

2.1 La sonication :

Également connu sous l'appellation de *sonicateur*, le bac à ultrason est un système composé de différents éléments dont le principal est une cuve de taille raisonnable, munie d'un raccord électrique. En plus des boutons de commande, certains modèles comportent un écran d'affichage digital.

En effet, les ultrasons à haute intensité sont utilisés pour le traitement de liquides tels que les mélanges, les émulsions, les dispersions et les désagglomérations ou le broyage. Lors de la sonication de liquides à haute intensité, les solutions étudiées sont plongées dans un bain de liquide généralement de l'eau distillée. La cuve étant munie d'un transducteur, le branchement de l'appareil émet des ondes sonores qui se propagent dans le milieu liquide entraînent une alternance de cycles haute pression (compression) et basse pression (raréfaction), avec des vitesses dépendant de la fréquence. Pendant le cycle de basse pression, les ondes ultrasonores de haute intensité créent de petites bulles de vide ou des vides dans le liquide. Lorsque les bulles atteignent un volume auquel elles ne peuvent plus absorber d'énergie, elles s'effondrent violemment au cours d'un cycle sous haute pression. Cette implosion fournit l'énergie nécessaire aux transformations chimiques. Ce phénomène est appelé cavitation [1].



Figure II.1:Bain à ultrason.

2.2 L'agitateur à hélice :

L'hélice est composée de trois pales découpées en hélicoïde dont le pas est égal au diamètre. L'écoulement généré par ce type d'agitation est essentiellement à refoulement axial. Le fluide est refoulé en bas de la cuve puis il remonte verticalement le long des parois, ensuite il redescend. Pour empêcher la formation de vortex à la surface libre, des chicanes peuvent être collées sur la paroi de la cuve. L'hélice est caractérisée par son grand débit de pompage qui tend à diminuer lorsque la viscosité augmente. L'hélice est effective dans les fluides à faible viscosité inférieure à 5 Pa.s et à grande vitesse de rotation $500\text{tr/min} \leq N \leq 1500\text{tr/min}$, le type le plus commun des hélices est le type marin (Figure II.2) [2].

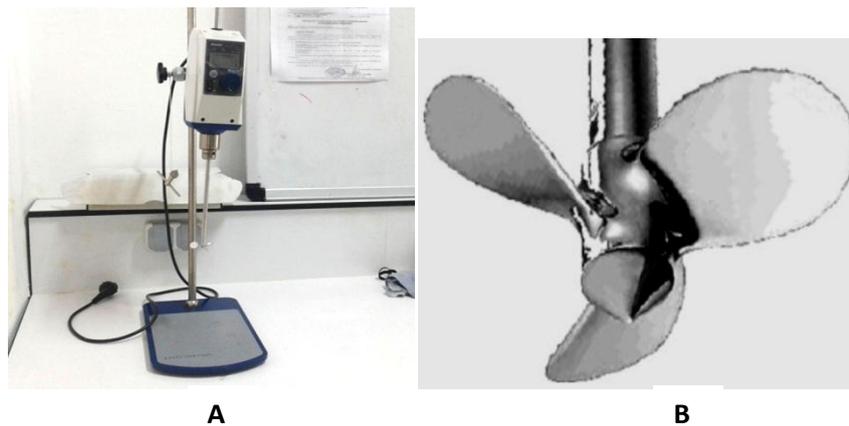


Figure II.2:A) Agitateur à hélice, B) Hélice Marine.

2.3 Le casting :

La méthode du « *casting* » ou méthode de coulée - évaporation du solvant, C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour former des films minces. Elle comprend la solubilisation, la coulée et le séchage. La première étape consiste à préparer une solution filmogène par dissolution d'un biopolymère dans un solvant approprié tel que l'eau, l'alcool, ou un solvant organique. La solution est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et évaporée à température ambiante ou à des températures élevées. La formation effective d'un film cohésif dépend de la nature, du type et de l'ampleur des interactions des polymères impliqués ainsi que des conditions de formation de film telles que la température et la vitesse de séchage, la teneur en humidité, le type de solvant et la concentration du plastifiant [3].

II.3 Protocoles expérimentaux:

Des films polymères biodégradables à base d'amidon de maïs renforcé par la MMT et la PVP ont été préparés par un procédé de coulée en solution, à partir d'un rapport de pourcentage en poids de 100% en poids d'amidon. Les étapes de préparation peuvent être résumées comme suit:

Etape 1 :Gonflement de l'argile dans l'eau distillée

Tout d'abord, une solution de montmorillonite est préparée sous agitation magnétique, en dissolvant 5% de MMT dans 45 ml d'eau distillée chauffée préalablement à 50°C . L'agitation est poursuivie pendant 24h à température ambiante.



Pesage



MMT (5%)

Figure II.3: Gonflement de l'argile dans l'eau distillée.

Etape 2 : L'ajout de la polyvinylpyrrolidone

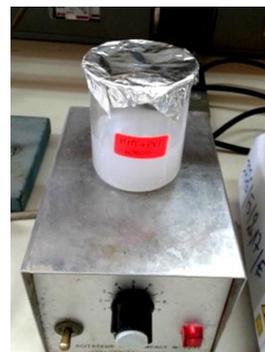
Après 24h d'agitation de la MMT seule, 20% de la PVP de différents poids moléculaires sont ajoutées à la solution et laissées sous agitation modérée pendant 24h.



MMT+PVP 8 000



MMT+PVP 29000



MMT+PVP 40 000



MMT+PVP 58 000

Figure II.4: L'ajout de la polyvinylpyrrolidone.

La solution obtenue après 48h, est soniquée pendant 30 min.



Figure II.5: Solution en cours de sonication.

Etape 3 : L'ajout de l'amidon de maïs

Après la sonication, l'amidon et le glycérol (30 % en poids par rapport à l'amidon) sont ajoutés et le mélange est agité mécaniquement à l'aide d'un agitateur à hélice pendant une période supplémentaire de 15 min avec une vitesse de 900 tr/min afin d'obtenir une bonne

homogénéité du mélange. Après on chauffe le mélange à base d'amidon de maïs jusqu'à 79°C à l'aide d'une plaque chauffante en agitant continuellement.



Agitation mécanique



Chauffage de l'amidon

Figure II.6: L'ajout de l'amidon de maïs.

Etape 4 : La coulée des films

Les solutions résultantes sont coulées dans des boîtes de Pétri et laissée sécher à température ambiante pendant une semaine.

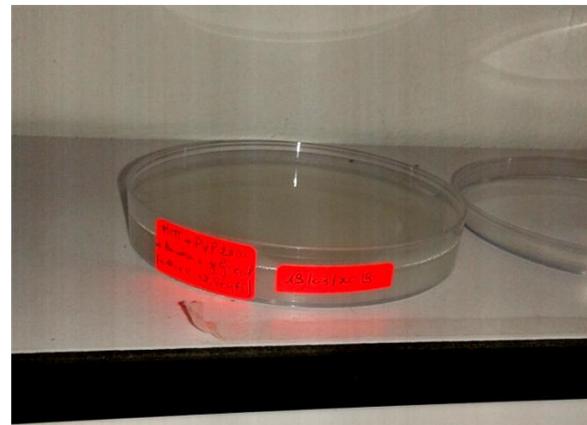
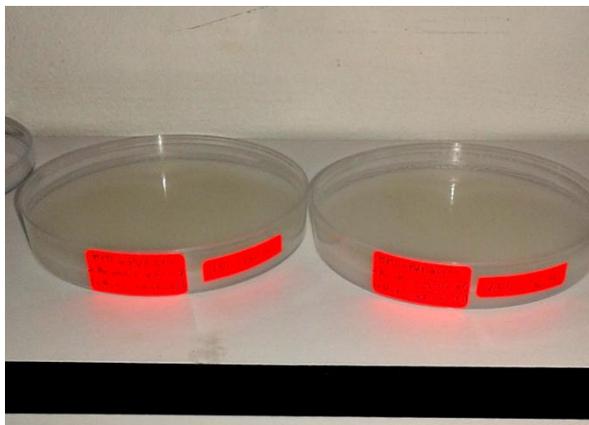


Figure II.7: Les solutions filmogènes coulés dans les boîtes de Pétri.

Pour les films contenant du formaldéhyde, les étapes sont identiques comme précédemment, quand la température du mélange atteint les 79°C, le formaldéhyde est ajouté en tant qu'agent de compatibilité à des pourcentages de 10 et 24% (par rapport au poids de l'amidon), puis, le mélange est chauffé à 90°C sur une plaque chauffante sous agitation pendant 15 minutes, à la fin les mélanges sont coulés dans les boîtes de Pétri.

II.4 Les caractérisations des films à base d'amidon :

Dans cette partie nous présentons les caractérisations des nos échantillons.

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation.

Les composites réalisés ont été étudiés par une série de techniques. En effet pour explorer les propriétés morphologiques, mécaniques et thermiques de nos films, on a utilisé une série de techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et le microscope électronique à balayage (MEB).

4.1 Diffraction des rayons X :

Principe :

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

En vue d'étudier l'intercalation d'un polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argiles, la diffraction des rayons X est peut-être la meilleure technique à utiliser.

Dans ce cas, la mesure est effectuée par un diffractomètre, afin de déterminer la distance interfoliaire d_{001} caractéristique des argiles ; une plage d'angle (2θ) est balayée avec un pas constant. La vitesse de numérisation utilisée est fixée. Un logiciel DRX permet, à partir des spectres obtenus selon la loi de Bragg, d'attribuer à chacun des pics observés la distance interfoliaire d_{001} correspondante.

Loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Eq.II.1}$$

Avec:

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé

d : Equidistance entre deux plans cristallographiques

θ : Angle de diffraction

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

Comme exemple, la figure II.8 illustre l'évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion d'une montmorillonite modifiée dans une matrice thermoplastique [4].

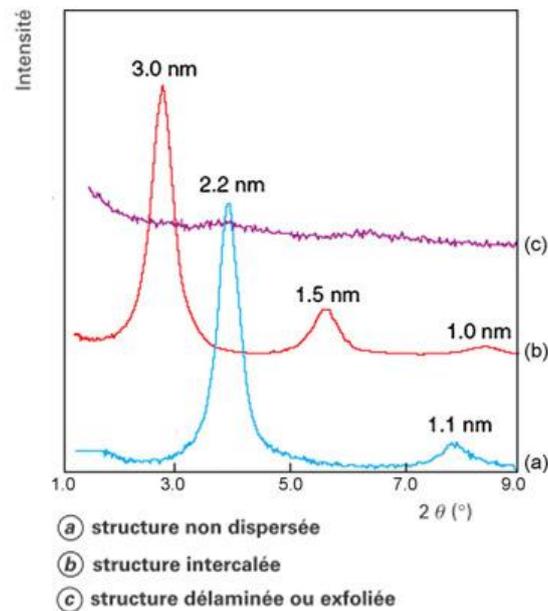


Figure II.8 : Résultat typique de DRX pour une série de mélange polymères-silicates modèles.

Pour la morphologie intercalée, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espacement entre feuillets d . Le gonflement de l'argile par la matrice polymère se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans [001] vers les petits angles. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles. La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction, soit parce que la distance entre les feuillets est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. [5].

Remarquons que cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites.

Appareillage :

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) des différents films ont été effectuées sur un diffractomètre « Rigaku Mini Flex 600 » disponible au laboratoire de chimie.

Pour nos mesures, une plage d'angle (2θ) de 2 à 40° a été balayée avec un pas de 0,02°. La vitesse de numérisation utilisée est 4deg/min.



Figure II.9 : Diffractomètre "Rigaku Mini Flex 600".

4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) est une méthode d'analyse fournissant des informations sur la structure moléculaire du composé analysé. Cette technique permet d'identifier et de quantifier l'apparition et la disparition des groupements fonctionnels à partir des modes de vibration des atomes et des molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes [6].

Cette technique de mesure est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La plupart des groupes moléculaires absorbent dans le moyen infra rouge qui couvre le domaine de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchié transmise sera enregistrée et traitée par un logiciel approprié.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [7].

Cette technique nous a permis d'explorer la composition de nos films en vue de détecter de nouvelles liaisons chimiques (s'ils en lieu) se manifestant lors du mélange.

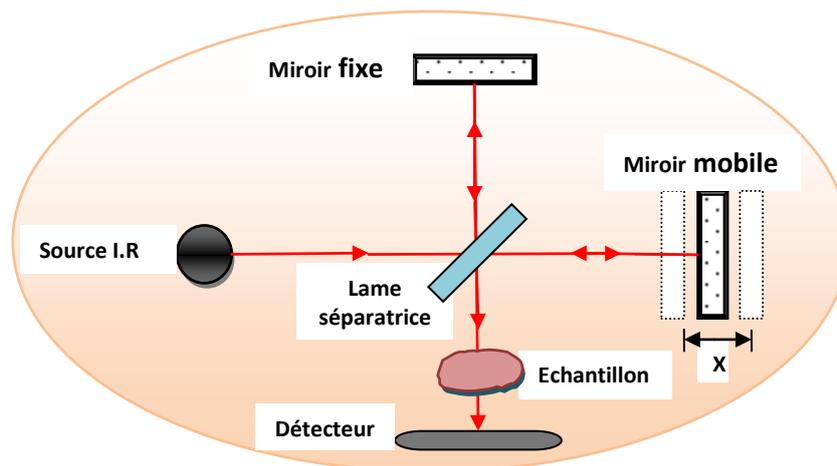


Figure II.10 : Principe de spectroscopie Infrarouge (IR).

La figure II.10 représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source émet du rayonnement infra-rouge qui est envoyée vers un interféromètre de Michelson (lame séparatrice, miroir fixe et miroir mobile). L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par la lame séparatrice de rayons est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

Appareillage :

Un « Agilent technologies Cary 600 Series FTIR » a été utilisé pour enregistrer les spectres infrarouges. Les spectres IR ont été recueillis en utilisant une accumulation de 16 balayages (scan) dans une plage de nombres d'onde de 4000 à 600 cm^{-1} . Les films ont été directement testés à température ambiante en mode de réflectance totale atténuée (ATR) horizontale. Cet appareil est couplé à un microordinateur, utilisant un logiciel pour le dépouillement des résultats.

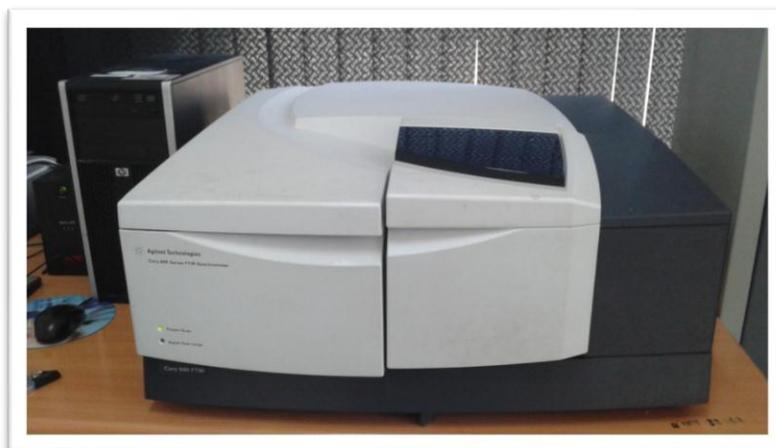


Figure II.11 : Agilent technologies Cary 600 Series FTIR.

4.3 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique très utilisée dans la caractérisation des matériaux polymères.

Cette technique permet de mesurer la différence d'échange de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer les transitions de phase des matériaux étudiés telles que les températures de transitions vitreuse T_g , de cristallisations T_c , de fusion T_f mais aussi les enthalpies de réaction (fusion ΔH_f , cristallisation ΔH_c , réticulation...) et d'autres phénomènes plus complexes. Dans notre cas, il s'agit principalement de la détermination de la température de transition vitreuse [8].

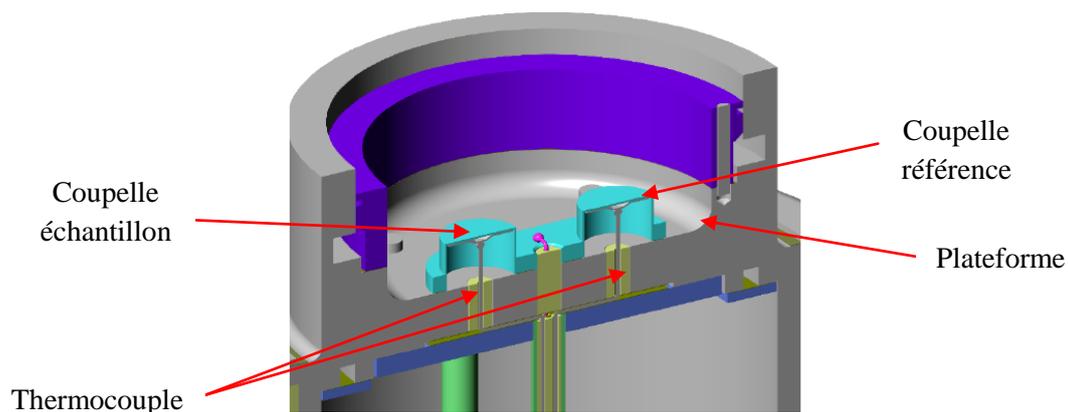


Figure II.12 : Schéma de la cellule de DSC.

Principe :

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre une coupelle échantillon et une coupelle vide (référence) en fonction de la température. Lors d'un essai de DSC, deux creusets, l'un contenant l'échantillon à analyser, l'autre vide servant de référence sont placés dans le four. La température au sein de celui-ci est augmentée à vitesse constante. Le dispositif mesure à l'aide du thermocouple placé sous chaque capsule, le flux de chaleur de l'échantillon en fonction de sa température et le compare à celui de la référence. Les variations de flux donnent des informations sur les températures de transitions ainsi que sur la quantité de chaleur absorbée ou émise par le matériau dans le cas d'une fusion ou d'une cristallisation : ceci se traduit par des pics endo- ou exothermiques sur le thermogramme.

Lors d'une transition thermique comme la transition vitreuse, la capacité calorifique de l'échantillon varie, entraînant une variation de flux de chaleur mesuré. Cette variation indique alors la température de transition vitreuse.

L'appareillage est constitué d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour les creusets échantillon et référence. Les surfaces des capteurs sont connectées à des thermocouples ou peuvent faire partie du thermocouple. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) et la température absolue de l'échantillon ou de la référence. Un logiciel d'analyse fourni avec l'appareil permet d'analyser et de traiter les données obtenues afin d'en déterminer les grandeurs Thermodynamiques liées aux différentes transitions [9,10]

L'appareillage :

Les mesures DSC ont été effectuées en utilisant un calorimètre « DSC TA Instruments Q 2000 » (Figure II.14), équipé d'un système de refroidissement par réfrigération RCS -90°C. Dans cette étude la DSC a été utilisée pour déterminer les températures de transition vitreuse des films obtenus.

Les conditions opératoires suivies pour nos essais sont :

- Rampe de température de 10°C/min,
- Gamme de température : -80 °C à 230 °C,
- Courant de balayage : Azote (N₂),

Masse de l'échantillon : 10 à 20 mg.

Afin d'éviter toute réaction parasite, les essais sont presque toujours réalisés sous un flux de gaz inerte (azote ou argon).

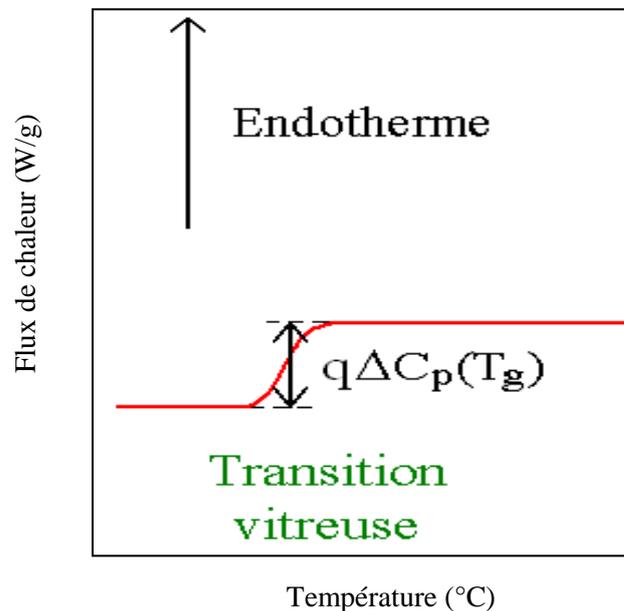


Figure II.13 : Variation du flux de chaleur dans le domaine de transition vitreuse.



Figure II.14: La DSC Q2000 TA.

4.4 L'analyse mécanique dynamique (DMA) :

Le principe :

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique d'analyse pour laquelle l'échantillon est soumis à une déformation périodique avec différents modes de sollicitations possibles (traction, compression, flexion, etc.).

Elle permet d'étudier le comportement viscoélastique, caractéristique mécanique des matériaux polymères en fonction de la fréquence de sollicitation et de la température [11].

Cette technique consiste à soumettre un matériau à une contrainte dynamique de faible amplitude et à mesurer sa réponse.

Ainsi, elle permet d'analyser des phénomènes :

- de relaxation primaire associée à des mouvements délocalisés et donc à la transition vitreuse,
- de relaxation secondaire associée à des mouvements localisés.

Les composantes élastiques et viscoélastiques de la déformation peuvent alors être enregistrées en fonction de la température à une fréquence fixe ou vice versa.

Dans cette expérience, le matériau viscoélastique est soumis à une déformation périodique variant sinusoïdalement avec le temps [8]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq.II.2}$$

Avec ω est la pulsation

Pour des déformations de faible amplitude, cette contrainte est engendrée par une contrainte variant également sinusoïdalement, de même période, mais déphasée dans le temps d'un angle δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Eq.II.3}$$

Le module de Young est déterminé par le rapport contrainte/déformation traduisant la loi de Hooke :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Eq.II.4}$$

On peut ainsi déterminer les modules de conservation et de perte en posant :

Module de conservation :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad \text{Eq.II.5}$$

Module de perte :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad \text{Eq.II.6}$$

Et par conséquent la tangente de l'angle de perte :

$$\tan(\delta) = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \frac{E''}{E'} \quad \text{Eq.II.7}$$

Appareillage :

Les essais mécaniques dynamiques sont réalisés par un spectromètre mécanique Q800 TA Instruments (Figure II.15) sur les éprouvettes des dimensions désirées. Une déformation est appliquée à une amplitude commandée dans une gamme d'une réponse viscoélastique linéaire. Les mesures sont faites à une fréquence de déformation constante de 1Hz avec un taux de chauffage de 3 °C/min à partir de la température ambiante.



Figure II.15 : la DMA Q800 TA.

4.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons monocinétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie et la composition chimique. Dans un MEB, on s'intéresse principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X (Figure II.16) [12].

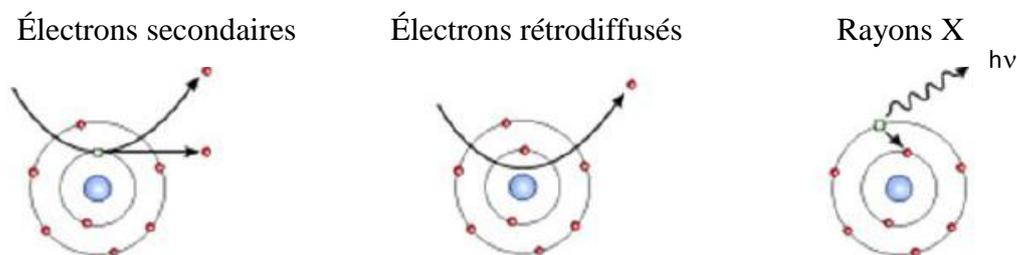


Figure II.16 :Présentation des interactions électrons-matière.

- ✦ Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce

dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » et donne une information topographique de l'échantillon.

- ✦ Les « électrons rétrodiffusés » sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent ainsi une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon : plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale.
- ✦ Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut également être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un photon X : un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'un photon X caractéristique de la transition [12].

Appareillage :

Dans ce travail le type de microscopie utilisée est la microscopie électronique à balayage sur un microscope « HITACHI TM-1000 »



Figure II.17 : Microscope "HITACHI TM-1000".

Références :

- [1] Thomas Hielscher. Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions. ENS'2005, Paris, France, 2005.
- [2] M.REBIAI, Prédiction numérique des caractéristiques hydrodynamique d'un agitateur à pales cylindriques, mémoire de magister, Université d'Oran, 2014.
- [3] P.C BELIBI, Elaboration et caractérisation de biofilms à base d'amidon de manioc, thèse de doctorat, Université de Yaounde1, 2013.
- [4] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides. Progress in Polymer Science 33 2008 1119–1198.
- [5] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre, L'expertise technique et scientifique de référence, Technique de l'Ingénieur, 2007.
- [6] F. ZOUAI, Préparation et fabrication de nouveaux types de fibres et filaments polymères/Argile non traitée par la méthode RXR réversible crosslinking réaction et la technique extrusion réactive, thèse de doctorat, Université de Sétif, 2015.
- [7] R. FERHOUM, Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique, Thèse de doctorat. Université de Tiziouzou, 2010.
- [8] S. BEN HAJ, Nanoparticules d'amidon : Préparation, Pouvoir renforçant et Utilisation comme agent de stabilisation, Thèse de doctorat en cotutelle université de Grenoble et université de Sfax, 2015.
- [9] M. DASRIAUX. Evolutions microstructurales du PEEK au-dessus de sa température de transition vitreuse lors de maintiens sous pression et température. Matériaux. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012.
- [10] B. GENTILLEAU. Modélisation et validation expérimentale du comportement thermomécanique de multicouche polymère-composite bobine. Application au Stockage d'hydrogène hyperbare. Matériaux. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers, 2012.
- [11] R.SAIAH, Propriétés physiques et comportement dans le temps des agro-matériaux vitreux issus de la farine de blé, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2007.
- [12] B. FRIEDERICH, Développement de nouveaux systèmes retardateurs de la flamme à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement, thèse de doctorat, Université de Luxembourg, 2011.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction:

Afin d'explorer les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques de nos films réalisés à base de la matrice Amidon/MMT/glycérol, renforcés par le PVP et le formaldéhyde une série de techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformer de Fourier (FTIR), le microscope à balayage (MEB), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été entreprises. Ces méthodes de caractérisations s'avèrent complémentaires, permettant de comprendre au mieux les interactions se manifestant au sein de nos composites.

III.1 Les films obtenus :

Les différents films obtenus par casting ont été facilement démoulés. Leur épaisseur est environ 500 μm à 700 μm . Leurs différentes photographies sont reportées sur (Figure III.1).

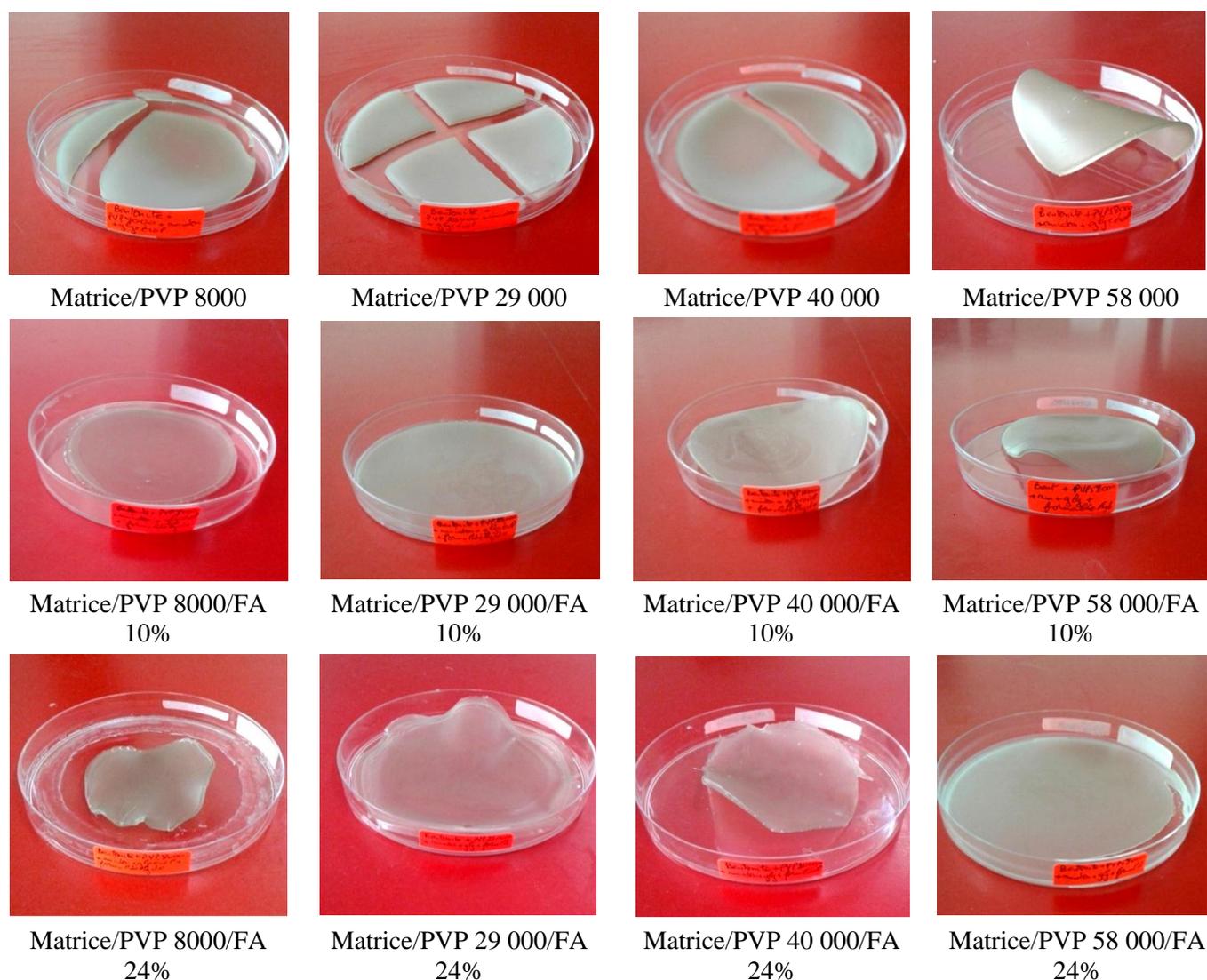


Figure III.1 : Les films à base d'amidon avec différentes masses de PVP avec et sans FA.

III.2 Les caractérisations des films plastiques à base d'amidon :

2.1 Diffraction des rayons X :

1- Effet de masse du PVP sur le mélange PVP/MMT.

Afin d'étudier l'interaction PVP/MMT une série de mesures de diffraction de rayon X pour les quatre masses (8000, 29000, 40000, et 58000) est entreprise dans le seul but de déterminer la distance d_{001} qui nous permettra d'affirmer le phénomène d'intercalation du PVP au sein de la MMT. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.2.

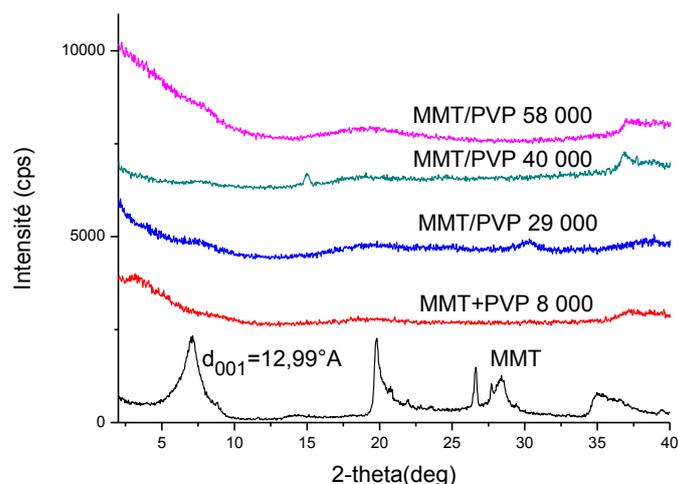


Figure III.2: Diffractogramme des films PVP/MMT.

Le diffractogramme obtenu révèle un premier pic de diffraction de la MMT d_{001} autour de $2\theta = 6.8^\circ$, correspondant à la distance interfoliaire égale à 12.99Å en ce qui concerne la MMT.

Sauf pour la plus petite masse de PVP égale à 8 000 où nous remarquons un petit pic révélant une intercalation du PVP. Ceci est probablement dû à la taille réduite des macromolécules du PVP de masse 8000 qui n'arrivent pas à exfolier complètement la MMT. Pour les masses plus grandes (29 000, 40 000 et 58 000), l'absence du premier pic révèle une exfoliation de la MMT.

2- Effet de masse du PVP sur la matrice Amidon/glycérol/MMT:

L'effet du PVP sur la matrice Amidon/glycérol/MMT pour les quatre masses ajoutées est représenté sur le diffractogramme (DRX) de la Figure III.3. Nous retrouvons pour la plus petite masse 8000 du PVP un pic révélant le phénomène d'intercalation donnant lieu à une distance interfoliaire de 35.25Å correspondant à $2\theta = 2.5^\circ$, tandis que pour les plus grandes masses une exfoliation claire est enregistrée.

Les pics supplémentaires apparaissant dans ce diffractogramme situés entre $2\theta = 15$ et 30° sont dus à la présence de la partie cristalline de l'amidon.

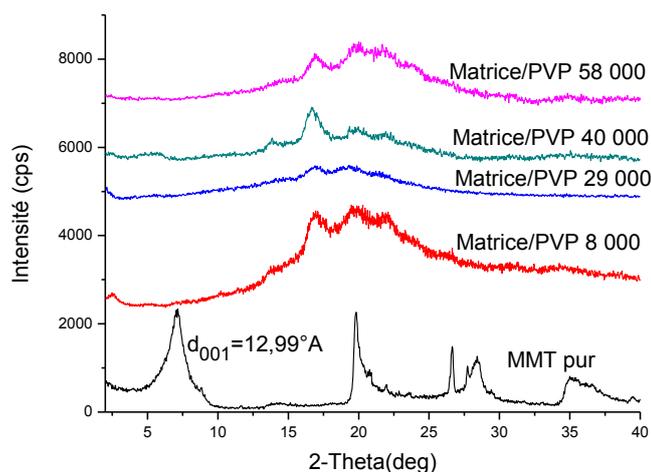


Figure III.3: Diffractogramme des films Matrice/PVP à différentes masses de PVP.

3- Effet du formaldéhyde sur le composite Amidon/glycérol/MMT/PVP:

L'effet du formaldéhyde est étudié sur les différents diffractogrammes suivants pour deux concentrations 10% et 24%. En effet nous remarquons qu'une exfoliation a eu lieu pour toutes les masses confondues donnant lieu à un composite totalement amorphe. La disparition du pic concernant la masse de PVP 8000 est dû probablement au renforcement des interactions PVP/MMT donnant lieu à une exfoliation complète de la MMT dans ce cas. Remarquons d'autre part que les pics apparaissant entre $2\theta = 15^\circ$ et 30° et qui sont essentiellement dû à la présence de la partie cristalline de l'amidon, disparaissent avec la hausse de la concentration du formaldéhyde. Cette synergie interactionnelle positive provoquée par le formaldéhyde a un effet bénéfique pour nos films. En effet le formaldéhyde joue dans ce cas le rôle d'un bon compatibilisant de nos composites réalisés donnant lieu à des films plus homogènes.

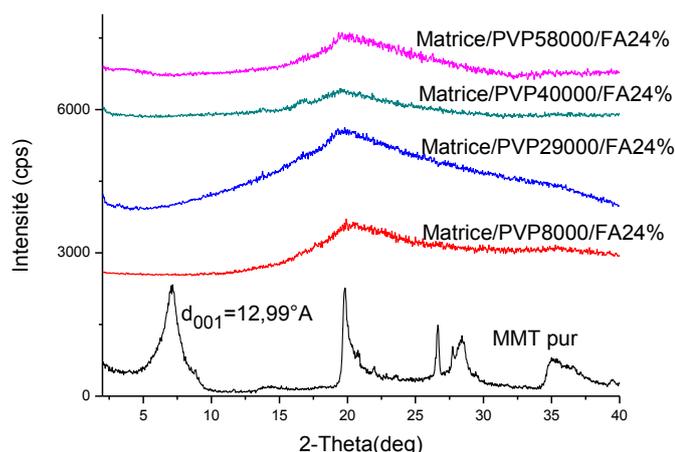


Figure III.4: Diffractogramme des films Matrice/PVP/FA 24% à différentes masses de PVP.

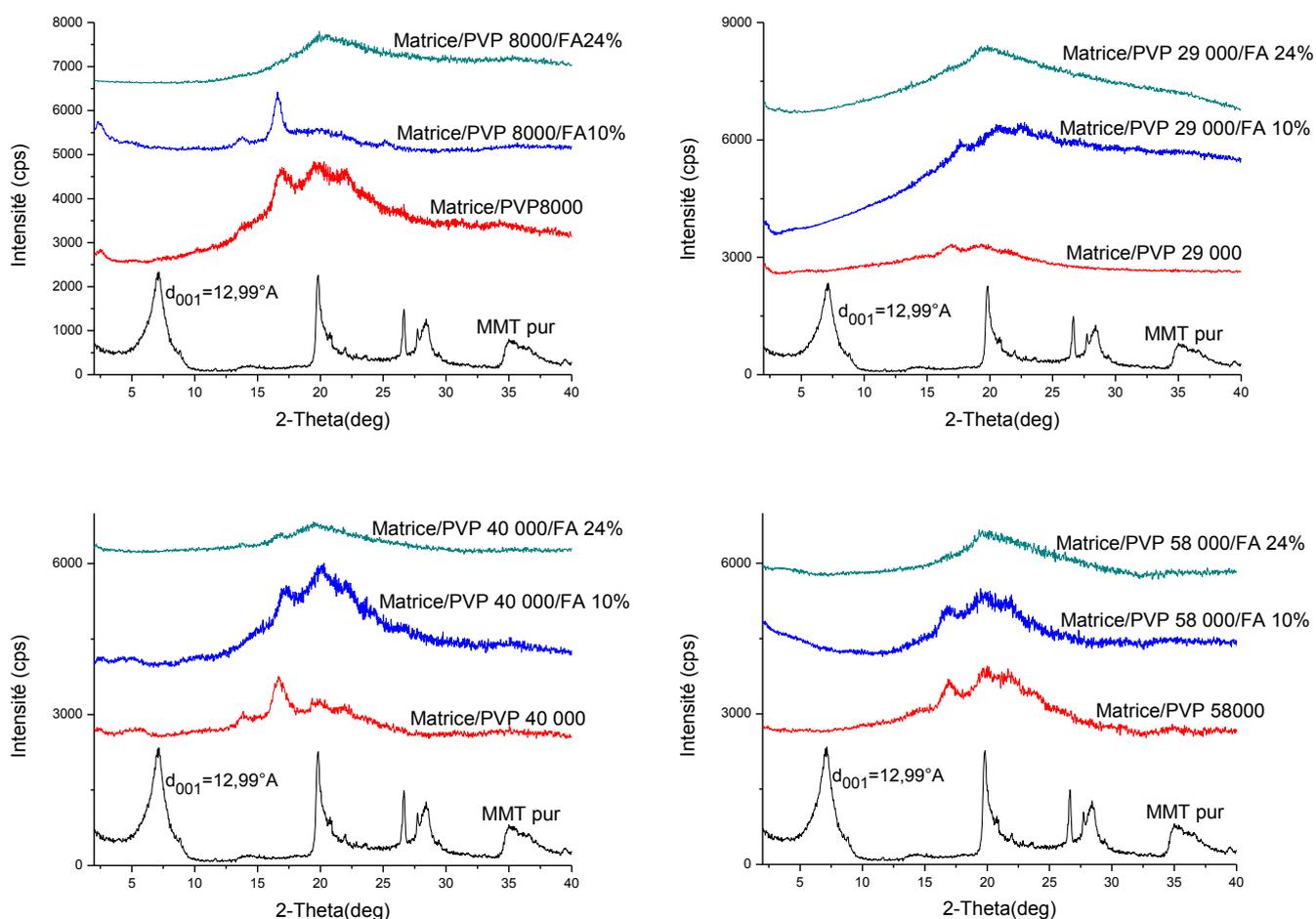


Figure III.5: Diffractogrammes des films Matrice/PVP/FA à différents pourcentages en formaldéhyde.

2.2 La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Afin d'explorer les différentes liaisons se manifestant entre les différents composés de nos films, nous procédons dans cette partie à une caractérisation FTIR.

Une remarque évidente concernant tous les spectres des différents films est à signaler: les spectres sont tous les mêmes laissant penser qu'aucune nouvelle liaison n'est apparue.

En se référant à la Figures III.6 nous pouvons remarquer que:

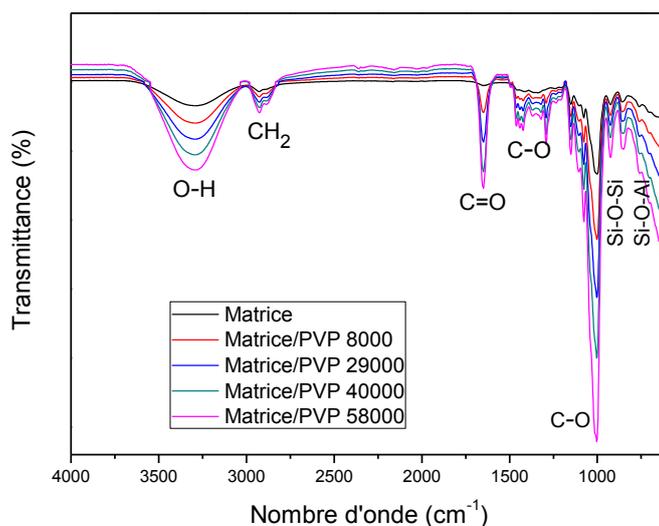


Figure III.6: Les spectres infrarouges des films Matrice/PVP à différentes masses en PVP.

Le spectre FTIR-ATR de la matrice présente plusieurs bandes typiques: la vibration d'étirement du groupe OH à 3292 cm^{-1} ; les vibrations symétriques et antisymétriques de CH_2 sont situées à 2927 cm^{-1} . Dans la région des empreintes digitales du spectre FT-IR, trois pics caractéristiques apparaissant entre 1200 et 900 cm^{-1} sont attribués à l'étirement des liaisons appartenant à l'amidon. Ces pics caractéristiques de l'amidon situés approximativement autour de 1150 cm^{-1} sont attribués à l'étirement de la liaison C-O du groupe C-O-H dans l'amidon, alors que les deux autres pics situés entre 1076 et 1000 cm^{-1} sont attribués à l'étirement de la liaison C-O du groupe C-O-C dans le cycle anhydroglucose appartenant toujours à l'amidon [1].

De plus, les pics caractéristiques à 859 et 760 cm^{-1} appartiennent à l'absorption des vibrations du Si-O-Si et du Si-O-Al dans le réseau de la montmorillonite et ne montrent aucun changement évident lors de la modification [2].

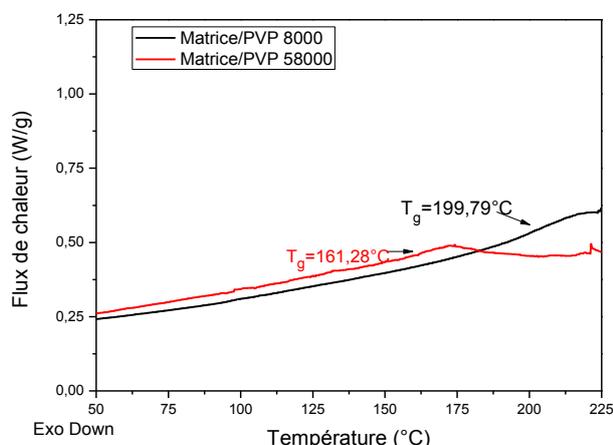
Pour les films composites, une nouvelle bande apparaît à 1653 cm^{-1} typique du groupe carbonyle C = O de l'amide du pvp, tandis que les bandes d'absorption dans la plage située entre $1250 - 1500\text{ cm}^{-1}$ appartiennent aux vibrations des liaisons C-N dans la PVP [3].

2.3 L'analyse calorimétrique différentielle :

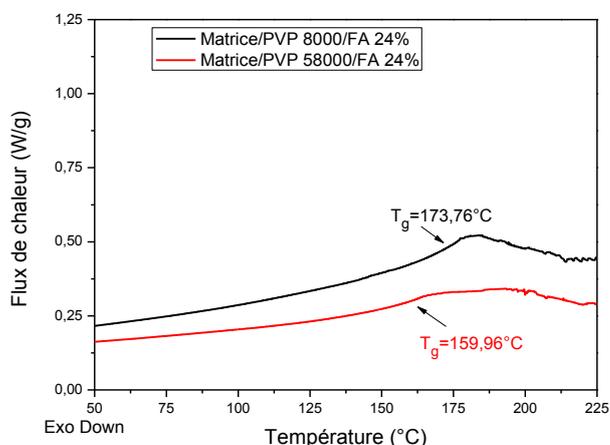
Dans cette étude la DSC est utilisée essentiellement pour déterminer les températures de transition vitreuse des films réalisés.

Les valeurs de T_g des films ont été obtenues en refroidissant les échantillons à -80°C , puis en chauffant les échantillons avec une rampe en température de -80°C à 230°C et laissées à cette température pendant 1 minute pour effacer l'histoire thermique des échantillons. Ensuite, les échantillons ont été refroidis à -80°C et laissé en isotherme pendant 1 minutes puis chauffés à nouveau jusqu'à 230°C . Les vitesses de chauffage et de refroidissement étaient de $10^\circ\text{C} / \text{min}$.

Les différents thermogrammes de la matrice et de différents nanocomposites réalisés, sont représentés dans les Figures III.7 et III.8.

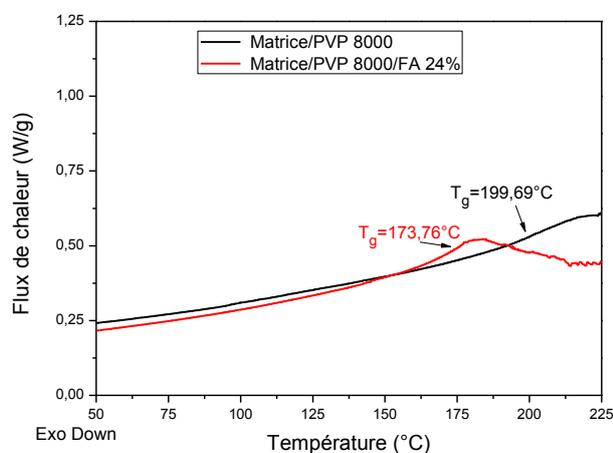


A) Évolution de la température de transition vitreuse pour les films avec différentes masses de PVP et sans FA.

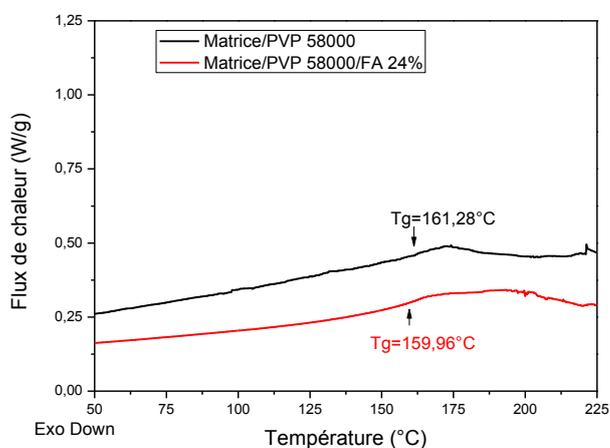


B) Évolution de la température de transition vitreuse pour les films avec différentes masses de PVP et avec FA.

Figure III.7: Les thermogrammes obtenus de différents films.



A) Évolution de la température de transition vitreuse pour les films avec une masse de PVP 8000 avec et sans FA.



B) Évolution de la température de transition vitreuse pour les films avec une masse de PVP 58 000 avec et sans FA.

Figure III.8: Les thermogrammes obtenus de différents films.

En explorant les thermogrammes de DSC obtenues, on n'observe qu'un seul point d'inflexion traduisant la présence d'un seul changement d'état qui correspond à la température de transition vitreuse T_g ; ce fait indique la compatibilité des mélanges pour toute la gamme des compositions étudiées.

En utilisant la méthode des tangentes, on a pu déterminer avec précision les températures de transition vitreuse, les résultats des différents T_g observées sont reportés sur le Tableau III.1. Les valeurs obtenues à partir de cette étude sont en accord avec les travaux de N. Alvarado et al.[4] sur le mélange PVP/amidon dont les résultats obtenus ont donné lieu à une T_g de 130°C.

D'après les résultats obtenus pour la matrice (Amidon/MMT/glycérol) et représentés sur la Figure III.9, on remarque tout d'abord que la température de transition vitreuse T_g n'a pas été observé, et le pic endothermique apparaissant à $T = 210^\circ\text{C}$ peut-être attribuer à la fusion.

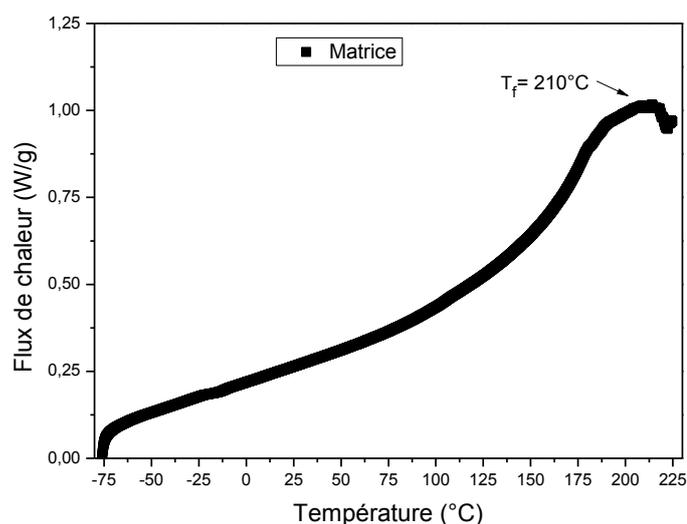


Figure III.9 : Thermogramme obtenu pour la matrice.

Films	T_g (°C)
Matrice/PVP 8000	199.79
Matrice/PVP 58 000	161.28
Matrice/PVP 8 000/FA24%	173.76
Matrice/PVP 58 000/FA24%	159.96

Tableau III.1 : Les températures de transition vitreuse des échantillons.

1- Effet de masse de la PVP:

Le Tableau précédent nous révèle une contradiction apparente concernant les T_g des deux masses de la PVP (8000 et 58 000). En effet on s'attendait à ce que la température de transition vitreuse de la plus grande masse du PVP (58 000) soit plus grande que celle de 8000 ; cela est dû probablement au fait que les chaînes macromoléculaires de PVP 8000 sont intercalées entre les feuillets de la MMT et donc, ont besoins de plus d'énergie pour donner lieu au phénomène de transition vitreuse et par conséquent une température plus élevée de la T_g . Par contre, pour les chaînes macromoléculaires de PVP de masse 58 000 la T_g s'avère moindre comparée à celle de la masse 8000 ; ceci est probablement dû à une liberté plus moins grande de ces chaînes à se mouvoir dans la matrice.

2- Effet du formaldéhyde:

La Figure III.8 représente la variation du flux de chaleur en fonction de la température pour la matrice et les films composites avec et sans formaldéhyde.

On remarque que les films contenant du formaldéhyde (pour les deux masses de PVP) ont une température de transition vitreuse (T_g) plus basse qu'en absence du formaldéhyde, cela peut-être dû à un effet de plastifiant provenant de l'ajout du formaldéhyde. Remarquons qu'en général, l'ajout du plastifiant diminue les forces intermoléculaires entre les chaînes de polymères et par conséquent, la cohésion globale ce qui implique une diminution de la T_g du composite.

2.4 L'analyse mécanique dynamique :

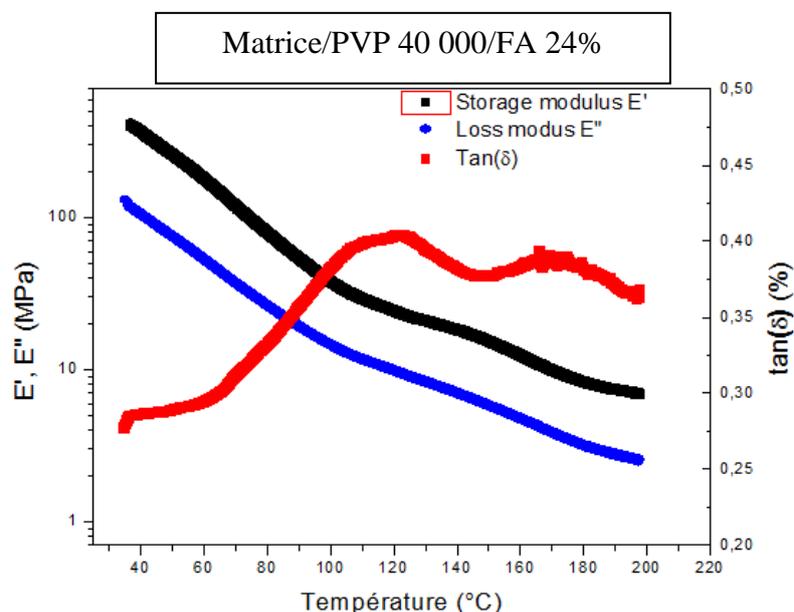
En plus des informations sur les propriétés mécaniques que nous procure la DMA, cette dernière permet également de déterminer la température de transition vitreuse des échantillons étudiés. Typiquement, la transition vitreuse est définie comme une diminution de E' , provoquée par la diminution de la résistance du matériau à la déformation. Cette transition vitreuse peut également être déterminée à partir d'un pic de la composante amortissant ($\tan\delta$) en raison de la perte accrue d'énergie sous forme de chaleur au cours du processus de transition [5].

Dans notre étude, la DMA a été utilisé essentiellement pour la détermination de la température de transition vitreuse de nos deux films choisis sur la base des deux grandes masses utilisées du PVP (40 000 et 58 000) qui ont donné lieu à des films plus résistants.

Le module d'élasticité E' ainsi que l'évolution de $\tan(\delta)$ des deux films choisis de compositions suivantes :

- Matrice/PVP 40 000/FA 24%
- Matrice/PVP 58 000/FA 24%

sont présentés à la Figure III.10. La transition vitreuse (T_g) est prise au maximum de la tangente ($\tan \delta$).



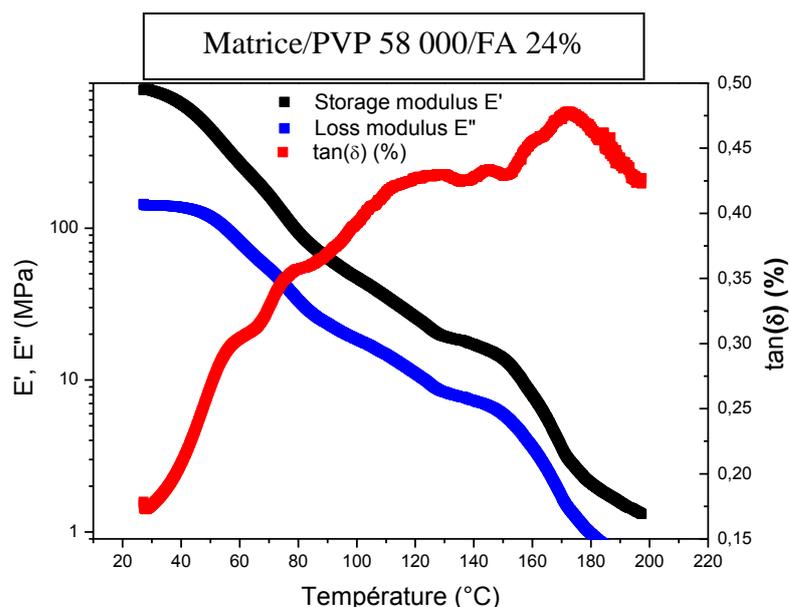


Figure III.10 : Évolution de E' , E'' et $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour les deux films : "Matrice/PVP 40 000/FA 24%" et "Matrice/PVP 58 000/FA 24%"

Les films "Matrice/PVP 40 000/FA 24%" et "Matrice/PVP 58 000/FA 24%" présentent deux pics de transition (rapporté dans le Tableau III.2) en raison de la relaxation α (T_α) qui correspond à la phase riche en polymères (l'amidon et la PVP) et de la relaxation β (T_β) associée à la transition de phase riche en plastifiants (glycérol et formaldéhyde) [6,7].

Echantillon	T_β phase riche en plastifiants (°C)	T_α phase riche en polymères (°C)
Matrice/PVP 40 000/FA 24%	122.32	168.96
Matrice/PVP 58 000/FA 24%	125.75	170.39

Tableau III.2 : Température de relaxation mesurée par DMA.

Pour des températures inférieures à T_g , les polymères sont dans un état vitreux. Les interactions moléculaires sont alors suffisamment importantes pour gêner les mouvements de chaînes. Au-dessus de cette température, les mouvements de chaînes peuvent de nouveau se produire et le polymère est alors dans un état caoutchoutique.

1- Effet de masse de la PVP :

On remarque que les températures de transition vitreuse (T_α et T_β) pour le film contenant du PVP avec une masse de 40 000 g/mol sont plus basses que celles des films contenant du PVP avec une masse de 58 000 g/mol ce qui est bien logique car plus la masse du polymère augmente plus la mobilité des chaînes devient plus difficile et le système nécessitera une énergie d'activation élevée pour le processus de relaxation et la transition de l'état vitreux à l'état surfondu (caoutchoutique).

2- Effet du formaldéhyde :

D'autre part, les résultats obtenus par la DMA dans ce cas confirment l'effet du plastifiant dû au glycérol et au formaldéhyde concernant la température de transition vitreuse ; en effet le tableau ci-dessus montre bien que la T_g pour une phase riche en plastifiant (T_β) est plus petite que celle de la phase riche en polymère T_α .

En conclusion, nous constatons que la température de transition vitreuse (T_g) concernant la masse 58 000 du PVP obtenue par la DMA ($T_g = 170.39^\circ\text{C}$) est cohérente avec celle obtenue à partir de la mesure DSC ($T_g = 159.96^\circ\text{C}$). Cette légère différence qui apparaît entre les deux valeurs expérimentales données par ces deux méthodes est dû essentiellement aux conditions expérimentales adoptées lors des essais qui, nous le savons, influent sur la valeur de la mesure de la température de transition vitreuse (vitesse de chauffe, fréquence, ...etc).

En effet, la T_g dérivée du DMA peut être entre 10 et 30 ° C plus élevée que celle dérivée du DSC [8].

L'analyse des propriétés mécaniques dynamiques de ces mélanges de polymères sur une large plage de températures nous permet de mieux comprendre les propriétés viscoélastiques des matériaux.

Les modules de conservation et de perte d'énergie (respectivement E' et E'') ont été mesurés en fonction de la température avec une vitesse de montée en température de 3 °C/min. Les mesures ont été effectuées à une fréquence de 1Hz. Le module de conservation d'énergie correspond à l'énergie emmagasinée, tandis que le module de perte d'énergie correspond à l'énergie dissipée.

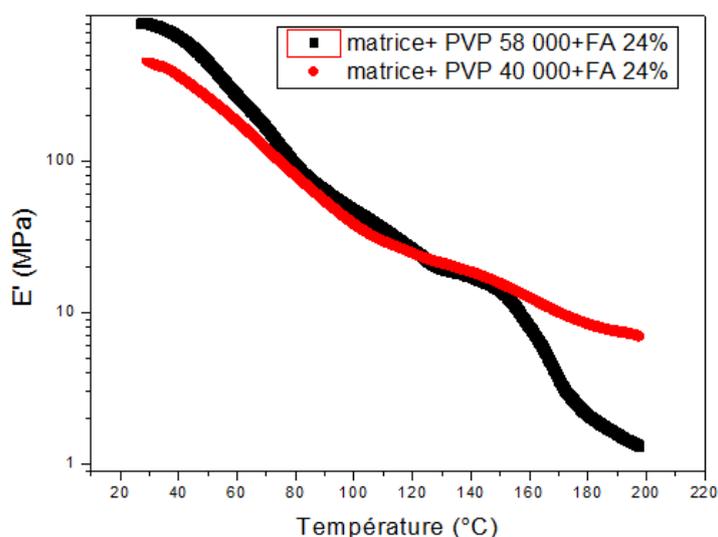


Figure III.11: Évolution de E' en fonction de la température pour les deux films étudiés.

La Figure III.11 montre les spectres viscoélastiques des films "matrice/PVP 40 000/FA 24%" et "matrice/PVP 58 000/FA 24%".

Pour ces deux films aucun plateau vitreux net n'apparaît sur cette plage de température, mais c'est probable qu'il s'y trouve à des températures plus basses que la température ambiante.

Le plateau est suivi des relaxations α et β caractérisant la transition vitreuse représentée par les pics de $\tan(\delta)$. Lors de ces transitions, Nous observons une chute brutale de E' et un maximum des valeurs de $\tan(\delta)$ et les matériaux deviennent moins rigides.

L'augmentation des valeurs du module de Young indique que la résistance mécanique des films augmente parallèlement à l'augmentation de la masse de PVP dans la matrice. Ce comportement est associé à l'interaction intermoléculaire entre l'amidon et la PVP en raison de la liaison hydrogène des groupes OH de l'amidon et des groupes C = O de la PVP. Cette forte association a entraîné une diminution de la mobilité locale des groupes chimiques impliqués dans l'interaction avec la liaison hydrogène, ce qui génère une rigidité dans le matériau final. Cette conduite a déjà été rapportée dans la littérature [4].

2.5 Microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir d'une part une image sur l'effet de la compatibilisation et d'autre part une observation directe de la dispersion des argiles et de la polyvinylpyrrolidone à différentes masses au sein de la matrice polymère (Amidon de maïs).

Cette étude permet de connaître et de comprendre en partie les phénomènes responsables de la mauvaise qualité des propriétés mécaniques.

1- Effet de masse de la PVP :

Les micrographies représentées sur la Figure III.12 montre l'effet de masse de la PVP sur la matrice.

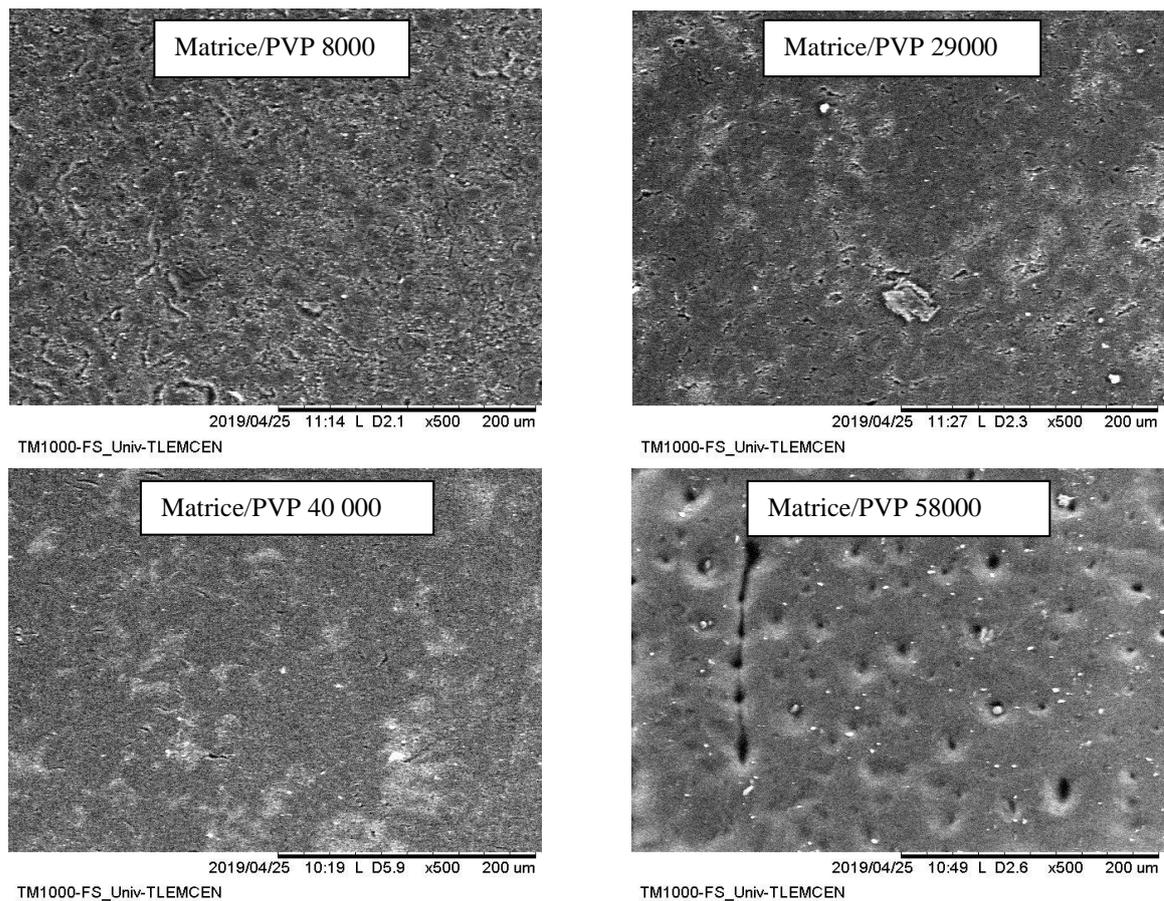


Figure III.12 : images de MEB observées à la surface des films (Matrice/PVP) avec un agrandissement de x500

La dispersion et la distribution des différentes masses de polyvinylpyrrolidone influent sur les propriétés finales des composites. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon ce qui est expliqué dans les figures ci-dessus.

Dans les images (Matrice/PVP) avec différentes masses en PVP, on observe des granulaires de la taille du micron peut-être responsables de la mauvaise interaction entre l'amylopectine et le mélange (MMT/PVP)

On constate qu'avec l'augmentation des masses de la PVP, la taille des granulaires diminue et l'homogénéité des films augmente.

2- Effet du formaldéhyde :

Les micrographies représentées sur la Figure III.13 montre l'effet de l'ajout du formaldéhyde sur la matrice.

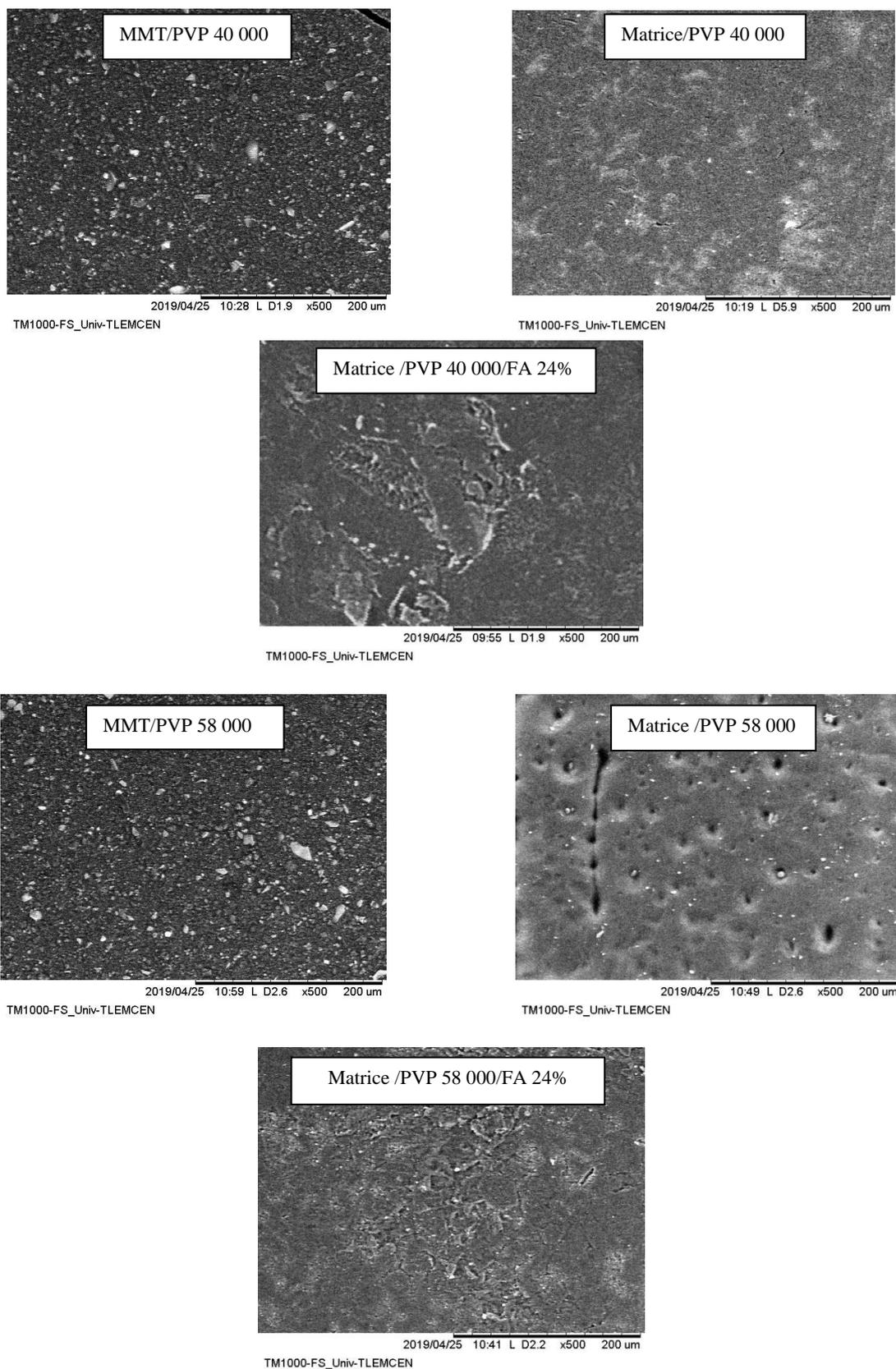


Figure III.13 : Images de MEB observées à la surface des films ; étude de l’effet des ajouts avec un agrandissement de x500.

L'image (Matrice/PVP) indique une morphologie plus homogène et une nette augmentation de la quantité de la dispersion. Cette amélioration peut être attribuée à l'intercalation de l'amidon dans le mélange (MMT/PVP).

La présence d'amas d'argile dont le diamètre équivalent peut atteindre jusqu'à environ 120µm indique un phénomène d'agglomération de l'argile lors du mélange.

La dispersion et la distribution du formaldéhyde qui influent sur les propriétés mécaniques finales des composites.

L'image (Matrice /PVP 58 000) montre une tendance à la formation des gouttelettes, ce qui indique une moindre compatibilité entre la PVP et l'amidon. Après l'ajout du formaldéhyde, la surface semblait lisse et uniforme, sans granulés d'amidon exposés où la dispersion était meilleure de la PVP dans la matrice amidon [9]. Ce qui indique une amélioration de la compatibilité avec l'ajout du formaldéhyde.

Références :

- [1] W. Ning, Z. Xingxiang, H. Na, B. Shihe, Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites, *Carbohydrate Polymers* 76 (2009) 68–73, 2008.
- [2] Y. Li, L. Zeng, Y. Zhou, T. Wang, Y. Zhang, Preparation and Characterization of Montmorillonite Intercalation Compounds with Quaternary Ammonium Surfactant: Adsorption Effect of Zearalenone. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [3] D. Mondal D. Mondal, Md.M.Mollick, B. Bhowmick, D. Maity, M. K. Bain, D. Rana, A. Mukhopadhyay, K. Dana, D. Chattopadhyay , Effect of poly(vinylpyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly(vinylalcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2013.
- [4] N. Alvarado, J. Urdaneta, J. R. Romero Figueroa, C. López de Dicastillo, M. Schmidt, M. J. Galotto, A. Guarda, Improvement of Physico-chemical Properties of Starch Films by Blending it with Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone). *J Food SciNut* 4: 036, 2018.
- [5] K. Suknunthaa, D. S. Jonesb, V. Tantishaiyakul, Properties of felodipine poly(vinylpyrrolidone) solid dispersion films and the impact of solvents, *Science Asia* 38, 2012.
- [6] A. Bendaoud, *Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose*, Thèse de doctorat, Université de Jean Monnet, 2014.
- [7] R. Saiah, *Propriétés physiques et comportement dans le temps des agro-matériaux vitreux issus de la farine de blé*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2007.
- [8] P. W. Labuschagne, M. J. John, R. E. Sadiku, Investigation of the degree of homogeneity and hydrogen bonding in PEG/PVP blends prepared in super critical CO₂: Comparison with ethanol-cast blends and physical mixtures, *J. of Super critical Fluids* 54 81–88, 2010.
- [9] A. S. El-Houssiny, A. A. M. Ward, S. H. Mansour, S. L. Abd- El- Messieh Biodegradable Blends Based on Polyvinyl Pyrrolidone for Insulation Purposes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 3879–3891, 2012.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Les films réalisés dans le cadre de ce travail de Master sont des composites hétérogènes composé de plusieurs éléments tels que l'amidon, la montmorillonite, le glycérol, la polyvinylpyrrolidone ainsi que le formaldéhyde. La matrice étant constituée d'amidon/MMT/glycérol donne lieu à des films connus pour leurs propriétés plus ou moins médiocres. Le but essentiel dans ce travail était d'améliorer certaines de ces propriétés en renforçant le composite par l'ajout d'un polymère synthétique biocompatible, le PVP qui induit une exfoliation de la MMT donnant lieu à des films plus homogènes. Les résultats obtenus lors de l'ajout du PVP montrent que plus la masse molaire est grande, plus le phénomène d'exfoliation est prononcé permettant ainsi d'améliorer les propriétés physico-chimiques de nos films.

Malgré cette amélioration apportée par l'ajout du PVP, notre composite laisse apparaître une incompatibilité interactionnelle partielle. Pour palier ce phénomène, le formaldéhyde s'avère un meilleur candidat connu pour être un bon compatibilisant et plastifiant en même temps. En effet les résultats obtenus lors de notre étude montrent que les meilleurs films sont obtenus dans le cas de l'ajout du formaldéhyde qui joue un rôle d'agent compatibilisant pour les petites concentrations et le rôle d'un compatibilisant/plastifiant pour des concentrations plus élevées.

Comme perspectives, nous prévoyons une étude d'optimisation des paramètres des différents composants comme par exemple la concentration de PVP et celle du formaldéhyde tout en complétant nos résultats par des analyses complémentaires telles que l'ATG, le MEB (avec métallisation), les essais de traction, etc...

Résumé :

Les bioplastiques constituent une alternative pour remplacer les plastiques synthétiques conventionnels. Cependant, les propriétés en général se retrouvent beaucoup plus médiocres d'où l'idée de les renforcer avec des renforts pouvant apporter les propriétés manquantes tout en préservant, en partie, le caractère biodégradable. L'objectif de ce travail est donc l'élaboration et la caractérisation des films plastique à base d'amidon de maïs, renforcés par, une charge minérale, la montmorillonite (MMT), et un polymère synthétique la polyvinylpyrrolidone (PVP), et plastifiés par le glycérol. Les études de compatibilité indiquent que le mélange amidon/PVP est incompatible. L'ajout du formaldéhyde peut améliorer dans une certaine mesure la compatibilité entre l'amidon et la PVP. Les films composites ont été élaborés par la méthode du *casting*, et caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformer de Fourier (FTIR), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et le microscope électronique à balayage (MEB).

Abstract :

Bioplastics are an alternative to replace conventional synthetic plastics. However, the properties in general are found much more mediocre hence the idea of reinforcing them with reinforcements that can provide the missing properties while preserving, in part, the biodegradable character. The objective of this work is therefore the development and characterization of plastic films based on corn starch, reinforced by a mineral filler, montmorillonite (MMT), and a synthetic polymer polyvinylpyrrolidone (PVP), and plasticized by glycerol. Compatibility studies indicate that the starch / PVP mixture is incompatible. The addition of formaldehyde can improve to a certain extent the phase separation behavior between starch and PVP. Composite films have been developed by the casting method and characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy Fourier Transform (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), mechanical analysis dynamics (DMA) and the scanning electron microscope (SEM).

ملخص :

البلاستيك الحيوي هو البديل الأمثل للبلاستيك الاصطناعي التقليدي إن الخصائص عموما هي الأكثر فقرا وبالتالي نقوم بإيجاد دعائم وتعزيزات جديدة لتعويض الخصائص المفقودة بما في ذلك من الحفاظ على التحلل البيولوجي.

الهدف من هذا العمل هو تطوير وتوصيف الشرائح البلاستيكية القائمة على نشا الذرة ، معززة بحشو معدني ، مونت موريلونيت (MMT) ، وبوليمر بولي فينيل بيروليديون صناعي (PVP) ، وملدن بواسطة الجلوسرين. تشير دراسات التوافق إلى أن خليط النشا / PVP غير متوافق. يمكن إضافة الفورمالديهايد لتحسين التوافق بين النشا و PVP .

تم تشكيل الشرائح المركبة بطريقة الصب ، وتم توصيفها بحيود الأشعة السينية (XRD) ، وتحليل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، وقياس المسعر التفاضلي للمسح التفاضلي (DSC) ، والتحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA) والمجهر الإلكتروني المسح الضوئي (MEB).