



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des Polymères

Par :

**M<sup>elle</sup> MAHIEDDINE Khadidja**

Sur le thème

---

## **Élaboration et caractérisation des composites à base de polylactide renforcé de la bentonite**

---

Soutenue publiquement le 08/07/2019 devant le jury composé de :

Mr MECHERNENE Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr DALI YUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme ZAIR Latifa	MCB	Université de Tlemcen	Encadreur

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM

# ***REMERCIEMENTS***

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je remercie en premier lieu Dieu tout puissant de m'avoir accordé la puissance et la volonté pour achever ce travail.

Je remercie tout particulièrement madame ZAIR Latifa la directrice de mon mémoire. Ses qualités pédagogiques remarquables m'ont permis de profiter de ses connaissances et ont contribué à l'avancement de mon travail en ne négligeant pas ses conseils judicieux.

Je remercie également monsieur MECHERNENE Lahcene, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, ainsi que monsieur DALI YOUCEF Boumediene, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'être l'examineur de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement monsieur BERRAYAH Abdelkader, Professeur de l'Université de Tlemcen et le directeur de laboratoire LRM, pour ses conseils judicieux. J'aimerais remercier aussi l'ensemble des personnes du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules.

# ***DÉDICACE***

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À

MA MÈRE ZOUBIDA

LA SOURCE DE LA TENDRESSE QUI M'A INONDÉ DE SON AMOUR, QUI A  
GARDÉ LES NUITS LOIN DE MOI

MON PÈRE MOHAMMED

QUI EST FATIGUÉ AFIN DE GAGNER SA VIE POUR NOUS

MON FRÈRE DJAMEL ET SA FEMME KARIMA POUR LEURS SOUTIENS ET  
LEURS AMOURS

MA SŒUR NASSIRA DE L'AIMER ET DE M'INVITER AU SUCCÈS

MA GRAND-MÈRE YACOUT, QUE DIEU AIT PITIÉ D'ELLE

MES AMIES : DALILA , KHADRA , SAMIA, ET MERYEM

TOUS CEUX QUE JE LES AIME ET QUI M'AIMENT

*Khadija*

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b> .....	01
Références bibliographiques.....	04

## CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Les polymères biodégradables .....	05
I.1.1. Généralités.....	05
a) Polymères biodégradables issus de ressources pétrochimiques...	06
b) Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.....	06
I.1.2. Les principaux mécanismes de dégradation.....	06
I.1.3. Différentes étapes de la dégradation.....	07
I.1.4. Applications des polymères biodégradables.....	08
I.2. Polylactide acide (PLA).....	09
I.2.1. Synthèse .....	10
I.2.2. Applications de PLA.....	11
I.2.3. Propriétés mécaniques et thermiques.....	11
a) Propriétés mécaniques.....	11
b) Propriétés thermiques.....	12
I.2.4. Cristallinité du PLA.....	13
a) Forme $\alpha$ .....	13
b) Forme $\beta$ .....	13
c) Forme $\gamma$ .....	13
I.2.5. Dégradation de PLA .....	14
I.3. Bentonite.....	14
I.3.1. Définition .....	14
I.3.2. Les différentes classes de la bentonite.....	15
I.3.3. Applications de la bentonite.....	15
I.3.4. Structure cristallographique.....	15
I.3.5. Structure semi –échelle.....	16
I.3.6. Modification d'argile .....	17

a) Echange cationique.....	17
b) Greffage d'organosilanes.....	18
I.4. Techniques d'élaboration des composites.....	18
I.4.1. Le mélange direct des polymères et des nanocomposites en solution.....	18
I.4.2. Le mélange dans le polymère fondu .....	19
I.4.3. La polymérisation <i>in situ</i> en présence de nanoparticules.....	20
I.5. Conclusion.....	20
Références bibliographiques .....	21

## **CHAPITRE II : Matériaux et techniques de caractérisation**

II.1. Matériaux utilisés.....	24
II.1.1. PLA .....	24
II.1.2. Bentonite .....	26
II.2. Elaboration des composites PLA/Montmorillonite .....	26
II.2.1. Voie en solution .....	26
II.2.2. Voie fondue .....	27
II.3. Techniques d'analyses expérimentales .....	28
II.3.1. Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	28
II.3.2. Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	30
II.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	31
II.3.4. Microscope optique à lumière polarisée (MOP).....	32
Références bibliographiques .....	36

## CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Analyses FTIR des composites PLA/MMT .....	38
III.1.1. Films élaborés par voie en solution .....	38
III.1.2. Films élaborés par voie fondue .....	40
III.2. Propriétés mécaniques dynamiques des composites PLA .....	42
III.2.1. Films castings .....	42
III.2.2. Films fondus .....	47
III.3. Propriétés thermiques des composites PLA/MMT.....	49
Références bibliographiques .....	53
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>54</b>

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1</b> : Classification des polymères biodégradables d’après Avérous ...	05
<b>Figure I.2</b> : Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique.....	07
<b>Figure I.3</b> : Structure chimique du PLA.....	09
<b>Figure I.4</b> : Représentation des trois stéréo-isomères de l’actide .....	09
<b>Figure I.5</b> : Voies de synthèse du PLA.....	10
<b>Figure I.6</b> : La bentonite à l’état naturel .....	14
<b>Figure I.7</b> : Représentation schématique d’un feuillet de phyllosilicate 2:1...	16
<b>Figure I.8</b> : Structure multi-échelle de la montmorillonite .....	16
<b>Figure I.9</b> : Schéma de modification de la Bentonite par échange cationique...	18
<b>Figure I.10</b> : Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....	19
<b>Figure I.11</b> : Elaboration de nanocomposites par voie directe en fusion .....	19
<b>Figure I.12</b> : Principe de polymérisation in situ d’un nanocomposite lamellaire.....	20

## CHAPITRE II : Matériaux et techniques de caractérisation

<b>Figure II.1:</b> PLA 4043D en granulés .....	25
<b>Figure II.2:</b> Représentation de la montmorillonite en poudre.....	26
<b>Figure II.3 :</b> Film PLA pur obtenu par voie en solution .....	27
<b>Figure II.4 :</b> Protocole expérimental en voie fondue (a) et le film PLA/MMT obtenu (b). .....	27
<b>Figure II.5 :</b> Spectromètre Agilent Cary 640 FTIR.....	28
<b>Figure II.6 :</b> Comparaison entre les spectres d'absorption des films PLA élaborés par solution et par voie fondue.....	29
<b>Figure II.7 :</b> Spectromètre Q800 TA Instruments.....	31
<b>Figure II.8 :</b> Spectromètre DSC Q200 TA Instruments.....	32
<b>Figure II.9 :</b> Microscope optique à lumière polarisée OLYMPUS.....	33
<b>Figure II.10 :</b> Morphologie des films PLA/MMT élaborés par voie fondue....	34
<b>Figure II.11 :</b> Morphologie des films PLA/MMT élaborés par voie en solution.....	35

## CHAPITRE III : Résultats et discussions

<b>Figure III.1</b> : Spectres IR des films PLA élaborés par solution pour différentes concentrations en MMT.....	38
<b>Figure III.2</b> : Spectres IR des films PLA élaborés par solution puis étuvé.....	39
<b>Figure III.3</b> : Spectres IR des films PLA élaborés par voie fondue.....	40
<b>Figure III.5</b> : Spectres IR des films PLA/MMT élaborés par voie fondue et contenant 2% en glycérine naturelle.....	42
<b>Figure III.6</b> : Spectres viscoélastiques d'un film PLA élaboré par solution.....	43
<b>Figure III.7</b> : Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT élaborés par voie en solution .....	44
<b>Figure III.8</b> : Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT casting étuvés.....	44
<b>Figure III.9</b> : Comparaison du rapport module de conservation composite / matrice expérimental avec les prédictions théoriques de Guth-Gold et Guth....	46
<b>Figure III.10</b> : Variation de la température de transition vitreuse des films PLA/MMT élaborés par voie en solution .....	46
<b>Figure III.11</b> : Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT élaborés par voie fondue .....	47
<b>Figure III.12</b> : Spectres viscoélastiques des facteurs de perte des films PLA/MMT élaborés par voie fondue .....	48
fondué.....	49
<b>Figure III.14</b> : Thermogrammes DSC du PLA et composites PLA/MMT élaborés par voie en solution .....	50
<b>Figure III.15</b> : Thermogrammes DSC du PLA et composites PLA/MMT élaborés par voie en solution et étuvés.....	50
<b>Figure III.16</b> : Thermogrammes DSC du PLA et composites PLA/MMT élaborés par voie fondue.....	51



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Quelques applications des biopolymères .....	08
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés mécaniques de quelques polymères. ....	12
<b>Tableau II.1</b> : Principaux grades du PLA commercialisés par Nature Works LLC sous la marque Ingeo.....	24
<b>Tableau II.2</b> : Quelques propriétés du PLA .....	25
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs de $T_g$ et $T_f$ obtenues par DSC des composites PLA/MMT .....	52

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

**DPLA** : poly (D-lactique)

**PLA** : le poly (acide lactique)

**PLLA** : poly (L-lactique)

**HDPE** : polyéthylène haute densité

**LDPE** : polyéthylène basse densité

**PA6** : Polyamide 6

**PET** : Poly (éthylène téréphtalate)

**PHA** : Polyhydroxycanoates

**PP** : Polypropylène

**PS** : Polystyrène

**FTIR** : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

**MOP** : Microscope optique à lumière polarisée

**DMA** : Analyse Mécanique Dynamique

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage

**E<sub>c</sub>** : module de Young du composite renforcé

**E<sub>m</sub>** : module de Young de la matrice de polymère pur

**E'** : module de conservation

**E''** : module de perte

**MMT** : Montmorillonite

**t** : Le temps

**Tan δ** : facteur d'amortissement

**T<sub>f</sub>** : température de fusion

**T<sub>g</sub>** : température de transition vitreuse

**α** : Facteur de forme

**ε<sub>0</sub>** : L'amplitude du cycle de déformation

**ε** : La déformation

**σ(cm<sup>-1</sup>)**: nombre d'onde

**σ<sub>0</sub>** : L'amplitude du cycle de contrainte

**σ** : La contrainte

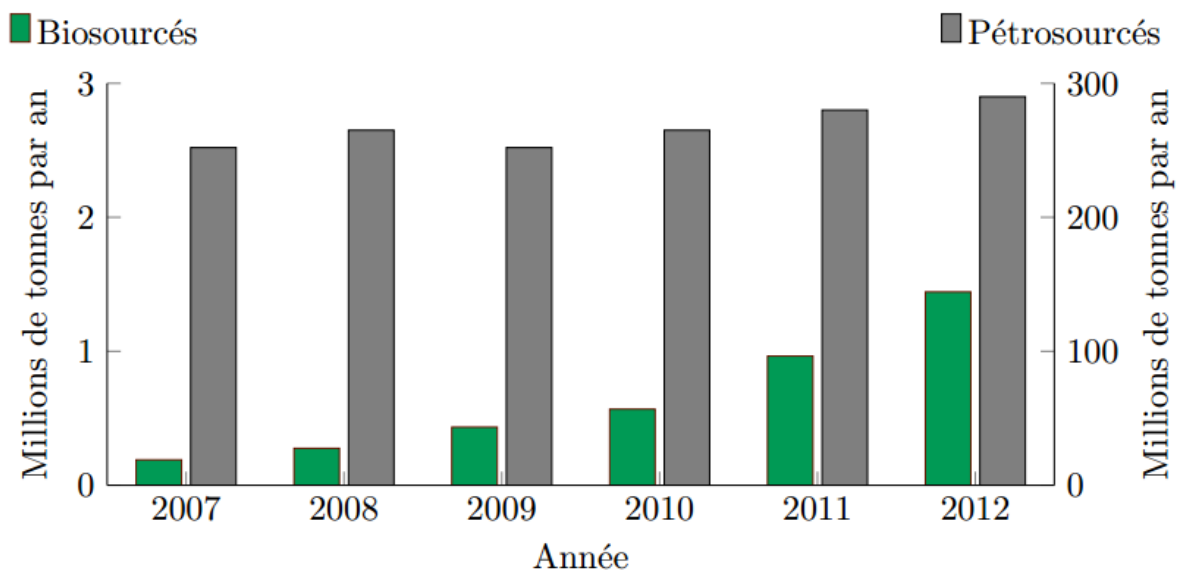
$\omega$  : La pulsation en rad/s

$\chi_c$  : Le taux de cristallinité

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'utilisation des matériaux plastiques est devenue indispensable dans notre vie quotidienne, parce qu'ils sont utilisés dans une multitude d'applications. La plupart de ces matériaux plastiques sont élaborés à partir du pétrole. Une alternative prometteuse réside dans l'utilisation de matériaux plastiques biosourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables. L'avantage de faire appel à l'utilisation de composites issus de la biomasse permet, à l'inverse de ceux provenant de ressources fossiles, d'inclure le produit d'utilisation au sein du cycle biologique (cycle du carbone) et donc ainsi de diminuer son impact sur l'environnement.

La production de plastiques biosourcés soit encore anecdotique face à la production totale des polymères (Figure 1), leur production mondiale a augmenté de plus de en plus entre 2007 et 2012 alors que celle des plastiques pétrosourcés n'a augmenté que de 15% sur cette même période.



**Figure 1** : Evolution de la production mondiale de plastiques entre 2007 et 2012 [1]

Parmi les polymères issus de ressources renouvelables, on trouve le polylactide (PLA) qui appartient à la famille des polyesters. Le PLA est synthétisé à partir d'acide lactique obtenu par fermentation de sucres ou d'amidon. Ce bioplastique constitue une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie. Cependant, son coût est encore souvent trop élevé et certaines de leurs

propriétés sont encore trop faibles pour qu'ils puissent se substituer aux polymères issus du pétrole. Le PLA a un comportement mécanique fragile et une stabilité thermique médiocre à l'état fondu.

Afin de pouvoir être utilisé dans des applications à forte valeur ajoutée, comme dans le domaine médical, de bonnes propriétés mécaniques sont incontournables. Il est donc nécessaire d'améliorer les propriétés du PLA. De ce fait, il est intéressant d'ajouter un renfort naturel. On parle dans ce cas de composites biosourcés.

Cette étude est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux composites à base de polylactide PLA et de la bentonite. La majorité des études ont été conduites sur des mélanges du PLA/argile réalisés par évaporation de solvant [2]. L'ajout de la bentonite aux solutions de polymères provoque une modification importante des propriétés rhéologiques des composites obtenus.

L'objectif de ce travail est de réaliser des composites de PLA/bentonite à l'état fondu et par évaporation de solvant, et d'étudier le comportement mécanique, thermique et la morphologie des échantillons obtenus.

Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres, dont le premier présente une étude bibliographique portant sur les biopolymères, le polylactide, la bentonite ainsi que leurs composites. Les principales caractéristiques et propriétés du PLA et de l'argile seront présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés. Dans un premier temps, les propriétés des matériaux utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de mise en forme employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisations, morphologique, thermique et mécanique seront présentées telles que la microscopie optique à lumière polarisée, la spectroscopie infrarouge, l'analyse calorimétrique différentielle et l'analyse mécanique dynamique. Nous nous intéressons également dans ce chapitre à la morphologie des films obtenus.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus à la suite des différents essais spectroscopiques, mécaniques et thermiques en utilisant la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'interprétation de ces résultats sera aussi discutée dans cette partie.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail ainsi que les différentes perspectives pour les études de future.

### Références bibliographiques

[1] : Arnaud REGAZZI, Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 12 décembre 2013.

[2] : Frédéric PEURTON, Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : Relations élaboration-structure- propriétés, thèse de doctorat, université de Lille 1, décembre 2008.

# **CHAPITRE I**

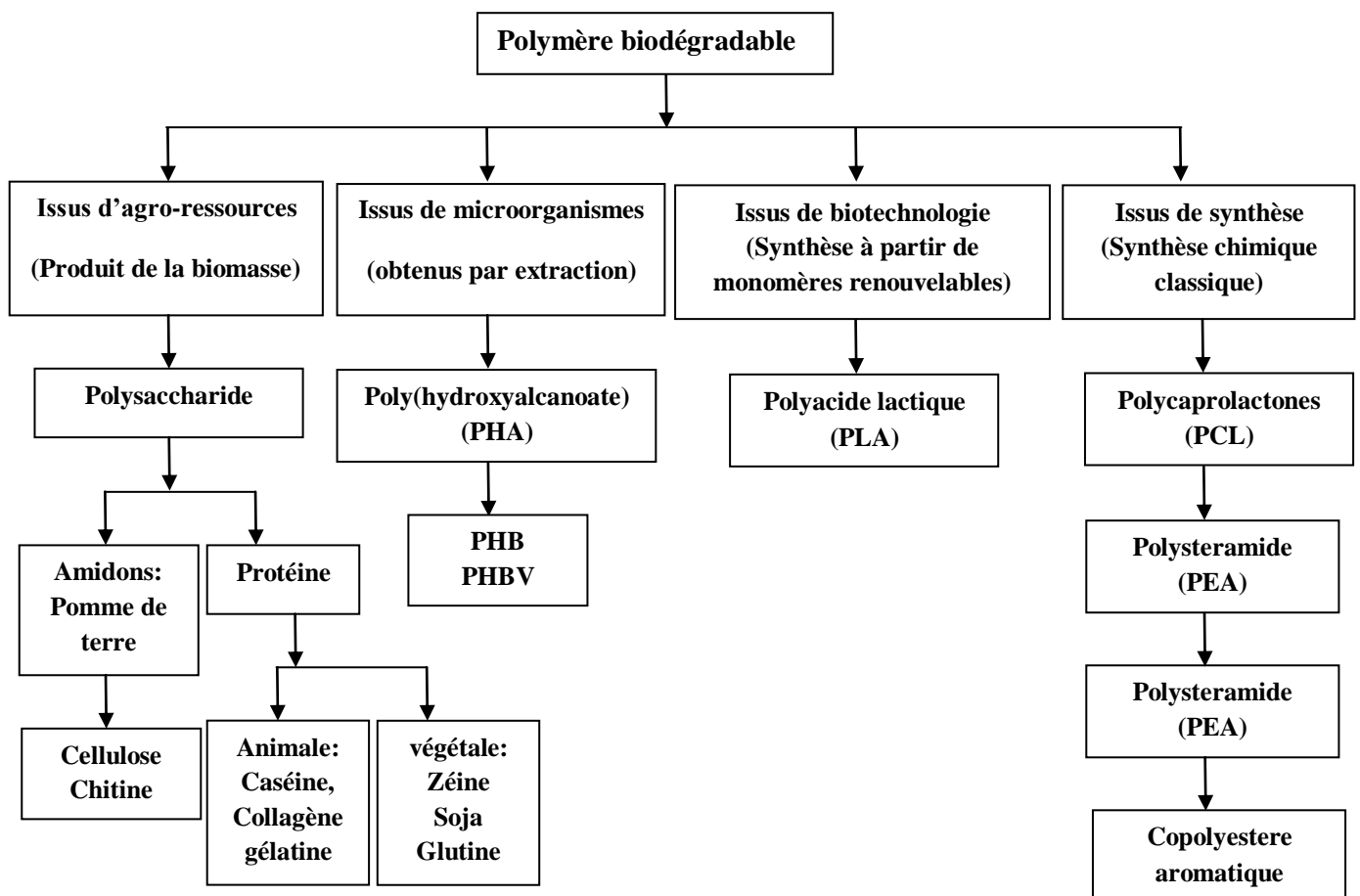
## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Les polymères biodégradables

### I.1.1. Généralités

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui peuvent se dégrader sous l'action enzymatique des micro-organismes vivant dans le milieu naturel tel que les bactéries et les champignons pour rendre ses structures plus simples et se convertir en eau, dioxyde de carbone, une nouvelle biomasse et des résidus. C'est une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques.

D'après la classification d'Avérous [1], on peut distinguer deux grandes classes des polymères biodégradables (Figure I.1), polymères biodégradables issus de ressources pétrochimiques et polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [2].



**Figure I.1 :**Classification des polymères biodégradables d'après Avérous [1].

## a) Polymères biodégradables issus de ressources pétrochimiques

Les polymères biodégradables issus de ressources pétrochimiques ont été prélevés au début des années soixante-dix. Il consiste à développer des matériaux polymères liant les bonnes propriétés des polymères conventionnels et la propriété de se dégrader par les micro-organismes. Dans cette catégorie, sont placés les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être l'amidon ou la cellulose[1].

## b) Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [3]:

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

### I.1.2. Les principaux mécanismes de dégradation

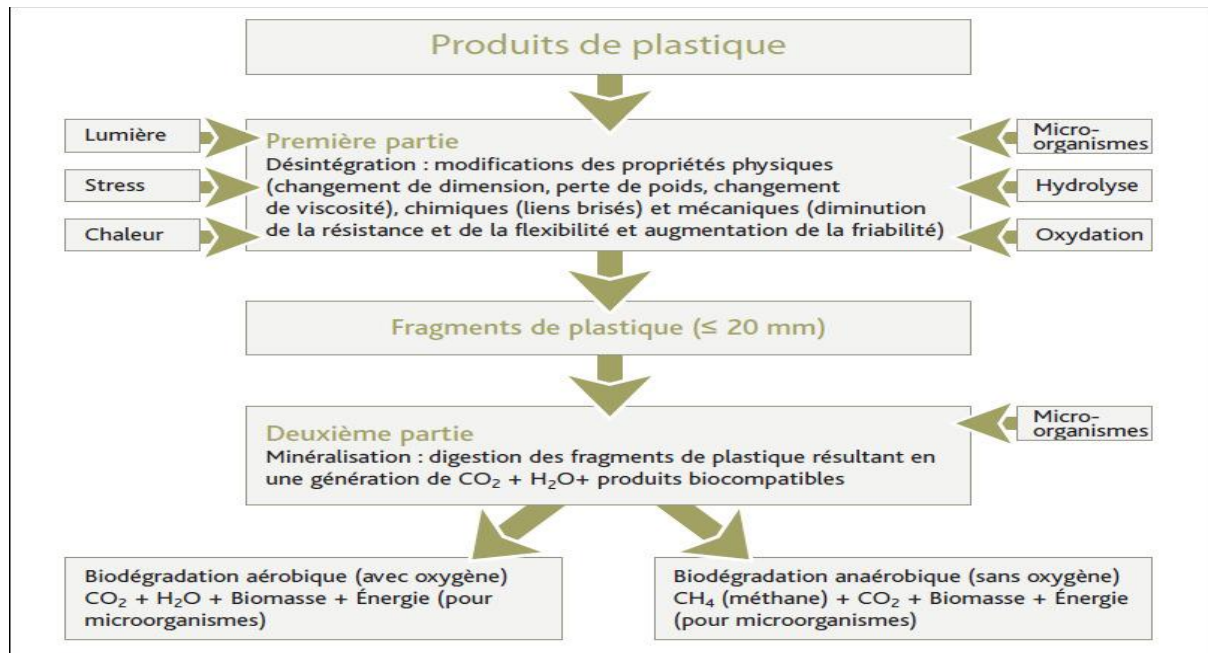
Les principaux mécanismes de la dégradation sont la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation et l'attaque biologique. La dégradation environnementale des polymères peut être divisée en processus biocatalytiques introduisant les enzymes (biodégradation) et les processus chimiques et radicalaire (dégradation physico-chimique), tels que l'oxydation, l'hydrolyse, l'irradiation.

La dégradation oxydative et la biodégradation sont les processus les plus importants impliqués dans la dégradation environnementale des polyoléfines.

### I.1.3. Différentes étapes de la dégradation

Il existe deux étapes de la dégradation : une dégradation partielle et une dégradation totale. La dégradation partielle consiste à la rupture des chaînes des polymères. Dans cette étape, la surface de contact entre le polymère et le microorganisme augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes des polymères) ou des exo-enzymes (clivages des unités monomères terminales de la chaîne principale) [3].

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules ou ils sont bioassimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse [4]. La figure I.2 illustre le processus de biodégradation d'un polymère.



**Figure I.2 :** Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique [4].

La biodégradabilité des polymères peut être mesurée notamment à partir de quatre approches communes [3]:

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

Les Mesures pour tester la biodégradabilité des polymères sont généralement basées sur un ou plusieurs de ces quatre approches de base.

### I.1.4.Applications des polymères biodégradables

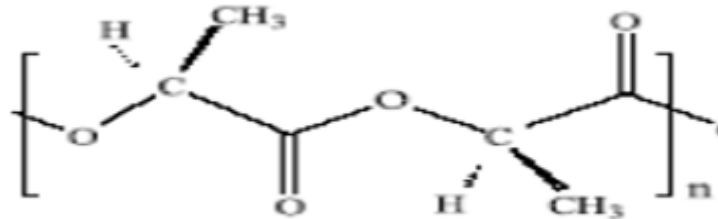
Les polymères biodégradables sont utilisés dans divers domaines, tels que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels, le remplacement des os, des pièces plates d'acier) [2]. Le tableau I.1 récapitule certaines de ces applications.

**Tableau I.1 : Quelques applications des biopolymères [3]**

<b>Polymères</b>	<b>Applications</b>	<b>Producteurs</b>
<b>Amidon</b>	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légumes, filets	Novamont, Rodenburg Biopolymers, Biotec, etc.
<b>Cellulose</b>	Emballages films alimentaires, emballages films divers, etc.	Innovia film, Eastman, Chemicals BVMazzucchelli,
<b>Poly lactide</b>	Ravier et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage film divers, blisters, etc.	Nature Works LLC, Mitsui Chemicals, Shimadzu, Galactic, etc.
<b>Polyhydroxyl- canoate</b>	Emballages cosmétiques, emballages films, ravier, couverts et jetables.	Metabolix, Procter Gamble

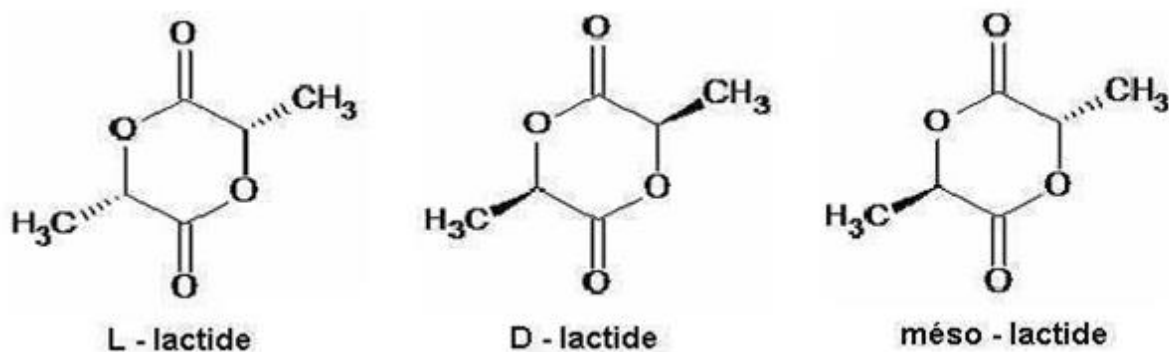
## I.2. Polylactide acide (PLA)

Le poly(acide lactide) est un matériau thermoplastique issus de ressources renouvelables (figure I. 3), similaire aux polystyrène (PS) et poly(éthylène tétraphthalate) [4]. Ce dernier est obtenu à partir de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon ou synthèse chimique. La fermentation est très utilisée grâce à l'abondance de l'amidon [5].



**Figure I.3 :** Structure chimique du PLA.

Le PLA est un polyester aliphatique ayant trois configurations stéréochimiques : le L-lactique, le D-lactique, et le méso-lactique comme l'indique la figure I.4, celui – ci constitué de l'acide L-lactique pur, est appelé aussi poly (L-lactique) ou PLLA [6].



**Figure I.4 :** Représentation des trois stéréo-isomères de l'actide.

Il a été synthétisé pour la première fois en 1845 par Théophile-Jules Pelouze suite à la condensation de l'acide lactique. En 1932, W.H. Carothers et al. ont développé une méthode de polymérisation de l'acide lactique [7]. Le prix élevé de ce PLA de première génération a limité son utilisation au domaine biomédical. Du fait de sa biocompatibilité,

il fût utilisé pour le développement de fil de suture, d'implants, ou de dispositif de relargage médicamenteux.

La création d'une entreprise Cargill Inc. et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de NatureWorks™ LLC. Cette nouvelle disponibilité du PLA associée à l'augmentation de la demande pour des produits plus "verts" et moins dépendants des ressources pétrolières engendre un engouement de la recherche pour ce matériau. Il connaît dès le début des années 2000 un essor considérable.

Les études les plus optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits non-durables (films et emballages), des produits semi-durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie, ou biens de consommation courante) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, électronique...) [8].

### I.2.1.Synthèse

Il existe plusieurs méthodes d'obtention de PLA de masses moléculaires élevées (Figure I.5). Soit par polycondensation directe de l'acide lactique comme originellement effectuée par Carothers [8] qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (Oligomères). Soit par polycondensation associée à une distillation azéotropique de l'eau formée lors de la réaction [9, 10]. Soit par polymérisation avec ouverture de cycle à partir de lactide qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées.

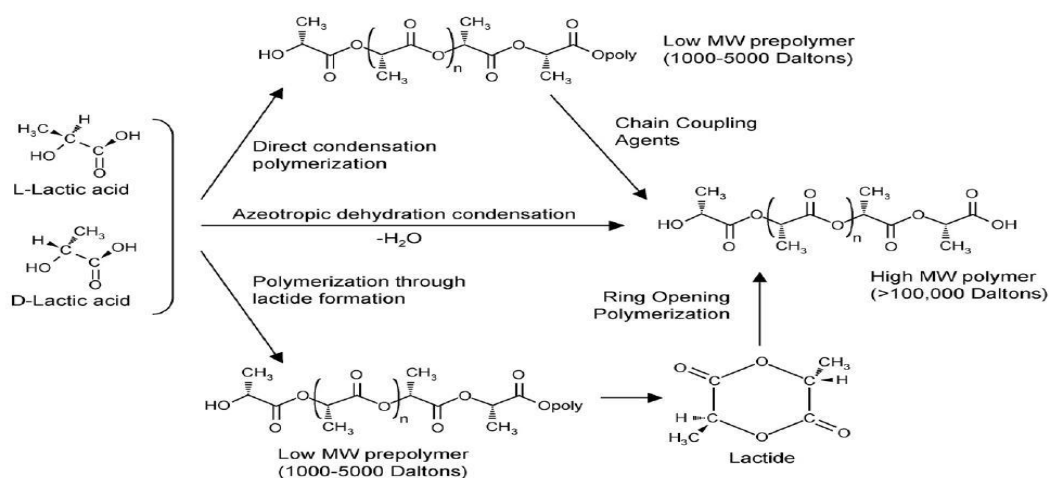


Figure I.5 : Voies de synthèse du PLA [5].

La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement (par NatureWorks) est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [10]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide (Figure I.4).

## **I.2.2.Applications de PLA**

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables, à cause de son coût de production important. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité.

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité.

## **I.2.3.Propriétés mécaniques et thermiques**

Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés thermiques, et mécaniques du PLA[11].

### **a) Propriétés mécaniques**

Le PLA présente des propriétés mécaniques relativement bonnes, avec un module élastique de l'ordre de 3 à 4 GPa et une résistance à la traction allant de 50 à 70 MPa. Cependant, son allongement à la rupture faible (de 2 à 10 %) limite son utilisation. Avec une température de transition vitreuse généralement comprise entre 60 et 70°C, il est

fragile à température ambiante et se rampe selon un mécanisme par craquelage («crazing») [12].

Le tableau I.2 présente une comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec celles des autres polymères synthétiques. Comme le polystyrène, le PLA a un haut module d'Young et une haute contrainte à la rupture mais il manque de ténacité. La ténacité du PLA peut être améliorée en le mélangeant avec un autre polymère, par copolymérisation ou par modification structurale.

**Tableau I.2:** Propriétés mécaniques de quelques polymères.

Polymère	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (GPa)	Température maximale d'utilisation (°C)
<b>PLA</b>	40 – 60	4 – 7	2.0 – 4.0	50 – 60
<b>PET</b>	69	300	2.8 – 4.1	204
<b>PS</b>	41 – 52	3	3.1	78
<b>LDPE</b>	6 – 17	-	0.1 – 0.2	65
<b>HDPE</b>	20 – 37	-	-	121
<b>PA6</b>	62 – 83	-	1.2 – 2.8	-
<b>PP</b>	33 – 38	-	1.1 – 1.5	121

## b) Propriétés thermiques

Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusqu'à 40 %. Les PLA contenant plus de 93 % d'acide lactique L sont semi-cristallins alors que les PLA contenant entre 50 et 93 % d'acide lactique L sont totalement amorphes. Par exemple, le PLLA présente une température de fusion comprise entre 170 et 183°C et une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 65°C, alors que le DPLA a une température de transition vitreuse de 59°C [13]. Drogman et al. (2005) ont montré que la température de transition vitreuse du PLA augmente avec la masse molaire et le taux d'isomère [14].

## I.2.4. Cristallinité du PLA

La microstructure du PLA a été étudiée au cours des dernières années, car le niveau de cristallinité influe sur une grande partie des propriétés de l'homopolymère PLLA (mécaniques, thermiques, chimiques, biodégradation).

Le PLA est un polymorphe, c'est-à-dire qu'il peut exister sous différentes structures cristallines, selon les conditions de préparation [3]. On dénombre trois formes cristallines majeures,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [12].

### a) *Forme $\alpha$*

La forme  $\alpha$  est la forme la plus commune des structures cristallines du PLA. Elle est généralement formée dans des conditions normales de cristallisation, depuis l'état liquide, l'état solide ou en solution. La structure cristalline de la forme  $\alpha$  a été étudiée par de nombreux auteurs, et identifiée comme une forme cristalline orthorhombique ou pseudo-orthorhombique. Elle est de conformation hélicoïdale  $10_3$  très régulière ou  $10_3$  distordue, permettant des interactions entre les groupes méthyles selon les auteurs [12].

### b) *Forme $\beta$*

La forme  $\beta$  est proposée pour la première fois par Eling et al qui l'observent sur des fibres étirées à haute température et à grande vitesse. Pour la majorité des polymères la forme  $\beta$  est obtenue par étirage à vitesse élevée de la forme régulière  $\alpha$ . Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer la structure de cette forme. On relève dans la littérature deux propositions de structure, orthorhombique et trigonal [12].

### c) *Forme $\gamma$*

La forme  $\gamma$  est également une forme cristalline particulière du PLA. Elle a été obtenue par Lotz et al par cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylbenzène. Cette forme est caractérisée comme étant également une structure orthorhombique [12].

## I.2.5. Dégradation de PLA

Généralement, la biodégradation de l'acide polylactique se fait en trois étapes. Dans la première, la dépolymérisation du PLA se produit, et ensuite le PLA dépolymérisé produit de l'acide lactique dans la deuxième étape. Enfin, dans la troisième étape, l'acide lactique se décompose en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en présence d'une enzyme produite par des microorganismes [12]. Parmi les paramètres influant sur la biodégradation du PLA, on peut citer la morphologie à l'état solide, le degré de cristallinité et la structure chimique primaire du PLA. La vitesse de la biodégradation des polymères solides est souvent déterminée par le degré de cristallinité.

## I.3. Bentonite

### I.3.1. Définition

Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, des matériaux composés d'oxygène et de silicium, on peut trouver aussi des métaux de type Fer ou Aluminium.

La bentonite est une roche argileuse colloïdale naturelle formée d'argile smectite qui représente une famille d'argiles de type 2 : 1. Elle est de couleur blanche, grise ou légèrement jaune (Figure I.6) [15]. Elle fut découverte en 1888 aux Etats Unis à fort Benton dans le Wyoming [16].

La bentonite est un adsorbant de phyllosilicate d'aluminium, argile impure importante, contenant généralement la montmorillonite qui sera utilisée dans la suite de ce travail. La bentonite contient principalement des composés minéraux tels que : le calcium, le sodium, le magnésium et le potassium qui sont des cations échangeables [17].



**Figure I.6 :** La bentonite à l'état naturel.

## I.3.2. Les différentes classes de la bentonite

Il existe trois grandes classes de la bentonite [16] :

- Les bentonites sodiques naturelles : des bentonites où le sodium est le cation échangeable, elles sont caractérisées par un gonflement et une bonne absorption.
- Les bentonites calciques naturelles : des bentonites où le calcium est le cation échangeable, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible.
- Les bentonites actives : des bentonites caractérisées par un gonflement et une activité définis par le taux d'activation. Le volume de lie formée dans le vin est directement proportionnel au taux d'activation.

## I.3.3. Applications de la bentonite

La bentonite est utilisée dans différents domaines dont on peut citer [16] :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse.
- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs.

## I.3.4. Structure cristallographique

Les phyllosilicates 2 :1 sont constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central. Les sommets d'octaèdre sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central [16]. La figure I.7 illustre la structure cristallographique des phyllosilicates de type 2 :1. La montmorillonite et l'hectorite résultent de substitutions isomorphes obtenues à partir de la smectite. La disponibilité de l'hectorite est limitée contrairement à la montmorillonite qui est très répandue.

Des substitutions isomorphes, consistant par le remplacement d'un ion métallique central de la couche octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ ) par un cation de valence moins élevée ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ), entraînent un déficit de charges dans le feuillet. Ce dernier devenant globalement négatif, des cations compensateurs se placent alors dans l'espace interfoliaire

pour compenser la charge négative du feuillet, de sorte que l'ensemble feuillet et espace interfoliaire soit électriquement neutre. Selon la nature de ces cations compensateurs ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) on parle de smectite sodique ou calcique [18].

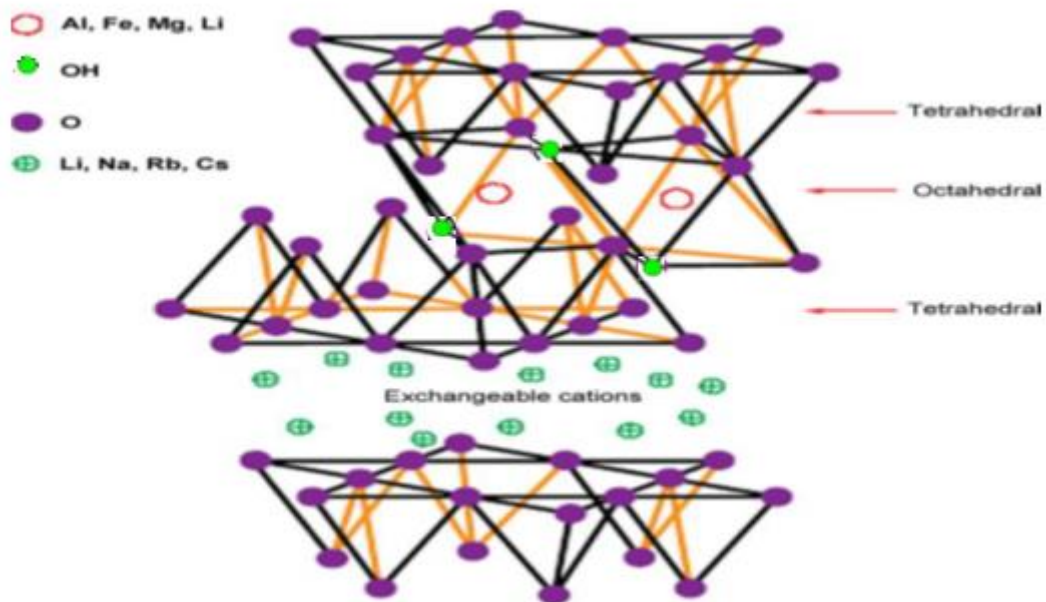


Figure I.7 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [19].

### I.3.5. Structure semi –échelle

Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation. La figure I.8 résume les différentes structures possibles.

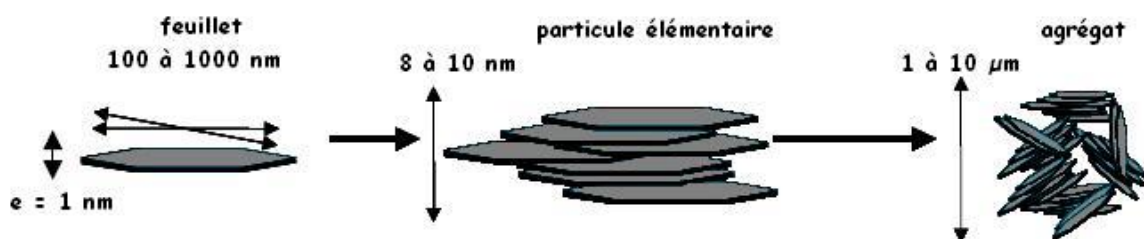


Figure I.8 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [20].

#### ➤ Le feuillet

Le feuillet est assimilable à un disque ou une plaquette qui possède des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Ces plaquettes sont considérées comme relativement souples et déformables [21].

➤ **La particule primaire ou lactoïde**

La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillet empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van Der Waals. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur et la taille de la particule est à peu près constante ; ainsi, lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente mais il y a moins de feuillets dans une particule [22].

➤ **L'agrégat**

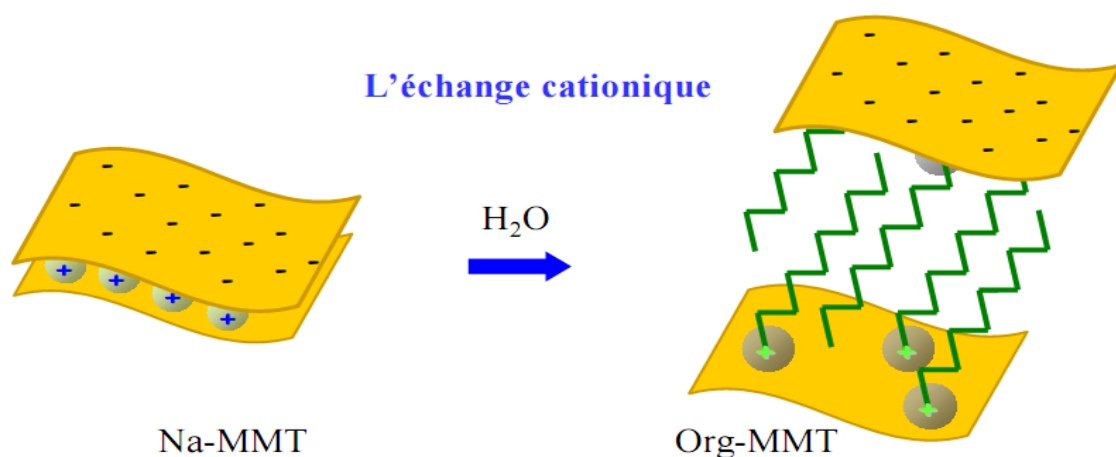
L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns [22].

### I.3.5. Modification d'argile

La méthode la plus utilisée pour la modification de l'argile est l'échange cationique. Il y a d'autres méthodes aussi intéressantes telles que : le greffage d'organosilanes.

a) **Echange cationique**

Le but essentiel de cette méthode est de compatibiliser la montmorillonite avec le polymère et d'augmenter l'espace interfoliaire de la montmorillonite (Figure I.9); elle consiste à substituer les cations compensateurs par des cations souvent utilisés, sont les ions alkylammonium [17].



**Figure I.9** : Schéma de modification de la montmorillonite par échange cationique [23]

### b) Greffage d'organosilanes

Le greffage chimique de l'organosilane sur la montmorillonite est moins répandu. Il consiste à créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et la montmorillonite. Après hydrolyse, les silanes rendus silanols à leur tour réagissent avec le groupement hydroxyle de l'argile pour former des siloxanes [17].

## I.4. Techniques d'élaboration des composites

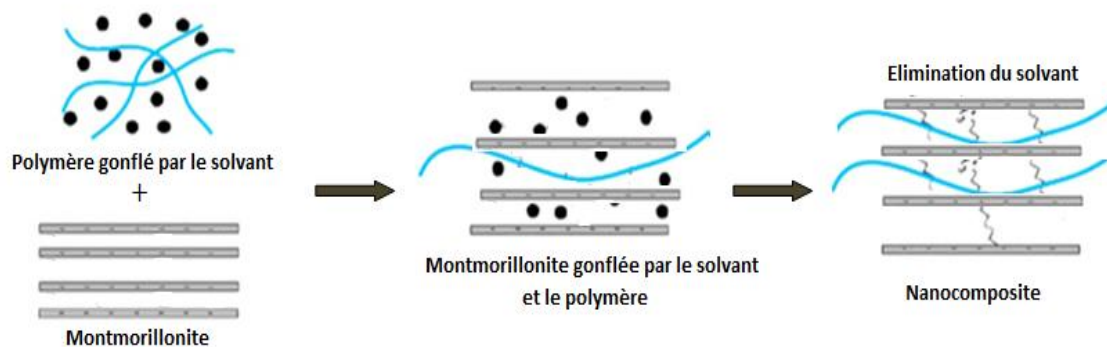
Pour élaborer un composite, il existe trois techniques à savoir :

- ✓ Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)
- ✓ Le mélange dans le polymère fondu,
- ✓ La polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules.

### I.4.1. Le mélange direct des polymères et des nanocomposites en solution

Cette méthode consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode, il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. Cette méthode d'élaboration est surtout utilisée pour les films.

L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets [22].



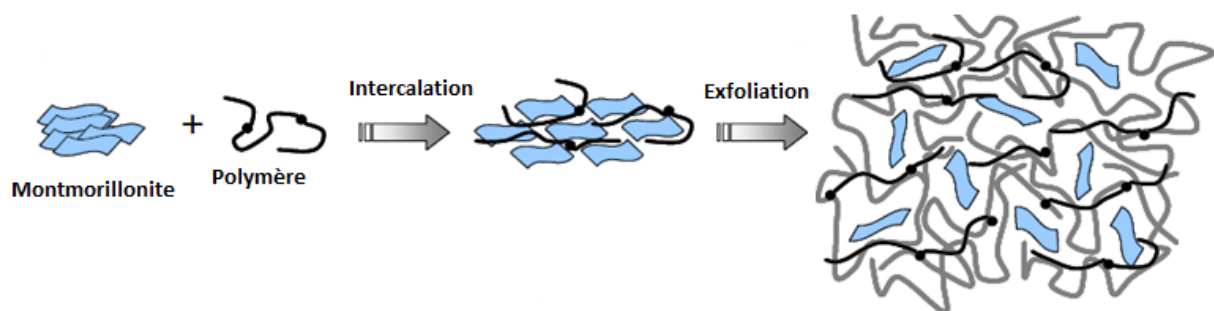
**Figure I.10 :** Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution [24].

Le principal inconvénient de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles. Cette méthode est illustrée dans la figure I.10.

#### I.4.2. Le mélange dans le polymère fondu

Cette méthode consiste à mélanger le polymère à l'état fondu avec la nanocharge (figure I.11). Cette technique ne nécessite pas de solvant. Dans ce cas, la dispersion de l'argile dépend fortement du choix du surfactant et de la condition mise en œuvre.

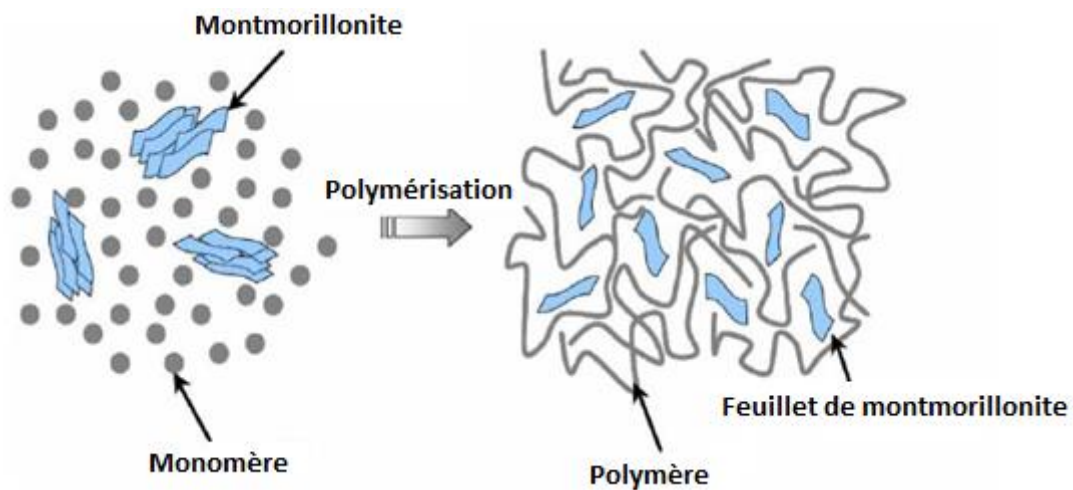
C'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels. Des machines courantes de mise en œuvre (extrudeuses et mélangeurs) sont utilisées. Cette méthode est potentiellement moins onéreuse, plus propre et moins contraignante [22].



**Figure I.11 :** Elaboration de nanocomposites par voie directe en fusion [22]

#### I.4.3. La polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est décrit sur la figure I.12. Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, en général par voie thermique [15].



**Figure I.12 :** Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire [22]

## I.5. Conclusion

Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques pour des applications à durée de vie limitée (emballages ou pour le domaine biomédical).

Le polylactide utilisé lors de cette étude est produit par Nature-Works LLC (Etats-Unis). Son procédé de synthèse est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Il a été choisi pour ses différentes applications (extrusion, thermoformage, injection et films bi-orientés).

L'utilisation des argiles lamellaires telles que la montmorillonite en faible concentration permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice polymère.

**Références bibliographiques**

- [1] : Zohra DRAOUA, Elaboration et mise en œuvre de copolymères et de nanocomposites à base de triblocs poly( $\epsilon$ -caprolactone) et de la magnite, thèse de doctorat, 10 septembre 2015.
- [2] : Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA, 26/06/06 1/16.
- [3] : Saliha CHAOUI, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, thèse de doctorat, Université FERHAT Abbas-Setif.
- [4] : Richard LAPOINTE, Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives, thèse de doctorat, Sherbrooke, Québec, Canada, 6 septembre 2012.
- [5] : Hikmet HOUICHI MANI, Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure procédé, thèse de doctorat, Université de Lyon, 25/03/2016
- [6] : NugrahaEdhi SUYATMA, Développement de films biodégradables à base de chitosane : Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la compatibilisation on structure procédé, thèse de doctorat, Université De Reims - Champagne Ardenne, 16 juin 2006.
- [7] : Matthieu ARESSY, Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Spécialité « Mécanique et Matériaux », 19 Décembre 2013.
- [8] : W.J. GROOT and T. BORÉN, Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *Int. J. Life Cycle Assess*, 15(9): p. 970-984, 2010.
- [9] : K. W. Kim and S.I.Woo, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(15.): p. 2245-2250, 2002.
- [10] : M. AJIOKA, H. SUIZU, C. Higuchi and T. Kashima, *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 59(1-3): p. 137-143.

- [11] : DORGAN JR, LEHERMEIER H, MANG M, Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (lactic acids), Journal of polymers and the environment, 2000, 8(1):1-9.
- [12] : PEREGO G, CELLA GD, BASTIOLI C, Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties, Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(1):37-43.
- [13] : AURAS R, LIM LT, Selke SEM, TSUJI H, Poly (lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications (Preface), Wiley, 2010.
- [14] : DORGAN JR, rheology of Poly (lactic acid) : Synthesis, structures, properties, processing, and applications, Ed. Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, 2010, 125-139.
- [15] : Zouheyr MOUSSAOUI, Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique, mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 13 juin 2012.
- [16] : Mohamed Amine ZENASNI, Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), thèse de doctorat, Université de Lorraine, 18 décembre 2015.
- [17] : MOKHTARI Mustapha et DJELLOULI Asmaa, Volarisation de la bentonite Algérienne : Extraction de la silice et l'Aluminium, thèse de doctorat, Université Dr. Moulay Tahar de SAIDA, 30 / 06 /2013.
- [18] : Z WANG, T J PINNAVAIA. Chem Mater, 1998, Vol 10 p 3769-3771
- [19] : Kahina ISSAADI, Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique: effet de la composition et de la nature de la nanocharge, thèse de doctorat, Université A.Mira-Bejaia, 2014/2015.
- [20] : Patrick AMARELIS, Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires : Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse, thèse de doctorat, Université PARIS 6, 5 octobre 2005.
- [21] : KOULOUGHLI SALIM, Etude expérimentale des mélanges sable bentonite- Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 08 /1/ 2007.

[22] : SEGOLENE hibon, Elaboration de formulations Polyuréthane / Nanocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux, thèse de doctorat, Insa de Lyon ,2006.

[23] : FERMAS Walid et Khennache Mehdi, Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation, mémoire de master, Université A. Mira–Bejaia, 01/7/2013.

[24] : Idir FAHEM, Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles, Université A.MIRA- BEJAIA, 29/06/2015.

# **CHAPITRE II**

## **MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTÉERISATION**

**II.1. Matériaux utilisés**

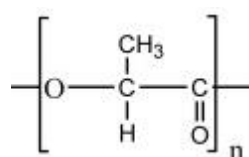
**II.1.1. PLA**

Le PLA est un polymère thermoplastique issu de ressources renouvelables, provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par une fermentation bactérienne de l'amidon ou une synthèse chimique [1]. Il existe sous différents grades comme le montre le tableau suivant :

**Tableau 1:** Principaux grades du PLA commercialisés par NatureWorks LLC sous la marque Ingeo [2].

Catégories	Grade	Principales caractéristiques
Extrusion/Thermoformage (séries 2000)	2003D	Utilisé en tant que partie d'un mélange formulé en utilisant un équipement d'extrusion traditionnel
	2500HP	Haute viscosité conçue pour cristalliser pendant le traitement
Films et feuilles (séries 4000)	4032D	Films hauts de gamme
	4043D	Films à usage général
	4044D	Grade d'extrusion réactive
	4060D	Couche thermoscellable pour films
Mousses (séries 8000)	8052D	Feuilles de mousses expansées
Liants et adhésifs (séries 10000)	10361D	Amorphes/ à bas point de fusion, résine à fort débit

Le polylactide utilisé lors de cette étude est produit par Nature-Works LLC (Etats-Unis) sous l'appellation commerciale PLA **4043D** [3]. Il a été choisi pour ses différentes applications (extrusion, thermoformage, injection et films bi-orientés). Son motif de répétition est [1] :



Le procédé de synthèse du PLA **4043D** utilisé par Nature-Works LLC est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Le polylactide se présente sous la forme de granulés opaques relativement gros d'environ 2 - 4 mm comme l'indique la figure II.1, le PLA obtenu est un semi-cristallin. Le polymère est stable à l'état fondu, à condition que les procédures d'extrusion et de séchage soient suivies.



**Figure II.1:** Le PLA 4043D en granulés

Le PLA **4043D** de Nature Works LLC (USA) peut être converti en un film à orientation biaxiale avec des températures d'utilisation allant jusqu'à 130 °C et une densité égale à 1,24 g/cm<sup>3</sup> [4]. Le tableau suivant résume quelques propriétés du PLA.

**Tableau 1 :** Quelques propriétés du PLA [5].

<b>Propriétés physiques</b>	<b>Valeurs</b>
Viscosité Relative	4
Température de fusion (°C)	145 – 160
Température de Transition vitreuse (°C)	55 – 60
<b>Propriétés mécaniques</b>	<b>Valeurs</b>
Limite d'élasticité à la traction (MPa)	60
Résistance à la traction à la rupture (MPa)	53
Module de traction (MPa)	3.6
Allongement à la traction (%)	6

**II.1.2. Bentonite**

L'argile utilisée dans ce travail est une montmorillonite K 10 non modifiée (figure II.2), elle est fournie par Sigma Aldrich. Sa structure comporte une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques ; où trois sites octaédriques de l'unité de base sont occupés par de l'aluminium et le troisième est vide. Cette argile possède une Surface spécifique de 220 – 270 m<sup>2</sup>/g.



**Figure II.2 :** Représentation de la montmorillonite en poudre

**II.2. Elaboration des composites PLA/Montmorillonite**

Deux méthodes d'élaboration sont utilisées lors de cette étude.

**II.2.1. Voie en solution**

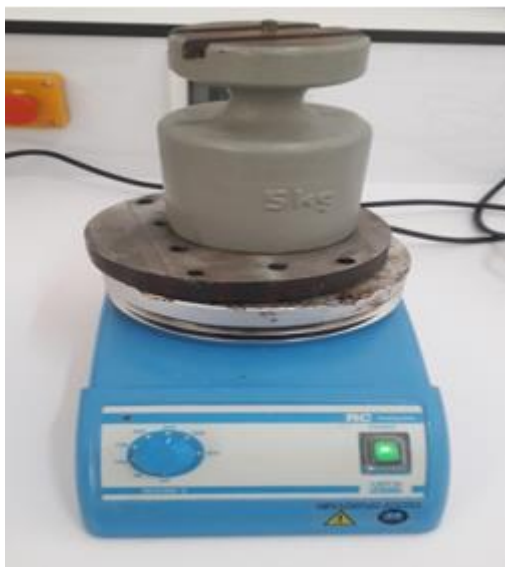
Le PLA et la montmorillonite sont mélangés dans le chloroforme qui est un bon solvant du PLA. Cette solution est placée dans un agitateur mécanique pendant trois heures pour des concentrations de 3%, 5%, 10% et 15% en montmorillonite. Ensuite le mélange obtenu est déposé sur une plaque de pétrit pour que le solvant soit évaporé. Le film PLA/MMT doit être laissé à l'air libre pendant trois jours avant de le mettre à l'étuve sous une température de 40°C pendant 24 heures. Le film obtenu est illustré sur la figure II.3. Pour préparer un film PLA pur on a mélangé 1g du PLA en granulés avec 12 g de solvant.



**Figure II.3 :** Film PLA pur obtenu par voie en solution

### II.2.2. Voie fondue

Les granulés du polylactide PLA sont déposés sur une feuille de silicone et sont organisés de telle manière à éliminer un maximum de vide. Ces granulés sont chauffés avec une plaque chauffante à une température de 250 °C jusqu'à la fusion pendant vingt minutes. Le mélange obtenu est bien étalé avec une spatule. Une autre feuille de silicone est utilisée pour couvrir ce liquide. Enfin, une presse de sept kilogramme est déposée sur le contenu pendant quinze minutes (Figure II.4.a).



(a)



(b)

**Figure II.4 :** Protocole expérimental en voie fondue (a) et le film PLA/montmorillonite obtenu (b).

Le liquide obtenu est trempé dans l'eau pour obtenir un film PLA rigide d'une épaisseur qui varie de 150 à 200  $\mu\text{m}$  environ (Figure II.4.b).

Le même protocole expérimental est utilisé dans un premier temps pour préparer des composites PLA/MMT avec différentes concentrations allant de 5% à 15% en poids.

### **II.3. Techniques de caractérisation**

#### **II.3.1. Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) 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 [6].

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 on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

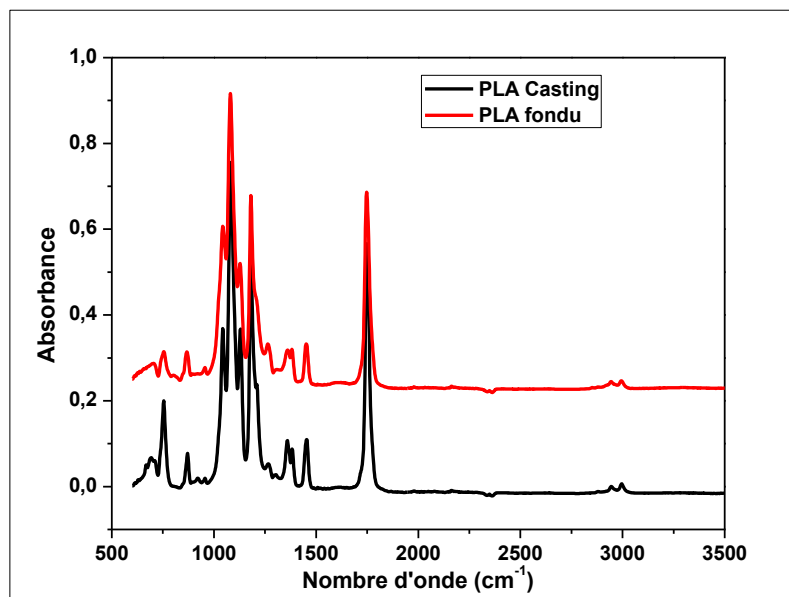
Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  en nombre d'ondes correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [7].



**Figure II.5 : Spectromètre Agilent Cary 640 FTIR**

Dans cette étude, un spectromètre Agilent Cary 640 FTIR est utilisé (Figure II.5). Il envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

La figure II.6 représente une comparaison entre deux films PLA purs, celui en rouge correspond au film PLA élaboré par voie fondue, alors que celui en noir convient au film PLA élaboré par voie en solution (casting).



**Figure II.6 :** Comparaison entre les spectres d'absorption des films PLA élaborés par solution et par voie fondue

On remarque que les deux films montrent un pic d'absorption à  $1750\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement carbonyle du PLA. L'apparition de deux bandes d'absorption de faibles intensités entre  $1500$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations d'élongation C-O. Les pics observés entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  des bandes correspondent à la liaison O-H et la liaison C-OH qui due à la vibration C-O. Le pic d'absorption à  $750\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de film casting peut être attribué au chloroforme encore présent dans le film polymère.

### II.3.2. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de mesurer les propriétés viscoélastiques en fonction de la température en appliquant une force/déformation cyclique (modifiable) à une fréquence donnée (modifiable) sur l'échantillon. L'essai permet de déterminer le module de conservation ( $E'$ ) qui caractérise la partie élastique du matériau, le module de perte qui caractérise la partie visqueuse et le facteur d'amortissement ( $\tan\delta$ ). Plusieurs modes de sollicitations peuvent être utilisés (traction/compression, flexion simple, flexion trois points, cisaillement, torsion). Lors d'une transformation de phase on observe une chute du module de conservation ( $E'$ ) et une augmentation du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) dues aux phénomènes de réorientation qui sont des processus inélastiques [8].

Le signal de déformation d'un matériau viscoélastique est donné par :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Avec :

$\varepsilon_0$  : L'amplitude du cycle de déformation

$\omega = 2\pi f$  : La pulsation en rad/s et  $t$  est le temps.

Le signal de contrainte subis par ce matériau est donné par :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

Avec :

$\sigma_0$  : L'amplitude du cycle de contrainte.

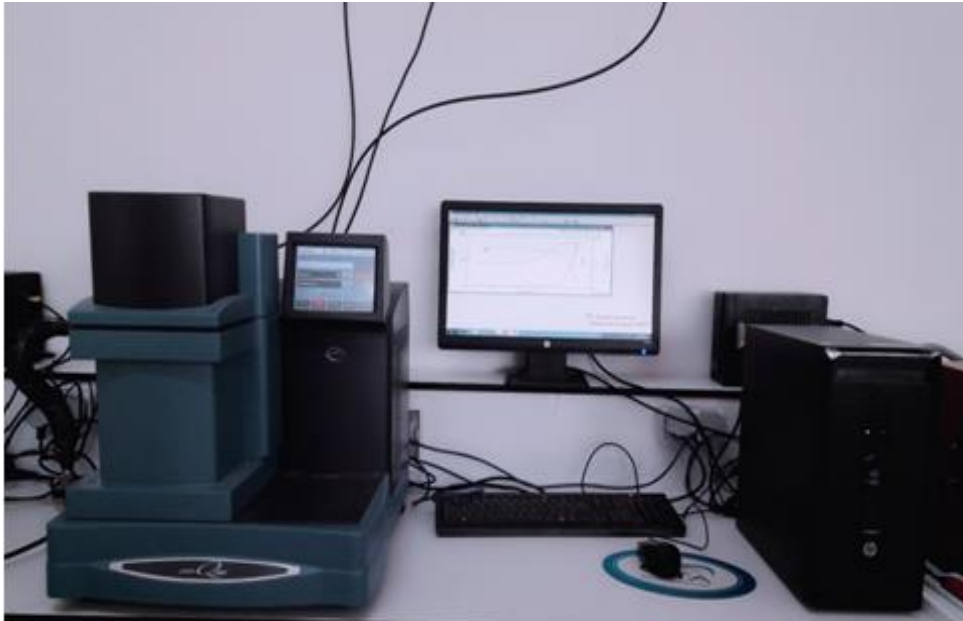
Le module élastique, le module de perte ainsi que le facteur de perte sont donnés par les expressions suivantes :

$$\dot{E} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \quad (3)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (4)$$

$$\tan \delta = E''/\dot{E} \quad (5)$$

Les essais mécaniques dynamiques sont réalisés par un spectromètre mécanique dynamique Q800 TA Instruments (Figure II.7) sur des films de 19 mm de longueur, 6.03 mm de largeur et environ 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en utilisant le programme température remp/fréquence sweep. Les mesures sont faites à une fréquence de déformation constante de 1Hz avec un taux de chauffage de 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  à partir de la température 25 $^{\circ}\text{C}$ .



**Figure II.7 :** Spectromètre Q800 TA Instruments

### **II.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC en anglais) mesure, à des temps déterminés, la différence de flux thermique entre un échantillon et une référence. Cette différence est entre le flux qui traverse la cellule de mesure (qui contient l'échantillon) et celui du témoin (substance de référence) [9, 10].

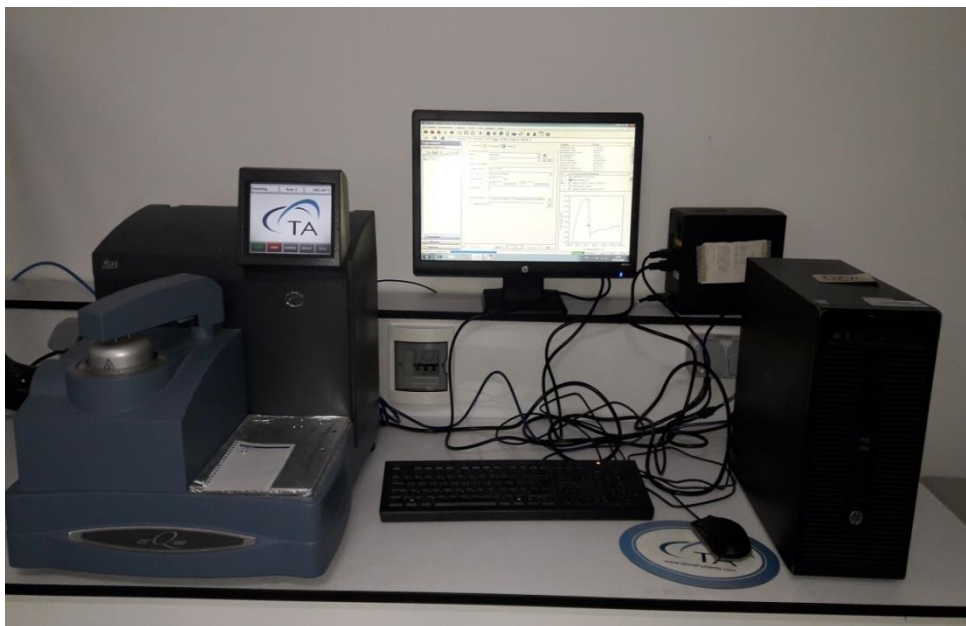
Ces flux étant mesurés par des thermocouples reliés à un système informatique de traitement du signal [10]. La température du four varie linéairement en fonction du temps.

L'analyse thermique est menée en scellant 8 à 10 mg d'échantillon de films dans une capsule en aluminium, couvercle retourné pour permettre un contact optimal du film avec le fond de la capsule et assurer les meilleurs échanges thermiques lors de l'expérimentation [10]. Cette analyse est réalisée en trois étapes. Une première montée en température pour éliminer l'historique thermique du matériau, suivi d'une phase de

refroidissement puis une deuxième montée en température sur laquelle les mesures de températures de fusion ou de transition vitreuse pourront être relevées.

Dans ce travail, les mesures sont effectuées à l'aide de Thermal Analysis Instruments (DSC Q200) équipé d'un système de refroidissement sous un flux d'azote pour protéger l'échantillon (Figure II.8).

La courbe obtenue permettra donc de mettre en évidence des phénomènes endothermiques consommateurs de chaleur (comme la fusion) et des phénomènes exothermiques qui produisent de la chaleur (tels que la cristallisation) [10].

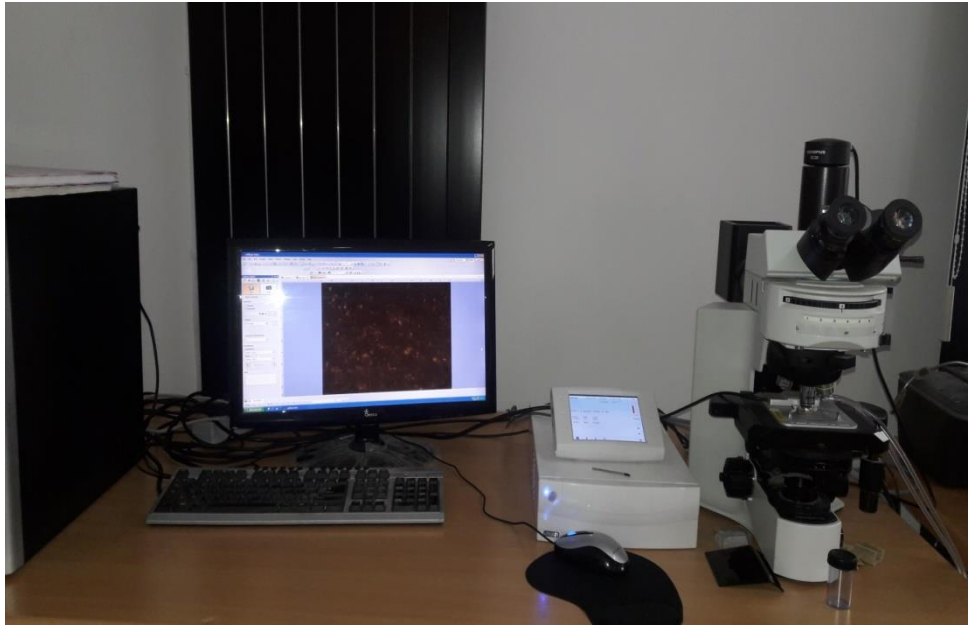


**Figure II.8 :** Spectromètre DSC Q200 TA Instruments

#### **II.3.4. Microscopie optique à lumière polarisée (MOP)**

La microscopie optique à lumière polarisée (MOP) est utilisée pour déterminer la morphologie des films PLA/MMT, la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. Le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée (par le polariseur). La morphologie des films polymères/Montmorillonite a été obtenue pour les deux modes d'élaboration fondu et casting.

La morphologie est observée pour différents grossissements, x10 et x 60. Le microscope optique OLYMPUS est utilisé dans notre travail, il est équipé par une caméra d'acquisition et piloté par un logiciel adapté (Figure II.9).

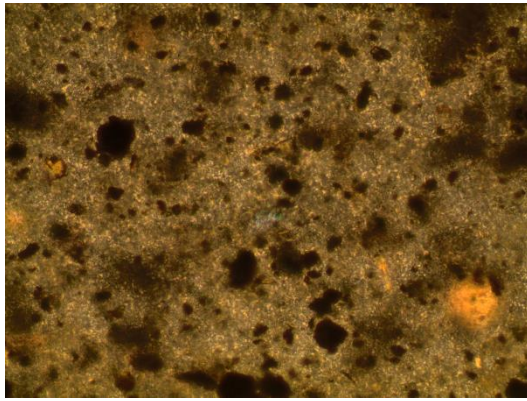


**Figure II.9 :** Microscope optique à lumière polarisée OLYMPUS

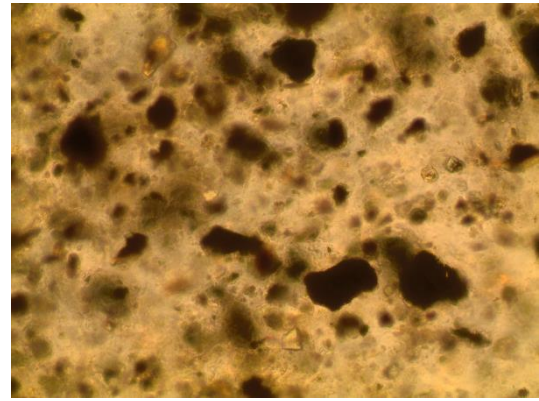
➤ **Morphologie des composites PLA/MMT**

La figure II.10 représente les images obtenues par microscopie optique des films PLA/MMT élaborés par voie fondue. La morphologie de ces films est obtenue avec un grossissement de 10. On remarque que les films PLA/5% MMT élaborés par voie fondue représentent une dispersion homogène de la montmorillonite dans la matrice PLA (Figure II.10), tandis que les films contenant 7% en MMT présentent une dispersion assez homogène. On remarque des grandes zones riches en MMT.

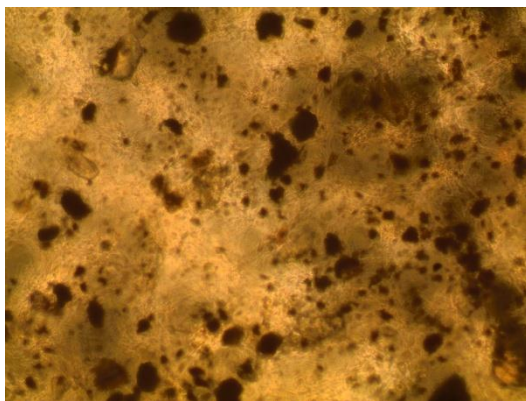
Sur la figure II.10.c et d, on représente la morphologie des films PLA à 10 % et 15 % MMT. La morphologie de ces composites est assimilable à celle des films à 7% MMT. On remarque une dispersion non homogène de la montmorillonite dans la matrice polymère.



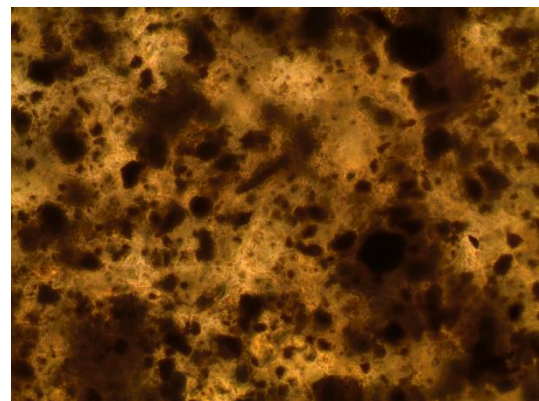
(a) 5% MMT



(b) 7% MMT



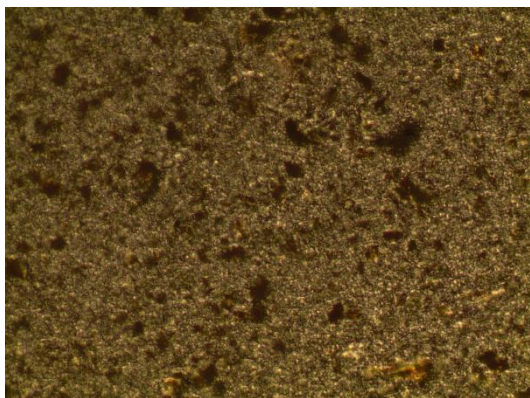
(c) 10% MMT



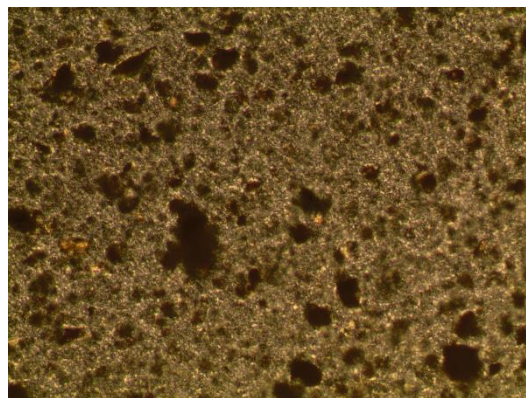
(d) 15% MMT

**Figure II.10 :** Morphologie des films PLA/MMT élaborés par voie fondue

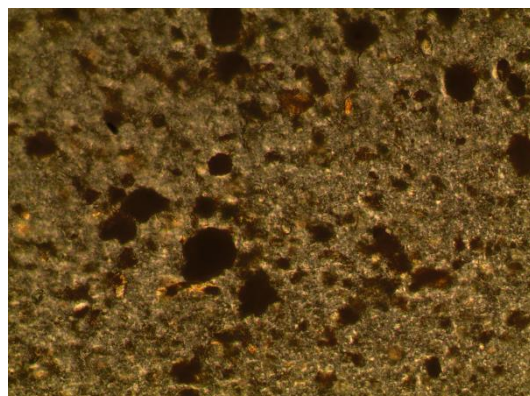
La figure II.11 illustre les images obtenues par microscopie optique des films PLA/MMT élaborés par voie en solution. La morphologie de ces films est obtenue avec un grossissement de 60. On remarque que les films PLA/5% MMT et PLA/15% MMT possèdent une dispersion homogène de l'argile dans la matrice polymère. Cela veut dire que la taille des particules est uniforme. Dans les films contenant 7 et 10% MMT, les particules d'argile sont dispersées de manière différente, on trouve des zones riches en montmorillonite, ce qui influe sur la taille des nanocharges.



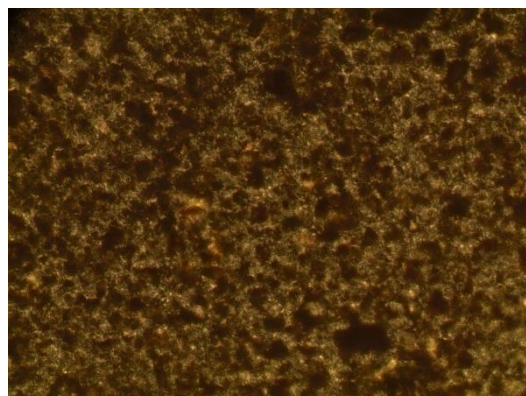
(a) 5% MMT



(b) 7% MMT



(c) 10% MMT



(d) 15% MMT

**Figure II.11** : Morphologie des films PLA/MMT élaborés par voie en solution

**Références bibliographiques**

- [1]: Mansouri Mohammed, Etude des propriétés thermiques et mécaniques des biopolymères sous faisceau d'électrons, thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 23 Avril 2017.
- [2]: Marius Murariu et Philippe Dubois, PLA composites: From production to properties, University of Mons & Materia Nova Research Centre, 5/12/2016.(R7 dubois)
- [3]: Kahina ISSAADI, Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge, thèse de doctorat, Université A.Mira-Bejaia,14/09/2015.
- [4]: Erfan Dabaghi Zadeh, Développement et caractérisation de films Biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane, Québec, Canada, Université de Laval, 2018.
- [5]: Kittawat Poonsawat and Manus Seadan, Determination of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Poly(lactic acid) by Dynamic Mechanical Properties of Polymer in Melted State Université de Silpakorn , Nakhon Pathom , Thailand,14-10-2016.
- [6]: B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire», Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).
- [7]: Wissam Ghorzi, Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants, mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, 25juin 2014.
- [8]: Thierry ALONSO, Caractérisation par essais DMA et optimisation du comportement thermomécanique de fils de NiTi Application à une aiguille médical pilotable, thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes,7 août 2006.
- [9]: Hayet Laamari, Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie, Mémoire de Magister, Université de Batna, Année Universitaire: 2007/2008.

[10]: Charlotte Jacquot, Vieillissement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymer saging : structural and functional study, thèse de doctorat, Université de Lorraine, le mardi 10 décembre 2013.

# **CHAPITRE III**

## **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation de PLA renforcé de la montmorillonite MMT. Dans un premier temps, nous présenterons une analyse des films PLA élaborés par deux modes d'élaboration ; en solution dans le chloroforme et en voie fondue sous une température de 250 °C, qui est une température inférieure à la température de dégradation du PLA. Cette analyse sera effectuée avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

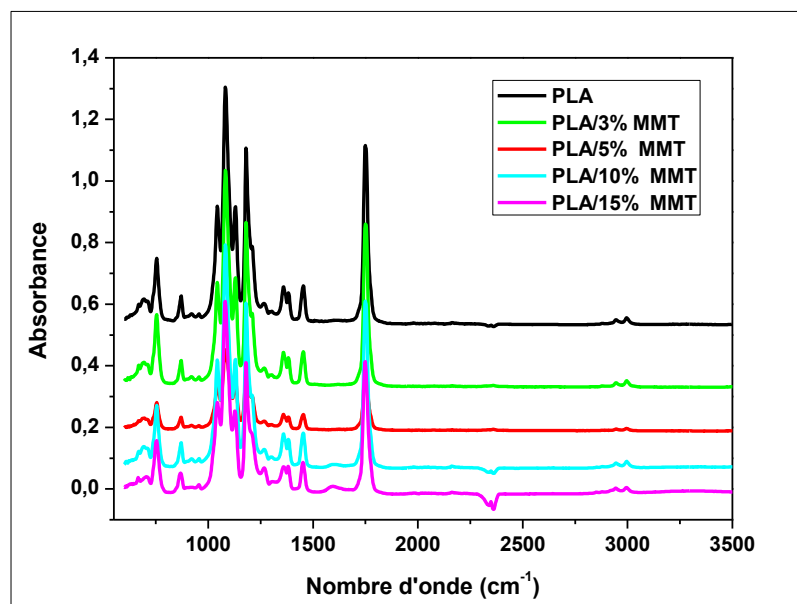
La deuxième partie sera consacrée à une caractérisation par l'analyse mécanique dynamique DMA afin de déterminer l'influence de la montmorillonite sur les propriétés viscoélastiques d'un matériau biodégradable.

Une analyse calorimétrique différentielle fait aussi partie de cette étude pour mieux illustrer les propriétés thermiques des composites PLA/MMT.

### III.1. Analyses FTIR des composites PLA/MMT :

#### III.1.1. Films élaborés par voie en solution

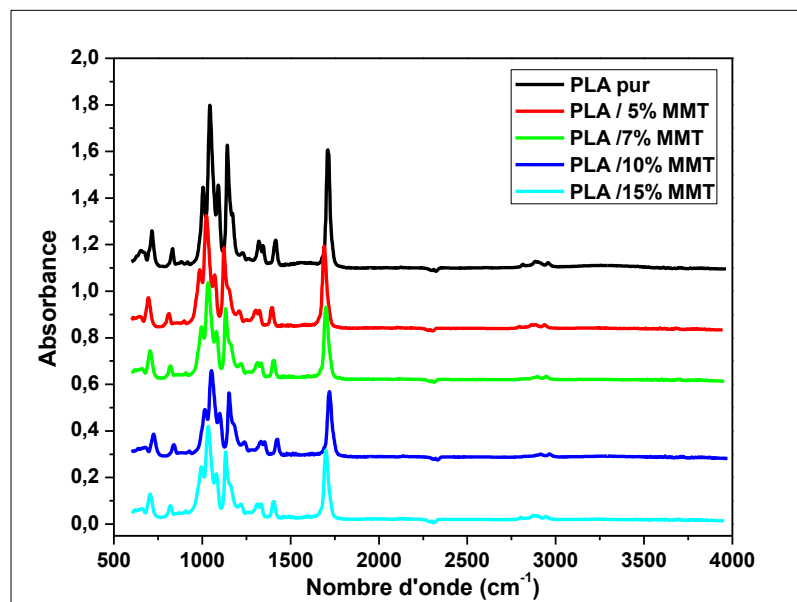
La figure III.1 montre une analyse préliminaire par infrarouge des films PLA élaboré par solution pour différentes concentrations en MMT. Les spectres des films PLA /MMT ont été réalisés par absorption directe entre 500 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.1** : Spectres IR des films PLA élaborés par solution pour différentes concentrations en MMT

On observe que le film du PLA présente un pic fin et intense à  $1752\text{ cm}^{-1}$  qui est présent aussi dans les spectres des films à 3%, 5%, 10% et 15% MMT. Ce qui correspond au carbonyle de l'ester du polymère. Une autre bande moyenne s'étale entre  $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuée aux vibrations de la liaison C-O. A  $1033\text{ cm}^{-1}$ , la présence d'une bande caractéristique aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

Les interactions entre les différentes composantes des films PLA, élaborés par solution puis étuvés pendant cinq jours, peuvent être caractérisées par FTIR. Le résultat obtenu est indiqué sur la figure III.2.



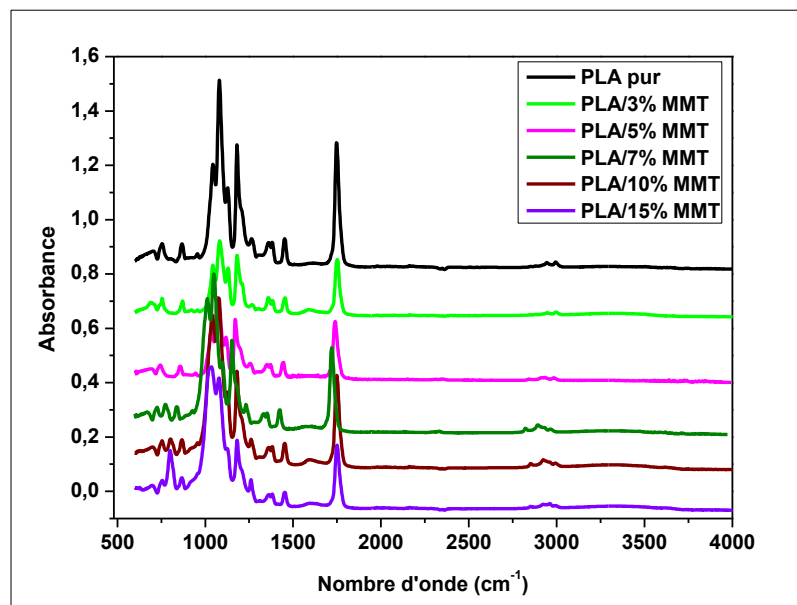
**Figure III.2 :** Spectres IR des films PLA élaborés par solution puis étuvés

Les spectres IR montrent des bandes d'absorption similaires dans le cas du film PLA pur et des films PLA/MMT à 5%, 7%, 10% et 15% MMT. On remarque une diminution importante de l'intensité d'absorption en augmentant la concentration en MMT, surtout pour les films contenant 10 et 15 % en argile.

### III.1.2. Films élaborés par voie fondue

La figure III.3 illustre l'absorbance en fonction de nombre d'onde  $\sigma$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , des films PLA élaborés par voie fondue pour des concentrations de 3% à 15% en MMT.

Les spectres IR présentent toujours une bande d'absorption à  $1750 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe carbonyle C=O. La présence de deux bandes d'absorption entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , avec une forte intensité, correspond à des vibrations d'élongation C-O. On remarque que l'intensité d'absorption diminue en ajoutant la montmorillonite 3% et 5%, ce qui montre une bonne compatibilité entre la matrice et l'argile.



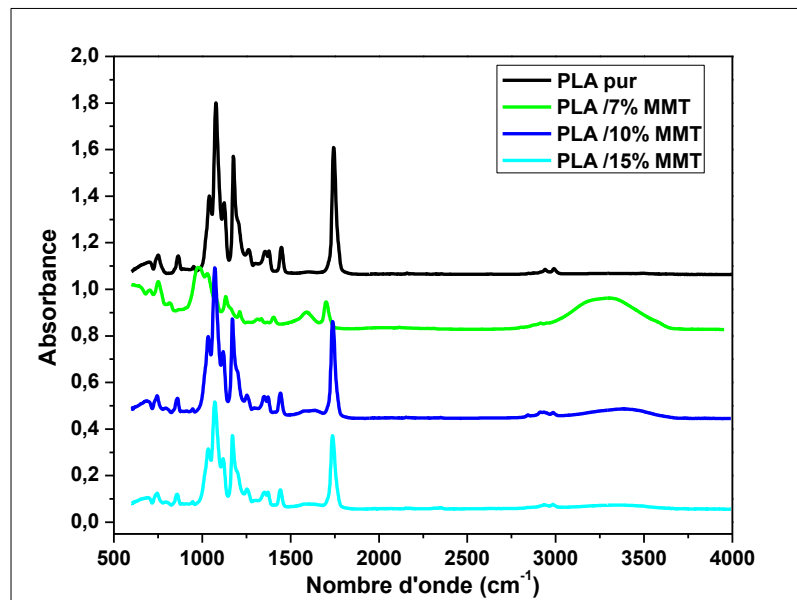
**Figure III. 3 :** Spectres IR des films PLA/MMT élaborés par voie fondue

Les composites à 10 % et 15% en MMT possèdent une bande caractéristique aux vibrations de déformation O-H  $\text{cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  est devenue large comparativement à celle du PLA pur, c'est une bande intense correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O qui est située entre  $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1033,80 \text{ cm}^{-1}$ . On remarque la présence d'une bande observée à  $797 \text{ cm}^{-1}$  pour les composites à 15% MMT, attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Al.

➤ **Dégradation des films fondus sous effet de l'humidité**

Les films PLA/MMT élaborés par voie fondue ont été laissés à l'air libre pendant quinze jours. La figure III.4 montre les spectres infrarouges entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$  du PLA 4043D élaboré par voie fondue pour différentes concentrations en MMT (7%, 10% et 15%). On constate une modification de la bande des carbonyles située entre 1500 et 1791  $\text{cm}^{-1}$ .

L'apparition de la bande située entre 3100 et 3650  $\text{cm}^{-1}$  montre une désintégration claire pour le film PLA /7% MMT, c'est la liaison O-H liée (liaison hydrogène), ceci est accompagné d'une diminution de pourcentage d'absorption (environ 0.4%) comparativement avec le PLA pur qui absorbe 0.8% du rayonnement IR.

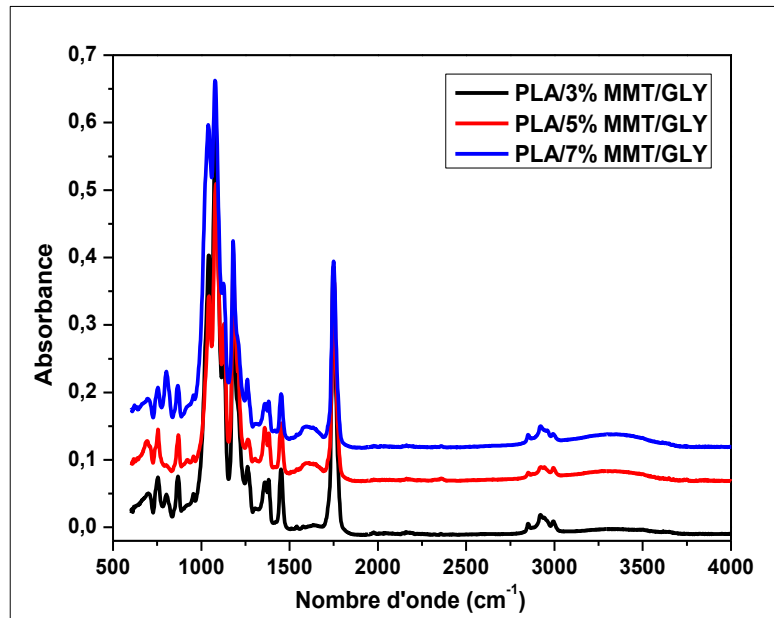


**Figure III. 4 :** Effet de l'humidité sur les spectres des films PLA fondus

Pour mieux obtenir une compatibilité entre la matrice PLA et les charges de la montmorillonite, il est nécessaire d'ajouter un plastifiant. Notre choix était la glycérine qui reste un produit naturel.

La figure III.5 montre les spectres infra-rouge obtenus pour des films PLA/MMT contenant 2% en glycérine. Cette analyse a mis en évidence des nouvelles bandes d'absorption de la glycérine, en particulier celles qui sont attribuées aux liaisons d'élongation O-H à 3500  $\text{cm}^{-1}$ , la liaison -C-C à 2800  $\text{cm}^{-1}$  avec une intensité faible vu le

pourcentage en glycérine utilisé dans ce travail, et la liaison C-H de 3200 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui est présente avec une faible intensité. On remarque aussi la présence de la double liaison C=O à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande d'absorption faible est remarquée à 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux liaisons =C-H et C=C [1].



**Figure III.5 :** Spectres IR des films PLA/MMT élaborés par voie fondue et contenant 2% en glycérine naturelle

### III.2. Propriétés mécaniques dynamiques des composites PLA/MMT :

Le comportement viscoélastique des nanobiocomposites dépend fortement des interactions entre les nanocharges d'une part, et entre la matrice et les nanocharges d'autre part. Ce comportement fournit des informations utiles sur la structure des nanocomposites.

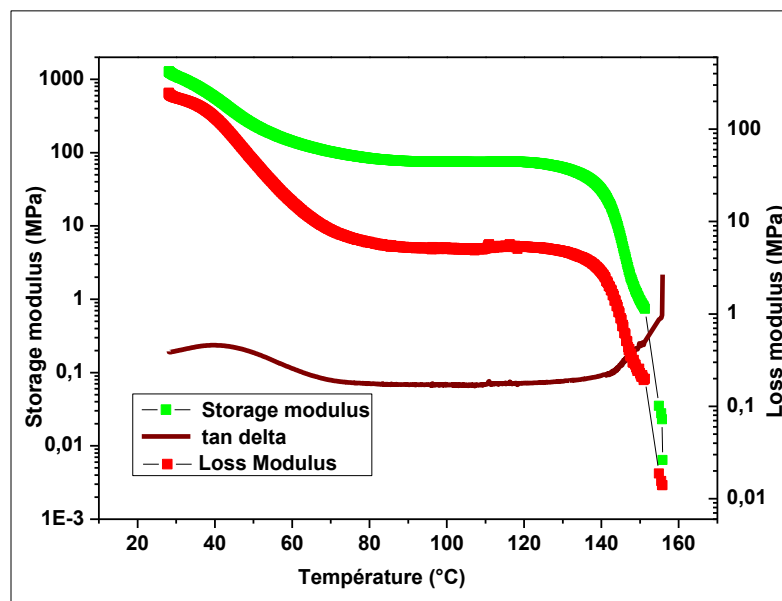
#### III.2.1. Films castings :

La figure III.6 montre la variation de module de conservation (Storage modulus), module de perte (Loss modulus) et  $\tan(\delta)$  en fonction de la température d'un film PLA pur élaboré par solution des granulés dans le chloroforme.

L'allure de module de conservation présente l'absence du plateau vitreux caractérisant la rigidité de matériau. Le module d'élasticité du film PLA pur, dans ce cas, évolue jusqu'à 1180 MPa. Le film PLA élaboré par solution dans le chloroforme a une transition

vitreuse vers 42°C. Cette transition est suivie d'un plateau caoutchoutique qui commence à 80°C et enfin, la région terminale qui donne la fusion de l'échantillon à environ 137°C.

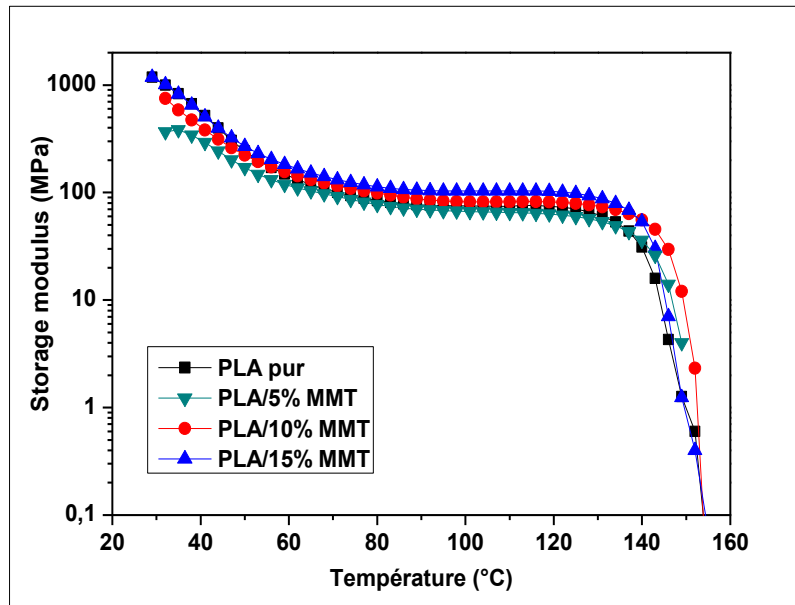
Le module de perte caractérise la composante visqueuse du matériau. La viscosité traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique irréversiblement perdue sous forme de chaleur. Ce phénomène est associé à l'écoulement des chaînes de molécules. Dans ce cas, il présente la même allure observée pour le module de conservation. Le spectre de  $\tan(\delta)$  montre une transition vitreuse à 41.92 °C.



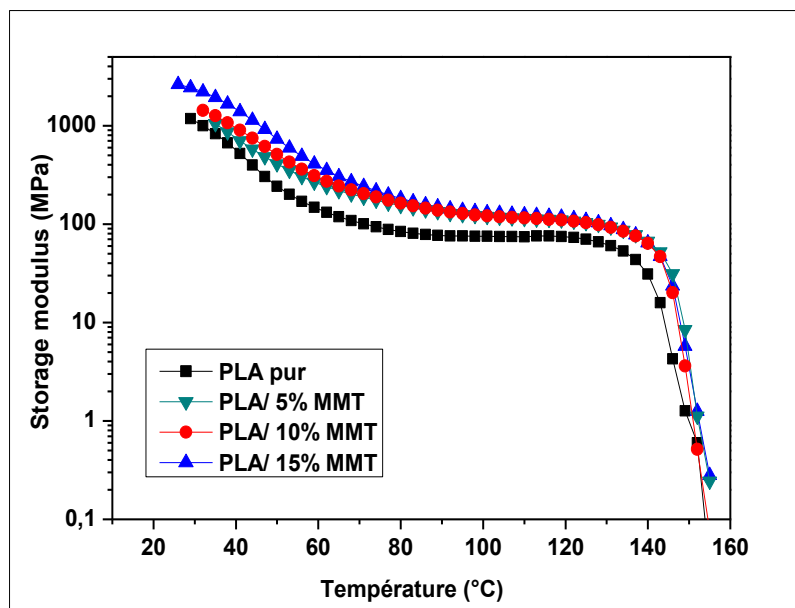
**Figure III. 6** : Spectres viscoélastiques d'un film PLA élaboré par solution

L'évolution des modules de conservation des films PLA/MMT est illustrée sur la figure III.7. On remarque toujours l'absence du plateau vitreux pour les différentes concentrations en MMT. Ceci peut être dû à l'effet du solvant présent lors de l'élaboration des films. On constate trois régions principales : la transition vitreuse, le plateau caoutchoutique et la région terminale qui donne la fusion de l'échantillon.

Les films PLA/MMT à différentes concentrations ont un comportement viscoélastique. La présence de la montmorillonite conduit à une petite variation du module dans la partie caoutchoutique comparativement au film PLA pur.



**Figure III.7 :** Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT élaborés par voie en solution



**Figure III.8 :** Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT casting étuvés

La figure III.8 illustre les spectres DMA des films casting étuvés cinq jours à 40°C. Au – dessous de la  $T_g$  du PLA, l'ajout d'une concentration en MMT mène à une augmentation du module de conservation de 1180 MPa (PLA pur) à 2630 MPa (15% MMT). La

température de transition vitreuse des composites PLA/MMT augmente de 41 °C pour le film pur à 53 °C pour le système PLA/MMT à 15% en montmorillonite.

Au – dessous de la  $T_g$  du composite, le module plateau caoutchoutique augmente de 70 MPa dans le cas du PLA pur jusqu'à 143 MPa dans le cas des composites à 5%, 10% et 15% en MMT. On peut constater que la variation de la concentration en MMT influe beaucoup plus sur la partie caoutchoutique.

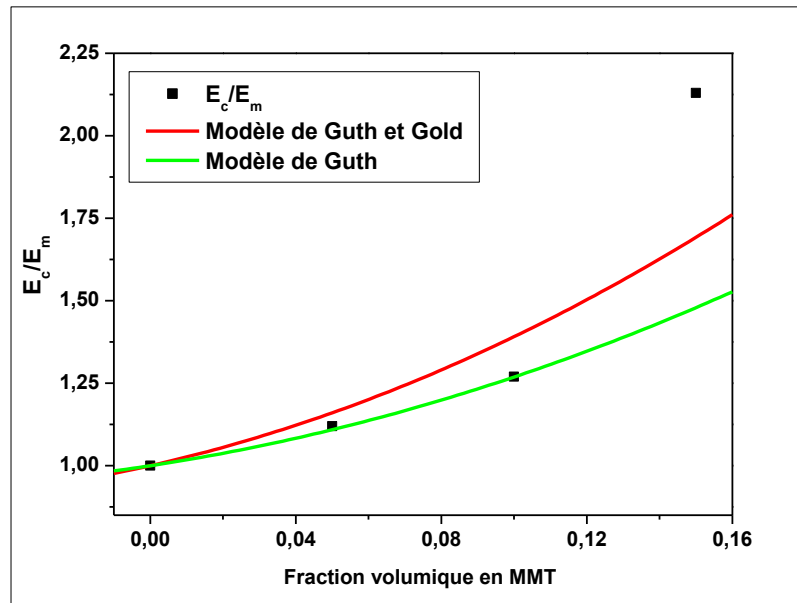
Les propriétés mécaniques peuvent être étudiées ; en comparant les résultats expérimentaux et les prédictions basées sur les différents modèles analytiques simples ; proposés dans la plupart des études sur les composites à renfort. Guth et Gold [2] ont développé un rapport entre le module de Young du composite renforcé ( $E_c$ ) et celui de la matrice de polymère pur ( $E_m$ ) à l'aide d'un second terme en tenant compte seulement des particules sphériques:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2 \quad (\text{III.1})$$

Guth [3] a généralisé ce modèle en tenant compte de la géométrie des particules à l'aide de l'expression précédente ; où  $\alpha$  est un facteur de forme pour des renforts non sphériques,  $\alpha = l/d$ ,  $l$  et  $d$  sont la longueur et la largeur de la particule.

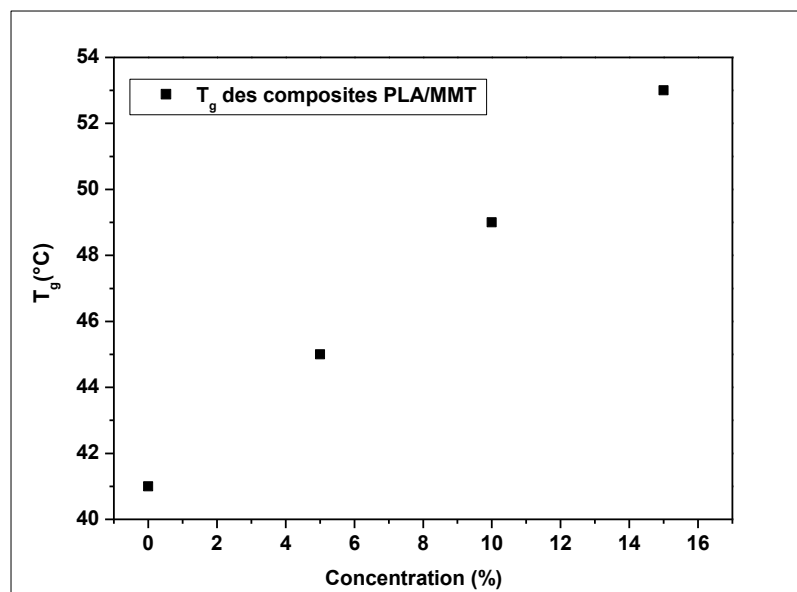
$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 0.67\alpha\varphi + 1.62\alpha^2\varphi^2 \quad (\text{III.2})$$

La figure III.9 donne une comparaison entre le rapport expérimental  $E_c/E_m$  des systèmes PLA/MMT et la prédiction théorique de Guth et Gold et celle de Guth. On peut dire que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec le modèle théorique de Guth puisque le dernier point est en dehors de la gamme de renfort des matériaux.



**Figure III. 9 :** Comparaison du rapport module de conservation composite/matrice expérimental avec les prédictions théoriques de Guth-Gold et Guth.

La variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en MMT est illustrée sur la figure III.10. La  $T_g$  varie de 41 °C pour le film pur à 53 °C pour le système PLA/MMT à 15% d'argile, donc la présence des charges MMT dans la matrice PLA conduit à une modification des propriétés de celle –ci.

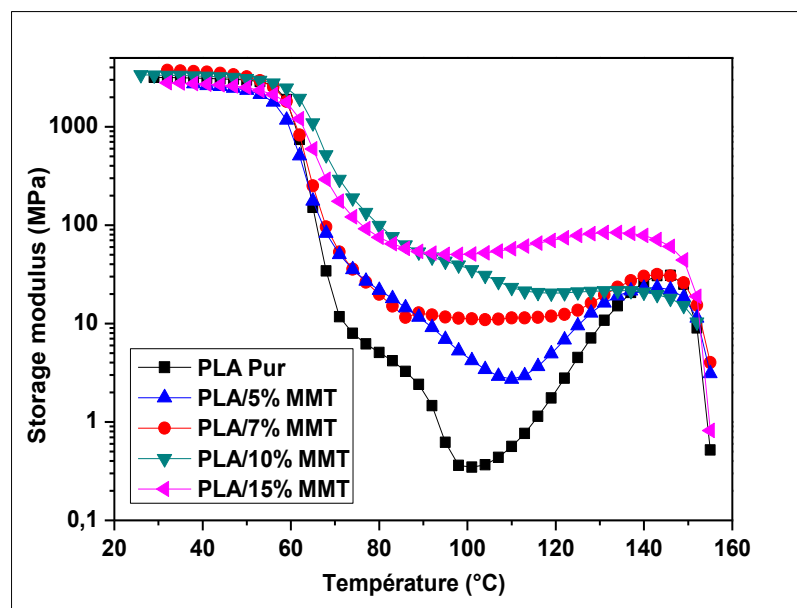


**Figure III.10 :** Variation de la température de transition vitreuse des films PLA/MMT élaborés par voie en solution

### III.2.2. Films fondus :

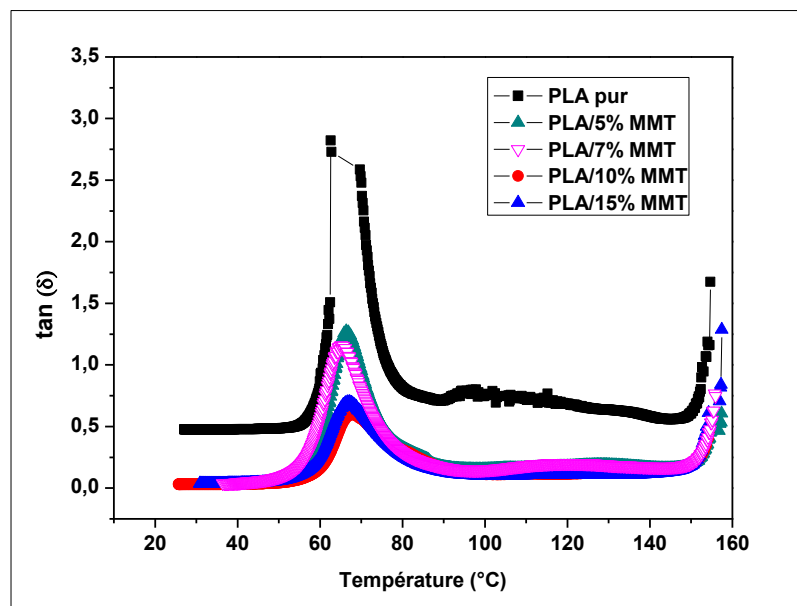
L'évolution des modules de conservation, en fonction de la température, des systèmes PLA/MMT préparés par voie fondue est représentée sur la figure III.11. On remarque un plateau vitreux sur l'allure de module de conservation jusqu'à environ 60°C ; suivi d'une relaxation caractéristique de la transition vitreuse et enfin, la fusion du PLA qui commence à 150°C.

Les spectres viscoélastiques des modules de conservation  $E'$  pour les systèmes PLA/MMT, montrent des plateaux vitreux qui sont observés à des températures de 20°C à 60°C suivis d'une relaxation caractéristique de la transition vitreuse des composites PLA/MMT. Une chute brusque du module  $E'$  est observée jusqu'à l'apparition de la cristallinité froide. Ensuite, la fusion des composites 5% et 10% MMT est observée au voisinage de 150 °C. Les échantillons à 7% et 15% MMT montrent un plateau caoutchoutique à partir de 90 °C. Une augmentation de module de conservation, en fonction de la concentration, est observée au dessus de la transition vitreuse, cette augmentation est attribuée à un degré significatif d'exfoliation des feuillets de la montmorillonite, résultant de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice polymère.



**Figure III. 11 :** Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT élaborés par voie fondue

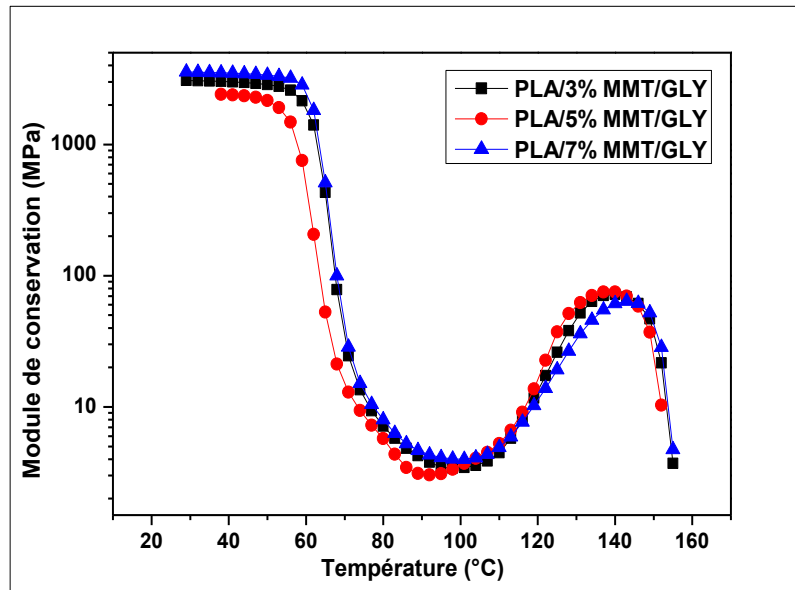
La figure III.12 représente le facteur d'amortissement qui est le rapport entre le module visqueux du nanobiocomposite sur le module élastique du matériau ( $\tan \delta = E''/E'$ ). Le film PLA pur possède un facteur de perte de l'ordre de 2.7. Les nanobiocomposites contenant 10 et 15% en MMT présentent un facteur d'amortissement plus faible que ceux contenant 5 et 7% en MMT. Cette diminution de l'intensité du pic peut être expliquée par la présence des enchevêtrements.



**Figure III. 12 :** Spectres viscoélastiques des facteurs de perte des films PLA/MMT élaborés par voie fondue

A partir des spectres donnés sur la figure III.12, on peut déterminer aussi la température de transition vitreuse. La  $T_g$  du PLA pur est environ à 63°C, la présence d'un seul pic de relaxation peut être expliquée par la miscibilité du mélange fondu PLA/MMT. On remarque une légère augmentation de la température de transition vitreuse des composites PLA/MMT comparativement avec celle de polymère pur. Le PLA pur présente une température de cristallisation à environ 90°C, ce pic de transition n'apparaît pas dans les échantillons contenant la montmorillonite, ceci est dû au caractère amorphe de ces composites.

L'ajout de 2% de la glycérine à modifier le comportement mécanique des composites PLA/MMT (Figure III.13). Le module vitreux du PLA/7% MMT était environ 2500 MPa, alors que celui de même composite, dans la même gamme de température, est de l'ordre de 3663 MPa en présence de la glycérine. Donc, la glycérine joue le rôle d'un agent de compatibilité entre la matrice PLA et les nanocharges d'argile.

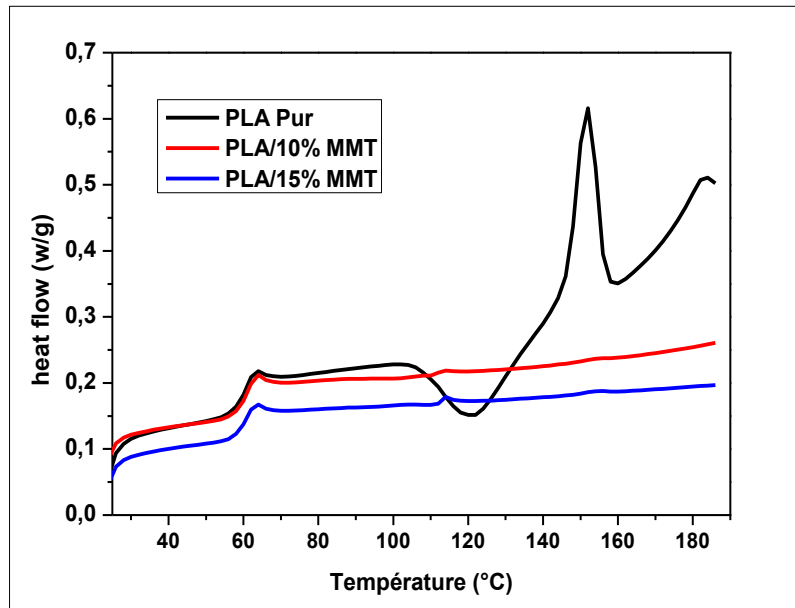


**Figure III.13 :** Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/MMT/GLy pour différentes concentrations en MMT élaborés par voie fondue

### III.3. Propriétés thermiques des composites PLA/MMT :

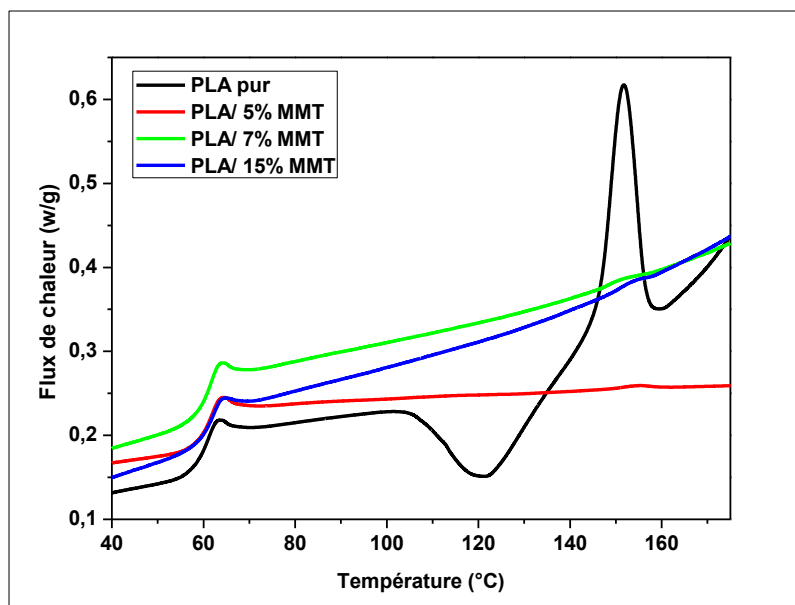
Les thermogrammes DSC du PLA et des nanocomposites PLA/MMT lors du deuxième chauffage sont représentés sur la figure III.14. La température de transition vitreuse du PLA est apparue à 63 °C. Cette température reste constante pour les composites PLA/MMT.

Le film PLA pur présente une température de cristallinité à 120 °C, alors que sa température de fusion est au voisinage de 152 °C. La superposition des thermogrammes DSC du PLA et des nanocomposites montre que l'intensité du pic de cristallinité a disparue avec l'addition de la montmorillonite. Un pic est apparu à 113 °C peut correspondre à la fusion des composites PLA/MMT.



**Figure III. 14 :** Thermogrammes DSC du PLA et composites PLA/MMT élaborés par voie en solution

Les mêmes nanocomposites PLA/MMT sont étuvés pendant cinq jours ; pour éliminer l'effet de l'humidité. Leurs thermogrammes DSC sont représentés sur la figure III.15. On remarque que la transition vitreuse est à 63 °C, cette température possède la même valeur dans le cas des composites PLA/MMT.

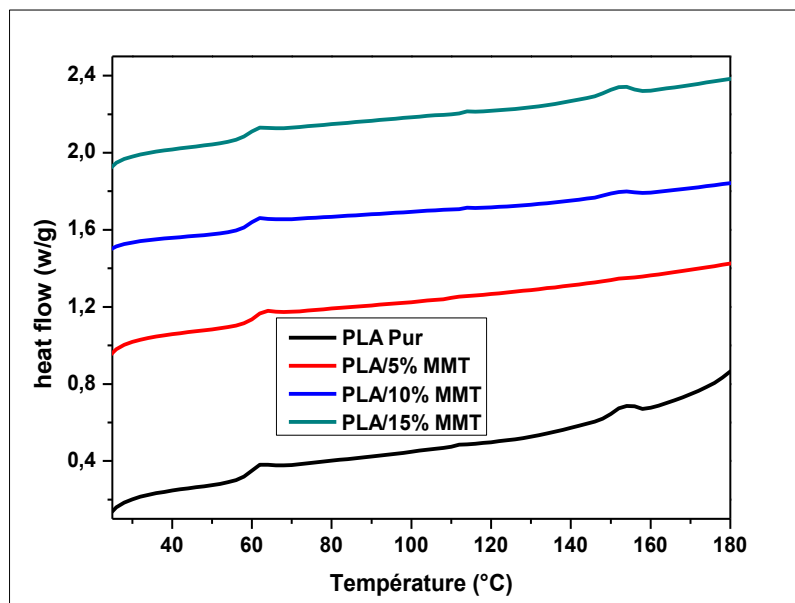


**Figure III. 15 :** Thermogrammes DSC du PLA et composites PLA/MMT élaborés par voie en solution et étuvés

Un exotherme dont le maximum est aux alentours de 120 °C et correspond au processus de cristallisation à froid du PLA pur, et enfin, un endotherme de fusion est enregistré à 152 °C.

L'absence des pics de cristallinité après l'incorporation de la montmorillonite montre que les chaînes du polymère restent amorphes. Ensuite, il y a l'apparition des pics de fusion, correspondant à 7 % et 15 % MMT, avec une faible intensité au voisinage de 152 °C.

La figure III.16 montre les thermogrammes des films composites PLA/MMT élaborés par voie fondue. Le PLA pur et les composites PLA/MMT sont amorphes vu l'absence de l'exotherme de cristallisation. Ces matériaux présentent la même température de transition vitreuse au voisinage de 63°C. On voit clairement que l'incorporation de 5 %d en masse de la montmorillonite diminue légèrement l'intensité du pic de fusion du PLA.



**Figure III. 16 :** Thermogrammes DSC du PLA et composites PLA/MMT élaborés par voie fondue

En comparant les thermogrammes des nanocomposites PLA/MMT castings et PLA/MMT fondus, on peut conclure que les endothermes de fusion sont plus importantes pour les films fondus que pour les castings. La présence de la montmorillonite a affecté l'allure générale du thermogramme du nanocomposite PLA/MMT casting. Contrairement

à celui fondu, l'incorporation de la montmorillonite dans le PLA diminue considérablement l'intensité du pic de fusion de PLA/MMT.

Le tableau III.1 récapitule les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ) des composites PLA/MMT fondus. Les résultats regroupés indiquent que la présence des particules d'argile dans la matrice n'affecte pas la température de transition vitreuse et la température de fusion.

On peut remarquer aussi que la température de fusion des composites PLA/MMT diminue de 1 à 2 °C pour les différentes concentrations.

**Tableau III.1** : Valeurs de  $T_g$  et  $T_f$  obtenues par DSC des composites PLA/MMT

Echantillons	$T_g$	$T_f$
PLA	61.76	153.54
PLA/5% MMT	62.52	151.39
PLA/7% MMT	62.52	152.68
PLA/10% MMT	62.85	153.46
PLA/15% MMT	63.03	152.59

Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés en littérature [4, 5]. Cependant, le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) des biocomposites PLA/MMT est nul comparativement à celui du PLA qui est assez faible. Ceci peut être attribué à la bonne dispersion des feuillets de la montmorillonite au sein de la matrice PLA, qui par conséquent empêchent les chaînes macromoléculaires du polymère à se cristalliser [6].

### Références bibliographiques

[1] : ALLOUACHE Bilal, Etude de la glycérine et suivi de l'évolution des analyses physico-chimiques, Mémoire de Master, université de Bédjiaï, 24, 06, 2014.

[2] : E.Guth, O.Gold, On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension, Phys.Rev. 53, 322, 1938.

[3] : E.Guth, Theory of filler reinforcement, J.Appl.Phys, 16, 20, 1945.

[4] : Henrist C. New nanocomposite materials based on plasticized poly (L -lactide) and organo-modified montmorillonites : thermal and morphological study. Polymer 2003; 44:443–450.

[5] : Wu T-M, Chiang M-F. Fabrication and characterization of biodegradable poly (lactic acid)/layered silicate nanocomposites. Polymer Engineering & Science 2005; 45:1615–1621.

[6] : Krikorian V. Poly ( L -Lactic Acid )/ Layered Silicate Nanocomposite : Fabrication, Characterization , and Properties. Chem Mater 2003; 15:4317–4324.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude thermomécanique du composite à base du poly lactique acide, qui est un matériau thermoplastique issu de ressources renouvelables, renforcé de la montmorillonite qui est une roche argileuse colloïdale naturelle. Le but est de fournir une étude sur la relation entre les conditions opératoires du procédé de mélange et les propriétés de biocomposites PLA/MMT. Nos échantillons ont été caractérisés par différentes techniques telles que le FTIR, MOP, DMA et DSC.

L'élaboration des échantillons a été fait en utilisant deux méthodes différentes, la première consiste à chauffer des mélanges PLA /MMT jusqu'à la fusion du polymère, et la deuxième est de mélanger le PLA avec la montmorillonite dans le chloroforme.

Les films fondus et casting ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier pour voir les groupements fonctionnels du PLA. L'analyse mécanique dynamique DMA a été utilisée pour l'étude des propriétés mécaniques, telles que  $E'$ ,  $E''$  et  $\tan \delta$ . La microscopie optique MOP et structurales du composite PLA/MMT pour différentes compositions en MMT.

Les résultats obtenus par la microscopie optique ont montré une bonne dispersion de la montmorillonite dans la matrice dans le cas des films casting. Les films fondus présentent une dispersion assez homogène de la charge dans la matrice PLA.

La caractérisation par l'analyse mécanique dynamique a permis de suivre les propriétés viscoélastiques sur une gamme de température allant de 25 °C à 160 °C. Pour les films élaborés en solution, l'ajout de la montmorillonite augmente la variation de module plateau caoutchoutique pour les concentrations 5%, 10% et 15%, cela veut dire que la concentration en MMT influe sur la partie caoutchoutique. La température de transition vitreuse  $T_g$  du composite augmente aussi en ajoutant la montmorillonite. Pour l'élaboration en voie fondue, le PLA à 7% MMT présente un bon renfort comparativement avec les autres concentrations.

## Conclusion générale

---

La caractérisation par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de suivre les propriétés thermiques telles que : la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température de fusion  $T_f$  du matériau composite.

La présence de la montmorillonite a rendu les composites PLA/MMT amorphes. Les pics de cristallinité sont disparus. La  $T_g$  reste constante est similaire à la valeur théorique.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons ajouté 2% de la glycérine au composite PLA/MMT. Les résultats ont montré une augmentation de module vitreux comparativement aux composites PLA/MMT seuls.

Pour mener à bien ce travail, une étude préalable avec la montmorillonite modifiée doit être faite. La compatibilité matrice/charge doit être contrôlée aussi en utilisant un mélangeur interne et l'ajout d'un agent compatibilisant.

Le mode d'élaboration du composite par voie fondue dépend énormément de la température, de la vitesse de chauffe et du refroidissement, la trempe dans l'eau froide, ...

## Résumé :

Ce travail a pour objectif la caractérisation des composites à base de polylactide acide (PLA) renforcé de la bentonite, élaborés par voie fondu et en solution dans un solvant. L'analyse par microscopie optique à lumière polarisée montre une dispersion homogène pour les films casting. Au – dessous de la  $T_g$  du PLA, ces composites présentent un bon renfort pour les faibles concentrations. Cet effet de renforcement a été vérifié par le modèle de Guth. Au – dessus de la  $T_g$ , les films fondus possèdent de bonnes propriétés caoutchoutiques en gardant les propriétés thermiques de départ.

*Mots clés : PLA, bentonite, Propriétés mécaniques, renfort.*

## Abstract:

This work aims to characterize composites based on polylactide acid (PLA) reinforced with bentonite, prepared by melt and in solution in a solvent. Polarized light microscopy analysis shows a homogeneous dispersion for casting films. Below the  $T_g$  of PLA, these composites have good reinforcement for low concentrations. This reinforcing effect has been verified by the Guth model. Above the  $T_g$ , the molten films have good rubber properties while keeping the thermal properties of the starting material.

*Key words: PLA, bentonite, Mechanical properties, reinforcement*

## ملخص:

يهدف هذا العمل إلى توصيف المركبات التي تحتوي على حمض البوليلاكتيد (PLA) المدعم بالبنتونيت ، والتي تتم معالجتها بالذوبان والمذاب في مذيب. يُظهر تحليل المجهر الضوئي المستقطب تشتتًا متجانسًا لأفلام الكستينغ. في درجة حرارة اصغر من  $T_g$  (PLA) ، هذه المركبات لديها تعزيز جيد لتركيزات منخفضة. تم التحقق من هذا التأثير التعزيز بواسطة نموذج Guth. في درجة حرارة اكبر من  $T_g$  تتميز الأفلام المنصهرة بخصائص مطاطية جيدة مع الحفاظ على الخواص الحرارية الابتدائية.

الكلمات المفتاحية: PLA ، البنتونيت، الخواص الميكانيكية ، التعزيز