

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Procédés des Polymères

Intitulé du mémoire

**Etude de vieillissement par thermo-oxydation
et de la biodégradation des
nanobiocomposites à base Polyacide lactique
(PLA)**

Présenté par :

AIT SAID Meroua

DJAMA Nassim

Encadré par :

Dr. BOUAKAZ Boubkeur Seddik

Dr. ROUBA Nabila

Année universitaire 2020/2021

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير أفلام PLA/nanocomposites ، ومراقبة الأكسدة الحرارية بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، تحديد خصائص الأفلام النانوية ، وانجاز اختبار التحلل الحيوي.

البوليمر المستخدم قابل للتحلل الحيوي من الزراعة العضوية ، و poly (acide lactique) - PLA ، النانocomposites معززة بأوحال مكيفة عضوياً (graphene epoxy,30B, 15A) وتم الحصول على الأفلام باستخدام طريقة الخلط في محلول.

كما أجريت دراسات مورفولوجية وحرارية (زاوية الاتصال ، وخصائص الحاجز والتحليل الحراري) للعينات لتحديد خصائص للحصول على مادة ذات خصائص مثلى.

Résumé

L'objectif de ce travail est la préparation des films PLA/nanocomposites, le suivi de la thermo oxydation par spectroscopie infrarouge (FTIR), la caractérisation des films nanocomposites et la réalisation d'un test de biodégradation.

le polymère utilisé est biodégradable issu de l'agriculture biologique, poly(acide lactique) – PLA, les nanocomposites sont renforcés par des argile organomodifiés (15A/30B/graphene epoxy). Les films ont été obtenus avec la méthode préparation en solution.

Des études morphologiques, thermiques (angle de contact, propriétés barrière analyse thermogravimétrique) des échantillons ont été aussi effectuées afin de déterminer les paramètres permettant d'obtenir un matériau présentant des propriétés optimales.

Summary

The objective of this work is the preparation of PLA/nanocomposite films, the monitoring of thermo-oxidation by infrared spectroscopy (FTIR), the characterisation of the nanocomposite films and the realisation of a biodegradation test.

The polymer used is biodegradable from organic agriculture, poly(lactic acid) - PLA, the nanocomposites are reinforced by organomodified clay (15A/30B/graphene epoxy). The films were obtained using the solution preparation method.

Morphological and thermal studies (contact angle, barrier properties, thermogravimetric analysis) of the samples were also carried out in order to determine the parameters for obtaining a material with optimal properties.

REMERCIEMENTS

En premier lieu nous remercions DIEU le tout puissant de nous avoir donné le courage et la force pour réaliser ce travail.

Notre reconnaissance va tout d'abord à Dr. BOUAKAZ Boubkkeur Seddik qui a bien voulu nous encadrer. Grâce à sa totale disponibilité et à sa volonté, nous avons pu surmonter certains obstacles.

Nous le remercions pour son aide, ses précieux conseils qu'il nous a prodigués, ses critiques constructives, ses explications et suggestions pertinentes.

Nous remercions également Dr. ROUBA Nabila de l'Université de BEJAJA qui a grandement contribué à la réalisation de ce travail par toute l'aide qu'elle nous a offerte, l'assistance et la sympathie.

Nous remercions les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous exprimons notre gratitude à tous nos enseignants. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profond respect et de notre grande considération.

Dédicace

*A mes chers parents
pour leur amour, affection et sacrifices.
Je vous suis reconnaissante pour tous ce que vous avez fait pour moi ;*

A ma sœur Chahinez

A mon frère Sofiane

*A mes grands-parents
Oncles et tantes, cousins et cousines
pour m'avoir encouragé dans mes études
et pour leurs précieux conseils ;*

A mes amis

Nadjib, Islam, Amine,

A toute personne qui m'a soutenu d'une manière ou d'une autre ;

Je dédie ce travail.

Nassim

Dédicaces

Je dédie ce travail à:

Mes chers parents

Ma sœur et mon frère : Rania et Mouad

Ma cousine Sahla

Mon binôme Nassim

Sans oublier mes chères amies : Mouna, Sabrina

Ma deuxième famille : Toki, Lee, Rou , Yuki et Maïsa

Mes camarades de promo Génie des polymères2021

Toutes les personnes qui me connaissent merci pour

votre amour, votre soutien et vos encouragements.

-Meroua-

Sommaire

LISTE D'ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction Générale.....	14
Nanocomposites à matrice polymères biodégradables	16
1. Polymères biodégradables	17
1.1. Définitions des polymères biodégradables	17
1.2. Classification des polymères biodégradable.....	18
1.2.1. Selon leur origine	18
1.2.2. Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse	20
1.3. Application et propriétés	22
1.4. Polyacide Lactique (PLA)	23
1.4.1. L'acide polylactique	23
1.4.2. Synthèse de PLA	24
1.4.3. Voies de synthèse des PLAs.....	25
1.4.4. Propriétés du PLA	26
1.4.5. Autres propriétés	27
1.4.6. Application du PLA.....	27
1.4.7. Différentes firmes de production.....	28
1.4.8. Fonctionnalisation du poly acide lactique	28
2. Nanocomposite à matrice polymère	29
2.1. Les nanocharges	29
2.2. Nanocomposite.....	30
2.2.1. Nanocomposites à matrices polymères	30
2.2.2. Constituants d'un nanocomposites	31
2.2.3. Voies de synthèse des nanocomposites	31
2.2.3.1. Intercalation par voie solvant	31
2.2.3.2. Intercalation par voie fondue.....	32
2.2.3.3. Intercalation par polymérisation in-situ.....	33

2.3. Nanobiocomposites à base de nanocharges lamellaires	33
2.3.1. Microcomposite classique	34
2.3.2. Nanocomposite intercalé	34
2.3.3. Nanocomposite exfolié.....	35
2.4. Effet des nanocharges sur les polymères	36
3. Thermo- oxydation.....	38
3.1. Définition.....	38
3.2. Mécanisme de la thermo-oxydation	38
3.3. Facteurs influençant la dégradation thermo-oxydative	39
3.4. Composites et thermo- oxydation.....	40
3.5. Analyses pour suivre la thermo oxydation	41
3.6. Les effets de la thermo- oxydation	42
Partie Expérimentale	43
1. Matériaux Utilisés	44
1.1. La matrice.....	44
1.2. Solvant.....	45
1.3. Cloisites® (C15A et C30B).....	45
1.4. Graphène	46
1.5. <i>Aspergillus Niger (DSM 1957)</i>	46
2. Préparation des formulations.....	47
2.1. Mise en œuvre des matériaux	47
2.1.1. Films en PLA.....	47
2.1.2. Films nanocomposites	47
3. Etude de la dégradation des matériaux élaborés.....	48
3.1. Thermo-oxydation.....	48
3.2. Biodégradation des films par <i>Aspergillus Niger</i>	48
3.2.1. Préparation du milieu de culture.....	49
3.2.1. Incubation des boîtes pétri.....	49
4. Techniques de Caractérisation et Analyses	50
4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier IRTF	50
4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	50
4.3. Mesures de l'angle de contact	51
4.4. Perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE).....	52
Résultats et Discussions	54

1. Caractérisation des nanobiocomposites à base de PLA.....	55
1.1. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	55
1.2. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	58
1.3. Etude des propriétés barrières aux vapeurs d'eau	60
1.4. Evaluation de la balance hydrophilie/hydrophobie	62
2. Etude de la dégradation du PLA et de ses nanobiocomposites	63
2.1. Test de culture d'Aspergillus Niger	63
2.2. Effet de la thermo-oxydation sur les nanobiocomposites.....	65
Conclusion Générale	69
Références Bibliographiques.....	70

LISTE D'ABREVIATIONS

LISTE D'ABREVIATIONS

AAC : copolyesters aliphatiques- aromatiques

AM : L'anhydride maléique

ATG : Analyse thermogravimétrique

CDMA : le chlorure de distéaryldiméthyl ammonium

C25A, C30B, C10A, ,C93A : Cloisite

C16-MMT :Hexadecylamine-montmorillonite

CZAPEK-DOX : minéraux nutritifs

DRX : analyse par diffraction des rayons X

DTA-MMT :dodecyltrimethyl ammonium bromide-montmorillonite

DTG : Dérivée thermogravimétrie

Gr : graphène fonctionnalisé époxy

MET : Microscopie électronique à Transmissionss

K₂HPO₄ :L'hydrogénophosphate de potassium

PBAT : polybutylèneadipate/terephthalate

PBS : polybutylènesuccinate

PBSA : polybutylènesuccinateadipate

PCL : polycaprolactone

PDLA : le poly (D-acide lactique)

PDLLA : le poly (D, L acide lactique)

PEC : le carbonate de polyester

PEG : polyéthylène glycol

PET : polyéthylène téréphtalate

PGA : polyglycolides .

PHA : les polyhydroxyalcanoates

PHB : polyhydroxybutyrate

PHH : polyhydroxyhexanoate

PHV : polyhydroxyvalérate

PLA : Poly (acide lactique) ou polylactide.

PLGA : polylactides-co-glycolides

PLLA : le poly (L-acide lactique)

PTMAT : polyméthylène

Tf : température de fusion

Tg : température de transition vitreuse

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 : Processus impliqués lors de la biodégradation	18
Figure 1. 2 : Classification des polymères biodégradables	19
Figure 1. 3 : Classification des polymères biodégradables	20
Figure 1. 4 : Les familles des polyesters biodégradables	21
Figure 1. 5 : Formule chimique développée de l'acide lactique.	24
Figure 1. 6 : Structure des isomères de l'acide lactique	24
Figure 1. 7 : Voies de synthèse des PLA	25
Figure 1. 8 : Type de nanocharges : (a) à 1 dimension, (b) 2 dimensions et (c)3 dimensions	29
Figure 1. 9 : Intercalation de polymère en solution.....	32
Figure 1. 10 : Intercalation par voie fondue.	32
Figure 1. 11 : Intercalation avec polymérisation in situ.....	33
Figure 1. 12 : Structures des nanocomposites : (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée/exfoliée (d) exfoliée	34
Figure 1. 13 : Schéma de la diffusion de l'oxygène dans un composite et des dommages qui en résultent à proximité de la surface après un traitement thermique à long terme.	40
Figure 1. 14 : Schéma de la dégradation de la surface due au vieillissement thermo-oxydatif.	41
Figure 1. 15 : Techniques d'analyse de la dégradation des polymères.	41
Figure 2. 1 : Structure chimique du PLA.	44
Figure 2. 2 : Organomodifiant de la C15A (a) et organomodifiant de la C30B (b).....	45
Figure 2. 3 : Conditions de thermo-oxydation.	48
Figure 2. 4 : Conditions de biodégradation.	49
Figure 2. 5 : Schéma du principe de détermination de l'angle de contact.	51
Figure 2. 6 : Photo du perméamètre.	52
Figure 2. 7 : Représentation de diffusion dans le nanocomposite : Polymère pur (a) et polymère chargé (b).	53
Figure 3. 1 : Spectre IRTF du PLA.	55
Figure 3. 2 : Spectres IRTF du PLA, PLA/C30B et PLA/C15A	56
Figure 3. 3 : Spectres IRTF du PLA, PLA/Gr, PLA/C30B/Gr et PLA/C15A/Gr dans zone des carbonyles.....	57
Figure 3. 4 : Angle de contact du PLA (a), PLA/C30B (b), PLA/C15A (c), PLA/Gr (d) PLA/C30B/Gr (e) et PLA/C15A/Gr (f).....	62
Figure 3. 5 : Photos de croissance de l'A. Niger sur le PLA et les nanobiocomposites PLA/argiles : PLA (a), PLA/C30B (b) et PLA/C15A (c).	64
Figure 3. 6 : Spectres IRTF du PLA avant et après exposition.	66
Figure 3. 7 : Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/argile avant et après exposition. .	66
Figure 3. 8 : Spectres IRTF des nanobiocomposites binaires et ternaires contenant le graphène avant et après thermo-oxydation.....	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1 : Principales firmes de production du PLA.....	28
Tableau 2. 1 : Propriétés physiques de PLA 7001D.....	44
Tableau 2. 2 : Caractéristiques du chloroforme utilisé.....	45
Tableau 2. 3 : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite®30B et de la Cloisite®15A.	46
Tableau 2. 4 : Compositions des matériaux élaborés.....	47
Tableau 2. 5 : Composition du milieu CZAPEK-DOX.....	49
Tableau 3. 1 : Paramètres thermogravimétriques du PLA et ses nanobiocomposites.....	58
Tableau 3. 2 : Coefficients de perméabilité aux vapeurs d'eau.....	60
Tableau 3. 3 : Evaluation de la croissance des cultures d'A. Niger selon la norme ASTM-D-1924-63.....	65

Introduction Générale

Le développement technologique a permis d'améliorer la qualité de vie quotidienne et c'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche continue sur de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Les plastiques constituent un grand nombre de ces matériaux.

Ces matières polymères synthétiques d'origine fossile, leur utilisation ne cesse d'augmenter dans divers secteurs industriels comme l'automobile, l'emballage, le bâtiment, ou encore le cosmétique, mais aussi dans des secteurs plus pointus tels que le biomédical, le pharmaceutique, l'électronique ou l'aéronautique. Notamment dans les emballages, ce qui génère d'immenses quantités de déchets non biodégradables. La plupart de ces déchets sont libérés dans la nature et y restent sans dégradation et ne sont pas recyclés. Afin de préserver les sources d'énergies fossiles pour les prochaines générations, et diminuer les niveaux de pollution, les polymères biodégradables semblent être la solution.

Ces dernières années, des études considérables ont été menées sur ces matériaux biodégradables en explorant leurs propriétés et avantages dans plusieurs secteurs industriels, des résultats prometteurs ont été obtenus.

Les polyesters aliphatiques, tels que le polyacide lactique (PLA) offrent une alternative potentielle aux plastiques d'origine pétrochimique en raison de son monomère obtenu de ressources renouvelables, sa biodégradabilité et de son coût concurrentiel de fabrication [1-3]. En effet, son application dans des domaines classiques tels que l'agriculture, l'emballage, l'ingénierie tissulaire, les fils de suture en chirurgie, la thérapie génique a connu un grand essor [4-9]. Bien que la matrice biodégradable PLA présente un certain nombre d'avantages, elle montre encore des limitations concernant ses propriétés mécaniques et barrières. Des efforts considérables ont donc été consentis pour améliorer les propriétés du PLA en lui incorporant des renforts pour produire des nanocomposites biodégradables plus performants.

L'incorporation des nanocharges dans des structures polymères permet de modifier profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques et barrières permettant d'élargir leurs champs d'applications. Des nanocharges comme le graphène, les argiles de type montmorillonite ont été largement utilisées comme renforts pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances [10-13]. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels [14-17].

Le travail réalisé au cours de ce mémoire présente une nouvelle issue pour l'obtention de matériaux nanocomposites à matrices biodégradables très intéressants de point de vue propriétés. L'approche que nous proposons repose sur des combinaisons nanobiocomposites binaires et tertiaires avec la Cloisite 15A, Cloisite 30B et graphène fonctionnalisé époxy, préparés par voie solvant en utilisant le chloroforme. L'objectif est de réussir à disperser les deux types de renforts dans la matrice PLA par l'utilisation des mélanges de nanocharges composés de 50% en masse d'argile et de 50% de graphène.

Afin de mettre en évidence l'avantage de cette stratégie de mise en œuvre et de suivre la thermo-oxydation des différents nanobiocomposites, de nombreuses techniques expérimentales ont été appliquées sur les différents matériaux élaborés.

Notre mémoire se divise en cinq principaux chapitres :

- Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur les polymères biodégradables, les nanocomposites et le phénomène de thermo-oxydation des polymères ;
- Le deuxième chapitre illustre le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films, ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation ;
- Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre 1

Nanocomposites à matrice polymères biodégradables

Chapitre 1

Nanocomposites à matrice polymères biodégradables

1. Polymères biodégradables

1.1. Définitions des polymères biodégradables

D'après l'Association European Bioplastics, un bioplastique doit satisfaire au moins l'une de ces conditions : une part significative du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable et/ou le matériau doit être biodégradable [18].

Les polymères biodégradables appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 60. Ils comportent des groupements hydrolysables telles que les fonctions amide, ester, anhydride, urée, uréthane, acétal ou encore ortho-ester. Ces groupements sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement, vu leur forte sensibilité à la dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement à l'hydrolyse chimique (Figure 1.1). Les macromolécules sont alors converties en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse, engrais et autres substances naturelles [19]. Parmi les polymères biodégradables issus de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent pour la préparation des nanocomposites, on peut citer le polyacide lactique (PLA), le poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) et ses copolymères, l'amidon thermoplastique, la cellulose [20].

Plusieurs milieux sont reconnus pour permettre la biodégradation : sol, compost ou autres milieux aquatiques. Les différents microorganismes (champignons et bactéries) présents dans ces différents milieux, produisent des enzymes susceptibles d'hydrolyser les polyesters. Le processus de la biodégradation se décrit en deux phases [21].

La première est la détérioration du matériau sous l'influence de diverses actions extérieures : mécaniques comme le broyage, chimiques comme l'irradiation par les ultraviolets ou l'hydrolyse, thermiques comme la phase de pasteurisation en compostage. On parle alors de dégradation abiotique. Durant cette phase, des bactéries, des champignons ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes) peuvent aussi fragmenter le produit. On parle de bio-fragmentation. Cette première phase est très utile car elle a pour effet d'augmenter la surface en contact avec les microorganismes intervenant dans la deuxième phase. Celle-ci correspond à la biodégradation proprement dite. Des microorganismes attaquent et digèrent le produit, lequel est transformé en métabolites qui sont assimilés par les microorganismes. La dégradation due aux microorganismes est dite biotique.

La biodégradation totale ou bio-assimilation d'un matériau est sa capacité à se minéraliser. Un bilan carbone permet de quantifier cette faculté. Les deux phases et les deux types de dégradation peuvent être concomitants dans la nature. Ces processus sont illustrés sur la (Figure 1.1) [22].

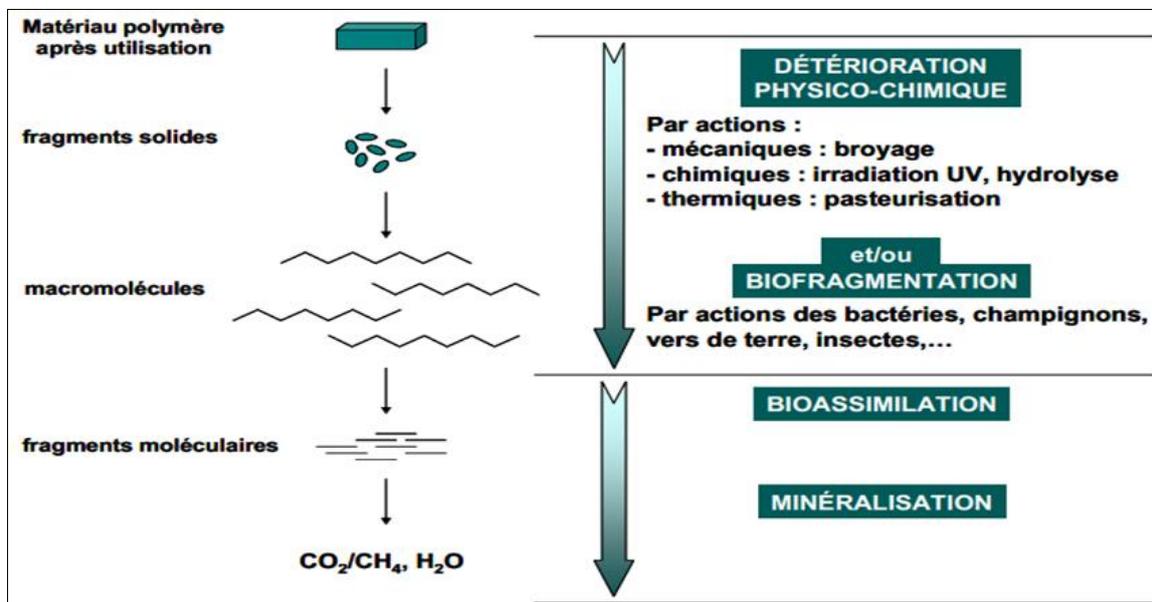


Figure 1.1 : Processus impliqués lors de la biodégradation [22]

La biodégradation d'un matériau est influencée par de nombreux paramètres qui peuvent dépendre du milieu ou du polymère lui-même : la flore microbienne, la teneur relative en eau, la température, le pH, le rapport C/N du milieu, la surface de contact spécifique microorganismes/substrat, et le taux de cristallinité, la composition, l'hydrophobie du polymère [22].

1.2. Classification des polymères biodégradable

Différentes classifications de polymères biodégradables ont été proposées :

1.2.1. Selon leur origine

D'après Averous [23], les polymères biodégradables peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition (Figure 1.2).

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

a) Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment la poly (ϵ -caprolactone) (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques.

b) Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères issus de ressources renouvelables ne sont pas forcément biodégradables. Ce n'est pas la source de la matière première qui détermine si un matériau est biodégradable ou non mais sa structure chimique. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories : - les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA); - les polymères issus directement des ressources végétales, tels que les polysaccharides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. - les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse, tels que les polymères dérivés des acides lactiques : le poly acide lactique.

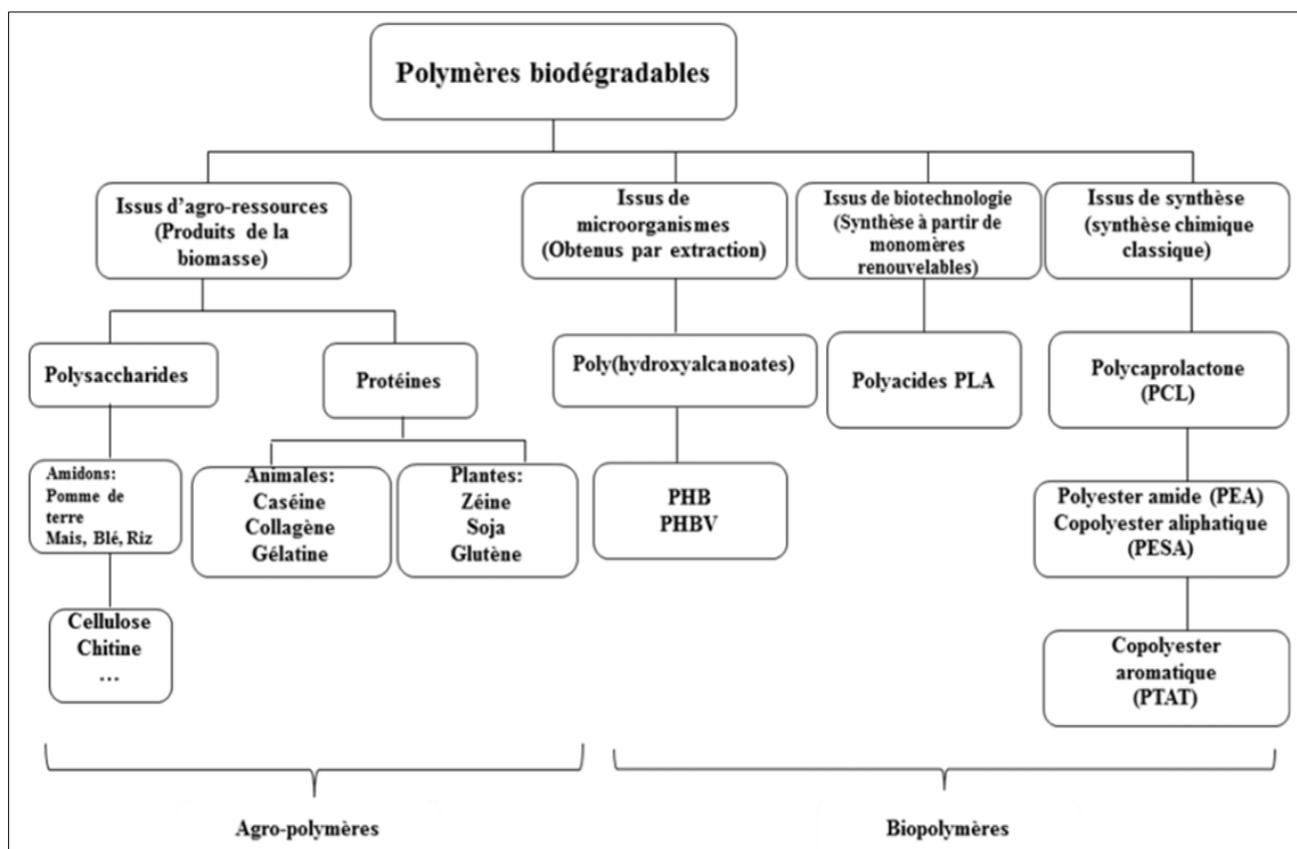


Figure 1.2 : Classification des polymères biodégradables [23]

1.2.2. Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse

La Figure 1.3 [24] permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables : les agro-polymères et les polyesters biodégradables [25-27].

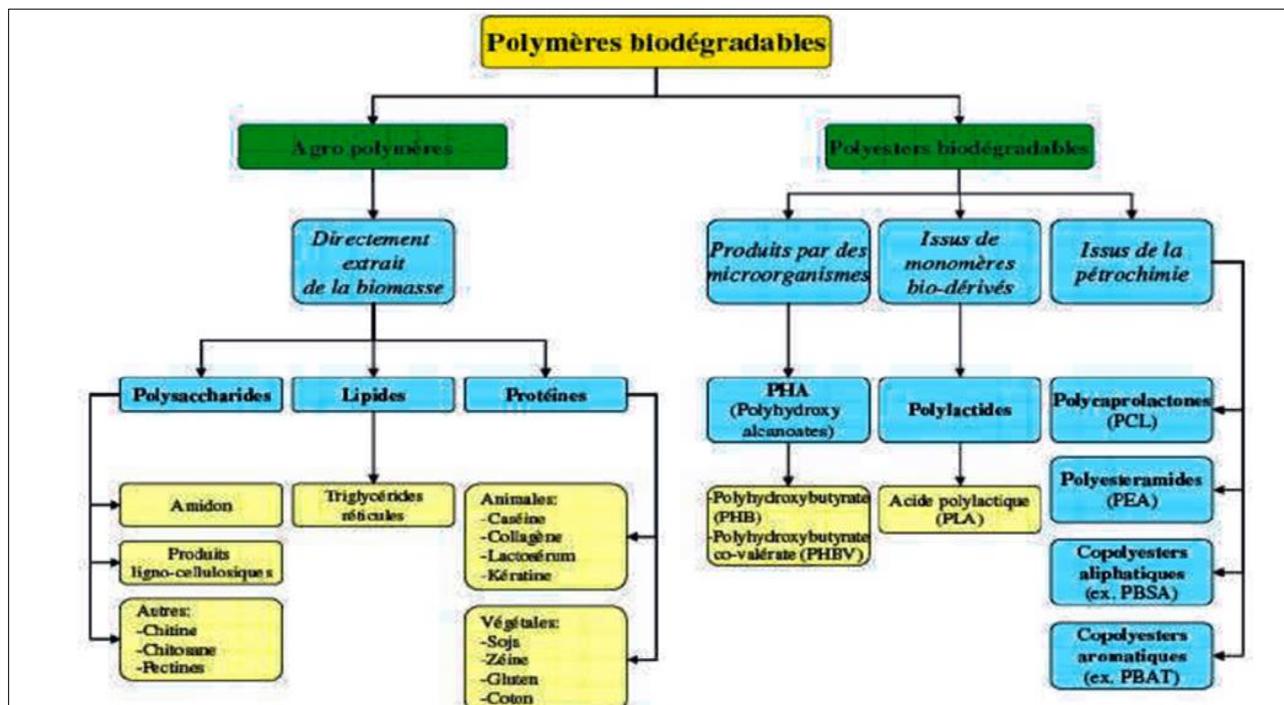
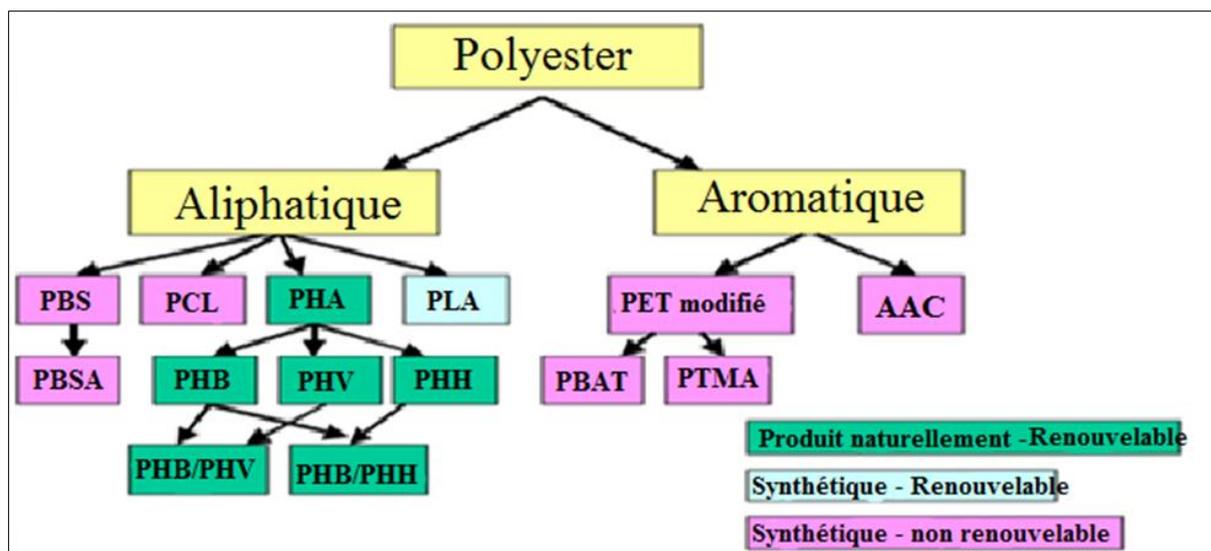


Figure 1.3 : Classification des polymères biodégradables [24]

Les agro-polymères sont directement extraits de la biomasse et sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine végétale ou animale. La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon, la cellulose, la lignine ou des protéines comprenant la caséine, le gluten ou le collagène qui sont sujets actuellement à de nombreux travaux. On retrouve ces polymères dans le bois, la viscose, la cellophane et dans toutes les fibres textiles d'origine naturelle (coton, lin, sisal...) [23-29].

Les polyesters biodégradables sont, soit produits par des microorganismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie, comme le montre la Figure I.4 [30].



PHA - polyhydroxyalcanoates	PHB – polyhydroxybutyrate
PHH – polyhydroxyhexanoate	PHV – polyhydroxyvalérate
PLA - acide polylactique	PCL – polycaprolactone
PBS - polybutylène succinate	PBSA - polybutylène succinate adipate
AAC - copolyesters aliphatiques- aromatiques	PET - polyéthylène téréphtalate
PBAT - polybutylène adipate/terephthalate	PTMAT – polyméthylène

Figure 1.4 : Les familles des polyesters biodégradables [30]

Les polyesters se divisent en deux grands groupes, les polyesters aliphatiques et les polyesters aromatiques. Alors que les polyesters aromatiques classiques tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) présentent d'excellentes propriétés (résistance aux chocs, à la traction, perméabilité aux gaz...), ils s'avèrent être presque totalement résistants à l'attaque microbienne [31].

Les polyesters aliphatiques bio-sourcés, en revanche, sont facilement biodégradables, mais leurs propriétés mécaniques sont parfois insuffisantes pour certaines applications. La plupart des polyesters aliphatiques synthétiques sont synthétisés à partir des diols et des acides dicarboxyliques par l'intermédiaire d'une polymérisation de condensation [30].

De façon à obtenir un produit plus performant bénéficiant des avantages de ces composants, on rajoute à cette liste les mélanges de biopolymères. Ainsi, il est possible par exemple de mélanger du PCL ou du PLA avec de l'amidon afin d'améliorer leurs propriétés intrinsèques. Il est également possible d'incorporer des fibres naturelles (par exemple : lin, chanvre) à divers biopolymères pour réaliser des matériaux renforcés destinés à la fabrication, par exemple, des tableaux de bord de voiture [25,28,29,32].

1.3. Application et propriétés

De nombreuses sociétés à travers le monde développent divers polymères biodégradables et récemment des produits thermoplastiques plus proches de l'environnement sont apparus sur le marché, comme le Mater-Bi® fabriqué par Novamont. Ces matériaux lorsqu'ils sont synthétisés à partir de ressources renouvelables (amidon, glucose...), sont à priori biodégradables.

Autobar Packaging est l'un des premiers à avoir lancé, en 1998, sur le marché allemand un produit d'emballage biodégradable. Il a par la suite été abandonné pour des raisons de coût.

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

a. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de bio-résorbabilité associées à leur résistance mécanique [27] sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [28]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [29,30]. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent aussi pour les applications médicales [31-33].

b. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main d'œuvre [34]. En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures

marines [35]. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [36].

c. En emballage

Le secteur d'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produit. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [37]. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [38,39]. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages.

1.4. Polyacide Lactique (PLA)

1.4.1. L'acide polylactique

Le poly (acide lactique), aussi dénommé polylactide (PLA) est un matériau transparent, résistant, produit via la fermentation de l'amidon comme coproduit de la mouture humide du maïs. Les liaisons ester dans le PLA sont sensibles à l'hydrolyse chimique et au clivage enzymatique de la chaîne. Le PLA a suscité beaucoup d'attentions dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs, notamment parce que ses propriétés mécaniques sont équivalentes voire supérieures à certains polymères techniques traditionnels.

Le PLA est souvent mélangé à de l'amidon pour augmenter la biodégradabilité et réduire les coûts. Cependant, la fragilité du mélange amidon-PLA est un inconvénient majeur dans de nombreuses applications. Pour remédier à cette limitation, on utilise un certain nombre de plastifiants à faible poids moléculaire tels que le glycérol, le sorbitol et le citrate de triéthyle sont utilisés.

Sa première tentative de synthèse fut réalisée en 1932 par Carothers en produisant des PLA de faibles masses molaires alors que la synthèse des PLA de hautes masses molaires n'apparaîtra qu'en 1954[40,41].

Le PLA est un polyester aliphatique linéaire composé d'éléments constitutifs d'acide lactique (acide 2-hydroxy-propanoïque). Il s'agit d'un thermoplastique biodégradable et compostable dérivé des ressources renouvelables, telles que l'amidon ou le sucre [33,35,42].

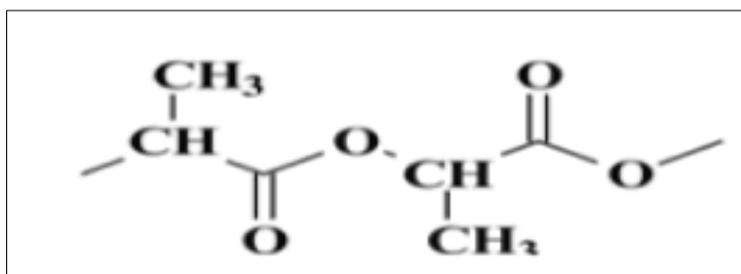


Figure 1.5 : Formule chimique développée de l'acide lactique.

1.4.2. Synthèse de PLA

Le monomère c'est-à-dire l'acide lactique (acide 2-hydroxy-propanoïque) peut être synthétisé par des méthodes biologiques ou chimiques. Cependant, la méthode biologique est généralement préférée. Elle est fondée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides qui sont facilement obtenus par le maïs, la betterave, la pomme de terre, la canne à sucre et d'autres biomasses. La majorité de l'acide lactique commercialement produit dans le monde est obtenue par fermentation bactérienne [43,44,40].

L'acide lactique possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères :

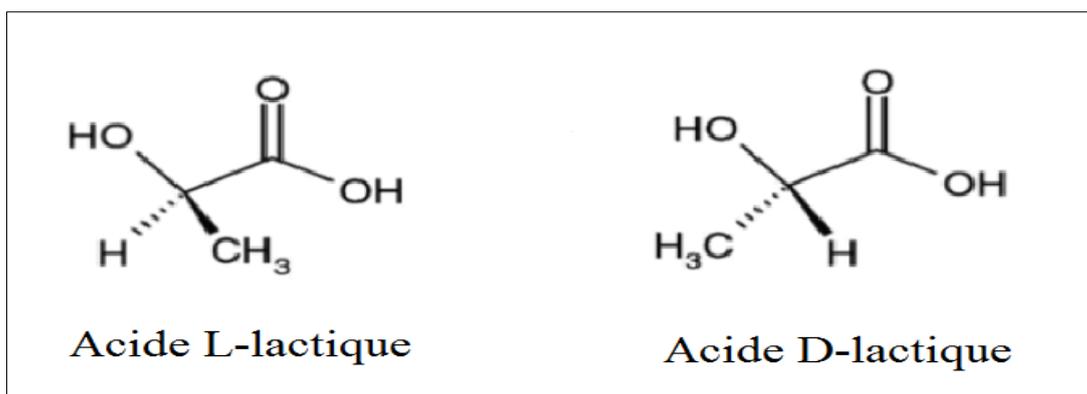


Figure 1.6 : Structure des isomères de l'acide lactique [40]

1.4.3. Voies de synthèse des PLAs

La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation décrites sur la (Figure 1.7).

Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide). Les deux sont généralement nommés PLA.

La première voie consiste en une polymérisation par polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse moléculaire. La seconde voie est la polymérisation par ouverture de cycle (en anglais : Ring Opening Polymerization ROP). La méthode la moins chère est la polycondensation mais il est difficile d'obtenir de hautes masses moléculaires sans l'ajout de solvant, de plus la nécessité d'agents couplant augmente le prix et la complexité. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant [22].

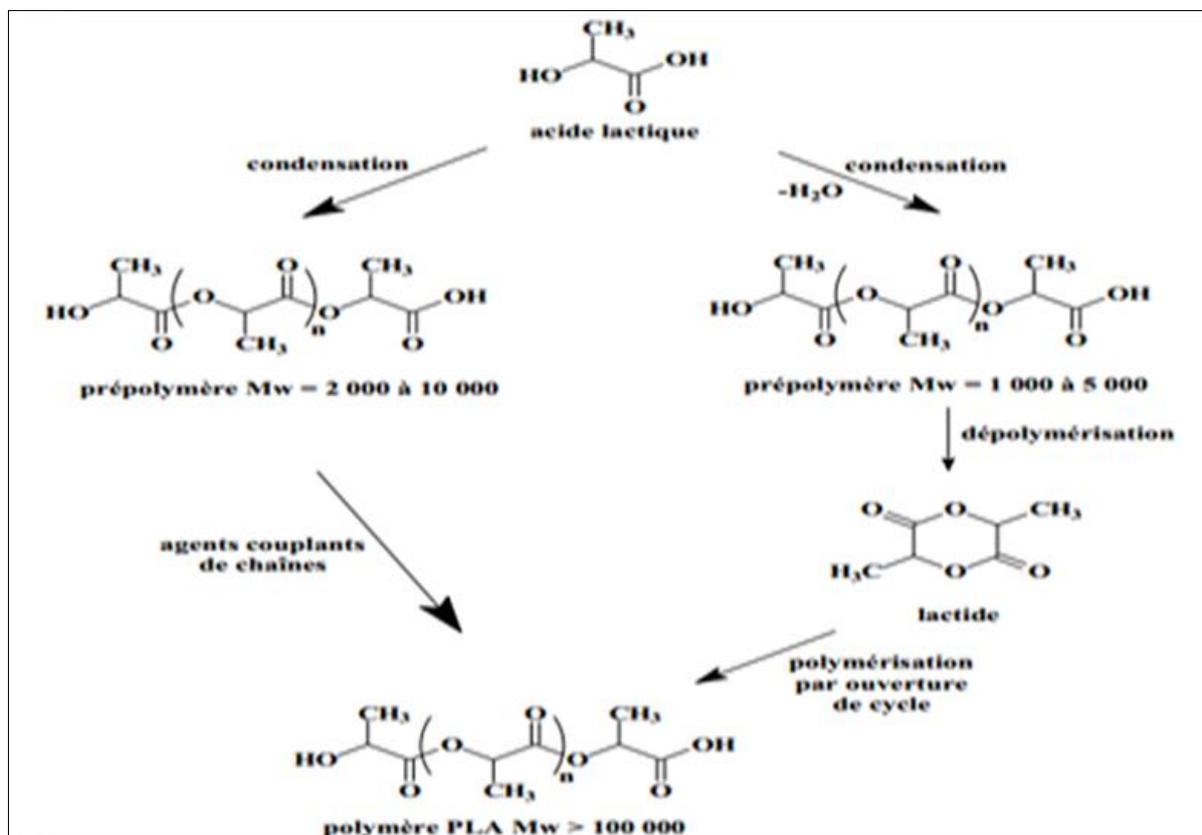


Figure 1.7 : Voies de synthèse des PLA [22]

1.4.4. Propriétés du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité. Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à l'humidité et la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation.

a. Stéréochimie de l'acide polylactique

A cause de la présence des molécules chirales (L-lactide et/ou D-lactide), le polylactide peut se présenter sous quatre formes : le poly (L-acide lactique) (PLLA), le poly (D-acide lactique) (PDLA), le poly (D, L acide lactique) (PDLLA) qui est un mélange racémique de PLLA et PDLA et le méso poly (acide lactique) [45]. Le PLLA et le PDLA peuvent avoir des structures fortement ordonnées [46].

b. Propriété thermique

Comme tous polymères thermoplastiques le poly (acide lactique) possède une température de transition vitreuse (T_g) et selon sa tacticité, une température de fusion (T_f) qui dépend de la masse moléculaire et de la pureté optique [47]. Le PLA est un polymère semi-cristallin avec une température de fusion de la phase cristalline autour de 175°C et une température de transition vitreuse de la phase amorphe autour de 60°C [48]. La température de transition vitreuse du PLLA et du PDLA varie de 55 à 60°C [49] alors que la température de fusion peut varier de 120°C à 230°C selon la composition en stéréo isomères [50].

c. Propriété mécanique

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée. En comparant avec les thermoplastiques traditionnels, le PLA présente généralement de bonnes propriétés mécaniques. Son seul point critique est sa faible résistance au choc, sinon sa dureté et sa rigidité sont très importantes [46].

d. Solubilité

Tous les polylactides sont insolubles dans l'eau, certains alcools et alcanes. En général, ils sont solubles dans l'acide dichloroacétique 1, 1, 2-trichloroéthane, chloroforme, dioxane, le chlorure de méthylène et l'acétonitrile. Le tétra-hydrofurane, l'acétone, le toluène et l'éthylbenzène dissolvent partiellement les polylactides à froid, et complètement une fois chauffés à ébullition [51]. La Solubilité dans différents solvants est directement liée à la composition optique. Ainsi le PLA cristallin étant plus difficile à dissoudre que le PLA amorphe [52].

1.4.5. Autres propriétés

Le PLA présente d'autres propriétés applicatives suivantes [53] :

- De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire et de barrière aux gaz (O₂, CO₂).
- Une tension superficielle permettant une impression facile
- Le PLA est un matériau biodégradable, biocompatible et bio-résorbable

1.4.6. Application du PLA

Ses propriétés de biocompatibilité et de bio-résorbabilité lui permettent d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée, tel que le biomédical (vis, clous et implants en PLA sont employés pour stabiliser les fractures osseuses) [54].

Sa capacité à la biodégradation présente un avantage essentiel dans le contexte de la valorisation des pièces plastiques en fin de vie et au niveau des conséquences sur l'impact environnemental des plastiques (bilan carbone, optimisation du cycle de vie). Il est possible de le composter industriellement, l'incinérer sans émanation de fumées nocives ou encore le recycler chimiquement pour refaire de l'acide lactique. Cet avantage est aussi un inconvénient puisqu'il faut lutter contre cette biodégradabilité naturelle pour permettre une utilisation durable de ces produits [55-56].

De nos jours, son prix relativement faible et sa capacité élevée de production offre de nouvelles alternatives non seulement dans le domaine du conditionnement (gobelets, bouteille, films) et du textile, mais également dans le domaine de l'électronique (housse et téléphone portable réalisés par Nokia, Samsung et NEC, boîte de CD et de DVD), du transport (Toyota) ainsi que dans le domaine du bâtiment [43,57].

1.4.7. Différentes firmes de production

Un certain nombre de sociétés produisent du PLA, comme Cargill Dow LLC. Le PLA produit par Cargill Dow était à l'origine vendu sous le nom d'EcoPLA, mais il est désormais connu sous le nom de NatureWorks PLA.

Le tableau 1.1 détaille certains des autres plastiques biodégradables PLA disponibles dans le commerce [58].

Tableau 1.1 : Principales firmes de production du PLA.

Nom commercial	Fournisseur	Origine
Lacea	Mitsui Toatsu	Japon
Lucty	Shimazu	Japon
NatureWorks	Cargill Dow	USA
Biomer L	Biomer	Allemagne

1.4.8. Fonctionnalisation du poly acide lactique

La fonctionnalisation du PLA peut être réalisée par greffage de molécules ou tout simplement par mélangeage du PLA avec des charges.

L'anhydride maléique (AM) est un monomère polaire souvent utilisé pour améliorer la polarité de certains polymères apolaires [59,60]. Il est l'un des compatibilisants réactifs le plus répandu en raison de sa bonne réactivité chimique, sa basse toxicité et son bas potentiel à se polymériser sous les conditions de greffage des radicaux libres [61].

L'utilisation des nanocharges de type argile et/ou graphitique peut sensiblement améliorer les propriétés d'utilisation du PLA. En effet, l'ajout d'un faible pourcentage massique à la matrice PLA fait augmenter les propriétés thermiques, mécaniques et barrières.

2. Nanocomposite à matrice polymère

2.1. Les nanocharges

Le terme charge est utilisé pour qualifier un corps visant à améliorer l'aspect de surface ou à diminuer le prix de revient du composite final.

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100 nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie (Figure 1.8) [62].

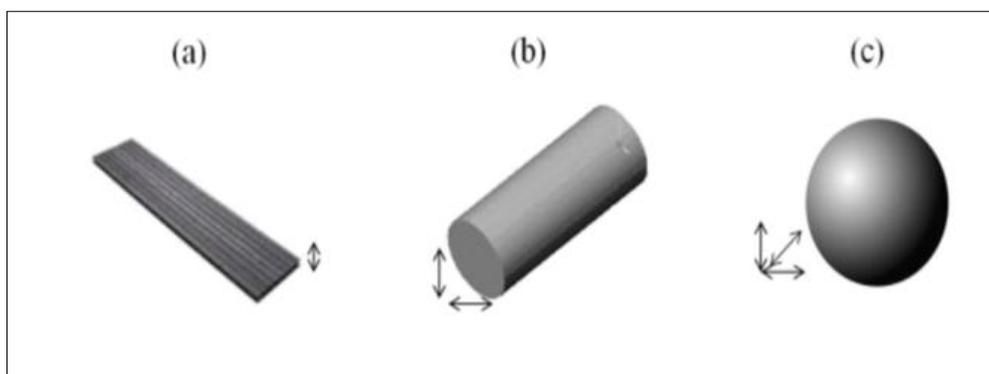


Figure 1.8 : Type de nanocharges : (a) à 1 dimension, (b) 2 dimensions et (c) 3 dimensions

- **Nanocharges à une dimension nanométrique (feuillet)**

Les charges lamellaires peuvent être des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium). Une des dimensions est de l'ordre du nanomètre ; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25.

- **Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanotubes)**

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième largement plus grande (> 100 nm), instaurant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone, de cellulose ou des whiskers. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges mènent à des matériaux détenant des propriétés exceptionnelles, en spécifique en matière de rigidité.

- **Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques)**

Les trois dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules iso-dimensionnelles [62].

Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice [63].

2.2. Nanocomposite

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme nanocomposites ; certaines colorations de peintures mayas proviennent d'inclusion de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques, ce qui a eu pour conséquence de multiplier par cinq leur durée de vie [64].

On appelle un nanocomposite, un système hétéro-phase constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul, dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre.

2.2.1. Nanocomposites à matrices polymères

Le développement des nanocomposites à matrice polymère peut être considéré comme un avancement technologique significatif dans l'industrie de plastiques au cours de ces dernières années. L'une des raisons est que quelques pourcents de nano-renforts (< 5%) finement dispersés permettent d'obtenir des propriétés mécaniques identiques à celles d'un polymère chargé de 20 à 30% en masse de renfort conventionnel.

On cherche généralement par cette association une complémentarité pour avoir une synergie de propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement, conduisant à un matériau aux performances globales améliorées.

De là découle la définition des nanobiocomposites qui sont constitués d'une bio-matrice (polymères biodégradables) et de nanocharge minérale ou organique.

2.2.2. Constituants d'un nanocomposites

a) Matrice

La matrice des nanocomposites peut être métallique, céramique ou polymère. Plus particulièrement en polymères qui sont les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication.

La matrice est un polymère a comme rôle de lier les points de renfort et participer au transfert des contraintes subit par le matériau final [65].

b) Nanocharge (nano-renfort)

Les polymères utilisés dans l'industrie sont souvent modifiés en leur ajoutant des additifs, des charges ou des renforts. Le renfort se présente généralement sous forme de particules. On peut distinguer trois types de nanoparticules suivant leur facteur de forme :

- **Particules globulaires** : lorsque trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules sphériques de silice.
- **Particules tubulaires** : quand deux dimensions sont nanométriques, comme les nanotubes d'halloysite et de carbone.
- **Nanoparticules lamellaires** : lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires (montmorillonite et graphène).

2.2.3. Voies de synthèse des nanocomposites

Plusieurs stratégies ont été envisagées pour préparer des nanocomposites polymère/argile. Elles comprennent trois principaux processus qui s'effectuent généralement après avoir modifier l'argile par échange d'ion.

2.2.3.1. Intercalation par voie solvant

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile et/ou le graphène dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer [66]. (Figure 1.9)

Afin d'optimiser cette méthode, il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler la nanocharge et qui soit aussi un bon solvant du polymère. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité, elle permet aussi d'abaisser la viscosité et la température de mise en

œuvre. Le principal inconvénient de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée. Par exemple, le chloroforme peut être employé dans le cas de la polycaprolactone (PCL) ou le Poly (acide lactique) (PLA) [67].

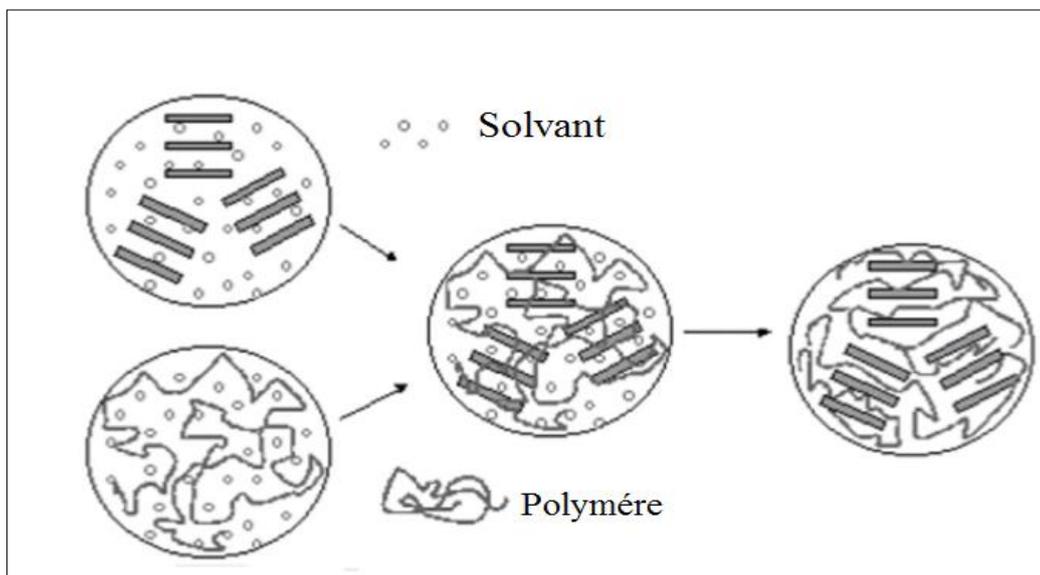


Figure 1.9 : Intercalation de polymère en solution.

2.2.3.2. Intercalation par voie fondue

Le mélange à l'état fondu consiste simplement à mélanger le polymère à l'état fondu avec la nanocharge. Selon Les travaux de Vaia et al. les chaînes de polymère peuvent diffuser à l'état fondu entre les feuillets d'argile [68].

C'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels. Cette technique ne nécessite pas de solvant et elle utilise des machines courantes de mise en œuvre (extrudeuses et mélangeurs). Elle est potentiellement moins onéreuse, plus propre et moins contraignante.

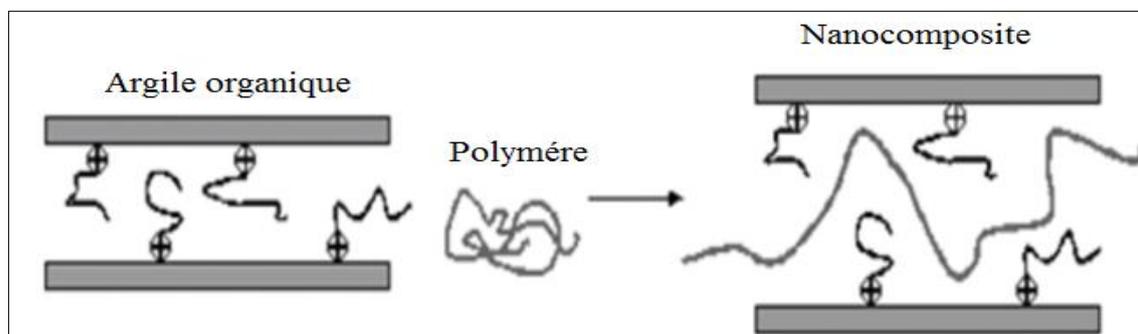


Figure 1.10 : Intercalation par voie fondue.

2.2.3.3. Intercalation par polymérisation in-situ

Cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota en 1993, qui consiste à mélanger la charge au monomère en présence d'un amorceur. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La polymérisation est réalisée par un amorceur radicalaire ou un rayonnement γ [69].

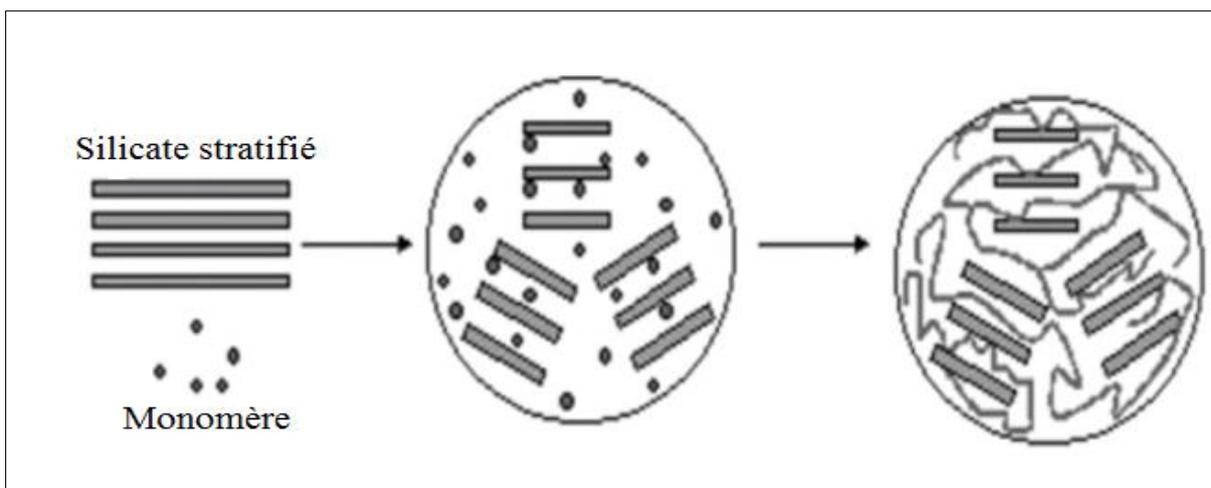


Figure 1.11 : Intercalation avec polymérisation in situ.

2.3. Nanobiocomposites à base de nanocharges lamellaires

Au cours de la dernière décennie, les nanocomposites renforcés par des renforts lamellaires ont suscité un grand intérêt aussi bien dans le domaine de la recherche académique que dans l'industrie, grâce à leurs caractéristiques intrinsèques exceptionnelles, facteur de forme, surface spécifique, etc. Ces dernières ont une influence capitale sur certaines propriétés des nanocomposites telles que les propriétés thermiques, mécaniques et électriques. Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus lors de l'incorporation d'une argile dans une matrice polymère (Figure 1.12) :

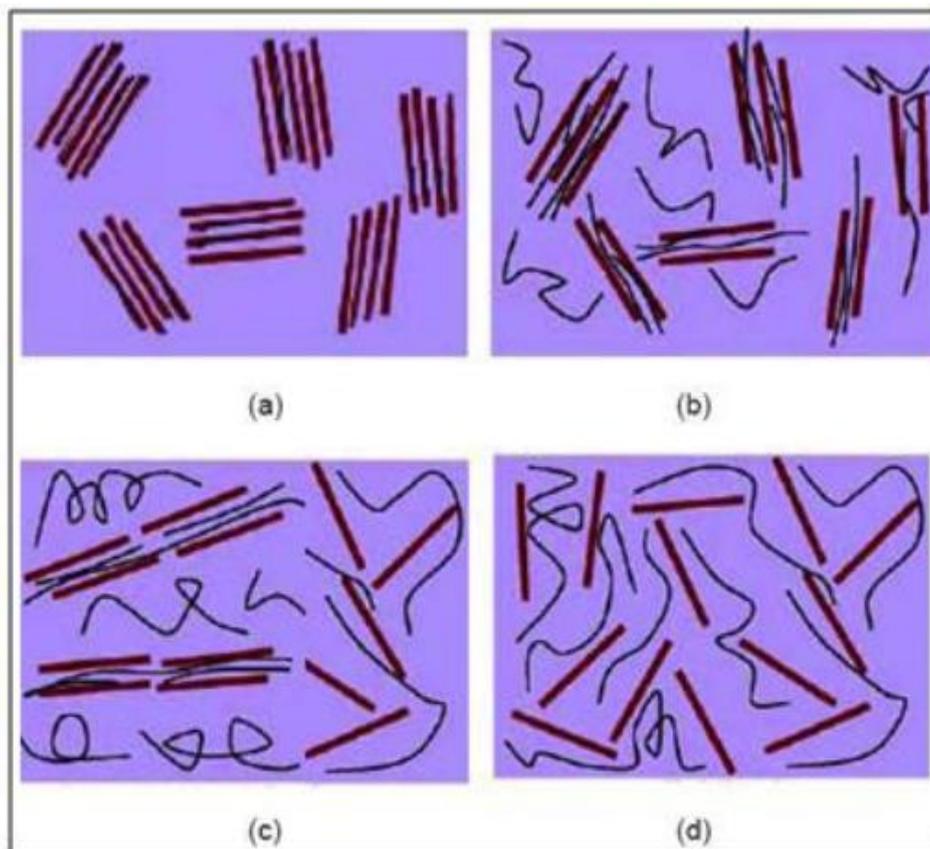


Figure 1.12 : Structures des nanocomposites : (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée/exfoliée (d) exfoliée

2.3.1. Microcomposite classique

Les chaînes de polymères ne pénètrent pas dans l'espace interfeuillets et les feuillets restent empilés sous forme de particules microniques. Ceci est dû à la faible compatibilité entre la matrice et la charge. Dans ce cas-là, les propriétés du nanocomposite restent proches de celles du polymère pur [70].

2.3.2. Nanocomposite intercalé

Un nanocomposite intercalé avec des propriétés qui sont généralement améliorées par rapport à celles de la matrice vierge est obtenu, en insérant des macromolécules entre les feuillets d'argile et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets soit mesurée [71].

2.3.3. Nanocomposite exfolié

C'est la morphologie la plus recherchée. Ce sont des structures délaminés où les couches de l'argile et/ou graphène sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. D'après ces interactions polymère – nanocharge qui sont favorables ; on parle alors d'une structure exfoliée dont la surface spécifique augmente considérablement et dont les propriétés sont nettement améliorées. Les deux structures (exfoliée et intercalée) peuvent coexister au sein d'un même nanocomposite [72].

Par conséquent, plusieurs tentatives ont été effectuées pour atteindre l'état d'exfoliation dans les nanobiocomposites.

Ogata et al. [73] ont préparé par la dissolution du polymère dans le chloroforme, en présence de la montmorillonite modifiée par le chlorure de distéaryldiméthyl ammonium (CDMA), des mélanges PLA/montmorillonite modifiée. Les propriétés thermiques ont montré que la montmorillonite modifiée joue le rôle d'agent nucléant et les résultats de traction mécanique ont montré que le module de Young du composite augmente avec l'ajout d'une faible quantité d'argile.

Paul et al. [74] ont rapporté la préparation des nanocomposites à l'état fondu, à base du PLA plastifié avec 20% de polyéthylène glycol (PEG 1000) à différents taux de montmorillonite organo-modifiée ou non modifiée. Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont montré l'existence d'une compétition concrète entre le PEG 1000 et le PLA pour l'intercalation dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Dans une autre étude, Chang et al. [75] ont préparé des nanocomposites à base de PLA et de trois différentes montmorillonites modifiées, Cloisite 25A(C25A), Hexadécylamine–montmorillonite (C16–MMT) et dodecyltriméthyl ammonium bromide–montmorillonite (DTA-MMT), par la méthode d'intercalation en solution. Pour comprendre l'effet de l'argile modifiée sur la structure et les propriétés des nanocomposites. Les différents résultats observés dépendent à la fois du type de montmorillonite et du taux de charge dans la matrice.

Molinaro et al. [76] ont étudié la dispersion des argiles dans les polymères et ont montré également une meilleure dispersion de la C30B dans la matrice PLA, par rapport à la C10A, la C20A et la C93A, ce qui peut s'expliquer par la différence de polarité entre les argiles.

Les nanocomposites à base de graphène peuvent être également obtenus par la polymérisation in situ, l'intercalation en solution et par voie fondue. Cette dernière est la méthode la plus économique pour la dispersion des nanoparticules dans les polymères.

Kotov et al. [77] ont rapporté que le graphène en tant que charge appropriée dans les matrices polymères est meilleure que les nanotubes de carbone et d'autres nanocharges conventionnelles.

Néanmoins le degré de dispersion du graphène pur est très faible dans les matrices polymères. Le graphène à surface modifiée se disperse plus facilement dans le polymère organique. La fonctionnalisation organique dans le graphène modifié le rend plus compatible avec la matrice organique. La dispersion du graphène dans un polymère dépend du type de modification de la charge, de la technique de préparation du nanocomposite et de la présence des groupements polaires dans la matrice ou dans la charge [78].

Dans le cas de l'intercalation par solvant le nanocomposite PLA/graphène a été préparé avec chloroforme comme solvant par Li et al. [79], en présence de 1% en masse de graphène. Cette préparation a montré une amélioration de la stabilité thermique et une augmentation de 39% de la résistance en traction.

2.4. Effet des nanocharges sur les polymères

On peut parler de nanocomposite des lors qu'au moins une des dimensions des renforts est de l'ordre du nanomètre. Ces dimensions induisent une grande surface spécifique et une distance inter-particules (polymère/charge) faible qui sont responsables du changement de comportement des nanocomposites par rapport à la matrice pure.

Les nanocharges apportent des changements exemplaires dans le domaine de la science des matériaux et des composites polymères. Dans ce processus sophistiqué, une petite quantité de nano-renforts finement dispersés est ajoutée à une variété de polymères afin d'obtenir des propriétés mécaniques identiques à celles d'un polymère chargé de 20 à 30% en masse de renforts conventionnels (charges et fibres coupées de taille micrométrique) [80].

L'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés telles que (mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques, l'absorption d'eau et de la résistance au feu, etc.) sans augmenter la densité des matériaux et ainsi d'élargir leur domaine d'application [81].

Les études ci-dessous confirment l'effet des nanocharges sur les polymères et spécialement pour le PLA :

Avec une charge argileuse (de 0 à 10 % en poids) incorporée dans le PLA, les perméabilités à l'O₂ ont diminué de 777 à 340 cc/m² /jour pour la Cloisite 25A [75].

Molinaro et al. [76] ont trouvé que la Cloisite C20A présente une meilleure perméabilité à l'eau avec une amélioration de 53% et une amélioration allant jusqu'à 50 % est obtenue avec la charge Cloisite C30B.

Avec un taux de charge du graphène de 1% en masse, une amélioration de la stabilité thermique est observée et une augmentation de 39% de la résistance en traction [81].

L'utilisation de nanocharges peut diminuer la perméabilité aux gaz (en augmentant la tortuosité au sein du matériau), de renforcer les propriétés mécaniques (rigidité), d'améliorer la stabilité thermique et parfois de modifier la cristallinité et donc avoir un impact sur la transparence du matériau, sa biodégradabilité et sa bio-assimilation. Mais une concentration ou un chargement optimal est très important pour maintenir un équilibre des propriétés, en même temps, une considération économique est également très importante pour l'utilisation de ces nouveaux matériaux.

3. Thermo- oxydation

3.1. Définition

La thermo oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié par présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau, et il peut être accéléré en augmentant la température. La thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène.

La thermo-oxydation est un mode vieillissement particulièrement important que l'on rencontre dans pratiquement toutes les branches de l'activité humaine : des prothèses de hanche aux pièces de moteurs aéronautiques en passant par les pièces sous capot automobile, les isolants de câbles électriques, etc.

3.2. Mécanisme de la thermo-oxydation

En général, les réactions suivantes se produisent pendant la dégradation thermo-oxydative [82] :

- **Initiation** : un atome d'hydrogène est libéré d'une chaîne polymère pour former des radicaux, ou une chaîne polymère réagit avec l'oxygène :



-**Propagation** : les radicaux alkyle sont facilement oxydés en radicaux peroxydes, qui à leur tour extraient un atome d'hydrogène de la chaîne principale pour former du peroxyde d'hydrogène ROOH. ROOH est assez instable et facilement décomposé en radicaux alcoxyle et hydroxyle. Ces deux radicaux actifs poursuivent les réactions.



Lorsque le ROOH s'accumule à une concentration élevée, deux molécules de ROOH peuvent se rencontrer et réagir pour former de nouveaux radicaux :



-Termination: deux radicaux réagissent pour former une molécule stable.



Au cours de ce processus, le ROOH est considéré comme le produit le plus important. Il peut être décomposé en radicaux alkoxyde, hydroxyle et peroxyde, qui à leur tour initient d'autres radicaux. Par conséquent, l'accumulation et la décomposition de ROOH contribuent à l'accélération des réactions d'oxydation.

3.3. Facteurs influençant la dégradation thermo-oxydative

La dégradation thermo-oxydative est différente selon les polymères. Y compris pour un même polymère, sa stabilité diffère selon les conditions environnementales. Les facteurs responsables sont les suivants [82] :

- **Le degré de saturation** : les structures insaturées dans un polymère diminuent la stabilité. Par exemple, le copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS) saturé en hydrogène est plus stable que le SBS lui-même.
- **Structure ramifiée** : la structure linéaire est plus stable que la structure ramifiée. C'est pourquoi le PE est plus stable que le PP, et le PEHD est plus stable que le PEBD.
- **Réticulation** : la réticulation augmente incontestablement la stabilité thermique. Dans un réseau de réticulation idéal. Il est moins possible de détruire toutes connexions en même temps. Si une connexion est rompue, l'ensemble du réseau reste.
- **Cristallisation** : Dans la phase cristalline, l'oxydation est restreinte par une diffusion limitée de l'oxygène. Par conséquent, une cristallinité élevée entraîne une grande stabilité.

3.4. Composites et thermo- oxydation

Les composites polymères sont généralement utilisés pour produire des structures plus légères pour une application particulière que ce qu'un système de matériaux alternatifs pourrait fournir. Dans bon nombre de ces cas, l'application nécessite une exposition à long terme à des températures élevées. Bon nombre des premières applications des PMC ont été réalisées dans l'aérospatiale, principalement pour des utilisations aéronautiques, car les durées de vie requises pour les composants aéronautiques sont généralement de l'ordre de dizaines de milliers d'heures, contre seulement quelques dizaines ou centaines d'heures pour les composants et structures des véhicules spatiaux. [83]

Les effets des processus de dégradation thermiques ou activés thermiquement ne deviennent généralement apparents qu'après de longues périodes de temps en raison des processus physiques et chimiques impliqués. Au cours de la dégradation de la matrice, plusieurs processus se produisent simultanément : diffusion de l'oxygène dans la matrice, diffusion des produits de dégradation hors de la matrice, réaction de l'oxygène avec la matrice, réactions de dégradation thermique au sein de la matrice et réaction des sous-produits de dégradation et d'oxydation avec la matrice, entre eux et avec les autres et avec l'oxygène. La Figure 1.13 présente un schéma de ce processus.

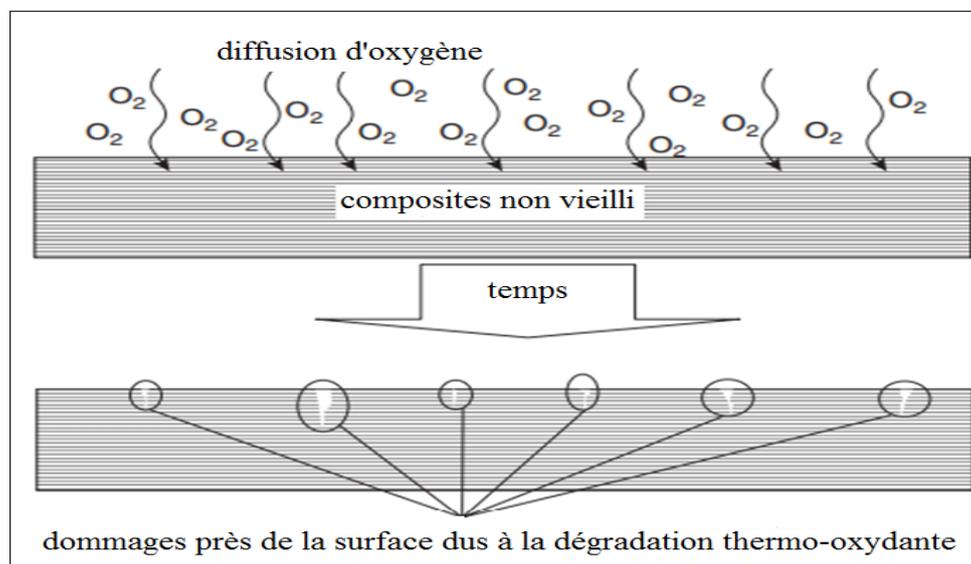


Figure 1.13 : Schéma de la diffusion de l'oxygène dans un composite et des dommages qui en résultent à proximité de la surface après un traitement thermique à long terme.

De plus, en raison des multiples réactions et transferts de masse dans et hors de la matrice, il s'agit d'un problème dynamique, ce qui le rend très difficile à caractériser.

Après un temps significatif, la dégradation peut créer des dommages encore plus importants que ceux montrés dans les **Figures 1.13** et **1.14** commencer à user certaines des couches de surface du composite.

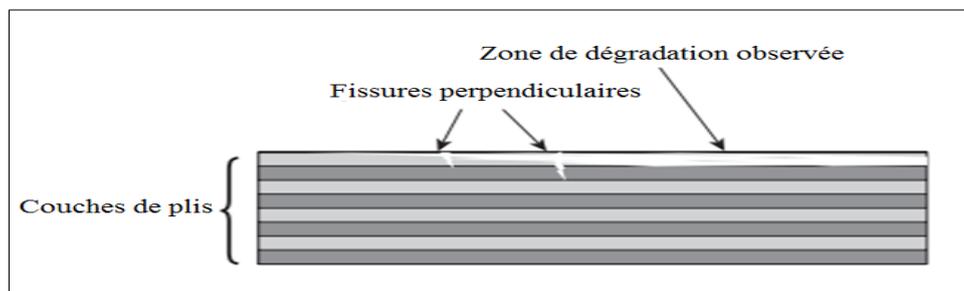


Figure 1.14 : Schéma de la dégradation de la surface due au vieillissement thermo-oxydatif.

3.5. Analyses pour suivre la thermo oxydation

Étant donné qu'il existe divers changements chimiques et physiques au cours du vieillissement d'un matériau polymère, et que de nombreux produits de dégradation se forment, presque tous les instruments analytiques pour la caractérisation des polymères peuvent être utilisés.

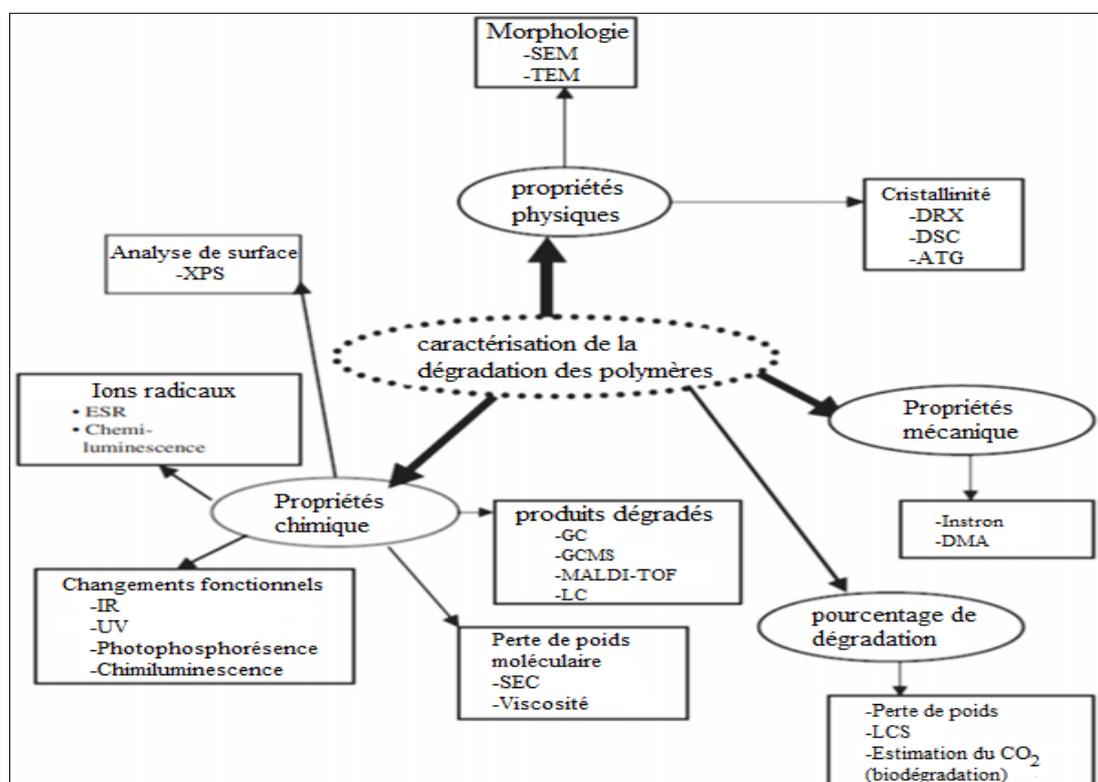


Figure 1.15 : Techniques d'analyse de la dégradation des polymères. [83]

On cite :

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est utilisée pour mesurer le taux de changement du poids en fonction du temps et de la température de début de dégradation dans un environnement gazeux contrôlé. Les gaz typiques sont l'air, l'oxygène et l'azote, mais d'autres gaz peuvent certainement être utilisés. La TGA dépend fortement de la surface disponible des échantillons placés dans la chambre d'essai. Ainsi, le fait qu'un spécimen soit monolithique ou pulvérisé a un effet important sur les résultats. De plus, la taille des particules dans une poudre affectera également les résultats en conséquence.

La TGA peut être combinée à d'autres méthodes telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC), la spectroscopie de masse (SM) ou l'analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour surveiller les changements chimiques, y compris les formations induites par l'oxydation des groupes carbonyles, des groupes hydroxyles, des liaisons insaturées, etc.

3.6. Les effets de la thermo- oxydation

La thermo-oxydation affecte principalement les polymères organiques qui, lors d'un maintien à haute température, subissent des changements structuraux irréversibles associés à leur instabilité et à leur interaction avec l'oxygène atmosphérique.

Les vitesses des réactions d'oxydation dépendent de la « disponibilité » du polymère, de la concentration d'oxygène et de la température. Elles peuvent être supérieures à la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le polymère. Dans ce cas, le processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion.

Le vieillissement thermo-oxydant induit généralement :

- des modifications des propriétés mécaniques, associées aux coupures de chaîne du réseau macromoléculaire provoquées par la réaction de thermo-oxydation, comportant une diminution de la température de transition vitreuse et une fragilisation des surfaces directement exposées à l'environnement ;
- des variations importantes de densité et de masse, liées aux départs des produits volatils issus des réactions chimiques, conduisant à des déformations anélastiques d'origine chimique.

Chapitre 2

Partie Expérimentale

Chapitre 2

Partie Expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et les différentes formulations élaborés, ainsi que les diverses techniques utilisées dans la caractérisation et pour suivre la thermo-oxydation et la biodégradation des mélanges binaires et ternaires à base du polyacide lactique.

1. Matériaux Utilisés

1.1. La matrice

Le poly acide lactique utilisé est fournie en granulés, c'est une résine thermoplastique produite par Nature Works LLC sous l'appellation commerciale PLA7001D®.

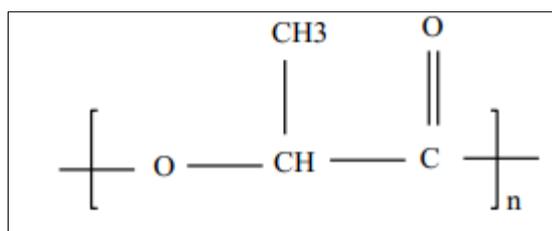


Figure 2.1 : Structure chimique du PLA.

Ces principales caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2. 1 : Propriétés physiques de PLA 7001D.

Propriétés physiques	Ingeo 7001D
Densité	1.24 g/cm ³
Température de transition du vitreuse Tg	55-60°C
Température de fusion Tf	145-160°C
Clarté	Transparent

1.2. Solvant

La préparation des différents matériaux est réalisée en utilisant le chloroforme comme solvant commun. Les caractéristiques du chloroforme sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.2 : Caractéristiques du chloroforme utilisé.

Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température d'ébullition (°C)
CHCl ₃	119,38	1,478	61,2

1.3. Cloisites[®] (C15A et C30B)

Les charges utilisées sont des argiles organophiles, Cloisite[®] 15A (C15A) et Cloisite[®] 30B (C30B), ils ont été acquis auprès de Southern Clay Products, USA.

La Cloisite[®] 15A (15A), MMT-Na⁺ modifiée avec des cations ammonium quaternaire de diméthyl tallow déshydrogéné. La Cloisite[®] 30B (C30B), MMT-Na⁺ modifiée avec des cations alkylammonium de bis-(2-hydroxyéthyl) méthyl tallow.

Les structures chimiques des modificateurs sont présentées dans la Figure 2.2.

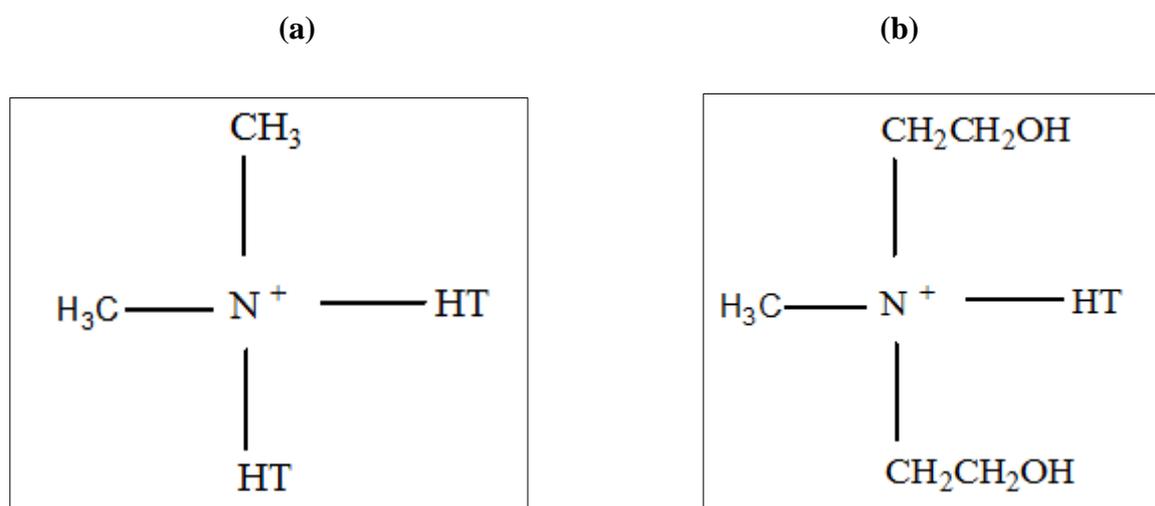


Figure 2.2 : Organomodifiant de la C15A (a) et organomodifiant de la C30B (b)

Où T représente une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C₁₈H₃₇, 30% C₁₆H₃₃, 5% C₁₄H₂₉).

Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite®30B et de la Cloisite®15A.

Type	Fournisseur	Distance interfoliaire d001 (Å)	C.E.C (meq/100g)	Facteur de forme	Densité (g/cm ³)	Taux d'humidité (%en poids)	Surface spécifique (m ² /g)	Nom d'agent modifiant
Cloisite® 30B	Southern Clay Products	18.5	90	600-1000	1.66 -1.98	<%2	750	Methyl Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl Ammonium
Cloisite® 15A	Southern Clay Products	31.5	125	-	1.66	<%2	-	Diméthyle Dihydrogenate d Tallow Ammonium

1.4. Graphène

Le second type de renfort utilisé est un graphène fonctionnalisé époxy (Gr). Cette nanocharge fournie par la société NANOVIÀ sous un nom commercial GFP-1, a une surface spécifique de 750 m²/g.

1.5. *Aspergillus Niger* (DSM 1957)

Aspergillus Niger est fréquemment rencontré dans les céréales, les fruits et les légumes moisiss, le fourrage, les produits laitiers... Ce champignon est utilisé dans l'industrie alimentaire pour la production d'enzymes alimentaires (amylases, cellulase, lactases, pectinases,..) et d'acides organiques (citrique et gluconique).

Les *Aspergillus* ont une croissance rapide. Poudreux ou duveteux, leur couleur varie du blanc au noir en passant par le brun et le vert. Les spores se forment dans des têtes aspergillaires et sont de couleur noire. De classe 1, l'*Aspergillus Niger* est peu pathogène mais peut provoquer certaines affections telles que l'aspergillose (formation d'un bouchon mycélien entraînant bourdonnement et surdité).

2. Préparation des formulations

2.1. Mise en œuvre des matériaux

La préparation des nanocomposites à base de la matrice biodégradable PLA est réalisée en solution avec le chloroforme comme solvant commun. Six séries de matériaux ont été préparés à savoir : PLA, PLA/C30B, PLA/C15A, PLA/Gr, PLA/C30B/Gr et PLA/C15A/Gr.

Tableau 2.4 : Compositions des matériaux élaborés.

Matériau	PLA (g)	C30B (g)	C15A (g)	Gr (g)
PLA	1	0	0	0
PLA/C30B	1	0,03	0	0
PLA/C15A	1	0	0,03	0
PLA/Gr	1	0	0	0,03
PLA/C30B/Gr	1	0,015	0	0,015
PLA/C15A/Gr	1	0	0,015	0,015

2.1.1. Films en PLA

On fait dissoudre 1g de PLA dans 10 ml de chloroforme en maintenant une agitation à température ambiante pendant 24h à l'aide d'un agitateur magnétique.

Après 24h, on verse le contenu dans une boîte de pétri d'un diamètre de 8 cm et on laisse le solvant s'évaporer à température ambiante jusqu'à la formation du film désiré.

2.1.2. Films nanocomposites

La solution macromoléculaire à base du PLA a été préparée de la même manière que pour le polymère vierge, c'est-à-dire 1g dans 10 ml de chloroforme.

Les nanocharges (C15A, C30B et Gr) ont été dispersées séparément aussi dans 5 ml de chloroforme dans un bécher maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h. En effet, une masse de 0.03g de chacune des nanocharges, correspondant à 3% en masse, a été dispersée dans du chloroforme pour faciliter son intercalation par les chaînes polymériques.

Les mélanges de nanocharges contiennent 50% d'une des argiles et 50% de graphène fonctionnalisé époxy. Pour l'étude de l'effet de cette combinaison, 3% en masse de ce mélange a été dispersée dans 5 ml de chloroforme.

La préparation des nanobiocomposites binaires (PLA/C30B, PLA/C15A et PLA/Gr) et ternaire (PLA/C30B/Gr et PLA/C15A/Gr) a été mise en œuvre par un simple mélangeage de la solution macromoléculaire et chacune des solutions de nanocharges. Les solutions résultantes ont été aussi laissées 24h puis versées dans des boîtes de pétries.

Des films minces de l'ordre de 150 microns ont été obtenus après évaporation de tout le solvant organique très lentement dans des conditions ambiantes.

3. Etude de la dégradation des matériaux élaborés

La dégradation des films polymères et leurs nanocomposites a été suivie dans deux milieux différents à savoir, par thermo-oxydation et en présence de l'*Aspergillus Niger* (inoculum).

3.1. Thermo-oxydation

Les différents échantillons ont été posés dans une étuve réglée à une température de 50°C, au niveau du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) à l'université de Bejaia.



Figure 2.3 : Conditions de thermo-oxydation.

3.2. Biodégradation des films par *Aspergillus Niger*

Ce test consiste à la mise en contact des films polymères très mince, qui constitueront la seule source de carbone, avec un champignon d'*Aspergillus Niger* et un milieu de culture solide placés dans des boîtes pétries. Pour réussir cet essai, il est indispensable de passer par plusieurs étapes.

3.2.1. Préparation du milieu de culture

Le milieu de culture choisi est constitué de sels minéraux nutritifs (CZAPEK-DOX) dont la composition pour 1000 ml d'eau distillée est donnée dans le Tableau 2.5.

Après la dissolution totale des cinq sels dans 500 ml d'eau distillée, on a ajusté le pH de cette solution à 6,85.

Pour avoir un milieu solide, on a préparé une solution contenant 15 g d'agar qu'a été mélangée avec la première. La suspension résultante est autoclavée à 120°C pendant 20 min pour éliminer toute activité microbienne susceptible de contaminer nos échantillons.

Tableau 2.5 : Composition du milieu CZAPEK-DOX

Type de sel	Masse (g)
NaNO ₃	2
MgSO ₄	0,5
K ₂ HPO ₄	1
KCl	0,5
Fe ₂ SO ₄ (7H ₂ O)	0,01

3.2.1. Incubation des boîtes pétri

Avant de commencer la manipulation, on a procédé au nettoyage du lieu d'expérience et à la stérilisation des films polymères par de l'eau javel et de l'éthanol, respectivement en présence de deux becs benzène (allumés pendant toute la durée d'expérience).



Figure 2.4 : Conditions de biodégradation.

Après cette étape, un volume suffisant du milieu nutritif est versé dans des boîtes pétri auxquelles nous avons mis un échantillon à une formulation. Cette manipulation s'est achevée par la déposition d'une quantité d'*Aspergillus Niger* sur la surface des films polymère et la fermeture des boîtes pétries. Les boîtes pétri ont été incubées à une température constante de 30°C à l'aide d'une étuve pendant 30 jours.

4. Techniques de Caractérisation et Analyses

4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse rapide qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes résultant de traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transforme de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le principe du IRTF repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge.

Les spectres IRTF des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scan de 60.

4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant de mesurer de très faible variation de masse sous l'action d'un gradient de température. L'utilisation de différents gradients de température permet d'observer les cinétiques de dégradation propres à chacun des constituants.

La technique ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température afin d'analyser sa décomposition thermique et de déterminer sa température de dégradation ou sa stabilité thermique.

L'appareil utilisé pour l'étude de la stabilité thermique ainsi que la vitesse de dégradation des matériaux est de marque LINSEIS, modèle ST PT 1600. Les différents échantillons ont été soumis à une rampe de température de 25 à 600°C réalisée à 10°C/min sous un flux d'azote. La masse des échantillons introduite est de l'ordre de 20mg.

4.3. Mesures de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact met en évidence l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ), tel que illustré sur la Figure 2.5.

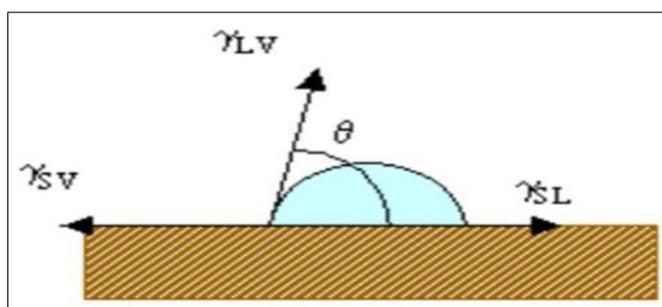


Figure 2.5 : Schéma du principe de détermination de l'angle de contact.

Nous avons utilisé l'extension d'un ellipsomètre de marque Kruss. Cet appareil est muni essentiellement, d'une seringue pour déposer la goutte, d'une source lumineuse permettant un éclairage uniforme de la goutte et d'une caméra CCD dont le champ de vision est dirigé vers le porte échantillon circulaire. L'appareil est relié à un ordinateur sur lequel un logiciel permet de déterminer la valeur de l'angle de contact statique à partir de l'image transmise par la caméra CCD. Ainsi le logiciel évalue le contour de la goutte sur la surface de l'échantillon, puis par un mode de calcul mathématique, il donne l'angle de contact à droite et à gauche de

la goutte. La seringue utilisée est munie de piston rotatif permettant l'ajustement du volume de la goutte.

4.4. Perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE)

La perméabilité des gaz à travers un film polymère est un phénomène complexe qui est régi par quatre processus : la sorption des molécules de gaz sur la surface du film, la dissolution du gaz dans le polymère, la diffusion du gaz à travers celui-ci et enfin, la désorption du gaz de l'autre surface du film.

La perméabilité se produit principalement à travers la phase amorphe tandis que la phase cristalline est connue pour être presque imperméable. La perméabilité au gaz est considérablement affectée par tous les facteurs qui entravent la diffusion des molécules de gaz à travers le film polymère. La cristallinité est l'un des principaux facteurs de réduction de la perméabilité des polymères.

Les tests de perméabilité ont été effectués grâce à la méthode dite « cups method » sur des films ayant une épaisseur n'excédant pas les 150 μm en se référant à la norme standard ISO 7783.

Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la masse de perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23^\circ\text{C}$, humidité = 48%, HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium CaCl_2) et obturé par le film à tester.



Figure 2.6 : Photo du perméamètre.

Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs du taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation ci-dessous, sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

Les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation :

$$PVE = \frac{\Delta m * e}{A * \Delta t * \Delta P}$$

Avec :

PVE : Perméabilité aux vapeurs d'eau

m : gain de masse en (g).

e : épaisseur du film en (m).

A : surface du film séparant l'intérieur de la cuve et l'extérieur en (m²).

t : temps en (s).

ΔP : différence de pression entre l'amont et l'aval du film en (Pa) ($\Delta P = 1400,315$ Pa).

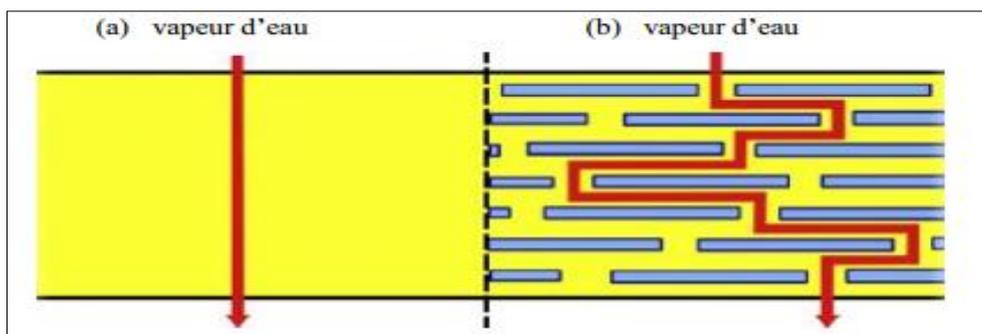


Figure 2.7 : Représentation de diffusion dans le nanocomposite : Polymère pur (a) et polymère chargé (b).

Chapitre 3

Résultats et Discussions

Chapitre 3

Résultats et Discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des nanobiocomposites à matrice élaborés par voie solvant et à l'étude de leur thermo-oxydation ainsi que leur biodégradation dans en présence d'*Aspergillus Niger*.

1. Caractérisation des nanobiocomposites à base de PLA

1.1. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le spectre IR représenté dans la Figure 3.1 est relatif à la matrice PLA. La matrice PLA montre l'existence d'une bande située à 1748cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O). Les bandes situées dans la région $2950\text{-}2994\text{ cm}^{-1}$ sont dues à la vibration d'élongation de la liaison -CH du groupe CH_3 .

D'autres bandes sont observées dans la région $1037\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-O de la fonction ester. Une bande large observée au environ de 3505 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles (OH) [84].

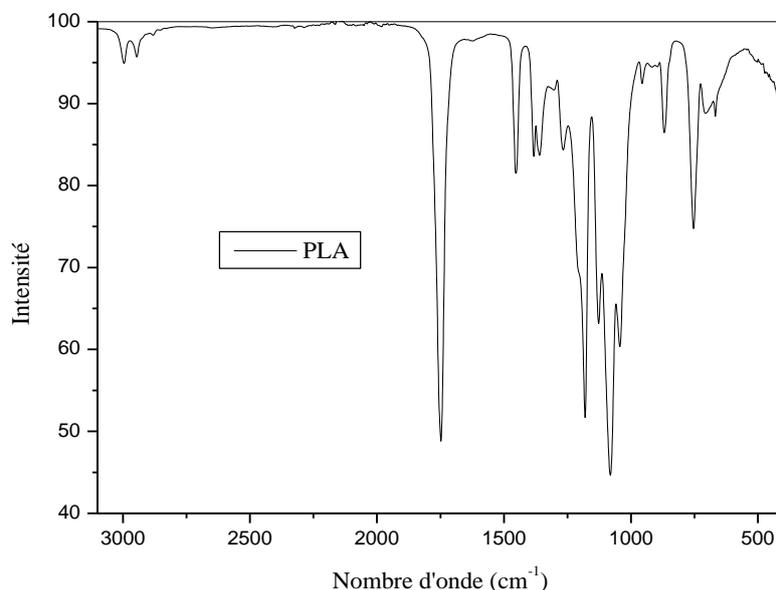


Figure 3.1 : Spectre IRTF du PLA.

Les spectres IR représentés dans la Figure 3.2 sont relatifs aux nanobiocomposites chargés avec 3% en masse de C30B et de C15A. Les mélanges PLA/C30B et PLA/C15A montre respectivement une bande localisée à 1751 et 1752 cm^{-1} caractéristique des groupements

carbonyles (C=O). Ce changement de position du pic du PLA peut être dû à la présence d'interactions entre la matrice et les nanocharges argileuses.

On peut aussi constater l'apparition de nouveaux pics suite à l'incorporation des argiles organiquement modifiées :

- La bande d'absorption située à 455 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O des silicates.
- La bande d'absorption centrée à 516 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison Al-O des aluminates.

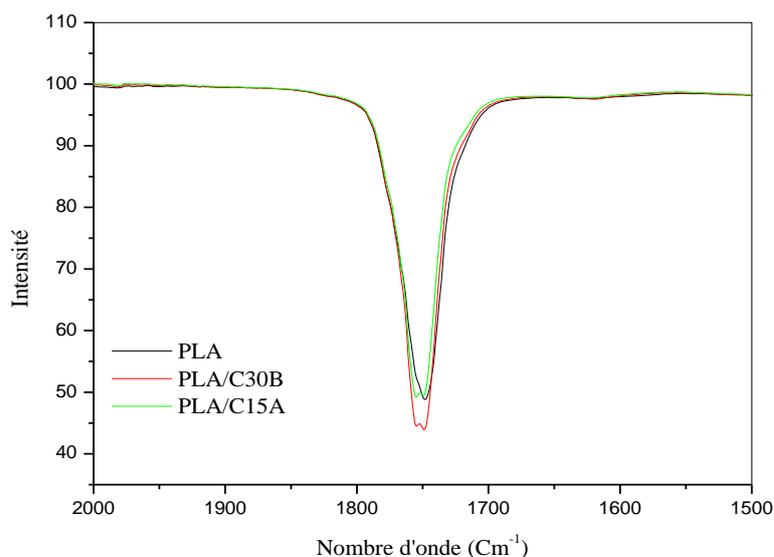
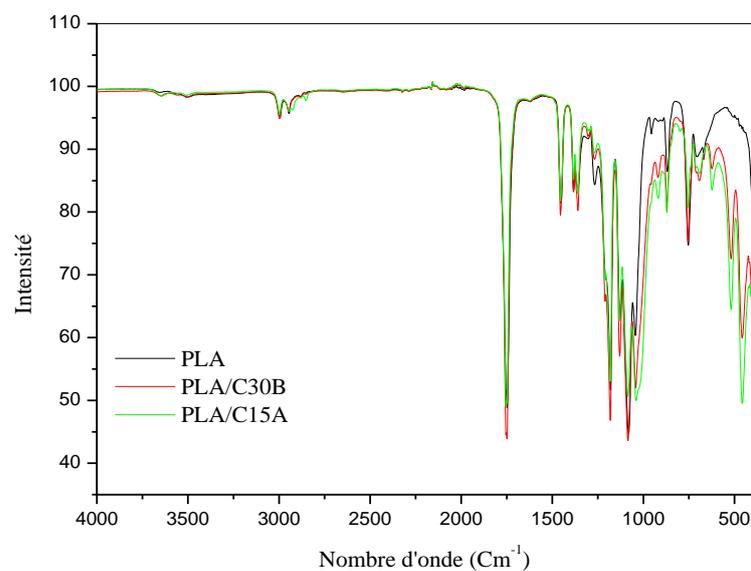


Figure 3.2 : Spectres IRTF du PLA, PLA/C30B et PLA/C15A

Les spectres IR représentés dans la Figure 3.3 sont relatifs aux matériaux chargés avec 3% en masse de Gr, C30B/Gr et de C15A/Gr.

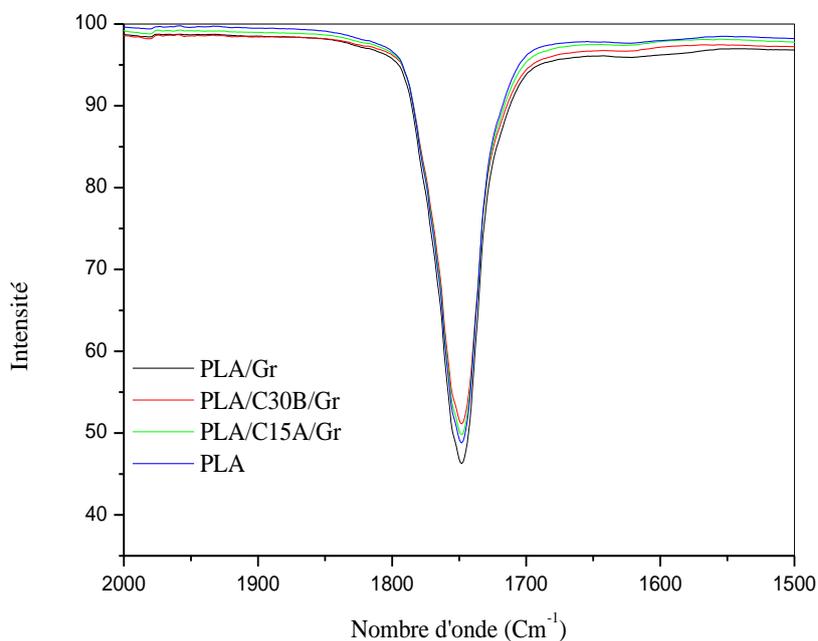


Figure 3.3 : Spectres IRTF du PLA, PLA/Gr, PLA/C30B/Gr et PLA/C15A/Gr dans zone des carbonyles.

La position du pic du PLA dans la région des carbonyles reste inchangée et égale à 1748 Cm^{-1} . Cependant, on peut remarquer des différences en termes d'intensité de cette bande. En effet, l'ajout de 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy à la matrice PLA fait nettement augmenter l'intensité de cette bande. Ce résultat peut être dû à la présence des fonctions carboxyliques sur les feuillets du graphène.

Par contre, l'utilisation des mélanges de charges (argile/graphène) mène à une diminution de cette intensité, qui peut être expliqué par l'existence des interactions entre les deux nanocharges.

1.2. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'étude de la stabilité thermique de la matrice PLA pure et ses mélanges binaires et ternaires a été faite par l'analyse thermogravimétrique sous une atmosphère inerte contenant de l'azote (N₂).

Les résultats ATG et DTG des matériaux préparés sont regroupés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Paramètres thermogravimétriques du PLA et ses nanobiocomposites.

Echantillon	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{v max} (°C)
PLA	288	335	345
PLA/C30B	320	354	360
PLA/C15A	322	356	362
PLA/Gr	336	361	362
PLA/C30B/Gr	334	362	365
PLA/C15A/Gr	335	367	370

La matrice biodégradable PLA se décompose en une seule étape caractérisée par une température de début de dégradation de 288°C. Ce début de décomposition est défini pour 5% de perte de masse pour chaque matériau considéré.

En effet, l'obtention d'un pic unique sur le thermogramme DTG aux alentours de 345°C pour le PLA (une seule T_{v max}), montre bien que la dégradation thermique de ce polymère biodégradable s'effectue en un processus à une seule étape. Deux principaux mécanismes peuvent avoir lieu [85] :

- le premier se déroule à basse température lié aux phénomènes de scission de chaînes macromoléculaires.
- le second mécanisme aura lieu à des températures élevées assigné à la formation de monomères et des composés volatiles tels que le CO₂, CO,...

La dégradation de tous les composites binaires et ternaires a lieu selon un processus en une seule étape (un seul pic DTG), similaire à celle de la matrice PLA vierge.

Les nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy offrent une meilleure stabilité thermique à la matrice polymère, où tous les paramètres thermogravimétriques sont sensiblement améliorés. En effet, la $T_{5\%}$ est augmentée de 45°C par rapport à la matrice PLA. Ce résultat peut être attribué aux propriétés intrinsèques des renforts graphitiques. Des résultats similaires concernant l'effet du graphène sur le comportement thermique du PLA ont été précédemment rapportés par d'autres auteurs dans quelques travaux récents [86,87].

L'incorporation de petites quantités des deux Cloisite[®] commerciales améliore sensiblement la stabilité thermique du PLA. En effet, la température de début de décomposition du PLA se trouve décalée vers les hautes températures. Ces résultats peuvent être assignés au fait que les charges plaquettaires agissent en tant que barrière à la diffusion des molécules volatiles produites lors du processus de dégradation. Plusieurs auteurs ont déjà signalé un tel comportement de ce type de nanocharges sur les polymères [88,89].

L'utilisation de 3% en masse des mélanges de charges constitués de 50%/50% d'argile et de graphène n'améliore pas la tenue thermique au début du processus de dégradation, par rapport à l'utilisation du graphène époxy seul (voir les données du tableau1). L'effet de cette combinaison entre les deux types de nanocharge apparaît clairement aux températures les plus élevées ($T_{50\%}$ et $T_{v\ max}$) et on peut parler alors de synergie. En effet, un décalage de 8°C est enregistré sur la $T_{v\ max}$ de PLA/C15A/Gr par rapport aux mélanges binaires PLA/C15A et PLA/Gr.

L'amélioration obtenue dans le cas du ternaire PLA/C30B/Gr est nettement inférieure à celle enregistrée lors de l'utilisation du mélange de charge C15A/Gr. Ce résultat peut être une indication d'un bon degré de dispersion dans le cas des mélanges charges contenant l'argile apolaire C15A.

Les résultats ATG corroborent ceux obtenus par IRTF, indiquant une bonne dispersion des argiles commerciales et leurs mélanges avec le graphène fonctionnalisé époxy.

1.3. Etude des propriétés barrières aux vapeurs d'eau

Les montmorillonites et le graphène réduisent considérablement la perméabilité de la matrice polymère vis-à-vis les molécules gazeuses. En effet, l'un des paramètres clef de cette diminution est l'état de dispersion de la nanocharge qui affecte la tortuosité de la matrice. Les coefficients de perméabilité aux vapeurs d'eau de la matrice biodégradable PLA et ceux des différents nanocomposites sont rapportés dans le Tableau III.2.

Tableau 3.2 : Coefficients de perméabilité aux vapeurs d'eau.

Echantillon	PVE (g/m.s.Pa)
PLA	$2,67 \cdot 10^{-11}$
PLA/C30B	$2,02 \cdot 10^{-11}$
PLA/C15A	$1,93 \cdot 10^{-11}$
PLA/Gr	$2,55 \cdot 10^{-11}$
PLA/C30B/Gr	$1,72 \cdot 10^{-11}$
PLA/C15A/Gr	$1,64 \cdot 10^{-11}$

La matrice PLA pure est caractérisée par un coefficient de PVE de $2,67 \cdot 10^{-11}$ (g/m.s.Pa) [88] et la présence des différents renforts au sein de la matrice PLA affecte différemment cette perméabilité de la matrice vis-à-vis les vapeurs d'eau.

Dans le cas du mélange PLA/Gr, la valeur du coefficient de perméabilité reste pratiquement égale à celle de la matrice non chargée. Cet état de fait indique que cette nanocharge ne fait pas augmenter la tortuosité du PLA suite à sa probable agglomération et provoquant ainsi sa mauvaise dispersion.

D'une manière générale, la diffusion des vapeurs d'eau dans les matrices polymères peut considérablement être diminuée en raison de l'augmentation du chemin de diffusion au sein des matériaux nanocomposites polymère/OMMT [90-94]. Les résultats montrent clairement que la perméabilité de la matrice biodégradable aux vapeurs d'eau diminue en présence des argiles organophiles C15A et C30B. En effet, le coefficient PVE du PLA passe

respectivement de 2,67 à 2,02 et 1,93 dans les nanobiocomposites binaires PLA/C30B et PLA/C15A.

Une légère supériorité de l'argile apolaire (C15A) peut être remarquée. Un tel résultat peut être expliqué par l'existence de groupements hydroxyles sur l'organomodifiant de la C30B qui attirent les molécules d'eau vapeurs. Une tendance similaire a été obtenue en utilisant les Cloisite® C20A et C30B, où les propriétés barrières ont été optimisées avec l'argile apolaire C20A ayant un surfactant semblable à celui de la C15A et différenciée par l'espace interfoliaire initiale [88,95].

L'association aux argiles organiquement modifiées au graphène a sensiblement diminué la valeur de la PVE de la matrice PLA. Ce résultat peut être attribué à l'existence d'un chemin de diffusion plus long pour les vapeurs d'eau dans la matrice, en raison de la bonne distribution et de co-dispersion de ces nanocharges.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par ATG, où de meilleures valeurs ont été retrouvées pour ces mélanges ternaires (PLA/argile/graphène) par rapport aux autres formulations.

Il apparaît bien que la paire C15A/Gr affecte le plus les propriétés du PLA en raison de sa bonne dispersion que la paire C30B/Gr. On peut assigner ceci aux types d'interactions que chacune des argiles développe avec le graphène. En effet, deux types d'interactions peuvent avoir lieu :

- Des interactions répulsives entre l'ion modifiant de la C15A et les fonctions époxy du graphène.
- Des interactions attractives entre les groupements hydroxyles de l'ion modifiant de la C30B et les fonctions époxy du graphène.

1.4. Evaluation de la balance hydrophilie/hydrophobie

Les mesures d'angle de contact, représentés sur la Figure 3.4, sont effectuées afin d'examiner les changements de surface causés par les composants des différents films.

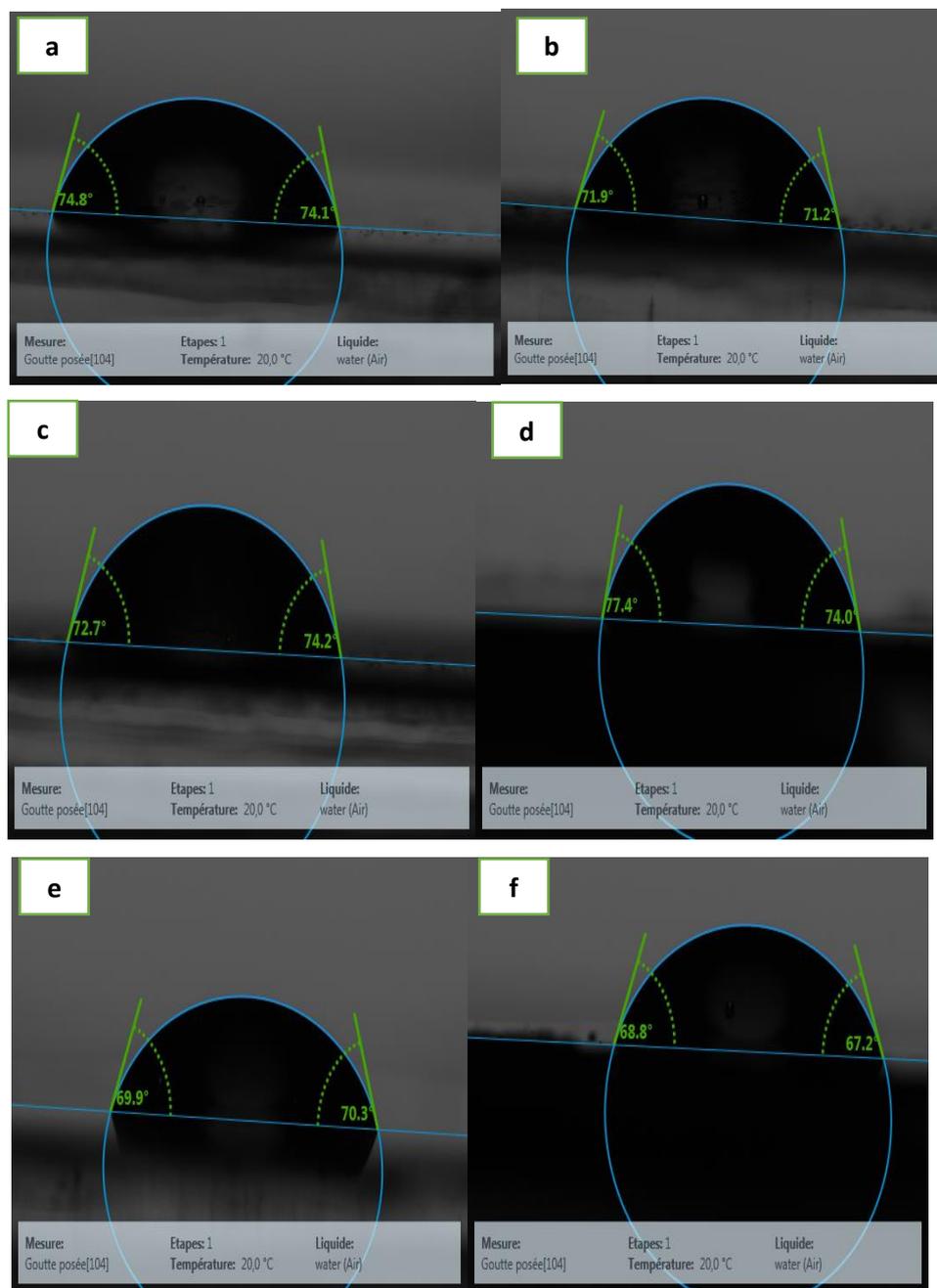


Figure 3.4 : Angle de contact du PLA (a), PLA/C30B (b), PLA/C15A (c), PLA/Gr (d) PLA/C30B/Gr (e) et PLA/C15A/Gr (f).

La valeur d'angle de contact avec l'eau obtenue pour le PLA vierge est de l'ordre de $74,5^\circ$. Il faut rappeler que petit est l'angle de contact, élevée sera l'hydrophilicité d'un matériau. Lorsque les argiles organophiles sont ajoutées à la matrice PLA, les valeurs d'angle de contact diminuent jusqu'à 71° et 72° respectivement dans le cas de la C30B et de la C15A. Ce résultat est lié à la présence des groupes ammonium quaternaire dans les ions modifiants des deux argiles du fait de l'hydrophile induite par la charge positive de l'amine quaternaire.

Dans le cas du mélange PLA/Gr, nous observons une légère augmentation de l'angle de contact de la matrice polymère, traduisant ainsi une petite augmentation de son hydrophobicité.

Vatanpour et al. [96] ont rapporté un résultat similaire attribué à la mauvaise dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère suite à l'agglomération des particules causée par de très fortes interactions de type Van der Waals.

L'incorporation des paires d'argile/graphène au PLA a un plus grand effet sur son hydrophilicité. En effet, l'angle du PLA diminue respectivement de $74,5^\circ$ à 70° et 68° dans le cas des nanobiocomposites ternaires PLA/C30B/Gr et PLA/C15A/Gr. Ce résultat peut être attribué à la présence des alkylammoniums mais aussi à la bonne dispersion de ses nanocharges dans la matrice PLA.

2. Etude de la dégradation du PLA et de ses nanobiocomposites

Pour mener cette étude sur les différents matériaux élaborés, nous avons choisi deux types de tests : thermo-oxydation et la biodégradation en présence d'*Aspergillus Niger*.

2.1. Test de culture d'*Aspergillus Niger*

La biodégradation des polyesters et leurs nanocomposites est d'une importance capitale pour leur utilisation dans le domaine des emballages. Plusieurs protocoles et tests ont été rapportés pour mettre en évidence ces phénomènes de biodégradation [97-99].

Ce test nous a permis d'avoir une première appréciation de la susceptibilité de nos échantillons à la biodégradation. Nous avons procédé à une évaluation visuelle des taux de croissance des *Aspergillus Niger*, suivant la méthode ASTM-D-1924-63. Cette méthode permet l'évaluation de la bio-susceptibilité des polymères aux champignons. Les échantillons sous forme de films sont placés dans des boites de Pétri, sur la surface d'un milieu nutritif solide, contenant des sels minéraux et aucune source de carbone.

Les boîtes de Pétri sont laissées en incubation, pendant 30 jours la croissance des champignons est suivie visuellement et évaluée en notant les indices :

0 : aucune croissance

1 : trace de croissance (moins de 10% de surface de l'échantillon est recouverte)

2 : croissance évidente (10 à 30% de surface recouverte)

3 : croissance moyenne (30 à 60% de surface recouverte)

4 : forte croissance (60 à 100% de surface recouverte).

La Figure III.5 illustre le développement des colonies d'*Aspergillus Niger* sur la surface des différents matériaux. Il est bien connu dans la littérature que les chaînes macromoléculaires de la matrice PLA sont biodégradables, ce qui est bien mis en avant sur la Figure 3.5a. En effet, les colonies du champignon se sont proliférées sur et autour du film PLA.

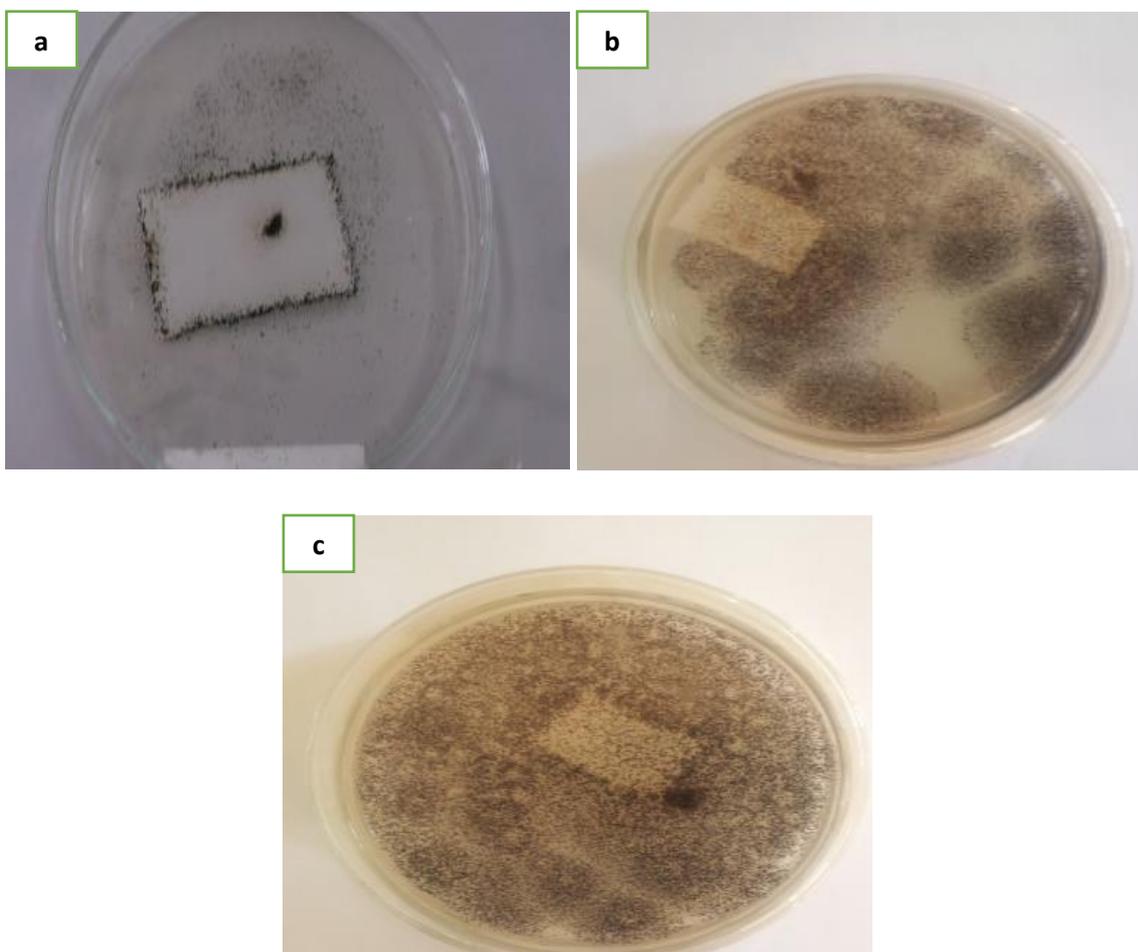


Figure 3.5 : Photos de croissance de l'A. Niger sur le PLA et les nanobiocomposites PLA/argiles : PLA (a), PLA/C30B (b) et PLA/C15A (c).

La biodégradation du PLA a été sensiblement influencée par l'ajout de 3% en masse des deux argiles organophiles C30B et C15A (Figure III.5b et III.5c).

Le Tableau 3.3 montre les résultats de l'évaluation du développement de l'*A. Niger* suivant la norme ASTM-D-1924-63. Les nanobiocomposites binaires PLA/C30B et PLA/C15A donne lieu à un indice 4, indiquant une forte croissance du champignon par rapport à la matrice PLA où un indice 1 a été obtenu.

Ce résultat peut être attribué, premièrement aux cations alkylammoniums connaissant leur effet catalytiques, et deuxièmement à l'augmentation de l'espace interfoliaire des montmorillonites organophiles qui facilitent l'absorption des molécules d'eau par le polymère et accélère prolifération du champignon à l'intérieur du matériau [100].

Comme on peut le constater sur les figure 5b et 5c, la Cloisite[®] 30B est plus efficace pour la biodégradation de la matrice PLA ce qui peut due à sa nature hydrophile provoquée par la présence des groupements hydroxyles sur son ion modifiant mais aussi à sa compatibilité avec les micro-organismes par rapport à la Cloisite[®] 15A.

En conclusion, nous pouvons dire que la biodégradation augmente comme suit : PLA < PLA/C15A < PLA/C30B.

Tableau 3.3 : Evaluation de la croissance des cultures d'*A. Niger* selon la norme ASTM-D-1924-63.

Echantillon	Pourcentage croissance (%)	Indice
PLA	< 10	1
PLA/C30B	100	4
PLA/C15A	> 80	4

2.2. Effet de la thermo-oxydation sur les nanobiocomposites

La spectroscopie IRTF a été utilisée afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire, au cours de la dégradation thermo-oxydatif des films nanobiocomposites. La Figure 3.6 montre les spectres IRTF du PLA avant et après exposition.

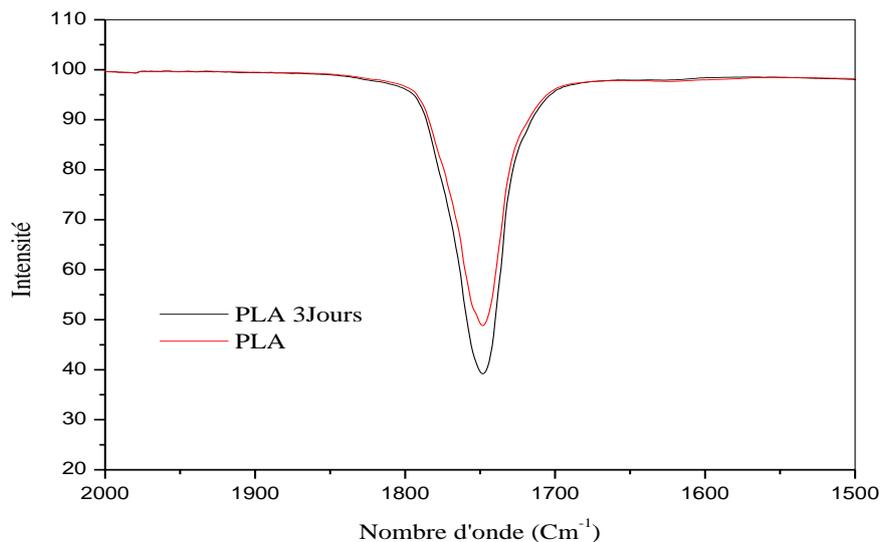


Figure 3.6 : Spectres IRTF du PLA avant et après exposition. .

On remarque aussi que l'air de l'absorbance et l'intensité de la région carbonyle augmente proportionnellement après exposition. Ceci indique une décomposition des fonctions esters de la chaîne macromoléculaire du PLA.

Les changements induits sur la structure chimique des nanocomposites binaires renforcés par des argiles organophiles après thermo-oxydation ont été suivis par IRTF (Figure 3.7).

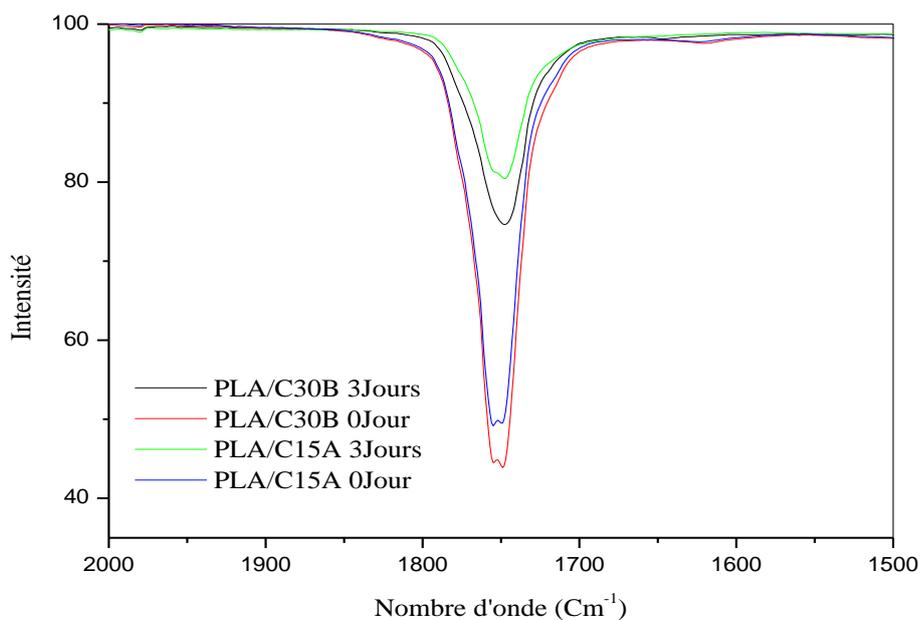


Figure 3.7 : Spectres IRTF des nanobiocomposites PLA/argile avant et après exposition.

D'après la figure ci-dessous, l'intensité de la bande d'absorption diminue significativement après 3 jours d'exposition, ce qui signifie que la dégradation est plus prononcée avec l'incorporation des deux argiles organophiles à la matrice PLA. Cette dégradation significative pourrait être due à la présence de sites d'acides de Lewis (un accepteur d'électrons) au sein des feuillets d'argile qui sont susceptibles de catalyser l'oxydation des liaisons ester du polymère PLA.

Les spectres IRTF des nanobiocomposites binaires et ternaires contenant le graphène sont regroupés sur la Figure 3.8.

En présence du graphène seul, la bande d'absorption des carbonyles s'élargie un peu suite à l'exposition à la thermo-oxydation. Ce résultat est peut être dû à la décomposition des fonctions esters de la matrice.

L'utilisation des mélanges de charges a totalement le comportement du mélange PLA/Gr. En effet, l'association du graphène à la C30B a accéléré la dégradation du PLA où l'intensité de la bande des carbonyles se trouve diminué. Ce résultat est dû à l'effet catalytique de la C30B.

Par contre, la C15A a montré une grande efficacité où le pic reste pratiquement inchangé. Un tel résultat peut être expliqué par l'amélioration de la résistance à la thermo-oxydation.

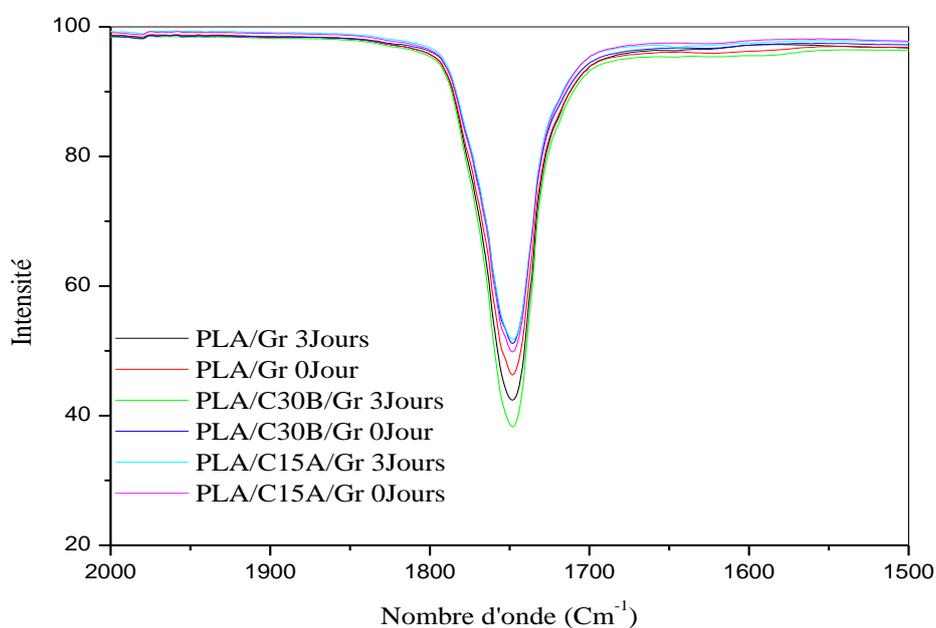


Figure 3.8 : Spectres IRTF des nanobiocomposites binaires et ternaires contenant le graphène avant et après thermo-oxydation.

De plus, on constate que les spectres IRTF des nanocomposites avant et après thermo-oxydation montrent une grande similitude comparés avec les spectres IRTF du film PLA vierge, ce qui signifie que les nanobiocomposites se dégradent selon le même mécanisme que la matrice PLA.

Conclusion Générale

Au terme de ce travail, qui a porté sur l'étude des propriétés et la dégradation des nanobiocomposites à base du PLA. Trois types de renfort ont été incorporés à la matrice biodégradable PLA pour l'obtention de matériaux hybrides binaires et ternaires.

Les matériaux obtenus par voie solvant ont été caractérisés par infrarouge (IRTF), analyse thermogravimétrique (ATG), des essais de perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE) et par la mesure d'angle de contact.

Les résultats IRTF montrent la présence des interactions entre les différents constituant des matériaux provoquant un décalage et une diminution dans l'intensité de la bande des carbonyles de matrice PLA.

La stabilité thermique et les propriétés barrières du PLA dépendent de la nature du renfort ajouté. En effet, de meilleurs résultats ont été obtenus lorsque les deux renforts ont été associés. L'utilisation des paires C30B/Gr et C15A/Gr a sensiblement amélioré tous les paramètres, attribué à la bonne dispersion des nanocharges et à l'existence d'une possible synergie entre les argiles organophiles et le graphène. Les résultats d'angle de contact ont aussi confirmé l'intérêt d'utiliser des mélanges de charges pour la préparation des nanobiocomposites.

Le test de biodégradation par *A. Niger* a mis en évidence le caractère biodégradable de tous les matériaux. Cependant, l'ajout de la C30B et de la C15A a beaucoup influencé cette propriété, où la biodégradation augmente comme suit : PLA < PLA/C15A < PLA/C30B.

Les résultats de la thermo-oxydation montrent que l'incorporation des argiles a catalysé l'oxydation du PLA et l'utilisation de la nanocharge apolaire C15A avec le graphène a permis de réduire les réactions de thermo-oxydation.

Comme perspectives, il serait utile, voir nécessaire, de prévoir un travail complémentaire qui fait appel à microscopie électronique à transmission (MET) et des tests rhéologiques afin d'étudier la dispersion des renforts dans le PLA. De plus, il est nécessaire de continuer la thermo-oxydation des matériaux car les résultats obtenus sont juste au début des réactions de dégradation.

Références Bibliographiques

- [1] Nam, Ray, Okamoto. Crystallization Behavior and Morphology of. Biodegradable Polylactide/ Layered Silicate Nanocomposite. *Macromolecules* 36, 7126-7131 (2003).
- [2] Lin, Liu H, Yu. Morphology and thermal properties of poly(L-lactic acid) /organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 260-266 (2007).
- [3] Singh, Ray. Polylactide Based Nanostructured Materials and Their Applications. *Nanosci. Nanotechnol.* 7, 2596-2615 (2007).
- [4] Doi, Steinbüchel. Polyester III. Applications and Commercial Products. Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [5] Ikada, Tsuji. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 117-132 (2000).
- [6] Im, Kim, Yoon, Chin. Bio-based Polymers: Recent Progress. Wiley-VCH, New York (2005).
- [7] Iwata, Doi. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 2429-2442 (1999).
- [8] Misra, Valappil, Roy, Beccaccini. Polyhydroxyalkanoate (PHA)/ inorganic phase composites for tissue engineering applications. *Biomacromolecules* 7, 2249-2258 (2006).
- [9] Nair, Laurencin. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32, 762 -798 (2007).
- [10] Chang, An, Sur. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* 41, 94-103 (2002).
- [11] Krikorian, Pochan. Poly(L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties. *Chem. Mater.* 15, 4317-4324 (2003).
- [12] Bang, Kim. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1063-1068 (2012).
- [13] Iotti, Fabbri, Messori, Pilati, Fava. Organic-inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly(lactic acid) films for food packaging applications. *J. Polym. Environ.* 17, 10-19 (2009).
- [14] Hoidy, Al-Mulla, Al-Janabi. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616 (2012).

- [15] Sabet, Katbab. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963 (2009).
- [16] Yoon, Lee, Jeong. Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 70, 776-782 (2010).
- [17] Bouakaz, Pillin, Habi, Grohens. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77 (2015).
- [18] www.european-bioplastics.org/bioplastics
- [19] Ekebafé, Ogbeifun, Okieimen. *Polymer Applications in Agriculture*; 23:81–89 (2011).
- [20] Rutot. Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain *ChimNouv* ;86:66.75 (2004).
- [21] Merdas. Thominette, Verdu J. Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*; 79,419,(2003).
- [22] Solène Gaudin. Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France (2018).
- [23] Avérous. *Biodegradable Polymers*. Chapter 2, p. 15–16 (2012).
- [24] Douméne Sophie, les emballages biodégradables. fiche technique Emballage.CCI, Emballage ,4p (mars 2004).
- [25] Avérous. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science - Part C, Polymer Reviews*; vol. C4 (N°3): 231-74 (2004).
- [26] Avérous , *Biodegradable polymers (Biopolymers)*, (2007).
- [27] Satyanarayana, Arizaga, Wypych, *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview*. *Progress in Polymer Science*; 34 (9) : 982-1021 (2009).
- [28] Jean Mario Julien. Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sources à base de poly (acide lactique). *Matériaux*. Université de Lille 1, (2011).
- [29] Bewa. Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables - Note de synthèse I. ADEME, 10 p (2005).
- [30] *Biodegradable plastics: developments and environmental impacts*. Prepared in association with ExcelPlas Australia, Melbourne, Nolan-ITU PTY LTD (2002).

- [31] Shah ,Hasan, Hameed , Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* ; 26 (3) : 246-65 (2008).
- [32]Graupner, Herrmann, Müssig. Natural and man-made cellulose fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* ; 40 (6-7) : 810-21 (2009).
- [33] Martin, Avérous. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*; 42 (14) : 6209-19 (2001).
- [34] Okada, Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* 27(1):87-133 (2002).
- [35] Lim, Auras, Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*; 33 (8) : 820-52 (2008).
- [36]Matuana ,Solid state microcellular foamed poly(lactic acid): Morphology and property characterization. *BioresourceTechnology* ; 99 (9) : 3643-50 (2008).
- [37]Deroiné, Le Duigou, Corre, Le Gac, Davies, César, et al. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *PolymDegrad Stab* (2014).
- [38] Petersen, Vaeggemose, Bertelsen, Lawther, Olsen, Nilsson, Mortensen. Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Sci. Technol.* 10, 52, (1999).
- [39] Chen, Shih, Chen. Ductile PLA nanocomposites with improved thermal stability. *Compos Part ApplSci Manuf.*43,2289,(2012).
- [40] Gupta. Poly (lactic acid) fiber: an overview. *Progress in Polymer Science* ;32:455–482(2007).
- [41] Carothers. Studies of polymerization and ring formation.x. the reversible polymerazation of sixmembered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*;54:761–772 (1932).
- [42]Bastioli. *Handbook of Biodegradable Polymers*, Edited by: BastioliCatiaedn, Smithers Rapra Technology, United Kingdom, p549 (2005).
- [43] Shen, Haufe, Patel. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics - PRO-BIP. *Group Science, Technology and Society (STS) -Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation - Utrecht University*: 1-243 (2009).
- [44] Rafael, Bruce, Susan. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*; 4 (9) : 835-64(2004).
- [45]Ulery, Nair, Laurencin. Biomedical application of Biodégradable polymers .*journal of polymer Science part B:polymer physics* 49(12),832-864(2011).

- [46] Auras, Lim, Selk, Tsuji. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and application. John Wiley and Sons, New Jersey (2010).
- [47] Rudnik. Compostable Polymer Materials. Oxford, Elsevier (2010).
- [48] Penu, Helou. Acide polylactique (PLA) (2017).
- [49] Quentin. Polycondensation des polyesters saturés. Techniques de l'ingénieur juin, J5850, 12 p. (2004).
- [50] Tsuji. Poly(lactide). Steriocomplexes: formation, structure, properties, degradation and applications. Macromolecular Bioscience 5(7), 569-597 (2005).
- [51] Nampoothiri, Nair, John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, 101, 8493-8501 (2010).
- [52] Dorgan, Lehermeier, Mang. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. Journal of Polymers and the Environment; 8 (1): 1-9 (2000).
- [53] Luc, Wert. L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4 Réf. 2010_xx_xx année (2011).
- [54] Pilla, Kramschuster, Yang, Lee, Gong, Turng. Microcellular injection-molding of polylactide with chain-extender. Materials Science and Engineering ; 29 (4) : 1258-65 (2009).
- [55] Rasal, Janorkar, Hirt, Poly(lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science; 35 (3) : 338-56 (2010).
- [56] Bleach, Nazhat, Tanner, Kellomäki, Törmälä. Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate-polylactide composites. Biomaterials; 23 (7) : 1579-85 (2002).
- [57] Gaurav, Rafael, Sher Paul. Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions. Packaging Technology and Science; 20 (1) : 49-70 (2007).
- [58] Environment Australia Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts OCTOBER, Prepared in association with ExcelPlas Australia Ref: 3111-01 (2002).
- [59] Wang. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. Composites Part B: Engineering ; 35:111–124(2002).
- [60] Mishra. properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. Polymer 2005;46:1995(2002).
- [61] Raquez. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. Macromol Materials and Engineering ; 293:447–470 (2008).

- [62]Hu, Onyebueke, Abatan. Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 09(04), 275–319 (2010).
- [63]Friederich. "Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement". Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine de Metz, France, 224 p (2011).
- [64]Gloaguen, Lefebvre. "Nanocomposites polymères/silicates en feuillets". *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, Paris, Vol. AM6, n° AM5205, 19p (2007).
- [65]Perez. "Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones". Thèse de doctorat. Grenoble: INPG. France, 199 P (2008).
- [66]Yano, Usuki, Okada, Kurauchi, Kamigaito. Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(10), 2493–2498. doi:10.1002/pola.1993.080311009 (1993).
- [67] Nobuo Ogata. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(1-lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* ;35:389–396 (1997).
- [68]Vaia, R.A. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* ;30:8000–8009 (1997).
- [69]Kawasumi. The discovery of polymer-clay hybrids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(4), 819–824 (2004).
- [70]Alexandre. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* ;28:1–63 (2000).
- [71] Nobuo Ogata. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(1-lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* ;35:389–396 (1997).
- [72]Pavlidou. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*;33:1119–1198 (2008).
- [73]Ogata, Jimenez, Kawai, Ogihara. Structure and thermal/mechanical properties of poly(1-lactide)-clay blend. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(2), 389–396 (1997).
- [74] Paul, Alexandr, Degée, Henrist, Rulmont, Dubois. New nanocomposite materials based on plasticized poly(1-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer*, 44(2), 443–450 (2003).
- [75]Chang . Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* ;41:94–103 (2003).

- [76]Molinaro, Cruz Romero, Boaro, Sensidoni, Lagazio, Morris, Kerry. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 113–123 (2013).
- [77]Koto. Carbonsheet solutions. *Nature* 442, 254–255 (2006).
- [78]Kuilla, Bhadra, Yao, Kim, Bose, Lee. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 35(11), 1350–1375 (2010).
- [79]Li, Xiao, Bergeret, Longerey, Che. Preparation of polylactide/graphene composites from liquid-phase exfoliated graphite sheets. *Polymer Composites*, 35(2), 396–403 (2013).
- [80]Devnani, Sinha. Effect of nanofillers on the properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, 18, 647–654 (2019).
- [81] <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2004ISAL0099/these.pdf>
- [82] Yang. Polymer degradation and stability. *Polymer Science and Nanotechnology*, 125–148 (2020).
- [83]Tsotsis. Thermo-oxidative ageing of composite materials. *Ageing of Composites*, 130–159 (2008).
- [84] Benobeidallah ,Mémoire de Magister, « Influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des bionanocomposites polyacide lactique /Montmorillonite », Université de Béjaia, (2014).
- [85] Sivalingam, Madras. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(ϵ -caprolactone), poly(d, l-lactide), poly(glycolide) *Polym. Degrad. Stab.* 84, 393-398 (2004).
- [86] Chieng, Ibrahim, Yunus, Hussei, Then, Loo. Effects of Graphene Nanoplatelets and Reduced Graphene Oxide on Poly(lactic acid) and Plasticized Poly(lactic acid): A Comparative Study. *Polymers* 6, 2232-2246 (2014).
- [87] Cao, Feng, Wu. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834-3839 (2010).
- [88] Issaadi, Habi, Grohens, Pillin. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl. Clay. Sci.* 107, 62-69 (2015).
- [89] Ibrahim, Chieng, Yunus. Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate)/Poly(butylene adipate-coterephthalate)/ Clay Nanocomposites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 49:1571-1580 (2010).
- [90] Rhim. Potential use of biopolymer-based nanocomposite films in food packaging applications *Food. Sci. Biotechnol.* 16, 691-709 (2007).

- [91] Rhim, Hong, Park. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food. Chem.* 54, 5814-5822 (2006).
- [92] Park, Lee, Park, Cho, Ha. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *J. Mat. Sci.* 38, 909-915 (2003).
- [93] Bharadwaj. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules.* 34, 9189-9192 (2001).
- [94] Zenkiewicz, Richert. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. *Polym. Test.* 27, 835-840 (2008).
- [95] Ludueña, Vazquez, Alvarez. Effect of the type of clayorgano-modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 2648–2657 (2013).
- [96] Vatanpour, Madaeni, Moradian, Zinadini. Astinchap, Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite, *J. Membr. Sci.* 375 284–294 (2011).
- [97] Mohanty, Nayak. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays. *Int. J. Plast. Technol.* 14, 192-212 (2010).
- [98] Souza, Corroqué, Morales, Marin-Morales, Mei. PLA and organoclays nanocomposites: Degradation process and evaluation of ecotoxicity using *Allium Cepa* as test organism. *J. Polym. Environ.* 21, 1052-1063 (2013).
- [99] Balkova, Hermanova, Voberkova, Damborsky, Richtera, Omelkova, Jancar. Structure and morphology of microbial degraded poly(ϵ -caprolactone)/graphite oxide composite. *Polym. Environ.* 22, 190-199 (2014).
- [100] Shimpi, Borane, Mishra. Preparation, characterization, and biodegradation of PS:PLA and PS:PLA:OMMT nanocomposites using *Aspergillus Niger*. *Polym. Compos.* 35, 263-272 (2014)