

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de technologie

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Mr. HAMMACHE Yassine

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT - LMD** en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

**Elaboration et caractérisation d'un nanocomposite basé de
PP/PEHD/TPS renforcé par la montmorillonite modifiée**

Devant le jury composé de :

Mr	KOUINI	Benalia	Pr	Université de Boumerdes	Président
Mme	CHAOUI	Saliha	MCA	Université de Sétif	Directrice
Mme	BOUGHERARA	Saliha	MCA	Université de Boumerdes	Co- Directrice
Mme	SMAIL	Dalila	MCA	Université de Biskra	Examinatrice
Mr	AKSAS	Hammouche	Pr	Université de Boumerdes	Examineur
Mme	BEN OUADAH	Nacira	MCA	Université de Boumerdes	Examinatrice

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Je rends ma profonde gratitude à Dieu qui m'a donné la force, la santé et surtout la patience de mener ce travail à terme sans perdre le courage malgré toutes les difficultés.

Ma gratitude sincère et profonde est adressée à ma directrice de thèse Madame CHAOUI Saliha, Maître de conférences à l'université Sétif, pour son assistance durant toute la réalisation de cette thèse, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements. Il lui revient le mérite de m'avoir aidée à réaliser un rêve depuis longtemps enfoui.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à ma co-directrice de Thèse Madame BOUGHERARA Saliha, Maître de conférence à l'université M'hamed Bougara Boumerde, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Monsieur KOUINI Benalia, Professeur à l'université Boumerdes, pour son aide précieuse, ses conseils avisés et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier profondément Madame SMAIL Dalila, Maître de conférences à l'université Biskra, qui a eu l'amabilité d'accepter de juger mon travail et de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame BEN OUADHAH Nacira, Maître de conférences à l'université Boumerdes, pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie de mon jury de soutenance.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur AKSAS Hammouche, Professeur à l'université Boumerdes, pour avoir accepté avec amabilité de faire partie de mon jury de soutenance.

Abréviations**Polymères**

PP	Polypropylène
PEHD	Polyéthylène haute densité
TPS	Amidon thermoplastique
PE-g-MA	Polyéthylène greffée l'anhydride maléique
PP-g-MA	Polypropylène greffée l'anhydride maléique
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
EPR	Caoutchouc-de-Ethylène-Propylène
EPDM	Ethylène Propylène Diène Monomère
PS	Polystyrène
PA6	Polyamide 6
PVC	Polychlorure de vinyle
PC	Polycarbonate
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
PCL	Polycaprolactone
LDPE PEBD	Polyéthylène base densité

Nanocharges, composés et données associés

Mmt	Montmorillonite
TOT (T)	Couche octaédrique (O) intercalé entre deux couches Tétraédriques
Cloisite-Na	Argile sodique

Techniques de caractérisation et données associées

DRX	Diffraction des rayons-X
FTIR	Spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier
MET	Microscopie électronique à transmission
MEB	Microscopie électronique à balayage
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
TG/ ATD	Analyse thermo-gravimétrique et différentielle
DTG	Dérivée de la perte de masse
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
DMA	Analyse mécanique dynamique

Divers

ΔG_m	Variations de l'énergie libre
ΔH_m	L'enthalpie
ΔS_m	L'entropie
NA et NB	Degré de polymérisation de la théorie de Flory-Huggins
φ_A et φ_B	Fraction volumique de A et B
Δv	Compressibilité
κ	Constante de Boltzmann
n_A et n_B	Nombre de molécules
\mathcal{T}	Température
Tg	Température de transition vitreuse
E	Module de Young

Sommaire

Sommaire

Remerciements	i
Liste des abréviations	ii
Sommaire	iv
Liste des tableaux	ix
Liste des figures.....	x
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Les mélanges de polymères

I.1 Définition	5
I.1 Intérêts technologiques	5
I.1 Intérêts économiques	5
I.1 Intérêts environnementales	5
I.1 Mélange mécanique	5
I.1 Mélange en solution	5
I.1 Mélange du latex	6
I.1.1. Mélanges binaires de polymères immiscibles.....	6
I.1.1.1. Morphologie du mélange binaire immiscible	6
I.1.1.2. Miscibilité et thermodynamique	7
I.1.1.3. Les différentes méthodes de comptabilisation	9
I.1.1.3.1. Compatibilisation par création de liaisons chimiques	9
I.1.1.3.2. comptabilisation par création de liaisons physiques	10

I.1.1.4. Développement de la Morphologie des mélanges polymériques Co-continus.....	11
I.1.2. Mélanges multi-composants	13
2.4.1 Outils de prédiction thermodynamique de la hiérarchie ternaire	13
I.1.2.1. Théorie des coefficients d'étalement.....	13
I.2. bio polymère à base d'amidon	
I.2. L'amidon natif.....	17
I.2.1. Définition.....	17
I.2.2. Structure de l'amidon natif.....	17
I.2.2.1. Structure physique	17
I.2.2.2. Structure chimique	18
➤ Amylose	20
➤ Amylopectine	20
I.2.3. Les modifications de l'amidon.....	21
I.2.3.1. Sorption	21
I.2.3.2. Gélatinisation	22
I.2.3.3. Rétrogradation	22
I.2.3.4. Plastification de l'amidon	22
I.2.4. Propriétés de l'amidon plastifié	26
I.2.4.1. Propriétés physiques et thermiques	26
I.2.4.2. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu	26
I.3. Nano-Composites à base d'argile	
I.3.1. Définition	27
I.3.2. Constituants des nanocomposites	28
I.3.2. 1. Matrice	28

➤ Thermoplastiques	28
➤ Thermodurcissables	28
➤ Elastomères	28
I.3.2.2. Renforts	28
I.3.2.3. Classification des nano composites	28
I.3.2.4. Composites à matrice organique	29
I.3.2.5. Nanocomposites lamellaires	29
I.3.2.5.1. Polymérisation in situ	30
I.3.2.5.2. Mélange à l'état fondu	30
I.3.3. L'argile	32
I.3.3.1. Définition	32
I.3.3.2. Modification de surface des phyllosilicates	33
I.3.3.3. Argiles organophiles	34
I.3.3.4. Influence de la présence des nanoparticules d'argile dans les thermoplastiques.....	35
I.4. Principaux travaux de recherche sur le sujet	35

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentaux

II.1. Matériaux De L'étude	44
II.1.1. Le polypropylène	44
II.1.2. Le polyéthylène haute densité	45
II.1.3. le polyéthylène greffé anhydride maléique	47
II.1.4. Nano-argile (Montmorillonite).....	47
II.1.5. L'amidon	48

II.1.6. Plastifiant	49
II.2. Réalisation des nano-composites	50
II.2.1. Préparation de PP/PE et PP/PE-g-MA/PE	50
II.2.2. préparation de l'amidon thermoplastique (TPS).....	50
II.2.3. Production de mélanges / nano-composites.....	51
II.2.3.1. Sans agent compatibilisant	51
II.2.3.2. Avec un agent compatibilisant	52
II.2.3.3. Avec l'organoargile.....	52
II.2. Techniques d'analyse	54
II.2.1. Analyse structurale	54
II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	54
II.2.1.2. Analyse par diffractométrie des rayons x (DRX)	54
II.2.2.1. Morphologie (SEM-MEB)	55
II.2.3. Analyse thermique.....	57
II.2.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	57
II.2.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	58
II.2.4. Analyse mécanique	58
II.2.4.1. Test Izod (propriétés de résistance à l'impact)	58
II.2.4.2. Traction (propriétés d'élongation)	58
II.2.5. Analyses rhéologiques	59
II.2.5.1. Technique d'analyse rhéologique dynamique (DRA)	59
II.2.5.2. l'indice de fluidité	62

Chapitre III : Résultats et Discussion

III. 1. Propriétés structurales	63
III.1. 1.Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	63
III.1. 1.1. Spectroscopie IRTF de la matrice (PP / PEHD) avec et sans compatibilisant	63
III.1. 1.2. Spectroscopie Infrarouge de mélanges PP / PEHD/TPS	64
III.1. 1.3. Spectroscopie Infrarouge de nano-composites	66
III.1. 2.Diffraction de rayon-X (DRX)	67
III. 2. Propriétés rhéologiques	70
III.2. 1.Comportement lors du mélange	70
III.2. 2. Indice de fluidité	74
III. 3. Propriétés Thermiques.....	76
III.3. 1. Analyse thermogravométrique (ATG)	76
III.3. 2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	80
III. 4. Propriétés Morphologiques	85
III.4. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
III. 5. Propriétés mécaniques	91
III.5. 1. Teste de choc	91
III.5. 2. Teste de traction	93
Conclusion générale	95
Perspectives	98
Références bibliographiques	99

Liste des tableaux

- Tableau I.1 :** Composition et caractéristiques physico-chimiques de la différente classe d'amidon
- Tableau I.2 :** Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques
- Tableau I.3 :** Principales caractéristiques des Cloisites
- Tableau II.1 :** Les différentes propriétés du Polypropylène PP
- Tableau II.2 :** Quelques propriétés d'un polyéthylène à haute densité PEHD
- Tableau II.3 :** Caractéristiques de l'Amidon
- Tableau II.4 :** Composition et désignation mélange PP/PEHD/TPS
- Tableau II.5 :** Composition et désignation du mélange PP/PEHD/PE-g-MA/TPS
- Tableau II.6 :** Composition et désignation du mélange PP/PEHD/PE-g-MA/TPS/Mmt
- Tableau III.1 :** Attribution des principales bandes IR du PP/PEHD.
- Tableau III-2 :** Valeurs DSC et ATG des composites
- Tableau III-3 :** Valeurs de taux de cristallinités de PP et PEHD

Liste des figures

- Figure I.1** : Mélange hétérogène : une phase dispersé dans la matrice.
- Figure I.2** : Diagramme de phase enthalpie libre ΔG - composition d'un mélange de polymères
- Figure I.3** : Variations de l'enthalpie libre de mélange et de ses dérivés dans le cas d'une miscibilité partielle
- Figure I.4** : Comptabilisation par création de liaisons chimiques
- Figure I.5** : Comptabilisation par création de liaisons physiques
- Figure I.6** : Évolution de la morphologie hétérogène dans un mélange de polymères immiscibles
- Figure I.7** : Représentation 3D d'un mélange Co-continu
- Figure I.8** : Schéma de morphologies d'équilibre pour un système ternaire A/B/C où A est la matrice.
- Figure I.9** : À gauche : Encapsulation totale du PMMA par le PS dans un système ternaire HDPE/PMMA/PS
- Figure I.10** : Schéma des angles de contact ou méthode de Neumann lors d'un mouillage partiel
- Figure I.11** : Clichés MEB de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques
- Figure I.12** : Formule de l'amylose
- Figure I.13** : Formule de l'amylopectine
- Figure I.14** : Plastification de l'amidon par extrusion
- Figure I.15** : Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire
- Figure I.16** : Schéma représentant les liaisons entre l'amidon, le glycérol et l'eau
- Figure I.17** : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion
- Figure I.18** : Micro composite(1), nanocomposite intercalé(2), nanocomposite exfolié(3)
- Figure I.19** : Schéma représentant l'élaboration d'un nanocomposite par polymérisation in Situ.
- Figure I.20** : Schéma représentant l'élaboration d'un nanocomposite par mélange à l'état fondu
- Figure I.21** : Représentation structurale d'un feuillet d'argile
- Figure I.22** : Conformations modèles de chaînes de différentes longueurs et intercalées
- Figure I.23** : Spectres DRX des différentes Cloisites
- Figure II.1** : Unité répétitive du polypropylène
- Figure II.2** : Configuration du polypropylène
- Figure II.3** : Structure de Polyéthylène haute densité
- Figure II.4** : Structure de polyéthylène greffé anhydride maléique
- Figure II.5** : Structure de la montmorillonite

- Figure II.6** : Structure de l'Amidon
- Figure II.7** : Structure du glycérol
- Figure II.8** : Etapes de préparation de l'amidon thermoplastique
- Figure II.9** : Description de la méthodologie expérimentale
- Figure II.10** : Principe de la loi de Bragg
- Figure II.11** : Microscope Electronique à Balayage
- Figure II.12** : Analyseur enthalpique différentiel
- Figure II.13** : Eprouvette. Machine de traction. Courbe contrainte-déformation
- Figure II.14** : Courbe contrainte-déformation
- Figure II.15** : Evolution du couple et de la température dans un mélangeur interne lors de la fusion d'un polymère
- Figure II.16** : Mélangeur interne Haake Rheomix 600
- Figure II.17** : Schéma descriptif de d'un fluidimètre
- Figure III.1** : Spectre infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) des mélanges
PP/ PE-g-MA/PEHD
- Figure III.2** : Spectre infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) des mélanges
PP/ PE-g- MA/PE/TPS
- Figure III.3** : Spectre infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) des nanocomposites
PP/PE-g-MA/PE/TPS/Mmt
- Figure III.4** : Diffractogrammes RX d'organo-argile et des nanocomposites
- Figure III.4** : Agrandissement de la (Figure III.4) à petits angles.
- Figure III.5** : Diffractogrammes RX des nanocomposites PP/HDPE à grands angles.
- Figure III.6** : Evolution du couple en fonction du temps dans le mélangeur interne lors du malaxage (PP/PEHD)
- Figure III.7** : Evolution du couple en fonction du temps dans le mélangeur interne lors du malaxage des mélanges (PP/PE/TPS)
- Figure III.8** : Evolution du couple en fonction du temps dans le mélangeur interne lors du malaxage des nano-composites (PP/PE/TPS/Mmt)
- Figure III.9** : Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de l'amidon thermoplastique

- Figure III.10** : Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de Mmt
- Figure III.11** : Courbes ATG des formulations (matrice e +matrice compatibilisés) en fonction de TPS
- Figure III.12** : Stabilité thermique des nano-composite
- Figure III.13** : Thermogrammes de fusion, effet de compatibilisant, TPS et organo-argile.
- Figure III.14** : Thermogrammes de cristallisation, effet de compatibilisant, TPS et organo-argile
- Figure III.15** : Taux de cristallinité du PP (%)
- Figure III.16** : Taux de cristallinités du PEHD (%)
- Figure III.17** : Micrographies MEB de la matrice avec et sans compatibilisant
- Figure III.18** : Micrographies MEB de la matrice avec différents taux d'amidon thermoplastique
- Figure III.19** : Micrographies MEB de nanocomposite en fonction de taux d'organo-argile
- Figure III.20** : Résistance au choc en fonction du taux de TPS
- Figure III.21** : Résistance au choc en fonction du taux de Mmt
- Figure III.22** : Allongement et contrainte à la rupture des mélanges en fonction de TPS
- Figure III.23** : Allongement et contrainte à la rupture des mélanges en fonction du taux de l'argile

Introduction

Introduction générale

La révolution des mélanges polymérique est une nouvelle idée apparue dans les années 1960, Une nouvelle ère technologique commence dans le domaine des polymères. En réponse à la nécessité de combiner les propriétés de différents polymères dans un seul matériau. Les mélanges de polymères sont des matériaux constitués de deux ou plusieurs polymères différents, qui sont mélangés ensemble pour former un matériau composite avec des propriétés améliorées [1].

Le développement des mélanges de polymères a été motivé par la nécessité de résoudre certains problèmes liés à l'utilisation de polymères purs, la création d'un nouveau matériau polymère à partir des matériaux existants, peut se faire par combiner ou associer les avantages de ces polymères pour concevoir un matériau présentant une synergie de propriétés [2]. Cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication ni modification des lignes de production. A partir de produits existant, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés avantageux pour l'application recherchée [3].

Le mélange de polymères peut être réalisé par différents procédés, tels que la fusion, la solution et l'émulsion, Et peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'emballage, l'automobile, la construction, l'électronique et la médecine, pour n'en citer que quelques-uns. sont souvent utilisés pour produire des matériaux plus légers, plus résistants et plus durables que les polymères purs[4], En plus, l'amélioration de la performance du produit au besoin, est obtenue tout en minimisant les coûts de production (recycler les rejets plastiques industriels et municipaux par le biais d'une compatibilisation adéquate). Ils permettent aussi de développer des produits avec une large gamme de propriétés mécaniques en améliorant les propriétés spécifiques telles que l'impact, la rigidité, la flexibilité, les propriétés barrières, résistance chimique, etc [5].

Malheureusement, il ne suffit pas de mélanger deux polymères pour obtenir un matériau intéressant doté de propriétés inédites. En effet à quelques exceptions près, il n'est pas possible de mélanger à l'échelle moléculaire deux polymères ou plus. Ces derniers se séparent inéluctablement en domaines de taille macroscopique, séparés par des interfaces faibles [6]. Le matériau obtenu est en général plus mauvais que les polymères de départ pris séparément. Pour éviter la séparation de phase macroscopique, il faut cisailier le mélange dans une extrudeuse mono-vis et/ou bi vis ou bien dans un mélangeur interne pour fragmenter les domaines et abaisser l'énergie inter faciale entre les deux polymères ce qui requiert l'utilisation d'agents d'interfaces. Ou bien modifier ou traiter l'un ou les deux polymères par exemple par création des groupements fonctionnels qui permettront l'attraction entre eux [7].

Parmi les polymères synthétiques les plus utilisés dans la vie quotidienne, Le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), sont appelés aussi les Polyoléfines constituent la plus grande part du marché mondial des polymères commerciaux. Les mélanges PE's/PP's sont d'un grand intérêt: à la fois pratique, commercial et environnemental (récupération, recyclage et réutilisation des homopolymères et leurs mélanges pour diverses applications, notamment en tant que «Plastiques de commodité») [8], les mélanges à matrice polypropylène ont surtout attiré l'attention des chercheurs universitaires et industriels. L'ajout d'une faible quantité de PE dans le PP permet d'obtenir une augmentation de la résistance aux chocs du PP à basse température [9].

Malgré des structures chimiques similaires le Polyéthylène et le Polypropylène sont immiscibles et incompatibles, l'immiscibilité et l'incompatibilité du mélange polyéthylène/polypropylène due généralement à la séparation de phases, qui produisent par l'augmentation de la tension interraciale [10].

Les mélanges polypropylène/polyéthylène et leur compatibilisation ont été toujours l'objet de nombreux chercheurs ou il existe plusieurs études sur la compatibilisation du mélange PP/PE. Certains sont concentrés sur les méthodes de préparation, D'autres sur le traitement et modification du polypropylène et/ou le polyéthylène par création des groupements fonctionnels qui contribuent à l'adhésion des deux polymères, il y a aussi ceux qui ont essayé d'améliorer la compatibilité par l'ajout d'un agent compatibilisant [11].

D'après notre étude bibliographique sur le mélange PP/PE, il peut être conclu que :

- l'ajout d'une faible quantité de PE dans le PP permet d'obtenir des propriétés acceptables, c'est-à-dire proches à celui de la matrice vierge.
- L'objectif de l'ajout de polyéthylène greffé d'anhydride maléique (PE-g-MA) est la réduction de la tension inter-faciale pour faciliter la dispersion des particules de PEHD dans la matrice PP.

D'autre part les polymères synthétisés à partir du pétrole peuvent se dégrader très lentement dans l'environnement, contribuant à la pollution des sols, des eaux et de l'air. Certains polymères peuvent également libérer des produits chimiques toxiques lorsqu'ils se dégradent, Elle entraîne la mort d'un grand nombre d'organismes marins, ou atteint finalement l'être humain par la chaîne alimentaire [12].

Pour réduire l'impact environnemental de ces polymères, certains chercheurs et industriels ont commencé à créer des mélanges à base de bio-polymères comme une solution.

Dernièrement, des efforts ont porté sur la conversion d'amidon en matériaux thermoplastiques. En effet, de par son faible prix et ses excellentes propriétés biodégradables, et en raison de ses faibles propriétés, notamment mécaniques sont relativement limitées. Pour remédier à ces défauts,

l'amidon est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles de mise en œuvre, à d'autres polymères, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Les mélanges du l'amidon thermoplastique (TPS) et le polypropylène ou le polyéthylène plus largement étudiée dans la littérature [13].

Le bilan de notre étude sur les mélanges de TPS Avec le polyéthylène et le polypropylène, limités à l'ajout des petites quantités de l'amidon thermoplastique au mélange PP/PE. Désireux de conserver un pourcentage important des propriétés du mélange mère, car nous sommes conscients que l'amidon thermoplastique réduit les propriétés de ce mélange.

L'ajout d'argile organique (ou d'organo-argile) à un mélange peut en effet améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de notre composite. L'argile organique est une argile modifiée chimiquement avec un surfactant organique qui peut être incorporé dans les polymères pour former un composite polymère-argile. Les propriétés de ce composite dépendent de la nature et de la quantité d'argile ajoutée au polymère, ainsi que des conditions de préparation. Cependant, il est important de noter que l'ajout d'argile organique peut également affecter d'autres propriétés du polymère, telles que la transparence, la ductilité et la résistance à l'abrasion. Par conséquent, il est important de bien comprendre les propriétés du système polymère-argile pour éviter les effets indésirables. [14].

Cette thèse est donc consacrée à l'élaboration et la caractérisation de nano-composites à base de polyoléfines/amidon thermoplastique/organo-argile, Les polymères utilisés sont des polymères synthétiques, bio-polymères synthétisé a partir des végétaux et une nanocharge minérale, dont la structure sera décrite plus loin dans le manuscrit.

Le mélange de polyoléfines, amidon thermoplastique, organo-argile a pour objectif de créer un matériau composite qui combine les propriétés des trois composants, il est possible de créer un matériau composite qui présente une résistance mécanique accrue, une meilleure résistance à la chaleur et une meilleure capacité à se dégrader naturellement. Ces matériaux composites peuvent être utilisés dans une variété d'applications, notamment dans l'emballage alimentaire, les produits agricoles et les produits de consommation durables. Le développement de ces matériaux composites peut contribuer à la réduction de l'impact environnemental des produits en plastique et à la promotion d'une économie circulaire.

Le présent manuscrit est constitué de trois grands chapitres, dont le contenu est présenté ci-après.

Le premier chapitre contient trois parties présentent une étude bibliographique ; la première partie consacré une synthèse sur les mélanges de polymères concernant: la miscibilité et thermodynamique, le développement de la morphologie binaires et ternaires, méthode d'élaboration, méthode de compatibilisation. Un état de l'art sur les mélanges à base de PP/PEHD.

Dans la deuxième partie présente les polymères biodégradables à base de l'amidon thermoplastique, en se focalisant sur la structure et les principales caractéristiques et propriétés de l'amidon et Transformation de l'amidon.

La dernière partie sera consacrée aux nanocomposites à base de nano-argile, Une synthèse bibliographique focalisée sur les matériaux nanocomposites à base d'argile et en particulier les polymères renforcés par des feuillets de la montmorillonite. Une description sur les argiles et une étude sur les différents nanocomposites

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, les propriétés des différents polymères utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de mélange et de mise en forme des polymères à l'état fondu employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisation structurale, morphologique, thermique, rhéologique et mécanique seront présentées.

Le troisième chapitre aura pour objectif l'étude des mélanges/nano-composite PP/PEHD/TPS/Mmt, tout d'abord d'un point de vue structural et morphologique afin d'évaluer l'affinité et le rôle de l'interface, L'effet de l'ajout du compatibilisant (PE-g-MA), bio-polymères (TPS), argile (Mmt) sur la morphologie, les propriétés thermiques et le comportement mécanique. Des corrélations entre la morphologie la stabilité thermique et les propriétés mécaniques résultantes seront ensuite discutées.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et donnera différentes perspectives pour les études futures.

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les mélanges de polymères

Un mélange polymérique est un mélange composé de deux ou plusieurs polymères de structure chimique différente, sont combinés physiquement par adhésion inter facial ou chimiquement par interaction chimique, Ils obéissent principalement à des systèmes pluri phasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [15]. L'étude et l'application des mélanges de polymères représentent l'un des Domaines qui se développent le plus rapidement dans la science des matériaux Macromoléculaires, Mélanger des polymères est relativement plus simple et moins couteux que de synthétiser et produire de nouvelles molécules. Et pour des :

- **intérêts technologiques** : recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles propriétés.
- **Intérêts économiques** : recherche de matériaux moins coûteux, obtention de nouveaux Matériaux à partir de polymères déjà préparés et disponibles.
- **Intérêts environnementales** : diminuer la pollution par le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques en général, mélangeage avec des bio-polymères qui activer la bio fragmentation et par conséquent la bio dégradation partiel.

La structure des mélanges de polymères est très étroitement dépendante de la technique utilisée pour les réaliser. Et on distingue trois méthodes de préparation :

➤ **Mélange mécanique**

Dans le cas du mélangeage mécanique (malaxage), la température doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion soit efficace. Le cisaillement lié au malaxage peut provoquer une dégradation partielle qui aboutit parfois à la formation de copolymères à blocs ou greffés [16].

➤ **Mélange en solution**

Le mélange peut aussi être réalisé à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant. Si les deux solutions sont miscibles, le mélange se fait dans des conditions idéales. Si ce n'est pas le cas, les viscosités des deux solutions doivent être voisines. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par évaporation du solvant, par coprécipitation ou par lyophilisation [16].

➤ Mélange du latex

Pour les mélanges issus de latex la dispersion des constituants est aisée à obtenir cependant, la forte proportion des additifs introduits pour stabiliser les émulsions, amène ceux-ci à jouer un rôle de barrière et empêche une bonne cohésion entre les phases [17].

I.1.1. Mélanges binaires de polymères immiscibles

I.1.1.1. Morphologie du mélange binaire immiscible

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi en fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie. En considérant deux polymères, lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera alors de morphologie nodulaire.

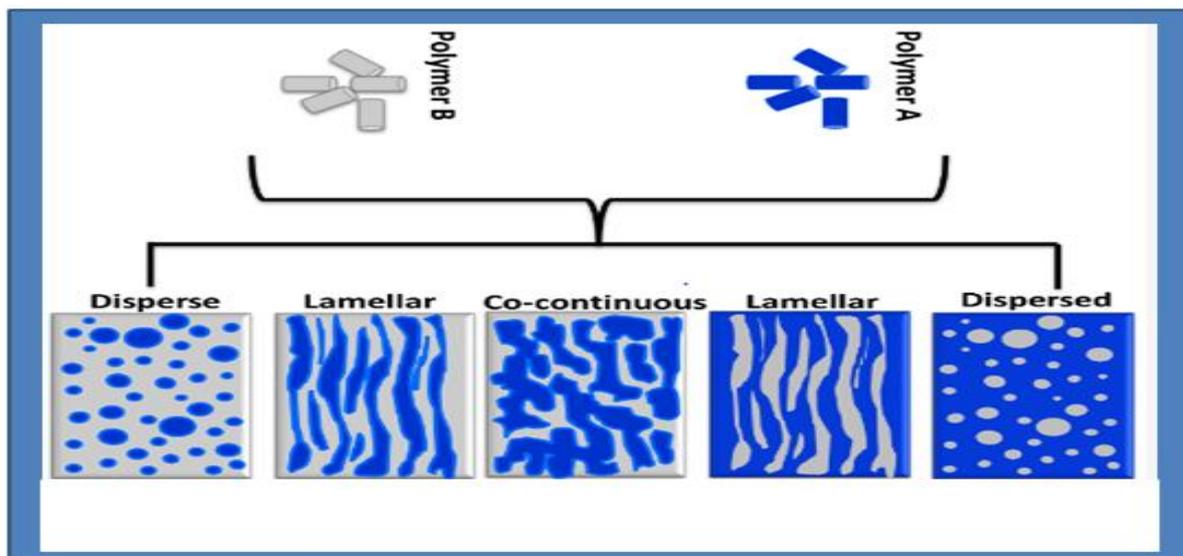


Figure I-1: Mélange hétérogène : une phase dispersé dans une autre. [18]

Le développement de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles lors de l'opération de mélange ou de mise en forme est lié à différents paramètres:

- la composition chimique des composants,
- l'affinité entre les polymères (quantifié en première approximation par la tension Interfaciale),
- la présence d'additifs,
- les propriétés rhéologiques et les conditions opératoires.

I.1.1.2. Miscibilité et thermodynamique

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase. Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physicochimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface.

La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration et de la température. Et liée à la variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m d'un système.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad \dots\dots\dots (1)$$

Ou' :

ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement les variations de l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange.

L'approche thermodynamique la plus largement utilisée pour exprimer ΔG_m est la théorie de réseau de Flory-huggins (1) selon laquelle l'enthalpie libre ΔG_m par site, dans le cas d'un mélange binaire de constituants iso moléculaires, est donnée par :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_1}{Z_1} \cdot \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{Z_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12}(T) \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

Avec

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

Φ_1 et Φ_2 : Fraction volumique des constituants 1 et 2

Z_1 , et Z_2 : définis à partir des volumes molaires **V_1 et V_2** des constituants 1 et 2 et du volume de référence **V**

$$Z_1 = \frac{V_1}{V_R} \text{ et } Z_2 = \frac{V_2}{V_R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

χ_{12} : Paramètre d'interaction binaire

Le diagramme de phase énergie-composition d'un mélange de polymères présente trois courbes

✚ **Courbe A** : Cas de miscibilité totale.

Quelle que soit la composition du mélange, la variation de l'énergie libre du mélange est négative ($\Delta G_m < 0$) et la courbure est positive. Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante. Dans la relation (1), ΔS_m permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire et diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximativement : $\Delta G_m \sim \Delta H_m < 0$. Elle n'est valable que dans les cas très rares où l'attraction entre deux polymères différents est plus forte qu'entre deux polymères identiques; ceci explique que deux polymères différents soient rarement miscibles.

✚ **Courbe B** : cas de miscibilité partielle.

Le mélange devient partiellement miscible (séparation de phases). Dans ce diagramme, la trajectoire présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion

✚ **Courbe C** : cas de non miscibilité / immiscibilité totale.

Toutes les valeurs de ΔG_m sont positives

Ces courbes sont valables à une température et une pression données.

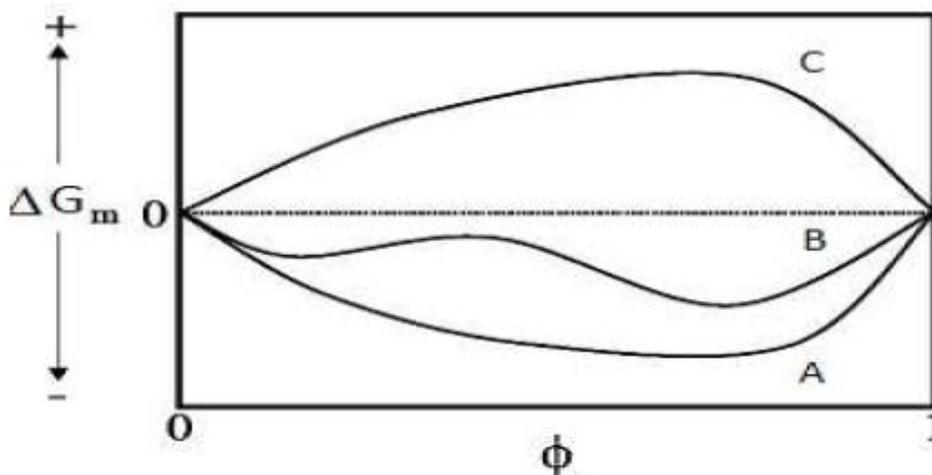


Figure I-2: Diagramme de phase enthalpie libre ΔG - composition d'un mélange de polymères.

Des notions supplémentaires viennent compléter le cas de miscibilité partielle (Courbe B)

La courbe a deux minimums avec une tangente commune aux compositions

$\Phi^B \alpha$ et $\Phi^B \beta$ C'est-à-dire ou $\left[\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Phi} \right]_{T, P}$ est nulle. (4)
--	-----------

Ces compositions sont les points binodaux. Entre ces deux points, le système va se séparer en deux phases. Ces notions de décompositions binodale et spinodale sont relatives aux mécanismes d'apparition de phases par un changement de température et aux morphologies de phase, mais seule la courbe binodale définit l'existence d'une ou deux phases. Elles sont expliquées ultérieurement.

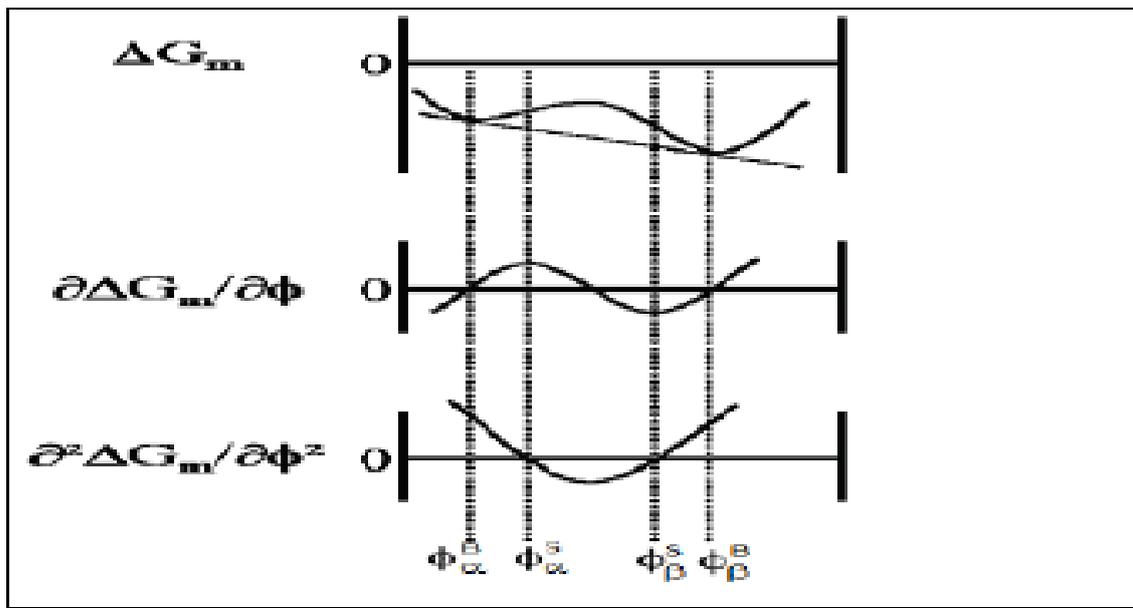


Figure I-3 : Variations de l'enthalpie libre de mélange et de ses dérivés dans le cas d'une miscibilité partielle [16].

I.1.1.3. Les différentes méthodes de comptabilisation

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

I.1.1.3.1. compatibilisation par création de liaisons chimiques

Le principe implique l'introduction d'un troisième composant polymère dans le mélange, qui se positionnera à l'interface des deux phases en formant des liaisons chimiques avec les polymères immiscibles. Une partie de ce polymère sera attirée par l'une des deux phases, s'y enchevêtrera et formera des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase, tel qu'illustré dans le schéma ci-dessous :

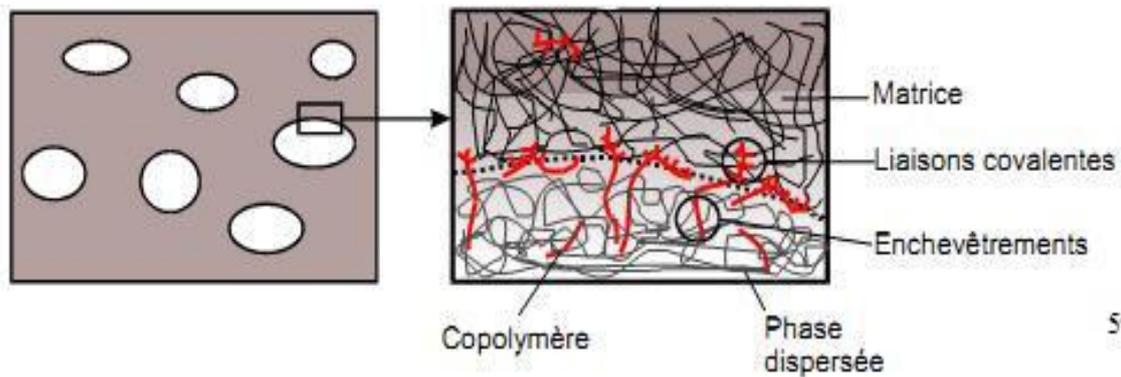


Figure I-4: comptabilisation par création de liaisons chimiques

Ce mode de comptabilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique. Les compatibilisants fonctionnalisés par l'anhydride maléique sont eux aussi assez nombreux. De plus, il est souvent possible de les fabriquer en greffant des fonctions anhydride sur un polymère non fonctionnalisé, comme l'ABS, par exemple, dans l'optique d'une comptabilisation du mélange ABS/PA [19]. On greffe également l'anhydride maléique sur le PA [20], PE [21, 22, 23], le PP [24, 25, 26], les élastomères [27, 28]. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est encore favorable du point de vue de l'adhésion, de la dispersion et de la stabilisation des phases. Une fois la réaction achevée, on se retrouve dans une situation similaire à la précédente car on a un copolymère à l'interface constitué d'un bloc de A et d'un bloc de B. Cependant, si le compatibilisant est miscible avec le A, cette technique nous assure quasiment de trouver le compatibilisant à l'interface A/B car il aura réagi avec les fonctions de B. De plus, il a été noté que créer le compatibilisant in situ améliore souvent la qualité de la comptabilisation.

I.1.1.3.2. comptabilisation par création de liaisons physiques

Cette technique consiste à générer in situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur le schéma ci-après :

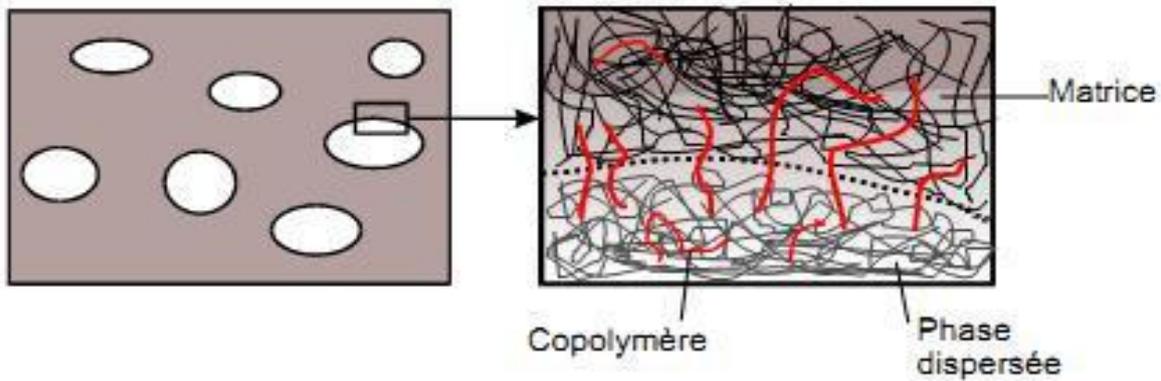


Figure I.5 : comptabilisation par création de liaisons physiques

Dans un mélange ternaire formé des deux homopolymères (A et B) et du copolymère (copolymère block AB ou greffé A-g-B), ce dernier se place à l'interface séparant les deux homopolymères. La tension interfaciale s'en trouve alors sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables. Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leur domaine de prédilection et s'enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre les domaines.

Il semble cependant que l'amélioration générale des qualités du mélange est limitée par les énergies de liaisons relativement faibles mises en jeu et par la difficulté de faire s'enchevêtrer efficacement le copolymère.

I.1.1.4. Développements de la Morphologie des mélanges polymériques Co-continus

La Figure I-6 présente l'évolution de la structure en fonction de la composition des mélanges polymériques immiscibles, permettant ainsi de comprendre les différentes morphologies. Lorsque la concentration du polymère 1 est nettement supérieure à celle du polymère 2, le polymère 2 est dispersé en petites sphères distinctes à l'intérieur du polymère 1, qui constitue la phase continue. Si la concentration de 2 augmente, la taille des sphères augmente progressivement et le phénomène de coalescence commence jusqu'à ce que le composant 2 se convertisse aussi en phase continue. À ce moment, on retrouve les deux matériaux joints en phase continue. Si la concentration de 2 augmente encore, le composant 1 sera la phase dispersée à l'intérieur du composant 2 qui représente maintenant la phase continue.

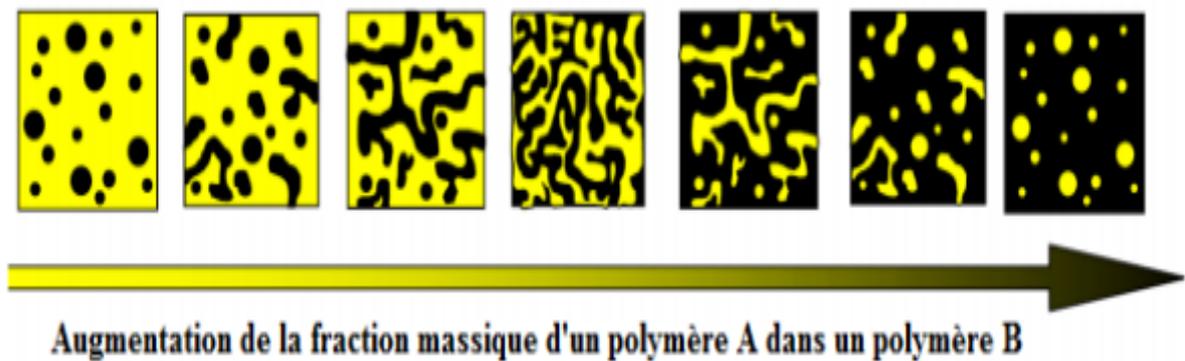


Figure I-6 : Évolution de la morphologie hétérogène dans un mélange de polymères immiscibles [29].

La structure d'un mélange polymérique co-continu est composée de deux structures continues (deux phases) qui coexistent dans le même volume. Cela signifie que les deux composants ont une continuité spatiale (3D). Ainsi, dans une structure co-continue, la surface de chaque phase est une réplique topologique exacte de l'autre. Elles sont complètement l'inverse l'une de l'autre comme le montre la Figure I-7.

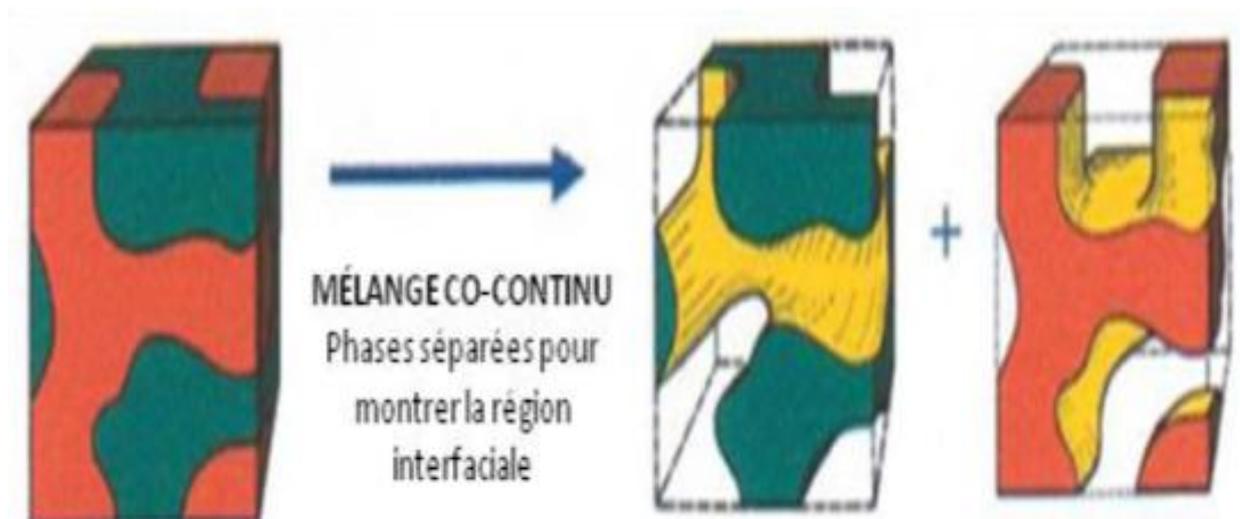


Figure I-7 Représentation 3D d'un mélange Co-continu [30].

Dans le mélange polymérique Co-continu, chaque polymère a sa propre structure et son réseau interne, mais continu. Chacun conserve ses propriétés. La structure co-continue est aussi appelée : structure IPN (Interpenetrating polymer networks), structure bi-continue, « dual-phase continuity » ou « co-phase continuity ».

Au cours des dernières années, plusieurs travaux ont été réalisés sur les mélanges co-continus de polymères immiscibles en vue d'améliorer ou d'optimiser un produit, afin de répondre à des propriétés techniques et économiques spécifiques [31, 32, 33].

I.1.2. Mélanges multi-composants

Depuis une décennie, les mélanges multi-composants ont suscité un vif intérêt. La plupart des études portent sur des systèmes ternaires, et nous avons maintenant une bonne compréhension de leur hiérarchie morphologique à l'équilibre. Tout d'abord, nous examinons les modèles de prédiction thermodynamique. Ensuite, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques, qui sont encore peu étudiées dans ce type de système. Enfin, nous analysons l'effet des paramètres intrinsèques tels que la composition, la viscosité, l'élasticité et la compatibilisation, qui jouent un rôle crucial. La morphologie finale dépend de l'équilibre entre les forces thermodynamiques et cinétiques. Il est donc essentiel d'aborder ces deux aspects pour une meilleure compréhension de ce type de système. [34].

2.4.1 Outils de prédiction thermodynamique de la hiérarchie ternaire

Effectivement, il existe deux modèles principaux pour prédire la hiérarchie morphologique des systèmes ternaires : 1) la théorie des coefficients d'étalement et 2) le principe de minimisation de l'énergie libre. Il est important de noter que ces deux modèles se basent sur les mêmes fonctions thermodynamiques et impliquent une minimisation énergétique. Cependant, les noms sont transcrits tels qu'ils sont observés dans la littérature.

I.1.2.1. Théorie des coefficients d'étalement

Pour un système ternaire ou il y a trois acteurs en jeu A, B et C, la variation totale d'énergie du système est :

$$dG = \sigma_{AB}dA_{AB} + \sigma_{AC}dA_{AC} + \sigma_{BC}dA_{BC} \dots\dots\dots (5)$$

Pour qu'un film d'épaisseur faible B puisse s'étaler entre A et C (l'effet de la gravité peut être négligé si le film est mince) et en faisant l'hypothèse de la réciprocité des variations d'aires :

$$\begin{aligned} dA_{BC} &= dA_{AB} = -dA_{AC} \\ \frac{dG}{dA} &= \sigma_{BC} + \sigma_{AB} - \sigma_{AC} \end{aligned} \dots\dots\dots (6)$$

L'étalement se produit si et seulement si $dG < 0$, ce qui implique que l'énergie totale du système diminue par cette transformation et est favorisé par le principe d'économie thermodynamique. Harkins définit ainsi un coefficient d'étalement λ tel que :

$$\lambda_{A/B/C} = -\frac{dG}{dA} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC} \dots\dots\dots (7)$$

Cette théorie fut par la suite reprise par Torza et Mason [35] qui l'appliquèrent pour des systèmes Ternaires de faible poids moléculaires (Torza & Mason, 1970) [36] . Il définit alors un coefficient d'étalement pour chaque triplet :

$\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC}$ $\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC}$ $\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC}$ (8)
---	-----------

Ainsi, lorsqu'un coefficient d'étalement est positif, la variation d'énergie libre est négative et correspond donc à une transformation thermodynamique où l'état final prédit par ce dernier est atteint à l'équilibre. Quand les trois coefficients d'étalement sont négatifs, la variation d'énergie libre est positive ce qui implique qu'aucun étalement n'est possible. À ce moment les trois phases sont en contact et définissent ce que l'on appelle une ligne de contact. Les différents cas d'encapsulation ou d'étalement sont résumés dans la figure ci-dessous.

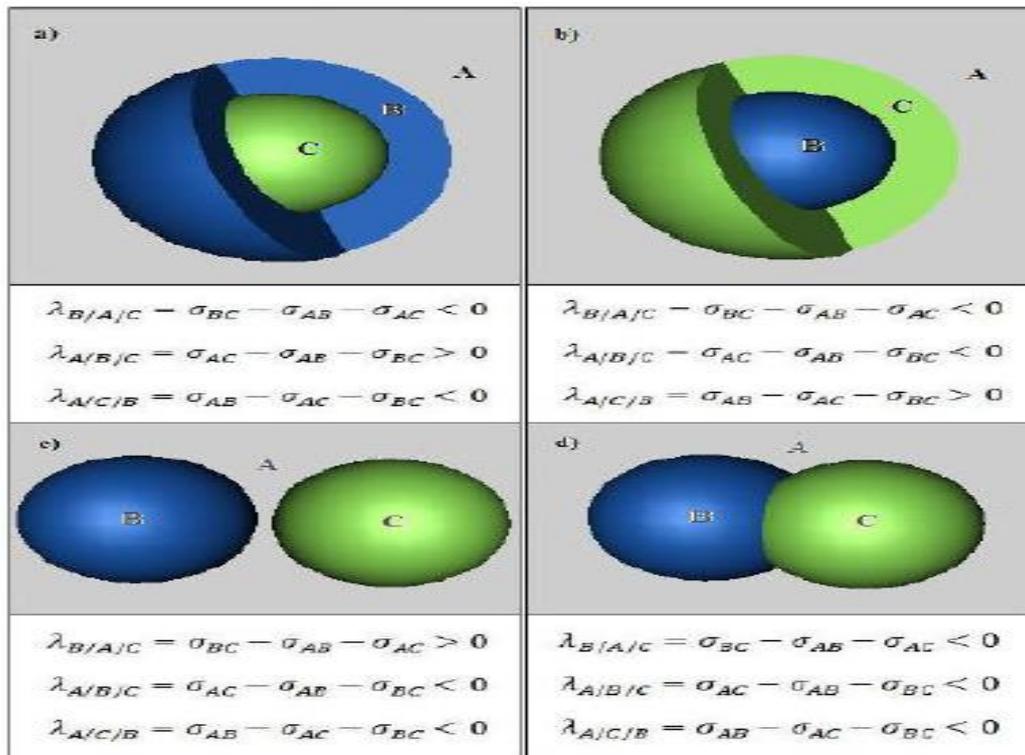


Figure I-8: Schématique de morphologies d'équilibre pour un système ternaire A/B/C où A est la matrice.

a) à c) Encapsulation totale ou une phase A, B ou C se positionne complètement entre les phases complémentaires.

d) Encapsulation partielle ou les trois phases sont en contact et forment une ligne de contact.

Il est à noter que l'effet négligeable de la gravité est réaliste pour un mélange de plastiques où la différence de densité est généralement faible. Par contre l'hypothèse de réciprocity des variations d'aires n'est pas forcément aussi simple que pour un film très mince. La taille et le volume des gouttes varie lors du mélange ce qui sollicite en permanence l'équilibre entre les forces thermodynamiques et viscoélastiques.

Effectivement, une grande majorité des études menées sur les systèmes polymériques ternaires ont confirmé l'applicabilité de ce modèle, ce qui explique sa popularité actuelle. De nombreux cas d'encapsulation totale ont été recensés. Par exemple, Hobbs et al. [37] ont démontré l'applicabilité de cette théorie dans des systèmes visqueux ternaires tels que PMMA/PC/PBT, PMMA/PBT/PS et PC/PS/PBT, qui ont présenté un comportement d'encapsulation totale.

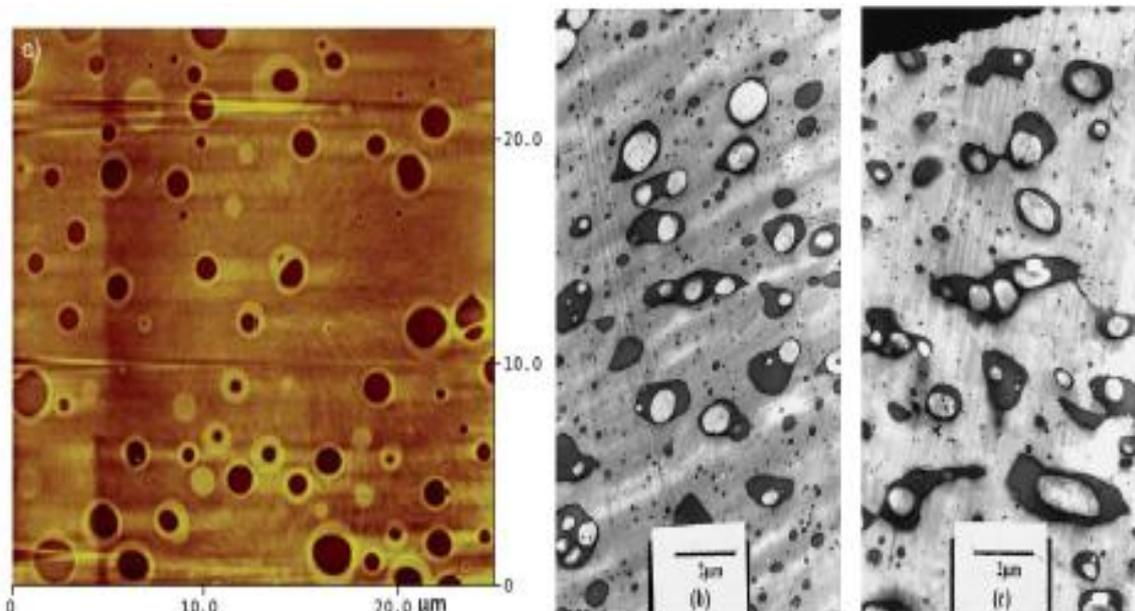
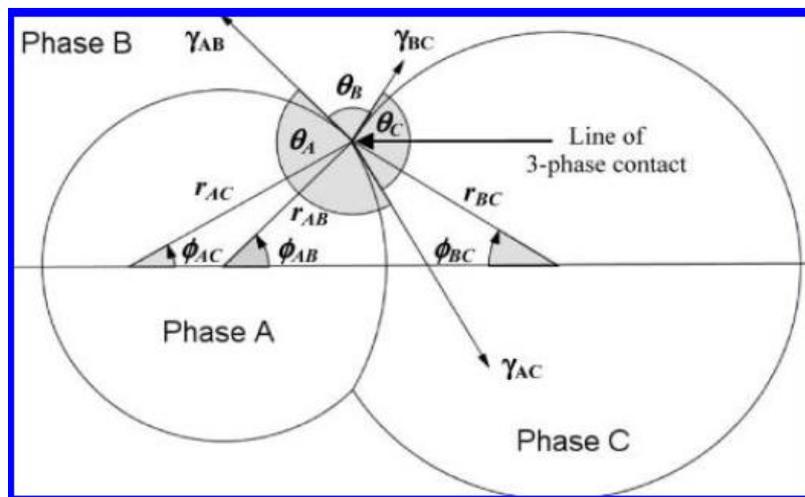


Figure I-9 : À gauche : Encapsulation totale du PMMA par le PS dans un système ternaire HDPE/PMMA/PS (80/10/10%vol) [38]. À droite, le SBR encapsule le b) LDPE et c) HDPE dans une matrice de PS (8/17/75%vol) [39].

Il est intéressant de noter que plusieurs études ont observé l'encapsulation de polymères par d'autres polymères. Voici un tableau récapitulatif des quelques exemples synthétisés

(Nemirovski, Siegmann, & Narkis, 1995) [40].	ont obtenu la même chose pour un système PP/LCP/PS.
(Reignier & Favis, 2000) [41].	ont observé une encapsulation totale du PS entre le HDPE et le PMMA dans un système ternaire HDPE/PS/PMMA.
(Hemmati & Nazokdast, 2001) [42].	ont remarqué une encapsulation du HDPE ou du PS par l'EPDM dans une matrice de PP, ce qui est en accord avec la théorie de l'étalement.
(Ha., Kim, & Kim, 2004) [43].	ont enquêté sur le système HDPE/PP/EOR et ont également confirmé le modèle où le EOR se place entre le HDPE et le PP de manière complète.
(Fortelny., 2009) [44].	sont également en accord avec le PS encapsulant le HDPE dans une matrice de nylon 6. Sundberg et al. (Sundberg, 1993) sont également en accord pour un système PMMA/PC/PDMS.

Les angles de contact après recuit varient en fonction des ratios de tensions interfaciales de la manière suivante :



$$\Gamma_A = \frac{\sigma_{AC}}{\sigma_{AB}} = \frac{\sin\theta_B}{\sin\theta_C}$$

$$\Gamma_B = \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{AB}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_C}$$

$$\Gamma_C = \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{AC}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_B}$$

Figure I-10 : Schématisation des angles de contact ou méthode de Neumann lors d'un mouillage partiel [45]. .

Ils ont également montré le caractère partiel du mouillage pour les systèmes PS/PCL/PP, PLLA/PCL/PS, PMMA/PS/PP (Virgilio, Desjardins, L'Esperance, & Favis, 2009) [45] . De bonnes corrélations entre les tensions mesurées par la méthode du triangle de Neumann et la méthode du fil cassant ont été observées [45].

I.2. bio polymère à base d'amidon

Au cours des dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables est devenue un nouvel enjeu économique majeur. Les biopolymères, tels que la cellulose et l'amidon, sont des polymères dérivés d'organismes vivants ou synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent une croissance significative en raison de leur origine biologique et, surtout, de leur caractère biodégradable. Leur utilisation en substitution ou en mélange avec d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offre donc des possibilités d'applications intéressantes. [46]

Les biopolymères sont synthétisés par les végétaux, les animaux ou les microorganismes, et ils sont souvent classés en trois sous-groupes distincts : les polysaccharides, les protéines et les élastomères hydrocarbonés.

- ✚ Les polysaccharides sont des polymères composés de sucres, tels que la cellulose et l'amidon, qui sont principalement présents dans les plantes. Ils jouent un rôle structurel et de stockage d'énergie dans les organismes vivants.
- ✚ Les protéines sont des polymères composés d'acides aminés, présentes dans les animaux et les végétaux. Elles sont impliquées dans de nombreuses fonctions biologiques, telles que la structure cellulaire, le transport des nutriments et la régulation des réactions chimiques.
- ✚ Les élastomères hydrocarbonés sont des polymères synthétisés par des microorganismes, tels que le polyhydroxybutyrate (PHB) et le polyhydroxyvalérate (PHV). Ces polymères offrent des propriétés élastiques similaires aux élastomères synthétiques à base d'hydrocarbures.

Ces différents types de biopolymères offrent une grande diversité de propriétés et d'applications potentielles dans des domaines tels que l'emballage, les textiles, la médecine et bien d'autres.

I.2. L'amidon natif

I.2.1. Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles et constitue la principale source d'énergie pour la vie animale où la moitié de l'amidon produit industriellement est destiné à l'alimentation humaine. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu

coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions (1) comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et (2) comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs Industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de plastiques biobasés et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence. [47]

I.2.2. Structure de l'amidon natif

II.2.2.1. Structure physique

Effectivement, la variation des structures et des propriétés de l'amidon est associée à des facteurs tels que la différence d'espèce, les conditions de croissance, l'environnement et les mutations génétiques des plantes. Les morphologies des granules d'amidon provenant de pommes de terre, de maïs, de riz et de blé illustrent ces variations et sont présentées dans la figure I-11. On peut observer des différences significatives de taille et de forme entre ces granules, reflétant la diversité des sources d'amidon et leurs caractéristiques spécifiques.

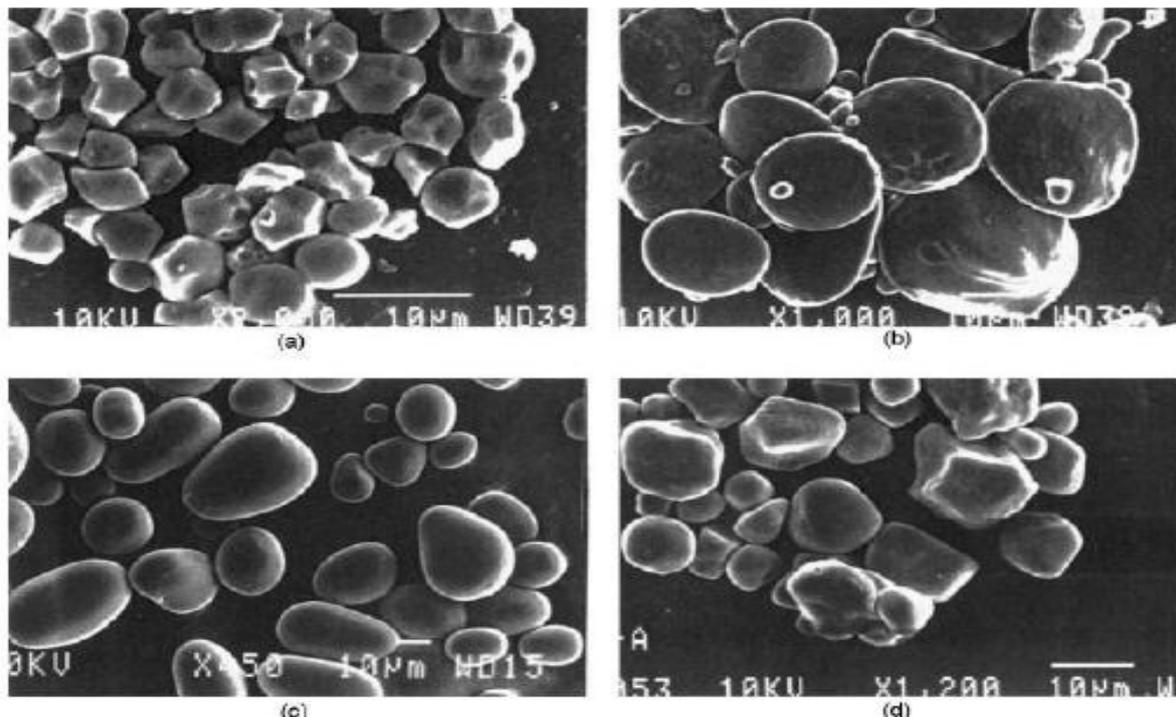


Figure I-11: Clichés MEB (Microscope Électronique à Balayage) de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs

[48].

I.2.2.2. Structure chimique

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photo synthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- Amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon ;
- Amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique. L'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines et des matières minérales. Le Tableau I-1 présente les différents constituants de l'amidon natif selon l'origine botanique, ainsi que certaines caractéristiques physicochimiques.

Tableau I.1 : Composition et caractéristiques physico-chimiques de la différente classe d'amidon [49].

Amidon	Amylose (%)	Lipides (%)	Protéines (%)	Minéraux (%)	Cristallinité (%)	Teneur en eau (%)
Blé	26-27	0,63	0,30	0,10	36	13
Maïs	26-28	0,63	0,30	0,10	39	12-13
Maïs cireux	< 1	0,23	0,10	0,10	39	-
Amylmaïs	52-80	1,11	0,50	0,20	19	-
Pomme de terre	20-24	0,03	0,05	0,3	25	18-19

En effet, bien que la composition chimique de l'amidon puisse sembler simple, elle est à l'origine d'une grande variété de structures macroscopiques. L'amidon est en réalité une substance hétérogène, composée de deux principaux constituants : l'amylose et l'amylopectine. Ces deux composants seraient synthétisés par des enzymes différents, et leurs proportions varient en fonction de l'origine végétale de l'amidon [50]. La teneur en chacun de ces constituants diffère selon l'origine spécifique de l'amidon, comme indiqué dans le Tableau 4. Cette variation de composition contribue à la diversité des propriétés et des applications de l'amidon dans différents domaines.

Tableau I.2 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [16]

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

➤ Amylose

L'amylose est un polymère à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glucidiques (**Figure I.12**). La conformation et le mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène [51].

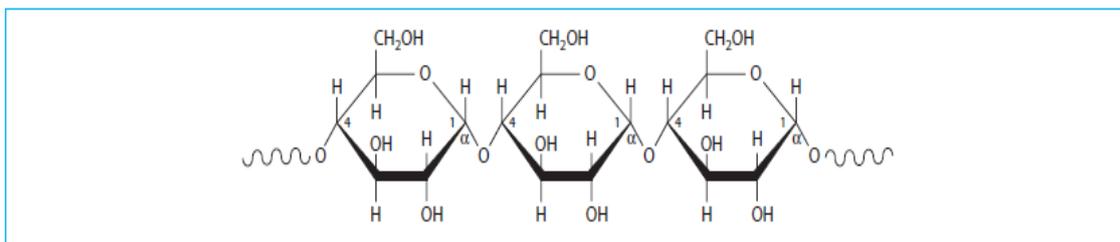


Figure I-12: Formule de l'amylose

➤ Amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié, composé de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose liées par des liaisons glucidiques α -1,4 mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons α -1,6 glucidiques aux points de ramifications, formant ainsi une molécule arborescente (**Figure I.13**) [29].

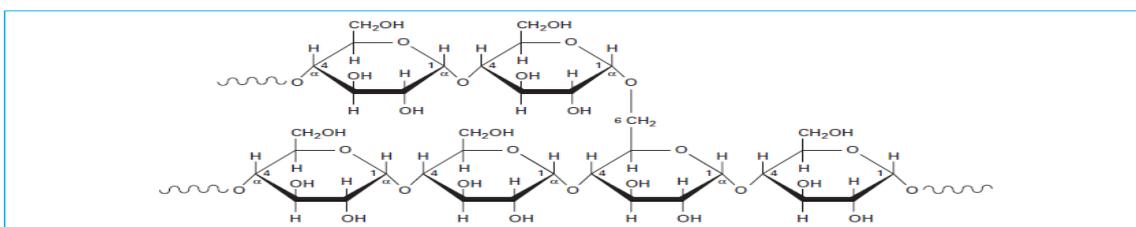


Figure I-13: Formule de l'amylopectine

I.2.3. Les modifications de l'amidon

Les grains d'amidon peuvent subir des transformations par application de plusieurs moyens physiques : température, cisaillement, impact, frottement.

En effet, l'amidon natif a une utilisation limitée dans l'industrie sans subir des traitements hydrothermiques ou thermomécaniques qui permettent de détruire sa structure granulaire. À température ambiante, l'amidon est totalement insoluble dans l'eau. Cependant, en présence d'un excès d'eau et avec un chauffage adéquat, les grains d'amidon gonflent (sorption), se gélatinisent (fusion des lamelles cristallines) et se solubilisent, ce processus étant connu sous le nom de gélatinisation en raison de la viscosité élevée de la solution obtenue. Lors du refroidissement, l'amidon gélatinisé se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire et pour la fabrication d'adhésifs.

L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermomécanique appelée cuisson-extrusion [52]. Elle implique l'utilisation de température élevée, de cisaillement et d'une faible teneur en eau pour traiter l'amidon. Ce procédé permet d'obtenir des produits transformés tels que les snacks, les céréales soufflées et les pâtes alimentaires, en exploitant les propriétés modifiées de l'amidon.

Ces traitements hydrothermiques et thermomécaniques sont essentiels pour rendre l'amidon utilisable dans diverses applications industrielles et alimentaires, en modifiant sa structure et ses propriétés physico-chimiques.

I.2.3.1. Sorption

Effectivement, avec l'augmentation de la température, la formation d'interactions entre l'amidon et l'eau devient thermodynamiquement favorable. Les molécules d'eau se lient aux groupements hydroxyles de l'amidon par des liaisons hydrogène. Au début de l'absorption, l'eau rompt les liaisons faibles entre les groupements hydroxyles et établit des liaisons hydrogène plus énergétiques, ce qui entraîne la dilatation du réseau macromoléculaire de l'amidon [52].

Ces interactions entre l'amidon et l'eau sont cruciales pour les processus de gélatinisation et de gélification de l'amidon. L'absorption d'eau et la formation de liaisons hydrogène modifient la structure de l'amidon, permettant ainsi une solubilisation, une expansion et une transformation en gel.

I.2.3.2. Gélatinisation

Lorsque la température augmente, l'absorption d'eau par les granules d'amidon augmente également. Au-delà d'un certain point critique, la structure des granules d'amidon s'effondre, ce qui permet la solubilisation de l'amylose et de l'amylopectine, conduisant à la formation d'une solution colloïdale connue sous le nom d'empois d'amidon. Ce stade est appelé gélatinisation de l'amidon.

Lors de la gélatinisation, la structure cristalline de l'amidon disparaît, les doubles hélices de l'amylose et les ramifications de l'amylopectine se dissocient et s'associent à des molécules d'eau. En conséquence, la viscosité de la suspension d'amidon augmente considérablement. La gélatinisation peut être assimilée à une fusion de la structure de l'amidon, où la rigidité et l'organisation ordonnée sont perdues.

La température de gélatinisation des granules d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux. Elle dépend de l'origine botanique de l'amidon, de la quantité d'eau présente et de la présence éventuelle de solutés dans l'eau utilisée [52].

I.2.3.3. Rétrogradation

Lorsque l'empois d'amidon refroidit, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine subissent une réorganisation, entraînant un phénomène de rétrogradation. La rétrogradation correspond à la recristallisation de l'amidon hydraté. Les chaînes d'amidon se réassocient pour former des hélices similaires à celles présentes dans les granules d'amidon. Ces hélices s'agrègent pour former un milieu hétérogène contenant des zones riches en amidon qui agissent comme des nœuds de réticulation.

Lorsque la concentration en amidon est suffisante, un gel physique se forme, ce qui se traduit par un changement de viscosité et une augmentation de l'opacité. La rétrogradation est un phénomène influencé par la mobilité des molécules. La teneur en eau, la température et le temps sont donc des facteurs importants qui régulent ce processus. Il est à noter que l'amylopectine, en raison de sa taille plus importante et de ses nombreuses ramifications, rétrograde plus lentement que l'amylose [52].

I.2.3.4. Plastification de l'amidon

Pour mettre en œuvre de l'amidon, il est nécessaire qu'il perde sa structure granulaire native semi-cristalline et acquière un comportement proche de celui d'un thermoplastique fondu. L'amidon à l'état natif ne présente pas de comportement thermoplastique intrinsèque.

A l'instar des polymères semi-cristallins conventionnels dont la phase cristalline peut être fondue sous l'action d'un chauffage, l'amidon natif fond mais à une température supérieure à sa température de dégradation. Pour rendre l'amidon "thermoplastique", il faut le déstructurer et le plastifier (**Figure I.14**).

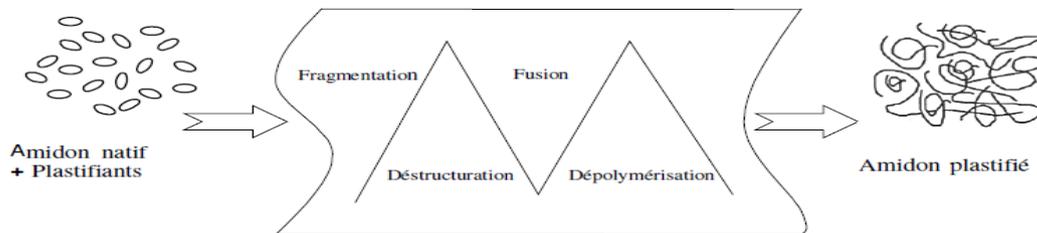


Figure I-14 : Plastification de l'amidon par extrusion [53].

Lors de l'extrusion, quatre phénomènes se produisent à différents niveaux : Fragmentation des grains d'amidon, rupture des liaisons hydrogène entre les molécules (déstructuration + plastification), fusion et dépolymérisation (rupture des chaînes macromoléculaires) partielle de l'amidon. L'amidon passe d'une forme solide granulaire à une phase fondue homogène sous l'effet thermomécanique.

Au niveau macromoléculaire, les chaînes d'amidon sont organisées sous forme de strates concentriques entre lesquelles s'établissent des liaisons hydrogènes. La mise en forme d'un polymère induit un ramollissement, voire une fusion de celui-ci. Les interactions entre chaînes doivent être minimales, de sorte que les chaînes puissent glisser entre elles et conduire à un fluide visqueux. Pour diminuer les interactions entre chaînes et favoriser le glissement de celles-ci, des agents de déstructuration-plastification doivent être utilisés qui auront respectivement les actions suivantes :

- L'agent déstructurant est un composé capable de rompre les liaisons hydrogènes en s'intercalant entre les chaînes glucosidiques, diminuant ainsi l'intensité des forces polaires
- Le plastifiant est un composé chimique qui permet d'augmenter la mobilité des macromolécules. Il s'agit généralement d'un solvant lourd du polymère.

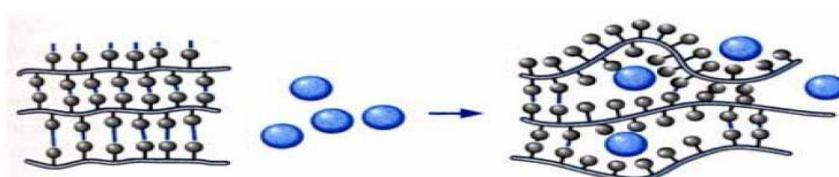


Figure I-15: Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

De nombreux auteurs se sont penchés sur le pouvoir plastifiant de certaines molécules sur l'amidon. Etant donné son caractère hydrophile, l'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon [54]. Cependant l'eau est un plastifiant volatil susceptible de s'évaporer pendant la mise en œuvre ou pendant le stockage ultérieur des matériaux obtenus.

La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation des interactions intermoléculaires. Cette reformation se traduit notamment par une réorganisation de chaînes (phénomène de rétrogradation ou de densification). D'autres molécules moins volatiles sont donc utilisées. Il s'agit le plus souvent de composés comportant des groupements hydroxyles (polyols) favorisant la compatibilité avec l'amidon et diminuant l'intensité des interactions hydrogène entre chaînes. Parmi ceux-ci, le plus utilisé dans la littérature est le glycérol. D'autres polyols tels que les glycols, sorbitol, xylitol, fructose, glucose, l'urée, maltose et glycérol sont aussi parfois utilisés [51].

Quel que soit le composé utilisé, l'eau est généralement présente au sein du matériau amylicé et influence ses propriétés. Il s'agit donc d'un système ternaire pouvant présenter différentes phases. Ainsi, à haute teneur en glycérol, certains auteurs notent l'apparition de domaines enrichis ou appauvris en glycérol. Récemment, Godbillot et al [55].

Un diagramme de phase est proposé pour le système amidon/eau/glycérol en fonction de la teneur en plastifiants, mettant en évidence les différentes interactions pouvant se produire (Figure I.7). En fonction du taux de glycérol et d'humidité relative, le plastifiant se trouverait sous différents états dans la matrice amylicée.

Ce plastifiant peut occuper les sites de sorption spécifique de l'amidon à faible teneur en eau et en glycérol, ou au contraire se trouve dans un état libre lorsque ces sites de sorption sont saturés, à forte humidité relative ou à concentration élevée en glycérol. Entre ces deux extrêmes, de complexes interactions entre les trois constituants du système peuvent se produire, le maximum de glycérol susceptible de jouer un rôle de plastifiant en se fixant sur les sites de sorption spécifique de l'amidon serait dépendant de la teneur en eau [56].

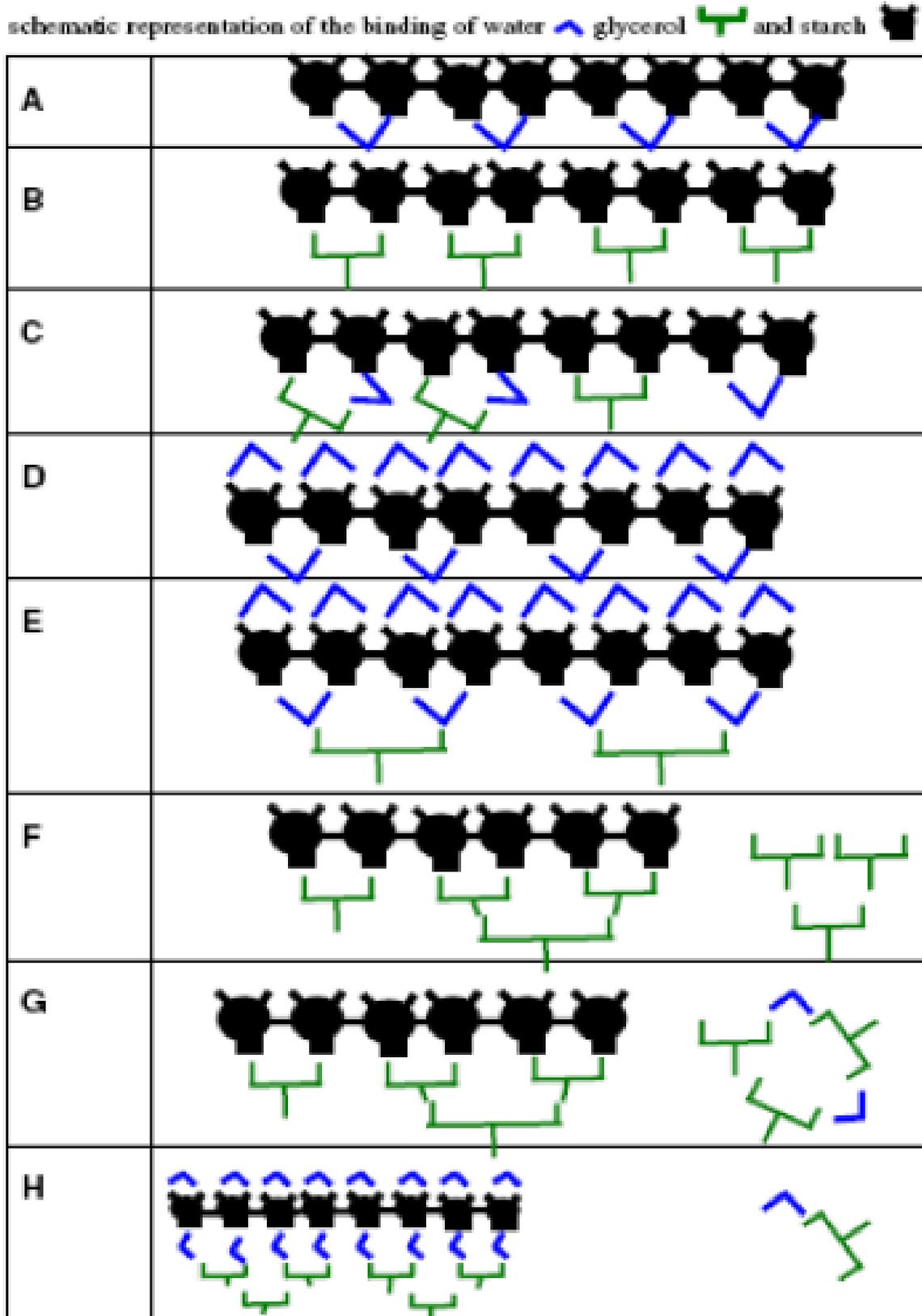


Figure I-16: Schéma représentant les liaisons entre l'amidon, le glycérol et l'eau [48].

I.2.4. Propriétés de l'amidon thermoplastique

I.2.4.1. Propriétés physiques et thermiques

Comme des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus d'agro ressources se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture et par une augmentation de la déformation [57].

La contrainte et l'allongement à la rupture dans les films d'amidon sont affectés par la teneur en glycérol. La contrainte diminue et la déformation augmente de manière significative avec l'augmentation du glycérol dans tous les films d'amidon [58]. Quand un plastifiant, tel que le glycérol, a été incorporé dans un réseau d'amidon, les interactions directes et la proximité entre les chaînes d'amidon ont été réduites. Par conséquent, en vertu des forces de traction, les mouvements des chaînes d'amidon sont facilités sur les films plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité [36]. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [59].

I.2.4.2. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu

Lors de la mise en forme, l'intensité de la transformation subi par l'amidon plastifié est directement dépendante de la température, de la teneur en plastifiant, ainsi que de du traitement mécanique [38]. Ces paramètres influençant la structure moléculaire du matériau, ils modifient également les propriétés d'écoulement du produit. Compte tenu de l'importance du traitement mécanique, les techniques classiques d'analyse rhéologique des thermoplastiques ne sont pas adaptées pour les matériaux amylicés, ceux-ci se comportant principalement comme des matériaux solides dans ces conditions. D'autres méthodes permettant de contrôler ce traitement mécanique ont donc été développées :

- le rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéoplast)
- La filière rhéomètre, permettant des mesures en ligne au cours du procédé [60].

I.3. Nanocomposites à base d'organo-argile

I.3.1. Définition

Un nanocomposite est défini comme un matériau constitué de plusieurs phases dont au moins une matrice (polymère, céramique ou métallique) dans laquelle des objets, ayant au moins une de leurs dimensions inférieure à 100nm (phase de renfort), sont incorporés. Ces matériaux sont notamment présents dans l'industrie automobile (peintures renforcées, pièces moteurs...), textile (fibres ignifugées, conductrices...), de la santé (implants, traitements médicaux...) ou encore dans le domaine du sport (skis, vélo, raquettes de tennis...).

La formulation des nanocomposites, en comparaison des microcomposites, implique une plus faible quantité de particules à introduire dans la matrice tout en obtenant de meilleures propriétés finales (mécaniques...). D'une manière générale, les microcomposites sont chargés à hauteur de 40 à 60% en volume pour atteindre les propriétés mécaniques souhaitées. A la différence les nanocomposites nécessitent uniquement de 0,5 à 5% en volume de nanoparticules pour atteindre les mêmes objectifs. Cela s'explique par les surfaces spécifiques supérieures des nanoparticules comparées à celle des microparticules (pour une même masse de matière).

La dispersion et la distribution des nanoparticules sont des données importantes dans l'étude des nanomatériaux. La dispersion désigne un niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution exprime leur homogénéité (ou répartition spatiale) dans l'échantillon Figure I-17.

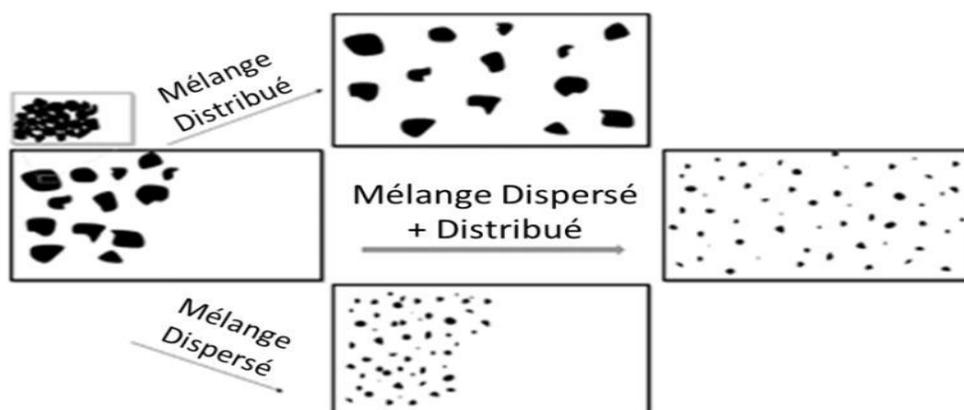


Figure I-17 : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion [61].

I.3.2. Constituants des nanocomposites

I.3.2. 1. Matrice

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- **Thermoplastiques** (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA...)
- **Thermodurcissables** (époxy, polyester insaturé...)
- **Elastomères**

L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large.

I.3.2.2. Renforts

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : Les charges et les fibres.

Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle sont ajoutés (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites :

- ✚ **La silice,**
- ✚ **Les nanoparticules de silicate** comme les phyllosilicates (par exemple l'argile),
- ✚ **Les microfibrilles et whiskers de cellulose,**
- ✚ **Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes lamelles...),** [41].

I.3.2.3. Classification des nanocomposites

La classification classique des composites peut être appliqué suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600°C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000°C pour une matrice céramique.

I.3.2.4. Composites à matrice organique

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication [63].

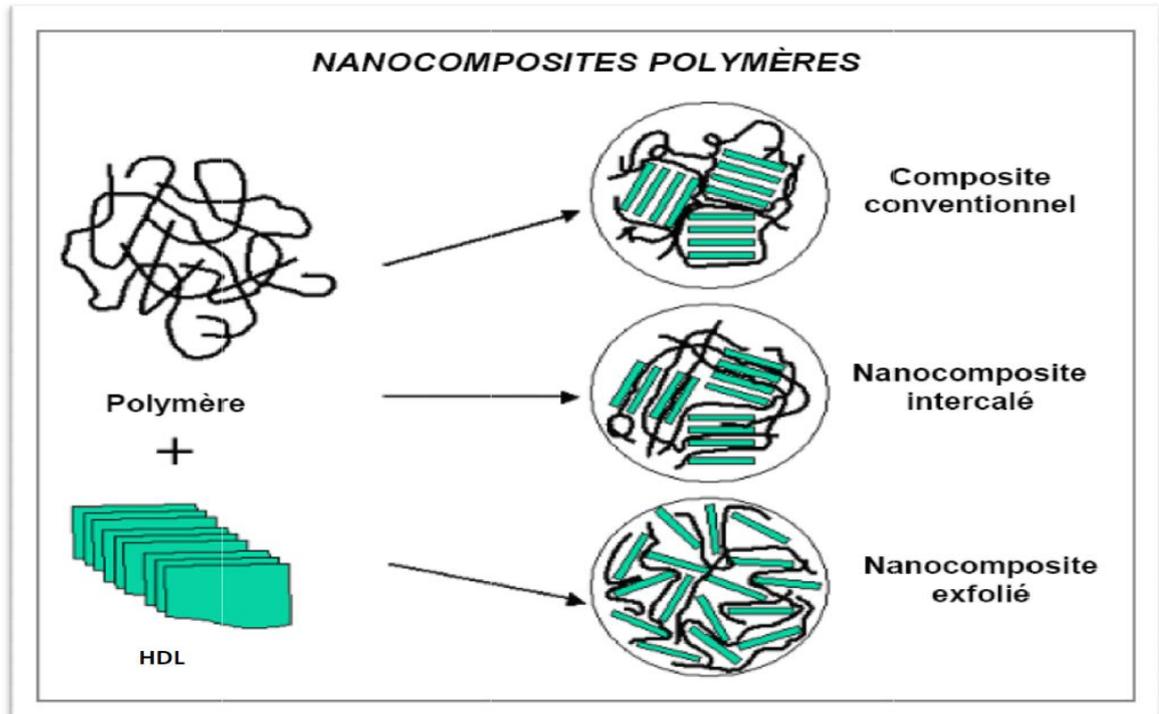


Figure I-18 : Microcomposite(1), nanocomposite intercalé(2), nanocomposite exfolié(3) [62].

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X identifiant la nature des structures intercalées et la microscopie électronique à transmission est utilisée pour les structures exfoliées dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être également utilisés pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice [64].

I.3.2.5. Nanocomposites

En revanche, il y'a très peu de références traitant le moyen de mise en forme des nanocomposites, c'est-à-dire traitant du travail mécanique en milieu fondu pouvant aider à la dispersion, à l'intercalation et à l'exfoliation des nanocharges. Ces deux paramètres sont étroitement liés et leurs rôles respectifs sont difficilement dissociables. En ce qui concerne la réalisation de nanocomposite polypropylène, la voie fondue est la plus couramment employée. Toutefois, d'autres travaux par voie in situ ont montré des résultats intéressants [65].

I.3.2.5.1. Polymérisation in situ

Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile (**Figure I.19**). L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère [66].

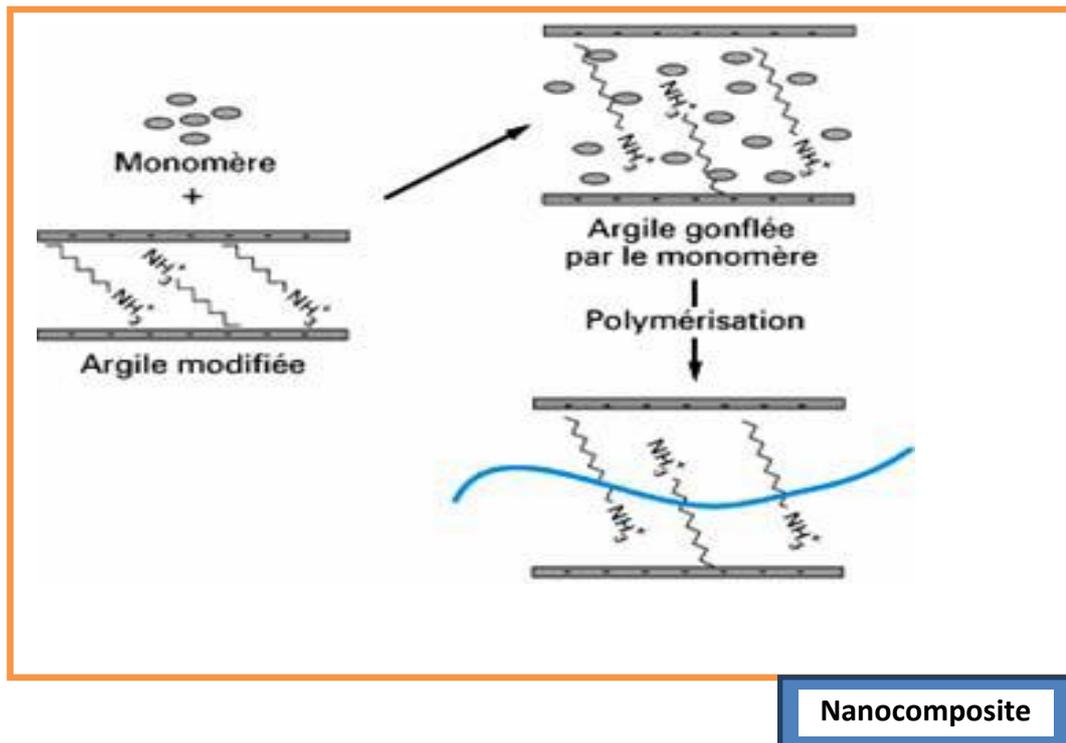
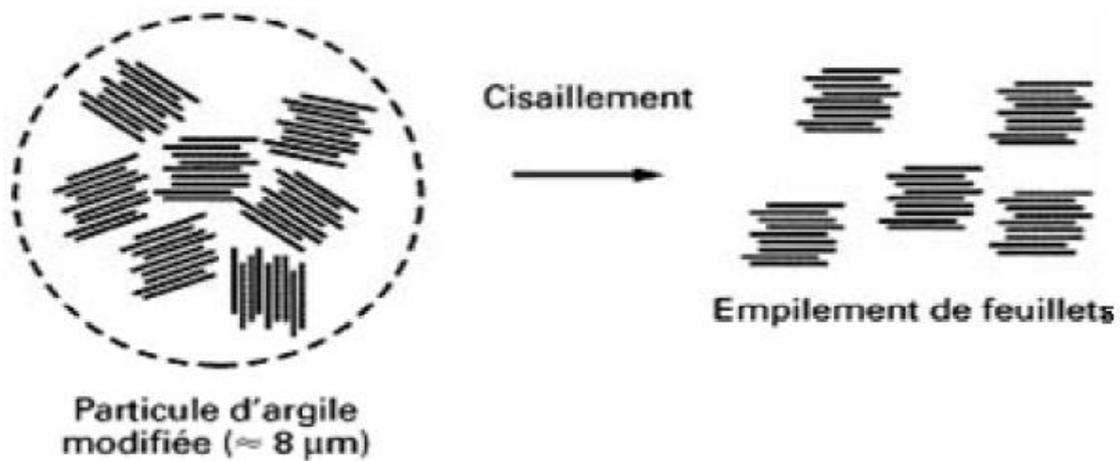


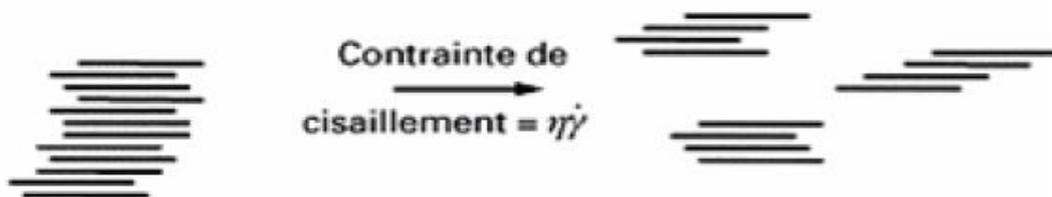
Figure I-19 : Schéma représentant l'élaboration d'un nanocomposite par polymérisation in Situ.

I.3.2.5.2. Mélange à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993 [67]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (**Figure I.20**).



(b) empilement de feuillets de silicate ou tactoïdes



(c) le cisaillement des empilements de feuillets conduit à des tactoïdes de plus petite taille



(d) la séparation des feuillets est obtenue par un effet combiné diffusion/cisaillement

Figure I-20 : Schéma représentant l'élaboration d'un nanocomposite par mélange à l'état fondu [68].

I.3.3. L'argile

I.3.3.1. Définition

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines [69]. Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1 et existent à l'état naturel (Montmorillonite, Hectorite, Saponite, ...) ou à l'état synthétique (Laponite). La Figure I-21 présente la structure cristallographique d'un feuillet élémentaire d'argile.

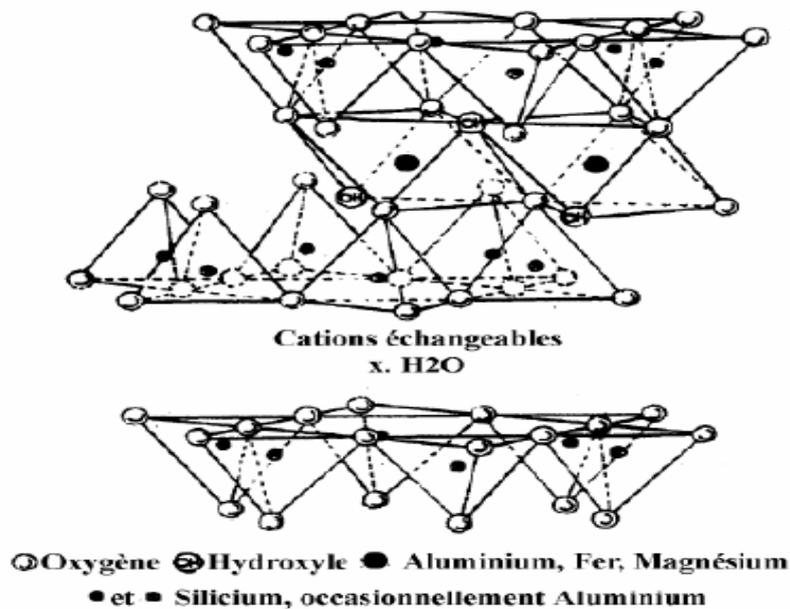


Figure I-21 : Représentation structurale d'un feuillet d'argile

Dans le cas de la Montmorillonite, chaque feuillet possède une épaisseur d'environ 1 nm et est composé d'un plan d'octaèdres compris entre deux plans de tétraèdres. L'espace entre deux feuillets (encore appelé galerie) comprend des cations Na^+ ou Ca^{2+} qui compensent l'excès de charges négatives des feuillets. Les galeries sont en général hydratées. Le paramètre clé concernant les argiles est la période (épaisseur du feuillet + espace interfeuillet) qui va de 0.9 nm pour des feuillets complètement accolés à 2nm en fonction de la nature des cations et de la quantité d'eau absorbée [69].

L'objectif de l'addition de l'argile comme un agent compatibilisant est de promouvoir la synergie entre les paires de polymères non miscibles dans l'ordre pour améliorer ou/et créer de nouvelles propriétés par rapport à celle des composants parents, une étape de compatibilisation est nécessaire pour améliorer l'adhérence interfaciale et de réduire l'instabilité morphologique des mélanges [69].

Les argiles inorganiques sont incompatibles avec les matrices organiques et, par conséquent, il est nécessaire de modifier leur surface pour les rendre organophiles [70], avant

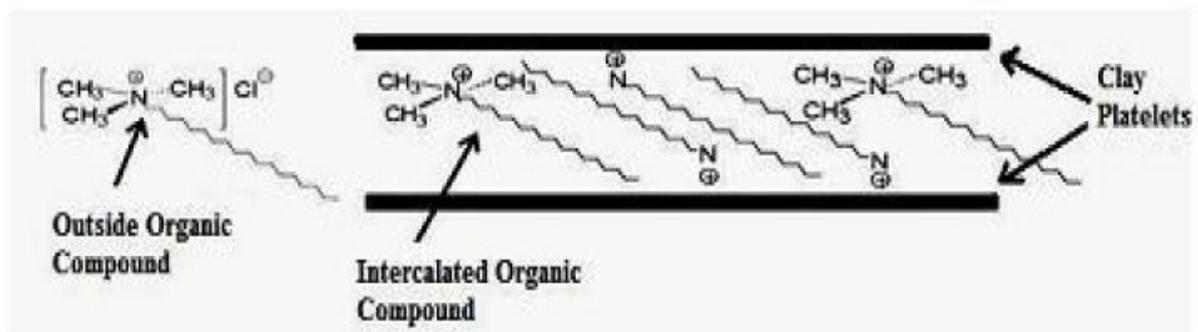
l'incorporation dans la matrice polymère.

I.3.3.2. Modification de surface des phyllosilicates

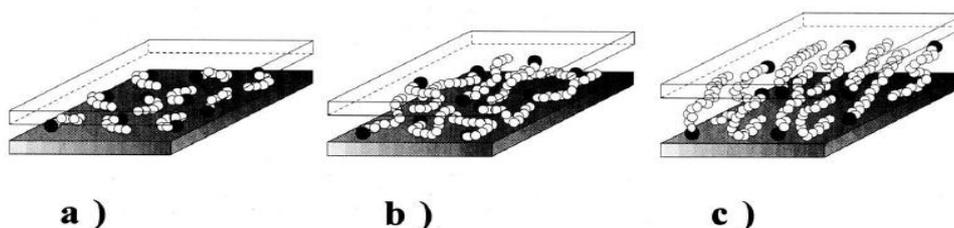
La méthode la plus couramment utilisée pour la modification chimique des phyllosilicates est l'échange cationique. Cette approche implique la substitution des cations compensateurs de charge présents dans les montmorillonites par des cations porteurs de chaînes organiques, généralement des chaînes alkyles.

Les substituants les plus fréquemment utilisés sont des ions alkyle ammonium. Cette modification cationique est réalisée en milieu aqueux, où les nanocharges des phyllosilicates peuvent facilement se gonfler, ce qui facilite l'échange entre les ions sodium ou calcium présents dans l'espace interfoliaire et les ions alkyles ammonium dispersés dans le milieu [69].

Cette méthode d'échange cationique permet de fonctionnaliser les phyllosilicates avec des groupes organiques, ce qui modifie leurs propriétés physico-chimiques et ouvre la voie à de nombreuses applications. Les phyllosilicates modifiés peuvent être utilisés dans des domaines tels que les matériaux composites, les agents de renforcement, les catalyseurs, les adsorbants, les membranes et bien d'autres.



Modification of Na^+ MMT Clays



Conformations modèles de chaînes de différentes longueurs et intercalées d'après Vaia et al. [18]. a) chaînes courtes en C6 b) moyennes en C12 c) longues en C18.

Figure I-22 : conformations modèles de chaînes de différentes longueurs et intercalées d'après vaia et al a) chaînes courtes en C6 b) moyennes en C12 c) longue en C18.

I.3.3.3. Argiles organophiles

Les argiles utilisées sont des montmorillonites, les produits proposés se déclinent sous l'appellation Cloisite. Seuls les traitements organiques employés diffèrent de par la nature du cation ainsi que du taux d'adsorption. Les principales caractéristiques de ces produits sont reportées dans le tableau ci-dessous

Tableau 1.3 : Principales caractéristiques des Cloisites [49].

Nom	Nature du cation	Taux d'échange (CEC)	d_{001} (Å)	Densité
Cloisite Na	Na^+	1	12,5	2,86
Cloisite 6A	$(\text{CH}_3)_2(\text{HT})_2\text{-N}^+$	1,51	35	1,61
Cloisite 15A	$(\text{CH}_3)_2(\text{HT})_2\text{-N}^+$	1,35	33	1,66
Cloisite 20A	$(\text{CH}_3)_2(\text{HT})_2\text{-N}^+$	1,03	25,5	1,77
Cloisite 25A	$(\text{CH}_3)_2((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CHCH}_2)(\text{HT})\text{-N}^+$	1,03	21,6	1,87
Cloisite 93A	$(\text{CH}_3)(\text{T})_2\text{-NH}^+$	0,97	25,2	1,88
Cloisite 10A	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{HT})\text{-N}^+$	1,35	19,4	1,90
Cloisite 30B	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{T})\text{-N}^+$	0,97	18,6	1,98

T=tallow et HT=hydrogenated tallow; tallow=65% C18, 30% C16 et 5% C14

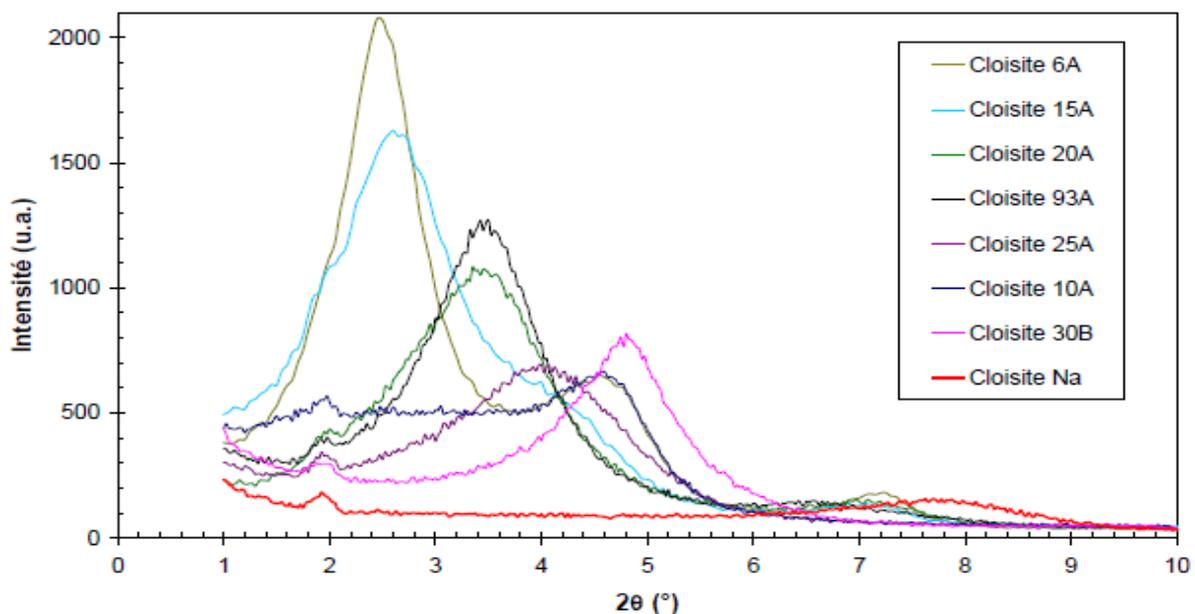


Figure I-23 : Spectres DRX des différentes Cloisites [71].

I.3.3.4. Influence de la présence des nanoparticules d'argile dans les thermoplastiques

La présence de nanocharges dans une matrice polymère va avoir des conséquences sur les propriétés du matériau, de plus, l'incorporation de nanofeuillets modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le feuillet modifié chimiquement [69].

I.4. Principaux travaux de recherche sur le sujet

Dans notre étude, nous avons mené une recherche bibliographique pour sélectionner les études les plus pertinentes pour notre sujet de recherche. Nous avons ainsi extrait les caractéristiques les plus importantes concernant la morphologie, la résistance thermique et les propriétés mécaniques des matériaux étudiés dans les recherches sélectionnées.

Notre sélection a été basée sur des critères spécifiques, tels que la pertinence de l'étude, la qualité de la méthodologie utilisée et la qualité des résultats obtenus. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux recherches qui ont mis en évidence les matériaux suivants :

- ✚ Les polyoléfinés (polyéthylène et polypropylène)
- ✚ l'amidon
- ✚ compatibilisant à base anhydride maléique
- ✚ les argiles (la montmorillonite)

L'auteur	Description de la Procédure et objective	Résultats inférés
<p>S. Jose a, A.S. Aprem a, B. Francis a, M.C. Chandy b, P. Werner c, V. Alstaedt d, S. Thomas a,*</p> <p>Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/ high density polyethylene blends</p>	<p>S. Jose mélangé le polypropylène et le polyéthylène haut densité avec différent composition a l'état fondu par un mélangeur interne à 170 °C. La vitesse du rotor était de 60 tr/min et le temps de mélange était de 5 min.</p> <p>l'objectif est d'étudier la morphologie, le comportement de cristallisation et les propriétés mécanique de ces composites</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La morphologie obtenue à partir du MEB sur la surface de la fracture des échantillons : une morphologie non uniforme et instable en raison de la nature hautement incompatible des homopolymères. ✓ le Comportement de fusion et de cristallisation des mélanges suggéré que le mélange n'a pas d'effet considérable sur la température de fusion et de cristallisation des polymères individuels. ✓ Lorsque le PEHD ou le PP forme la phase ou matrice dispersée, la cristallinité du polymère n'est pas considérablement affectée par le second polymère, tandis que lorsqu'ils forment une structure de phase co-continue, la cristallinité d'un polymère est fortement affectée par le second. ✓ Les propriétés mécaniques des mélanges ont montré que toutes les propriétés, à l'exception du module de Young et de la dureté, présentent un écart négatif par rapport à la ligne d'additivité et des valeurs minimales des propriétés mécaniques sont observées pour les mélanges présentant une morphologie co-continue. ✓ les propriétés mécaniques dépendent intimement de chaque changement dans la morphologie et le comportement de cristallisation. [72]

<p>Wang shujun et al.</p> <p>Préparation et caractérisation d'un mélange à base d'amidon thermoplastique et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBD-L).</p>	<p>Wang shujun et al. ont réalisé une étude dans laquelle ils ont préparé puis caractérisé un mélange à base d'amidon thermoplastique et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBD-L). Pour cela, ils ont mélangé les composants selon l'ordre suivant: PEBD-L, amidon, glycérol, anhydride maléique (AM) et enfin le peroxyde de dicumyl (DCP) dans une extrudeuse à une vitesse de 15 trs/min et selon le profil de températures 140-145-150°C. Le TPS a été incorporé avec des taux de 50, 60, 70 et 90 %, alors que les concentrations du AM, du DCP et de glycérol ont été, respectivement, de 1% et 0,1% et 30%.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • L'ajout du TPS polaire à la matrice polyéthylène apolaire a engendré la chute des propriétés en traction, à cause du manque d'adhésion entre les deux phases du mélange immiscible, ce qui a justifié l'emploi du AM et du DCP pour la synthèse in-situ de l'agent compatibilisant PEBD-L-g-AM. En effet, le greffage du MA sur le PEBD-L a été confirmé par suite à la mise en évidence, par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des groupements anhydride du AM à 1869 et 1791 cm⁻¹. La présence des groupes anhydrides sur la chaîne du PEBD-L a permis l'établissement de fortes interactions entre le copolymère et le TPS, ce qui a contribué à une nette amélioration des propriétés mécaniques des mélanges. • L'analyse thermogravimétrique des mélanges a montré une faible chute de la masse après l'évaporation de l'eau ou la sublimation du AM n'ayant pas réagi, aux environs de 100°C. Celle-ci est suivie d'une autre chute de masse vers 180°C due à l'évaporation du glycérol. La décomposition du TPS se produit aux alentours de 300°C alors que celle du PEBD-L est amorcée vers 400°C. D'autre part, il a été aussi noté que les mélanges compatibilisés présentaient une stabilité thermique supérieure à celles des mélanges sans AM, à cause de la réaction de greffage et l'amélioration de l'adhésion. • Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que la gélatinisation de l'amidon n'a pas été totale et que la rupture des mélanges s'accompagne de l'arrachement des grains, ce qui donne lieu à des microvides. En absence de AM, la séparation de phases est évidente. Mais, avec le AM, les grains d'amidon sont mieux plastifiés et forment avec le PEBD-L une phase continue ne présentant aucune séparation de phase, ce qui supporte les résultats des essais mécaniques. [73]
---	---	--

<p>Changing Fang , Long Nie, Shaolong Liu, Ruien Yu, Ningli An, Shasha Li</p> <p>Characterization of polypropylene–polyethylene blends made of waste materials with compatibilizer and nano-filler</p>	<p>Les déchets de polypropylène et de polyéthylène ont été mélangés par une extrudeuse bi- vis avec deux agents compatibilisants (PE-g-MAH et EPDM) et renforcé par (O-MMT).</p> <p>L'objectif est d'améliorer la compatibilisation du mélange en utilisant différents compatibilisant (EPDM et PE-g-MAH), et comparer les différents effets de compatibilisation.</p> <p>afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange pour répondre à des exigences plus élevées, ont été utilisé un nano-argile dans le mélange pour ce la .</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ La résistance à la traction et aux chocs des mélanges binaires montre une légère amélioration, et le compatibilisant joue un rôle d'amélioration de la résistance aux chocs uniquement. ❖ L'ajout des déchets PP provoque la stabilité thermique des mélanges ❖ Lorsque l'ajout de déchets PP était de 60 % en poids, la stabilité atteint presque le niveau de PE de déchets purs. En outre, l'O-MMT pourrait améliorer la stabilité thermique. ❖ L'EPDM avait un meilleur effet de compatibilité que le PE-g-MAH en observant le Micrographies SEM, mais le PE-g-MAH avait une promotion sur les comportements mécaniques. De plus, l'analyse mécanique dynamique montre qu'avec l'augmentation des déchets de PP. [74]
---	---	--

<p>Fang-Chyou Chiu*, Hong-Zhi Yen, Cheng-En Lee</p> <p>Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers</p>	<p>Les mélanges/nanocomposites contiennent du polypropylène(PP), polyéthylène haute densité(PEHD), polyéthylène greffée anhydride maléique (PE-g-MA), polypropylène greffée (PP-g-MA)anhydride maléique et organo-montmorillonite (15A), ont été préparés par une procédure de mélange à l'état fondu, par une extrudeuse bi-vis (SHJ-20B, L/D¹/440) dans le mode Co-rotation, La vitesse de la vis a été maintenue à 240 tr/min, Les températures du baril de la trémie à la matrice ont été maintenues à 140-220 C. Les températures du baril de la trémie à la filière ont été maintenues à 140-220 C.</p> <p>L'objectif de ce travail est de préparé un nano-composite à base de PP/PEHD en présence d'organo-montmorillonite comme nano-feuillet et polyoléfines greffée anhydride maléiques comme compatibilisant</p> <p>L'ajoute des polyoléfines greffée anhydride maléique pour faciliter la dispersion des feuillet d'argile dans la matrice, ou bien la pénétration des chaines polymérique entre les feuillets d'organo-argile</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ PE-g-MA et PP-g-MA ont été utilisés séparément comme agent compatibilisant pour faciliter la formation de nanocomposite ➤ L'organo-montmorillonite a été intercalé et/ou partiellement exfolié en présence de l'une des compatibilisants ➤ le PE-g-MA mieux que le PP-g-MA ➤ La stabilité thermique du mélange PP/PEHD améliorée après la formation de (nano) composites, ➤ La résistance à la traction et le module/résistance à la flexion du mélange PP/PEHD ont augmenté légèrement avec la présence de 15A. ➤ L'ajout de PE-g-MA ou de PP-g-MA a légèrement modifié ces propriétés liées à la rigidité. En ce qui concerne la résistance aux chocs, la l'ajout de PE-MA ou de PP-MA, en particulier de PP-MA, a diminué la résistance aux chocs du composite PP/PEHD/C3. [75]
--	---	---

<p>Waryat et al.</p> <p>Using of a Compatibilizer to Improve Morphological, Physical and Mechanical Properties of Biodegradable Plastic From Thermoplastic Starch/LLDPE Blends</p>	<p>Waryat et al. [49] se sont aussi intéressés au même système TPS/PEBD-L compatibilisés par le PEBD-g-MA et ont étudié, en particulier, les propriétés mécaniques et la biodégradation. L'étude a été réalisée en trois étapes, la préparation de l'amidon thermoplastique, la synthèse de l'agent compatibilisant, et enfin la préparation du mélange biodégradable. L'amidon thermoplastique été préparé comme suit: après avoir mélangé pendant 5 minutes le glycérol et l'eau, l'amidon est ajouté et la suspension est gardée pendant 8 jours et ce pour que le glycérol soit absorbé par les granules d'amidon. Le mélange est ensuite transformé à 90°C et à 50 trs/min. Le compatibilisant est préparé dans une extrudeuse double vis, en utilisant 3 concentrations de AM, notamment 2,5, 5 et 7%, et un taux de DCP de 0,1% et ce à une vitesse de 90 trs/min et à une température de 150°C.</p> <p>Le but est de déterminer l'effet du compatibilisant (LLDPE/HDPE-g-MA) sur les propriétés physiques et mécaniques des bio-polymères à base de d'amidon thermoplastique (TPS) et de LLDPE</p>	<ul style="list-style-type: none">▪ L'utilisation de compatibilisant rend la structure morphologique de bio_ polymère plus compatible et homogène▪ Le compatibilisant agit comme une liaison entre le LLDPE hydrophobe et le TPS hydrophile avec une liaison C = O attribuée résultant de la formation d'un groupe ester entre le TPS et le compatibilisant. Le compatibilisant peut améliorer l'adhérence interfaciale entre le LLDPE et le TPS.▪ le comptabilisant améliorée les propriétés physiques et mécaniques de bio_composites. [76]
---	--	---

<p>Maryam Sabetzadeh Rouhollah Bagheri Mahmood Masoomi</p> <p>Effect of Nanoclay on the Properties of Low Density Polyethylene/Linear Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blend Films</p>	<p>Tous les composants ont été séchés dans une étuve à 80°C pendant 24h avant la préparation.</p> <p>L'amidon thermoplastique (TPS) a été préparé à l'état fondu</p> <p>Mélange LDPE/LLDPE (70/30) avec 15 % de TPS préparé en présence de 3 % de PE-g-MA</p> <p>Tous les composites mélangés à l'état fondu avec différentes taux de nanoargile (1, 3 et 5 phr) par extrudeuse bi- vis la température des six zones de chauffage du cylindre de l'extrudeuse était de 145-180°C et la vitesse de la vis a été fixée à 150 tr/min.</p> <p>-L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du nano-argile (Cloisite®15A) sur la morphologie et les propriétés de films de mélange polyéthylène basse densité/polyéthylène basse densité linéaire/amidon thermoplastique (LDPE/LLDPE/TPS).</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ Il a été constaté que le délaminage des plaquettes de nanoargile est plus efficace avec un taux de nanoargile plus élevée en raison des fortes interactions entre la matrice de mélange et les nanoparticules d'argile, comme vérifié par les analyses XRD et MET. ○ il a obtenu une structure exfoliée par la présence de PE-g-MA, qui a un effet énorme sur la morphologie et la taille des particules de TPS dans la matrice PE. ○ Les formulations avec un taux de nano-argile de 5 phr possèdent les propriétés mécaniques les plus élevées. [77]
--	--	--

<p>Fabien Teyssandier</p> <p>Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Biosourced Polyamide/Plasticized Starch/Polypropylene Ternary Polymer Blend</p>	<p>Fabien Teyssandier a mélangé un mélange compatibilisé de polypropylène/amidon Thermoplastique et un polyamide bio-sourcé semi-aromatique, Le mélange de ces deux matériaux par extrusion bi-vis a conduit ainsi à des mélanges de polymères ternaires. Les composants ont été séchés pendant la nuit dans une étuve à 90°C, Ensuite, ont été traités avec une extrudeuse bi-vis co-rotative de rapport L/D égal à 34. La température a été réglée à 200°, et la vitesse de rotation de la vis a été réglée à 150 tours par minute. la composition massique des mélanges été (70:30)</p> <p>- L'objectif est d'obtenir un produit final à la majorité à partir de ressources renouvelables qui a une synergie des propriétés optimales de la matrice et de la phase dispersée. Dans ce contexte, une résine époxy a été utilisée comme compatibilisant à différentes concentrations (2,5, 5, 7,5 % en poids) et son impact sur les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques du mélange a été étudié.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Les observations morphologiques one révélé que le PP/TPS était dispersé de manière homogène et fine dans la matrice polyamide. ✚ The addition of a solid epoxy resin as compatibilizer has proved to impact the rheological, the thermal and the mechanical properties of the blends, Ce résultat atteste d'une meilleure adhérence interfaciale entre la matrice et la phase dispersée résultant probablement de la formation de copolymère. [78]
--	---	---

Matériaux et Techniques Expérimentaux

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord discuter sur les polymères qui forment la matrice, l'agent compatibilisant, le bio-polymère et l'organo-argile, utilisées et en donner leurs propriétés. Ensuite, nous décrirons la méthode de préparation de la matrice, de l'amidon à fin de les rendre thermoplastique et des nanocomposites.

Puis, nous allons décrire le procédé de mise en œuvre des matériaux, l'extrusion mono-vis, plastification de l'amidon et préparation des nanocomposites, en expliquant tout d'abord les spécificités de cet outil. Nous porterons une grande attention à la description des techniques de caractérisation et des conditions d'analyses.

II.1. Matériaux De l'étude

II.1.1. Le polypropylène (PP)

Définitions

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels, il peut être semi-cristallin ou totalement amorphe selon sa tacticité. Depuis l'apparition des catalyseurs ziegler-natta, le développement important des procédés industriels de polymérisation permet d'obtenir à fort taux d'iso-tacticité (synonyme de taux de cristallinité élevé) présentant des bonnes propriétés mécaniques [79]. Le polypropylène (PP) est de formule chimique :

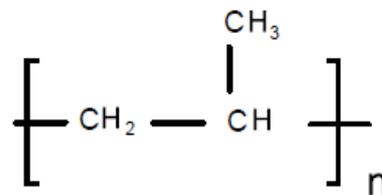


Figure II.1 : Unité répétitive du polypropylène.

Le polypropylène est une polyoléfine résultant de la polymérisation des monomères propylènes [(CH₂=CH-CH₃)] en présence de catalyseurs suivant principalement le procédé Ziegler-Natta [69].

Suivant que les groupes méthyles (—CH₃) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du Polymère, le polypropylène, PP, peut avoir trois structures différentes.

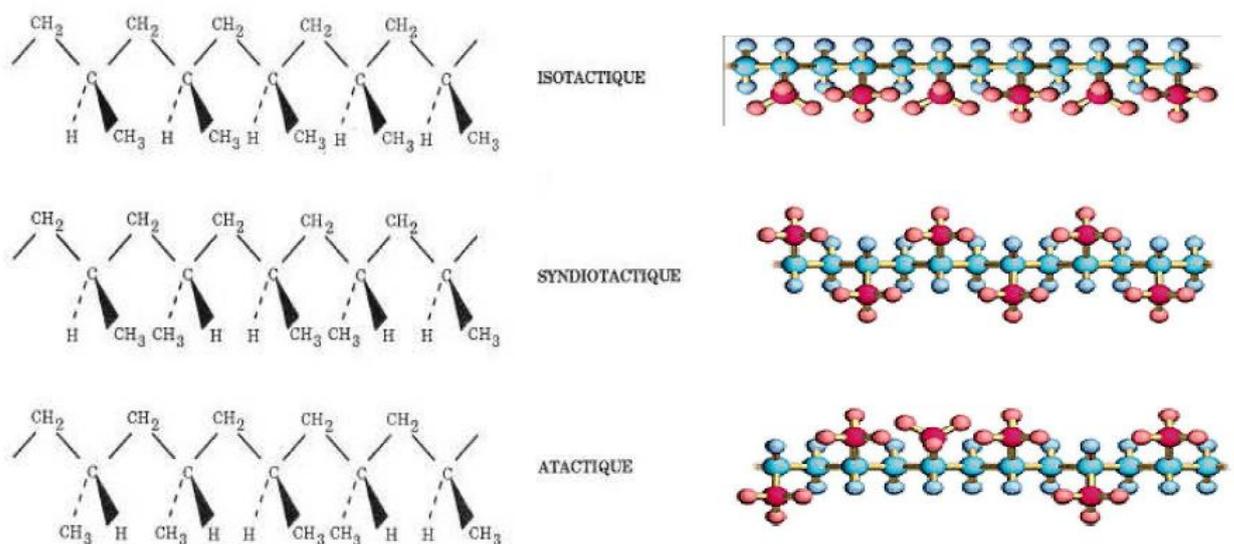


Figure II.2 : Configuration du polypropylène.

Tab II-1 : Les différentes propriétés du PP [81]

Propriétés	Méthode d'essai	Unité	PP
PHYSIQUES			
- Masse volumique		g/cm ³	0,90 – 0,91
- Indice de réfraction			1,49
- Indice limite d'oxygène		%	18
MECANIQUES			
- Coefficient de frottement.			
- Dureté (shore).	ASTMD 1484 ,57 .T	Echelle D	0,1 - 0,3
- Allongement à la rupture.	BS.2782, pt. 3	%	71 – 75
- Résistance aux chocs (izod)	ASTMD1044	J/m.K	150 - 300
- Résistance à l'abrasion			
THERMIQUES			
- T° de fusion	BS. 2782 : Pt.	°C	160 – 170
- T° Vicat		°C	140 - 150
- Tg		°C	-25
- Conductivité thermique à 23 °C		W/m.k	0,1 – 0,22
ELECTRIQUES			
- Cts diélectrique 1 MHz	ASTMD150. 54T	Ωcm	2 ;0 – 2,15
- Résistance volumique	ASTMD257. 45T		0, 7 – 1. 0 , 10 ¹⁶

Le polypropylène utilisé dans cette étude est un polypropylène isotactique (iPP) de type Moplen HP456J, fourni sous forme de granulés par Basell, avec un indice de fluidité (IF) de 3,4 g/10 min (mesuré à 230°C et 2,16 kg).

II.1.2. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Définitions

Comme son nom l'indique, le Polyéthylène est issu de la polymérisation de l'éthylène (CH₂ = CH₂), a une structure complexe de formule générique :

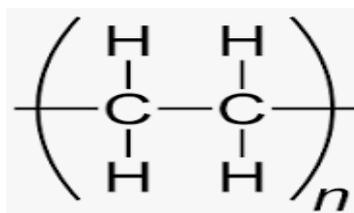


Figure II.3 : Structure de Polyéthylène haute densité

Il appartient à la famille des polyoléfinés, ces derniers sont uniquement composés de carbone et d'hydrogène ; leur formule chimique est du type $(CH_2)_n$. Ces deux principales familles sont le PEBD (Polyéthylène à Basse Densité) et le PEHD (Polyéthylène à Haute Densité). La valeur de la masse volumique peut définir le type de polyéthylène :

PEBD (LDPE en anglais) : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$.

PEHD (HDPE en anglais) : $0,94 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$.

Le PEHD est un :

- Thermoplastique commercial semi-cristallin (typiquement 70-80%), blanchâtre, semi opaque.
- Polymère le plus simple et le moins cher.
- Un matériau écologique ; sa fabrication est propre, il est recyclables à 100% dont le traitement ne nécessite que peu d'énergie.

Le tableau suivant (**Tab II-2**) présente quelques propriétés de PEHD

Tab II-2 Quelques propriétés d'un polyéthylène à haute densité PEHD (* : à température ambiante) [81]

Propriétés	Méthode d'essai	Unité	PEHD
PHYSIQUES			
- Masse volumique.		g/cm^3	0,925 – 0,956
- Taux de cristallinité.		%	75 – 80
- Masse molaire moyenne		g/mol	10000
MECANIQUES			
- Contrainte à la rupture		MPa	13 - 25
- Module de traction		MPa	200 – 300
- Module de flexion		MPa	60 - 400
- Dureté (shore).	BS. 2782 : 301. E	Echelle D	41 - 60
THERMIQUES			
- T° de fusion		°C	120 – 136
- T° Vicat		°C	85 – 87
- Tg	BS. 2782 : Pt.	°C	Environ – 110
- Plage de T° e résistance	ASTMD : D955 -51	°C	E – 70 à +60
- Retrait au moulage		%	1,5 – 3,5
			0,1 – 0,22
ELECTRIQUES			
- Cts diélectrique 1 MHz	BS. 2782 : Pt.2	Ωcm	2,25 – 2,35
- Résistance volumique			$> 10^{18}$

Le PEHD utilise est fabrique par « Exxon Mobil en Arabie Saoudite »

- Indice de fluidité : 0,8(g/10min) ;
- Densité : 0,961(g/cm³)
- Forme : Granules translucides.

II.1.3. le polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA)

Définitions

Le greffage des polyoléfines est une modification chimique, au cours de laquelle un monomère fonctionnel hydrophile est fixé sur la chaîne macromoléculaire hydrophobe du polymère. Cette opération est moyen efficace qui introduit quelques propriétés désirables dans le polymère. En effet la polyoléfine modifiée obtenue est une substance qui présente deux parties de polarités différentes, une tête hydrophile (polaire) qui est le monomère réactif et une queue hydrophobe (apolaire) qui n'est que la chaîne macromoléculaire du polymère.

Le greffage d'une fonction polaire sur une chaîne polymère peut se faire :

- À l'état solide : par l'intermédiaire d'une irradiation ultraviolette.
- En solution : dans un solvant aromatique approprié et en présence d'un initiateur de radicaux libres.
- À l'état fondu : dans une extrudeuse ou dans un mélangeur interne et en présence d'un initiateur radicalaire. [82] [83].

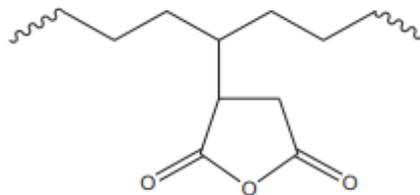


Figure II.4 : Structure de polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA)

Le PE-g-MA utilise est fabrique par « Arkema»

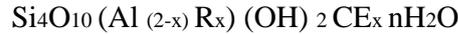
- Indice de fluidite : 2.5–4.5g/10 min à 190°C et 2.16 kg.
- Densite : 0.90–0.95g/cm³.
- Forme : Granules translucides.

II.1.4. Nano-argile (Montmorillonite)

Définitions

La montmorillonite est une smectite, qui possède une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphe dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydratés dans les espaces interfoliaires (principalement Ca²⁺, Mg²⁺ et Na⁺) (**Figure II.5**)

La formule générale pour la demi-maille est :



Où :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents. [84]

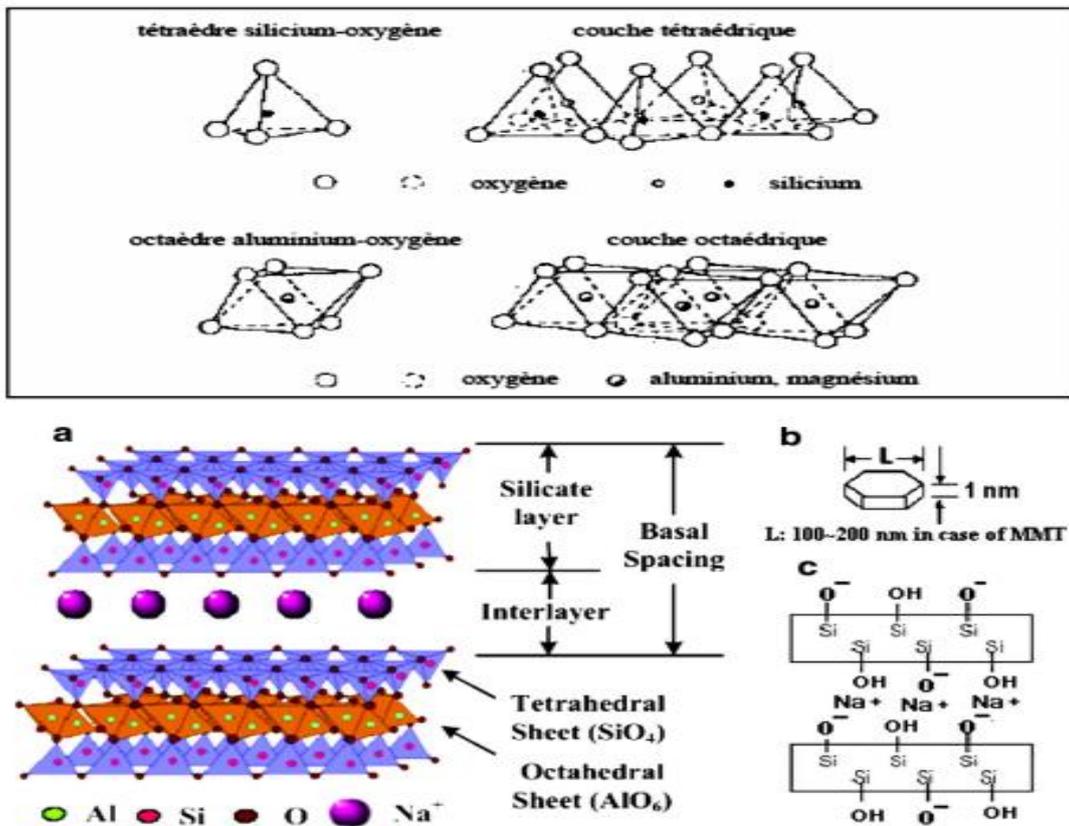


Figure II.5 : Structure de la montmorillonite [85]

Le nano-Argile utilisé est une montmorillonite de surface modifiée avec 25 à 35 % en poids de méthyl dihydroxyéthyl suif hydrogéné ammonium.

II.1.5. L'amidon

L'amidon utilisé à base de maïs fourni par la maison Roquette. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77%, respectivement. Il est sous forme de poudre avec une taille moyenne des particules de 13µm et une densité de 1,46.

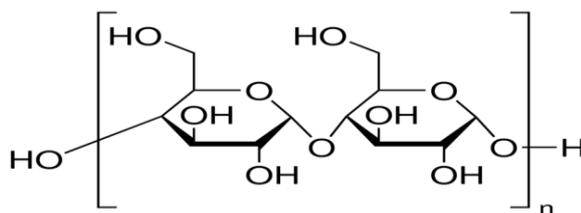


Figure II.6 : Structure de l'Amidon

Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le **Tab II-3**.

Tab II-3 : Caractéristiques de l'Amidon

Propriétés	Valeurs
Grade	ACS réactif
Résidu, ign	< / = 0,5 %
Ph	5-7(25°C, 2% en solution)
Point de fusion	256-258 °C
Solubilité	H ₂ O

II.1.6. Plastifiant

Définitions

Le plastifiant utilisé est le glycérol qui possède une densité de 1,25g/cm³, sa structure chimique est représentée dans **Figure II.7**.

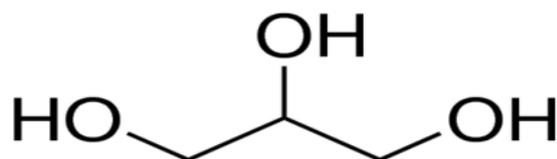


Figure II.7 : Structure du glycérol

II.2. Réalisation des nano-composites

Les mélanges/nano-composites ont été préparés en trois étapes : premièrement, la préparation du PP/PEHD et PP/PE-g-MA/PEHD. Deuxièmement, la préparation d'amidon thermoplastique et en fin, la production de mélanges / nano-composites.

II.2.1. Préparation de PP/PE et PP/PE-g-MA/PE

Dans la même manière les mélanges de PP/PEHD (échantillon de référence) et PP/PE-g-MA/PE (échantillon de référence compatibilisés) ont été préparés, la formulation utilisé est 80% de polypropylène et 20 % de polyéthylène haute densité pour l'échantillon de référence , et avec du 5 % pour l'échantillon de référence compatibilisé . les mélange ont été préparés à l'état fondu dans une extrudeuse mono-vis, les quatre zones chauffantes d'extrusion sont maintenues à 170, 180, 190, 190 °C, et la vitesse de rotation de la vis était de 60 tr/min.

II.2.2. préparation de l'amidon thermoplastique (TPS)

Dans cette étude l'amidon thermoplastique est préparé selon le protocole expérimental de F.Chivrac [86]. La formulation de l'amidon thermoplastique utilisée contient 23% de glycérol, 23% d'eau et 54% d'amidon. En premier lieu, l'amidon est introduit dans un turbo-mélangeur, ensuite l'eau est ajouté peu à peu avec agitation. En deuxième lieu, le glycérol est ajouté lentement avec agitation. Après l'addition complète du glycérol, la formulation est mélangée à très haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. Le mélange obtenu est placée dans une étuve à 150°C pendant 20 minutes pour permettre l'évaporation de l'eau et la diffusion du plastifiant au sein des grains de l'amidon, puis le mélange sec obtenu est fondue en le mélangeant dans un mélangeur interne (Haake Rheomix 600) à 90 °C. Le rotor fonctionne à une vitesse de 30 tr/min pendant une durée de mélange de 5 minutes, dans le but d'atteindre une dispersion homogène.

Suivant l'organigramme de la **Figure II.8** :

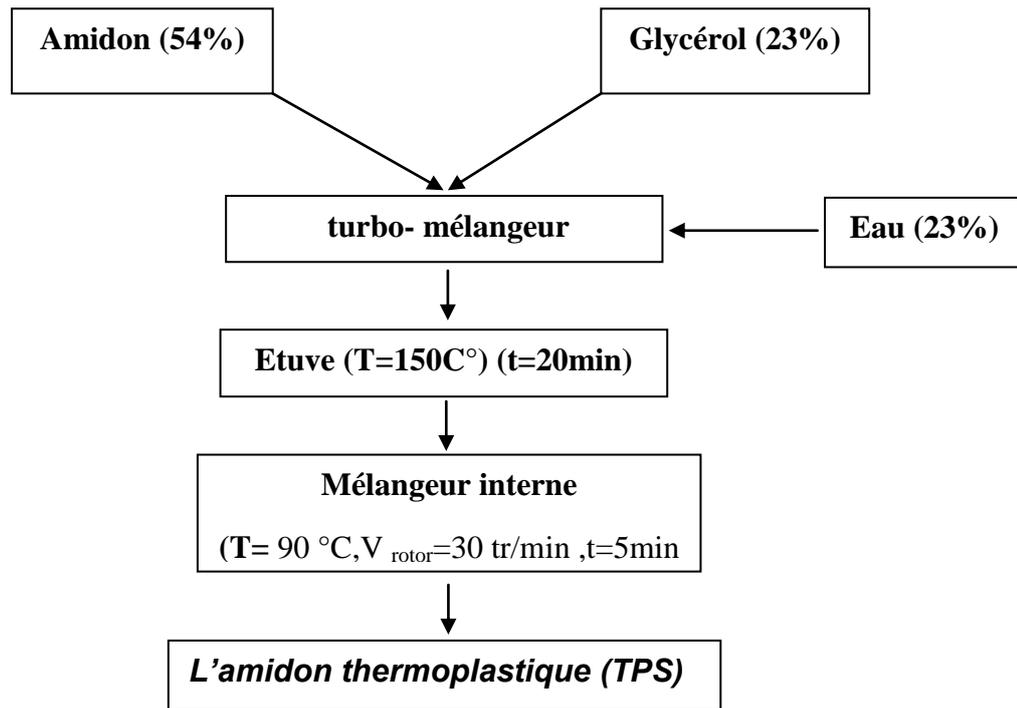


Figure II.8 : Etapes de préparation de l'amidon thermoplastique
(thermoplastic Starch, TPS)

II.2.3. Production de mélanges / nano-composites

Tous les mélanges /nano-composites sont préparés à l'état fondus au moyen de mélangeur interne, Le volume de la chambre de mélange est de 60 cm³, qui correspond à une masse d'environ 44 g, tandis que la température utilisée est de 180 °C et le temps de résidence est de 10 min avec une vitesse de 50 rpm. Pour toutes les composites, La formulation détaillée des échantillons est répertoriée dans les tableaux suivants :

II.2.3.1. Sans agent compatibilisant

Tab II-4: Composition et désignation mélange PP/PEHD/TPS

désignation	PP/PE (%) en pds	Amidon plastifié (%) en pds
F0	100	0
F1	90	10
F2	80	20
F3	70	30

II.2.3.2. Avec agent compatibilisant**Tab II-5:** Composition et désignation du mélange PP/PEHD/PE-g-MA/TPS

désignation	PP/PE/ PE-g-MA (%) en pds	Amidon plastifié (%) en pds
FC0	100	0
FC1	90	10
FC2	80	20
FC3	70	30

II.2.3.3. avec l'organo-argile**Tab II-6:** Composition et désignation du mélange PP/PEHD/PE-g-MA/TPS/Mmt

désignation	PP/PE PE-g-MA (%) en pds	Amidon plastifié (%) en pds	organoargile(%) en pds
FC12	87,5	10	2,5
FC13	85,6	10	3,5
FC14	85,5	10	4,5

Toutes les étapes de ce travail sont regroupées dans l'organigramme suivant :

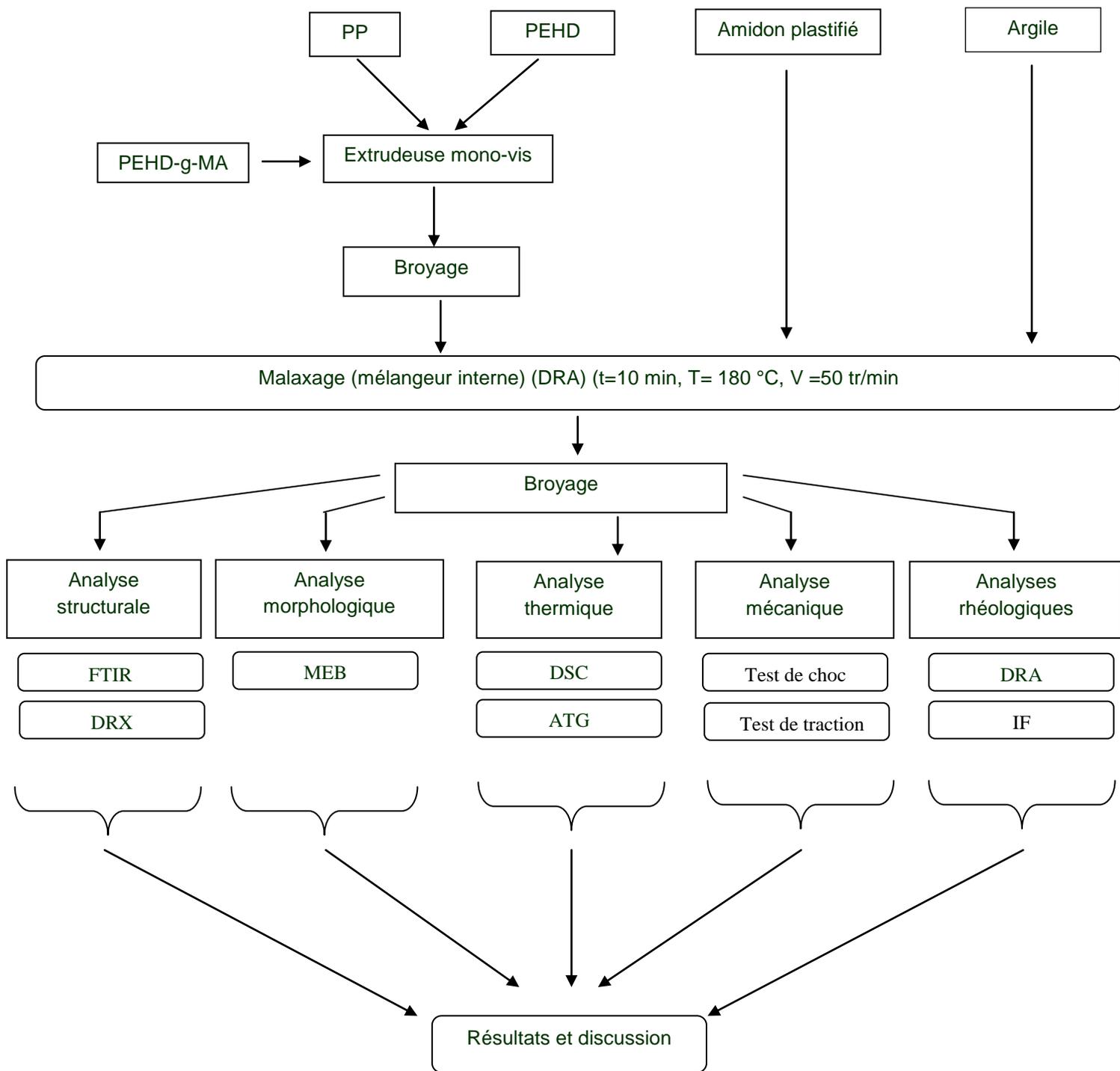


Figure II.9 : Description de la méthodologie expérimentale

II.2. Techniques d'analyse

II.2.1. Analyse structurale

II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRFT) est une méthode basée sur l'exploitation des bandes de vibrations caractéristiques des groupements carbonyles. Les spectres sont réalisés sur des films de polymère de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

Un pic de référence est choisi parmi les pics caractéristiques de la chaîne polymère pour pouvoir faire abstraction de l'épaisseur de l'échantillon (par exemple, 1166 cm^{-1} dans le cas du polypropylène). Avec cette méthode, un étalonnage est nécessaire [87].

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « PERKIN-ELMER » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur)

La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4000 à 450 cm^{-1}

II.2.1.2. Analyse par diffractométrie des rayons x (DRX)

Principe d'analyse

L'échantillon solide finement broyé est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin; celle-ci est régie par :

La loi de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ (où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés au fichier de référence *PDF-ICDD* (Powder Diffraction File-International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

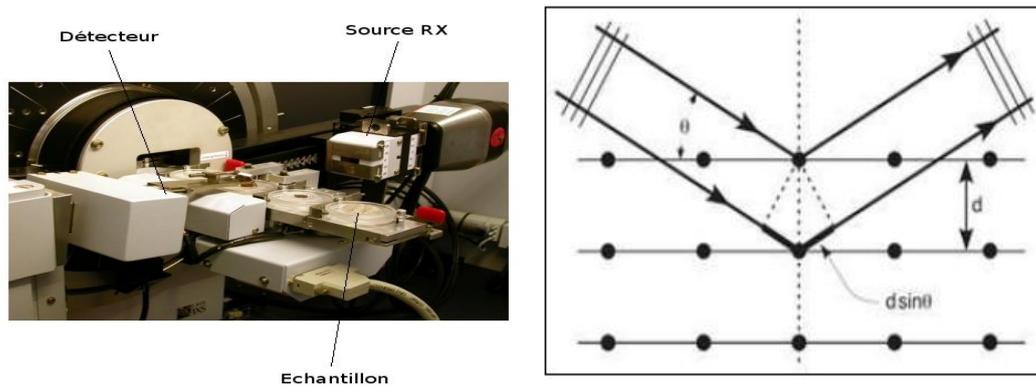


Figure II.10 : Principe de la loi de Bragg

Conditions d'analyses

Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Logiciel pour l'acquisition des données: **DataCollector de PANalytical**

Logiciel pour traitement des données: **HighScore Plus de PANalytical**

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418

Angle de départ [$^{\circ}2\theta$.]: 2,0000

Angle final [$^{\circ}2\theta$.]: 70,0000

Taille du pas [$^{\circ}2\theta$.]: 0,0170

Temps du pas [s]: 91,7599

II.2.2. Analyse morphologique

II.2.2.1. Morphologie (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser l'aspect de surface des particules et d'évaluer la distribution de leurs tailles. L'image de l'échantillon est formée par les électrons secondaires (électrons de faible énergie) générés par l'interaction de la couche superficielle de l'échantillon avec les électrons émis par un filament de tungstène (appareillage).

Mode opératoire et appareillage:

les échantillons sont placés sur des plots à l'aide d'adhésif double face. L'observation de la surface des échantillons implique que ces derniers soient rendus au préalable conducteurs en

les recouvrant d'une fine couche d'alliage d'or et de palladium. Tout d'abord, le vide est effectué sur les échantillons pendant 5 minutes. Puis, ces derniers sont métallisés (la tension étant de 1,2 kV et l'intensité de 5 mA pendant 5 min).

Le microscope électronique à balayage est composé d'une enceinte à vide, d'une colonne optique, d'un ensemble de détecteurs et d'un dispositif porte échantillons. Le microscope utilisé est un modèle JSM-T330A de marque JEOL®. Une fois que les plots sont placés dans le MEB, le vide est réalisé. Pendant l'expérience, la tension d'accélération des électrons est de 8kV et 15 kV, la pression est de 7.10^{-4} Pa.

Préparation des échantillons: afin d'effectuer des analyses reflétant réellement la morphologie du mélange fabriqué, il est nécessaire que la surface analysée n'ait pas subi de contraintes pouvant entraîner une modification de la morphologie lors de sa préparation. C'est pourquoi la technique de la cryofracturation est très généralement employée, lorsqu'il s'agit de préparer des échantillons pour une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

La matière qui sort du canal de sortie de microcompoundeur est sous forme cylindrique avec un diamètre compris entre 2 et 3 mm. Le cylindre est plongé dans l'azote liquide pendant quelques minutes, puis un coup brutal lui est appliqué afin de le fracturer en deux, dans le plan de l'encoche. La surface à analyser est ainsi créée. La cryofracturation se révèle nécessaire car l'amidon plastifié, selon sa composition, peut avoir une température de transition vitreuse (T_g) proche de la température ambiante. L'azote liquide, en refroidissant à coeur, permet d'abaisser sa température de telle sorte que l'état vitreux soit obtenu. La morphologie n'est donc pas affectée par la cryofracturation.



Figure II.11 : Microscope Electronique à Balayage

II.2.3. Analyse thermique

II.2.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Cette technique est utilisée pour étudier les différentes transitions thermiques des polymères lorsqu'ils subissent une variation de température. Son principe de fonctionnement est de mesurer la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température.

Lorsqu'une différence de température est générée entre l'échantillon et la référence, le calorimètre ajuste la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Un signal proportionnel à la puissance fournie à l'échantillon (ou à la référence) est enregistré.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque "NETZSCH.DSC 200 PC" avec des échantillons de 12 mg dans la gamme de température allant de 20°C à 190°C, pour une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les enthalpies de fusion ΔH_m ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité X_c est alors déterminé par la relation:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty} \cdot 100$$

X_c (%): Taux de cristallinité;

ΔH_m : Enthalpie de fusion expérimentale;

ΔH_∞ : Enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin. [80].



Figure II.12 : Analyseur enthalpique différentiel (DSC)

II.2.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre les variations de masse d'un échantillon (environ 10mg) lorsque celui-ci subit une montée en température. Les essais ont été réalisés sur un appareil de type TG209 F1 Libra de Netzsch sous atmosphère inerte. Dans chaque cas, le cycle démarre par une isotherme de 30 minutes à 25°C pour équilibrer le système, suivi d'une rampe de température à 10°C/min jusqu'à 700 °C.

II.2.4. Analyse mécanique

II.2.4.1. Test Izod (propriétés de résistance à l'impact)

Les éprouvettes de choc ont été préparées selon la norme ASTM D 2556-73 de dimension (63 x12.7 x3mm), sans entaille. Ces éprouvettes sont soumises à l'essai de choc à la température ambiante à l'aide d'un appareil de type **CEAST** de nom **Resil**

Impactor, qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un Marteau de 7.5 joules, un emplacement pour éprouvettes et un cadron indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. Quatre essais ont été effectués pour chaque composition du mélange.

La caractéristique mesurée est la résistance au choc (résilience), notée :

A_n : pour une éprouvette avec entaille. D'où :

$$a = A_n / (h_k \cdot e) \text{ en (kJ/m}^2\text{)}$$

a : la résilience au choc (KJ/m²).

A_n : énergie moyenne absorbée (kJ).

h_k : la largeur de l'éprouvette mesurée (m).

2.1 Traction (propriétés d'élongation)

II.2.4.2. Essai De Traction :

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, il consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et à mesurer son allongement. Une simple courbe contrainte-déformation constituera un bon élément de base pour connaître le comportement mécanique d'un matériau donné. Pour une éprouvette ductile de longueur initiale l_0 et de section initiale S_0 , la courbe contrainte-déformation pour une expérience de traction uni-axiale est donnée sous la forme suivante **Figure II.13**.

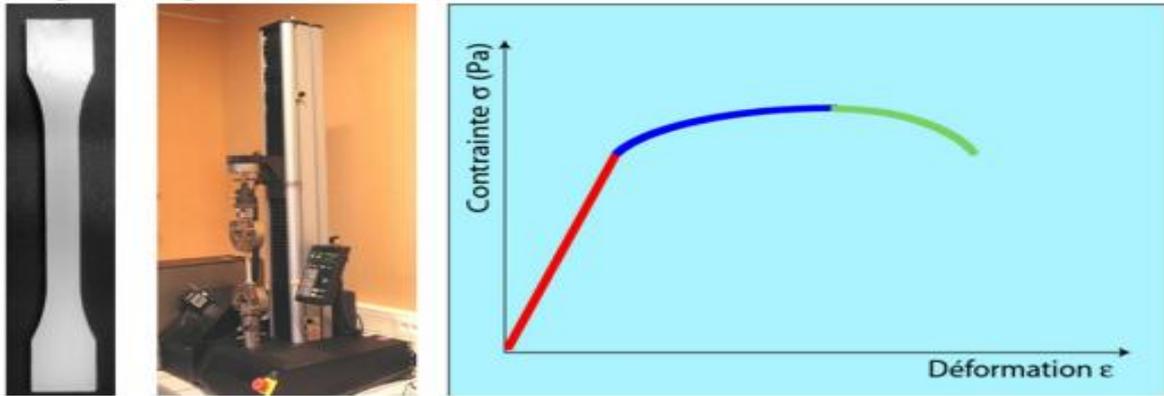
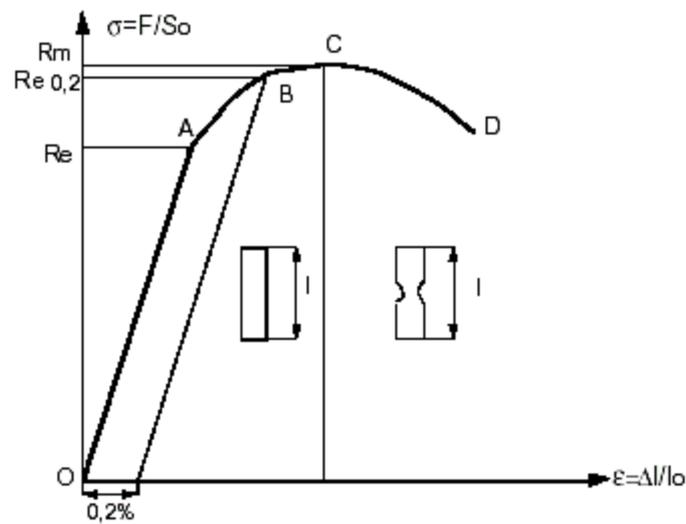


Figure II.13 : Eprouvette. Machine de traction. Courbe contrainte-déformation



σ : contrainte, MPa

F : force, N

ε : déformation = $\Delta l / l_0$; Δl est l'allongement.

Figure II.14 : Courbe contrainte-déformation

II.2.5. Analyses rhéologiques

II.2.5.1. Technique d'analyse rhéologique dynamique (DRA)

Le mélangeur interne, outre le fait de permettre le mélange de polymères en milieu fondu, est également un outil de mesure qui permet de suivre l'évolution du matériau soumis à un

cisaillement et une température. Les deux paramètres mesurés sont la température du mélange et le couple moteur. La température du mélange est principalement dépendante de la température de la chambre du mélangeur. Cependant, des écarts entre la température mesurée et la température de consigne sont souvent observés. Ils sont dus à des phénomènes thermomécaniques qui se produisent dans la chambre. Il s'agit principalement de l'auto-échauffement provoqué par la rotation des pales et la viscosité du mélange, ainsi qu'un échange thermique avec l'environnement dû à d'éventuelles transformations chimiques exothermiques (réticulation, oxydation) ou endothermiques (évaporation de composés volatils).

Le couple est directement lié à la géométrie de la cuve et des pales du mélangeur, à la vitesse de rotation et à la viscosité du mélange. Il est donc indirectement dépendant de la température de la matière. Dans des conditions données de température et à vitesse de rotation constante, le couple est directement proportionnel à la viscosité. On peut donc y appliquer les raisonnements faits d'habitude avec la viscosité, notamment en ce qui concerne l'état de déstructuration de l'amidon et les lois de mélange.

Ainsi, le couple d'un polymère introduit dans la chambre du mélangeur adopte le profil suivant :

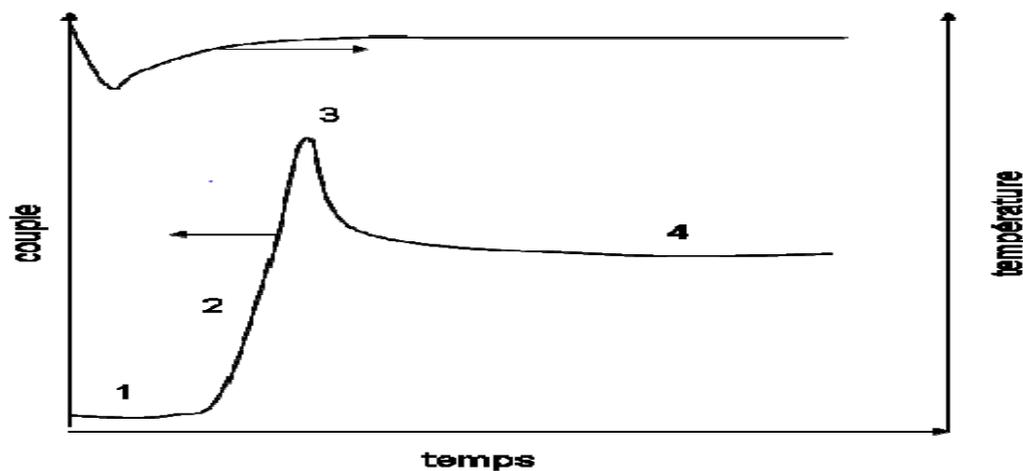


Figure II.15 : Evolution du couple et de la température dans un mélangeur interne lors de la fusion d'un polymère

On y distingue quatre zones :

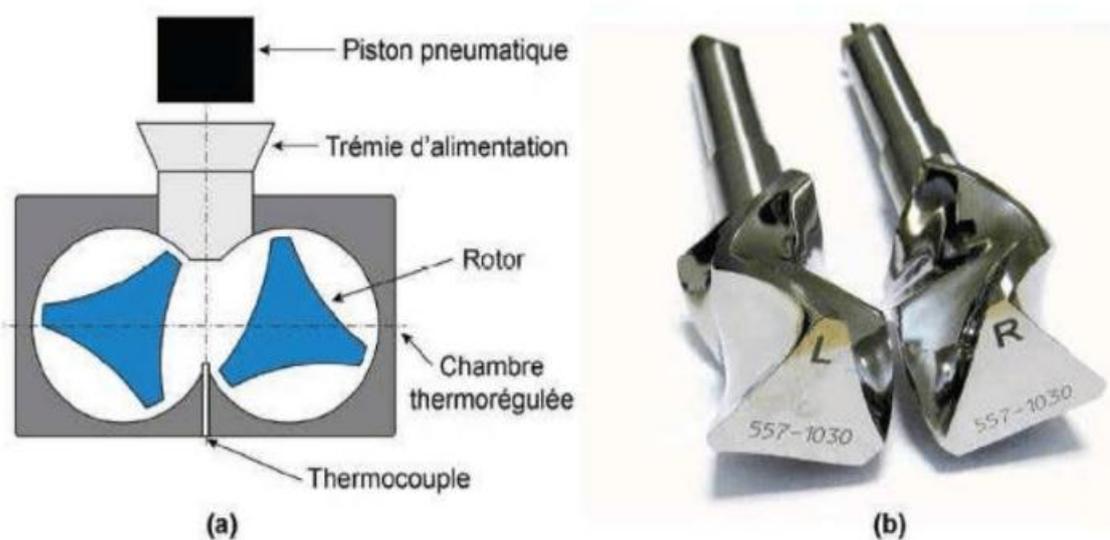
- La zone 1 correspond au stade où la matière, introduite à température ambiante dans la chambre du mélangeur, est en dessous de sa température de fusion. Le polymère est encore sous forme de poudre ou de granulés et n'oppose que peu de résistance à la rotation des pales, d'autant plus que les plastifiants éventuels lubrifient les parois et les

pales du mélangeur. Le couple reste donc bas. Parallèlement, la température mesurée, initialement à la température de consigne, chute rapidement au contact de la matière froide, puis remonte au fur et à mesure qu'elle se réchauffe au contact des parois chaudes du mélangeur.

- dans la zone 2, avec l'augmentation de la température, les grains initialement indépendants se collent, ce qui crée une augmentation du couple. Dans le cas de l'amidon, ce stade correspond au début du gonflement et de la déstructuration des granules par le glycérol.
- La zone 3 correspond au maximum de couple. La température mesurée est proche de la température de fusion du polymère. L'adhésion entre grains est maximale. La viscosité est alors à son maximum.
- Dans la zone 4, le couple redescend puis se stabilise pendant que la température continue de s'élever jusqu'à sa valeur d'équilibre souvent supérieure à la consigne à cause de l'auto échauffement.

La matière finit par être complètement fondue. La disparition des charges solides et l'échauffement de la matière provoquent une diminution de la viscosité qui finit par se stabiliser.

Dans le cas d'un mélange de polymères, chacune des matières contribue à l'évolution de la viscosité et du couple mesuré. [88].



II.2.5.2. l'indice de fluidité

L'indice de fluidité est un paramètre simple à obtenir, et très utile qui nous donne des indications sur la viscosité d'un polymère, le taux de branchement, le volume libre entre les chaînes et le taux de cristallinité.

Principe

Mesure de la masse de matière thermoplastique traversant une filière donnée sous l'action d'une pression fixée, pendant un temps donné et à une température fixée. On détermine l'indice de fluidité de la matière(IF).

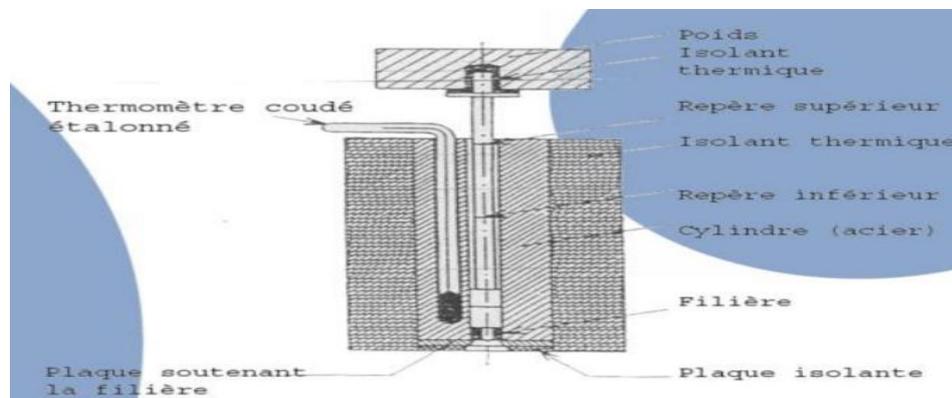


Figure II.17: Schéma descriptif d'un fluidimètre.

On a réalisé les tests de l'indice de fluidité en utilisant un fluidimètre de marque CONTROLAB « Melt Flow Rate Apparatus »,

Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D-1238 sous une charge de 2,16 Kg.

L'indice de fluidité est calculé en utilisant la formule:

$$\mathbf{IF = 600m/t} \quad (\text{g/10min})$$

Avec:

IF: Indice de fluidité

m: Poids moyen de l'extrudât (g)

t: Temps(s).

Résultats et Discussion

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous examinerons les composites PP/PEHD/TPS/Mmt contenant différentes concentrations de l'amidon thermoplastique et de la montmorillonite. Notre attention se portera sur l'effet du polyéthylène greffé anhydride maléique, de l'amidon thermoplastique et de l'organo-argile sur les propriétés de la matrice (PP/PEHD), notamment les propriétés structurales (chimiques et cristallines), thermiques (stabilité thermique, fusion, cristallisation), morphologiques, rhéologiques et mécaniques (résistance aux chocs, contrainte et allongement à la rupture). Nous chercherons à établir des corrélations entre ces caractéristiques.

III. 1. Propriétés structurales

III.1. 1.Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Nous cherchons à évaluer l'affinité et la compatibilité entre le polypropylène et le polyéthylène haute densité avec et sans agent de compatibilisation en présence d'amidon thermoplastique et d'organo-argile, en comparant les bandes caractéristiques de différents composites. Avant d'étudier l'effet du TPS et de la nano-argile sur la matrice avec et sans agent de compatibilisation, il est nécessaire de caractériser spectroscopiquement l'échantillon à l'état pur. Ce dernier sera utilisé comme référence lors de notre étude, et en raison de la grande similitude dans la structure chimique des deux composants (PP, PEHD), Il est difficile et complexe de distinguer les caractéristiques spécifiques de chacun de ces constituants.

III.1. 1.1. Spectroscopie IRTF de la matrice (PP / PEHD) avec et sans compatibilisant

A partir des spectres représentés dans la figure (III.1) caractérisant la matrice (PP/PEHD) avec et sans compatibilisant, il est observé que les matériaux sont bien du PP, PEHD et PE-g-MA. Leurs bandes IR caractéristiques sont présentées au tableau III.1

- Des bandes à 1440 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations de déformation asymétrique des liaisons C-H de -CH₃, -CH₂- existants dans le mélange PP/PEHD.
- Des bandes à 1370 cm^{-1} et 1396 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations de déformation symétrique des liaisons C-H de -CH₃, -CH₂- existants dans le mélange PP/PEHD.
- Une bande à 1170 cm^{-1} avec un pic intense, est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons C-H de -CH₃ isolé existants dans le mélange.

- Une bande à 720 cm^{-1} avec un pic intense, est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons C-H existants dans le mélange.
- Une bande à 2979 cm^{-1} avec un pic intense et des épaulements vers 2850- 3000 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongations des groupements CH_3 , CH_2 et CH du PP/PEHD.

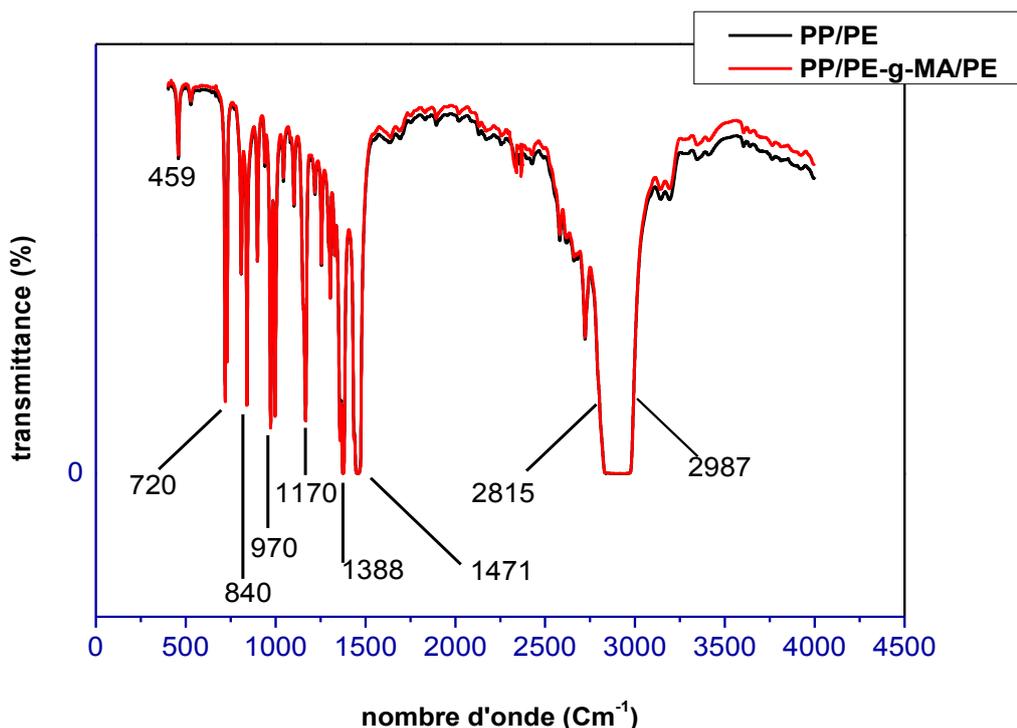


Figure III.1: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des mélanges PP/ PE-g-MA/PEHD

Tableau III.1: Attribution des principales bandes IR du PP/PEHD.

Nombre d'onde (cm-1)	attribution des fonctions
2987 à 2815(massif)	V (as) C-H et V(s) de -CH ₃ , -CH ₂ -, -CH-(as) C-H
1479	δ as C-H de -CH ₃ , -CH ₂ - (cisaillement)
Environ 1388	δ s C-H de -CH ₃ -
Environ 1170	δ C-H de -CH ₃ isolé
970	liaisons C-H
840	liaisons C-H
719	δ CH ₂ (rotation), hors plan (balancement)
495	-

III.1. 1.2. Spectroscopie Infrarouge de mélanges PP / PEHD/TPS

L'ajout de TPS à la matrice (PP/PEHD) a entraîné l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre, confirmant ainsi l'effet du TPS sur la structure chimique de notre matrice. La figure (III.2) présente les spectres infrarouges des mélanges PP/PEHD/TPS.

Une bande large située entre 3050 et 3750 cm^{-1} correspond à la vibration du groupement O-H. Cette bande devient plus intense et plus large, en augmentant le taux d'amidon thermoplastique à cause de l'augmentation du taux des groupements O-H présent dans l'amidon et le glycérol.

Un pic localisé vers 1550 et 1750 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence de la liaison O-H de l'eau absorbée. Ce pic devient plus intense, en augmentant le taux d'amidon thermoplastique à cause de l'augmentation des molécules d'eau absorbé à la surface de l'amidon.

On note la région des bandes typiques des saccharides localisée entre 950 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} . Elle est caractérisée par les vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-O présentent dans l'amylose et l'amylopéctine.

La comparaison entre l'échantillon de référence avant et après l'ajout d'amidon thermoplastique a montré l'absence de nouveaux groupements fonctionnels et de nouvelles liaisons, indiquant ainsi une incompatibilité entre les constituants de notre système.

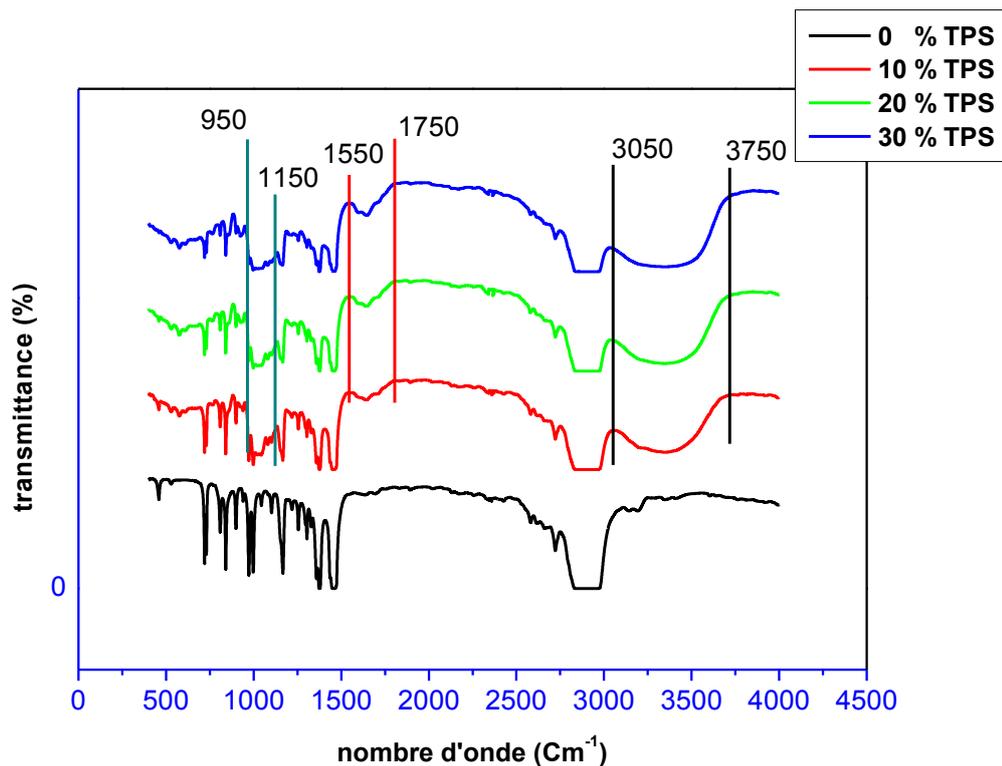


Figure III.2 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des mélanges
PP/ PE-g-MA/PE/TPS

III.1. 1.3. Spectroscopie Infrarouge de nano-composites

La Figure III.3 illustre les spectres infrarouges de polyéthylène, polypropylène, l'amidon-thermoplastique et l'organo-argile, On observe des nouvelles bandes caractéristiques des spectres IRTF des nano-composites (PP/PE-g MA/PEHD/TPS/Mmt), les spectres montrent toutes les bandes caractéristiques du PP/PEHD/PE-g-MA/TPS/Mmt.

Les pics à 3511,1625 et 1011cm⁻¹ sont dus à l'élongation de la liaison O-H, la déformation de l'eau intercouche et la vibration d'élongation de la liaison Si-O, respectivement.

Une autre bande intense apparente à 410 et 600 cm⁻¹ indiquent la présence de la vibration d'élongation du Al-O et la déformation de Si-O, respectivement dans l'organo-argile.

La bande située vers 1471 cm^{-1} correspond à l'existence de l'ion ammonium. La bande à 1380 cm^{-1} est due à l'élongation de la liaison C-N.

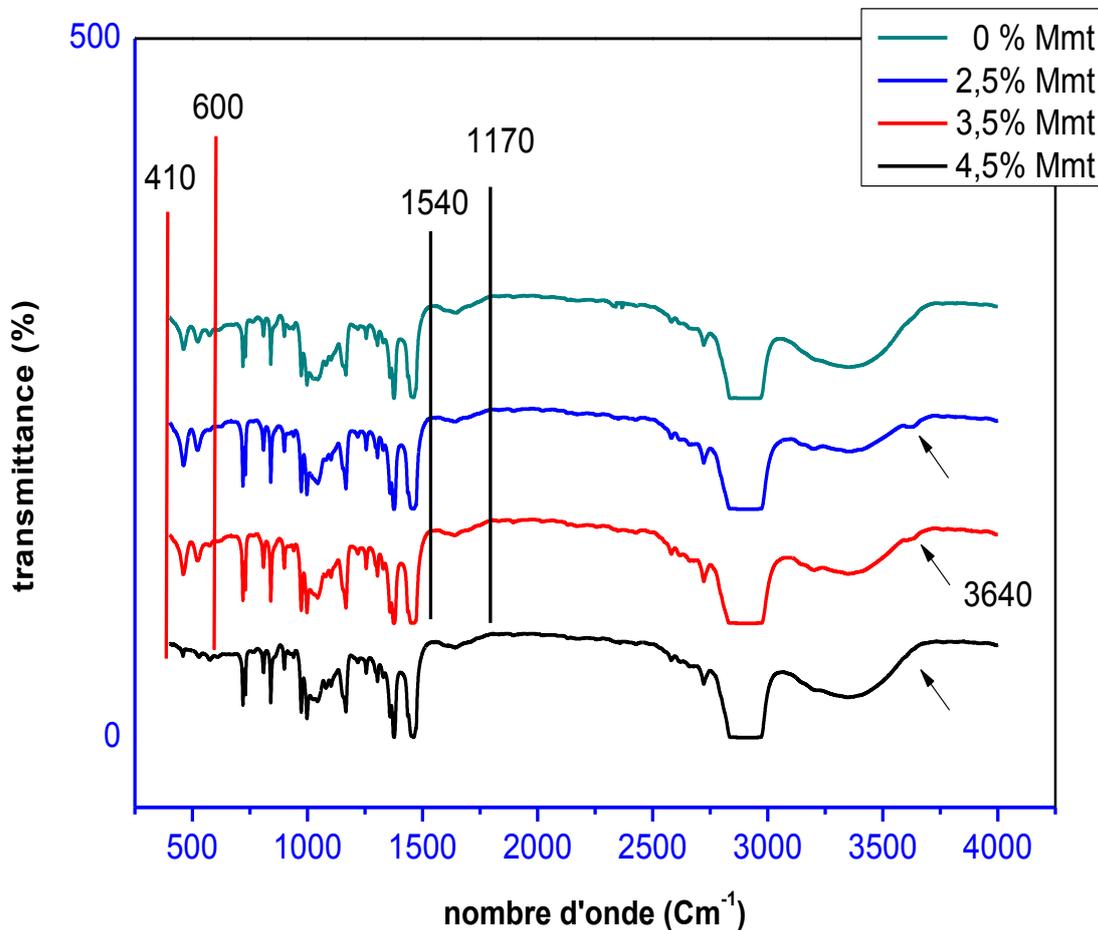


Figure III.3: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des nanocomposites

PP/ PE-g-MA/PE/TPS/Mmt

III.1. 2. Diffraction de rayon-X (DRX)

Dans le cadre des études sur les nanocomposites, de nombreux chercheurs cherchent à définir la structure du système, en utilisant notamment la diffraction des rayons X (DRX), qui est la technique la plus couramment utilisée dans le domaine des polymères. L'objectif est de déterminer la structure de notre nanocomposite.

La figure (III.4) représente les différents diffractogrammes aux petits angles de la montmorillonite (nano-argile) et les composites PP/PEHD/TPS/Mmt, Vu que le pic (001) caractéristique de l'argile est situé à $2\theta < 5$, Leur diffraction primaire (001) est évidente, indiquant un espacement D de 18,29 nm (pos $2\theta = 4,83^\circ$), des conclusions peuvent être tirées en étudiant l'état du deuxième pic (002) qui représente la moitié de la raie (001) et qui apparaît juste après cette dernière. L'existence de ce pic est significative d'une organisation à grande échelle des nano silicates [80]. Dans le cas des nano-composites PP/PE/TPS/Mmt, la position de diffraction (001) de la nano-argile a été entièrement changée, et la disparition de ce pic dans le nano-composite montre l'exfoliation de la nano-argile. L'absence d'une forte intensité du pic caractéristique de l'argile dans les nano-composites peut être attribuée à l'exfoliation des feuillets d'argile dans la matrice [90]. La disparition ou la diminution de l'intensité des pics de diffraction est due peut être à la partialité ou à l'exfoliation complète des silicates [91], La dispersion efficace des feuillets d'argile peut être attribuée à un mélange homogène et efficace pendant le processus de préparation dans le mélangeur interne.

La diffraction des rayons X (DRX) peut fournir des informations importantes sur la structure cristalline des matériaux, Cependant, pour caractériser complètement la nature exfoliée d'un matériau, il est souvent nécessaire d'utiliser d'autres techniques en complément de la DRX, tel que La microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure (III.5) présente les diffractogrammes du PP/PE-g-MA/PE/TPS et les composites à grands angles. Une augmentation progressive est observée dans l'intensité et le volume des pics propre aux phases cristallines du PP/PE/PE-g-MA/TPS/Mmt, Ceci indique que la présence de l'argile (Mmt) et l'amidon thermoplastique (TPS) provoque une certaine augmentation du taux de cristallinité de nos systèmes.

Le taux de cristallinité d'un matériau est lié à la proportion de zones cristallines par rapport aux zones amorphes dans sa structure. Plus le matériau est cristallin, plus il aura tendance à présenter des pics de DRX plus intenses et plus volumineux, car les cristaux ordonnés réfléchissent mieux les rayons X que les zones amorphes.

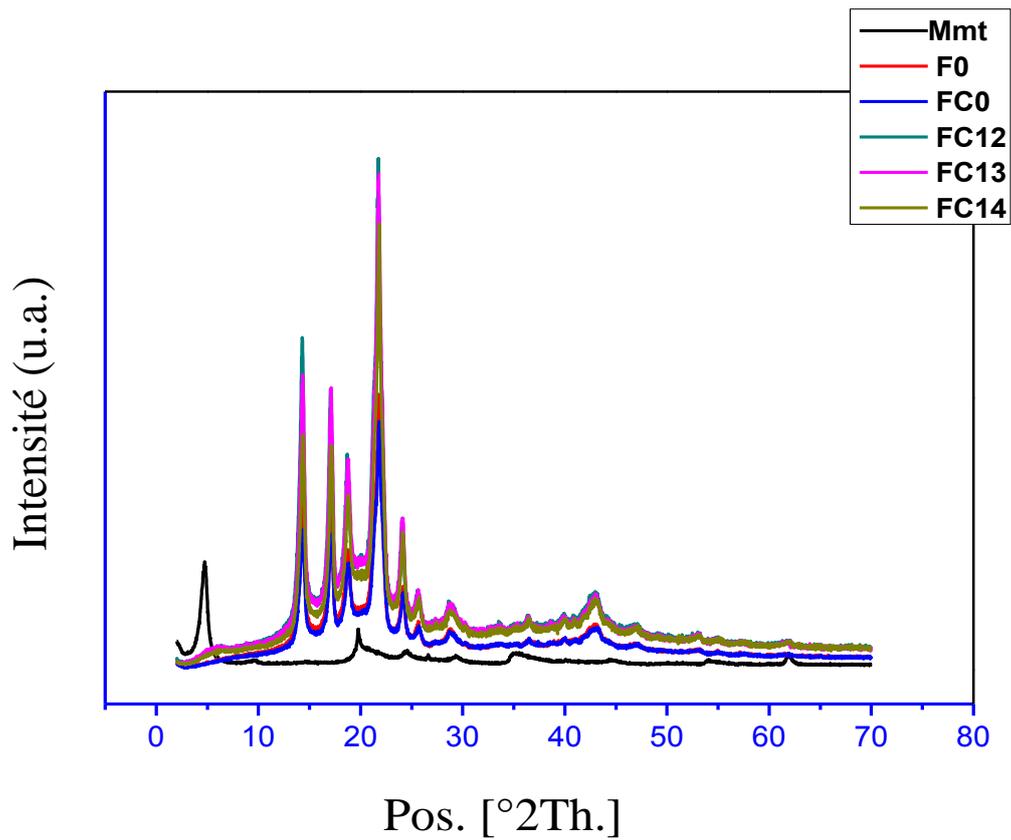


Figure III.4: Diffractogrammes RX d'organo-argile et des nanocomposites

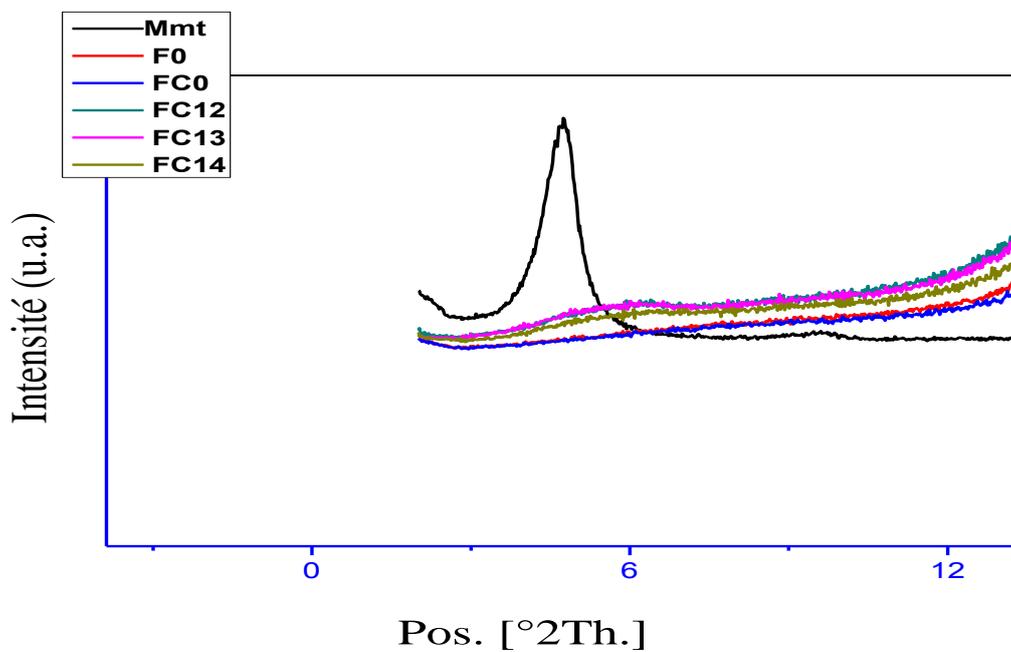


Figure III.4 : Agrandissement de la (Figure III.4) à petits angles.

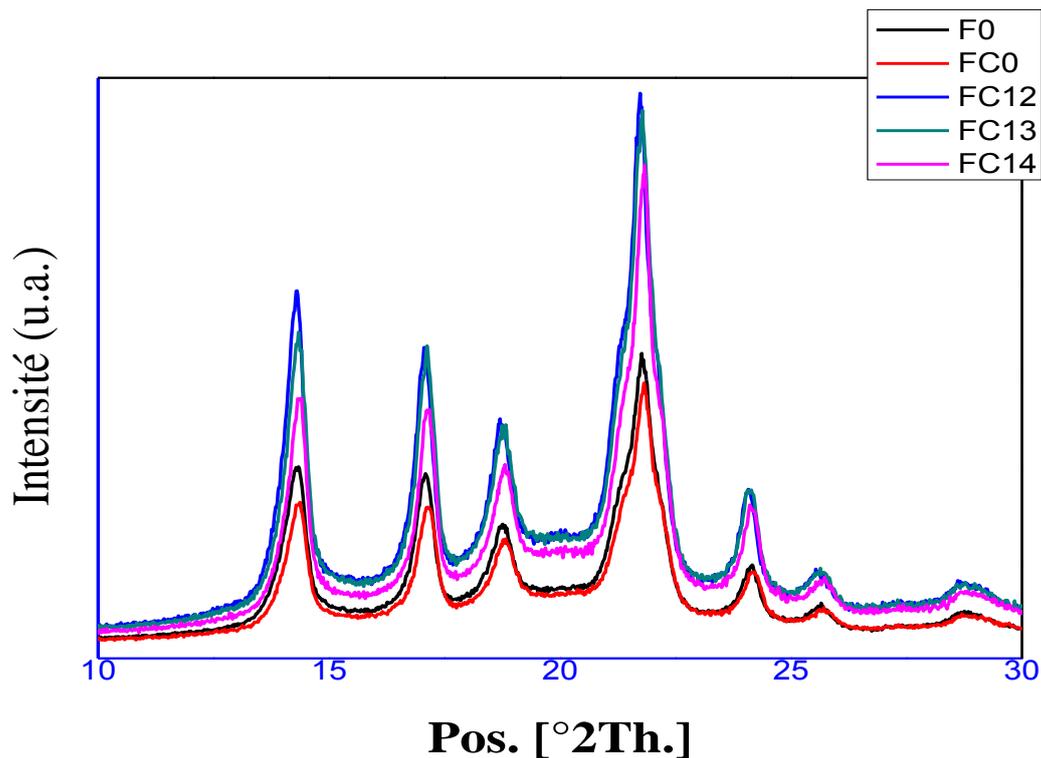


Figure III 5: Diffractogrammes RX des nanocomposites PP/HDPE à grands angles.

III. 2. Propriétés rhéologiques

III.2. 1. Comportement lors du mélange

La prédiction des résultats finaux d'un mélange, peut être facilitée par l'utilisation d'appareils de préparation qui permettent de mesurer l'homogénéité et la compatibilité des composants, De plus, ces outils peuvent également révéler la présence potentielle de réactions chimiques entre les différents constituants du mélange.

Le mélangeur interne, outre le fait de permettre le mélange de polymères en milieu fondu, est également un outil de mesure qui permet de suivre l'évolution du matériau soumis à un cisaillement et une température.

Les deux paramètres mesurés sont la température du mélange et le couple moteur. La température du mélange est principalement dépendante de la température de la chambre du mélangeur [92].

Selon les courbes enregistrées à l'aide du plastographe, comme illustré dans les **figures III 6,7 et 8**, elles montrent l'évolution du couple en fonction du temps. Nous avons observé que tous les composites se comportent de manière presque similaire, on remarque que la

la courbe du couple du mélange PP/PEHD présente deux pics, contrairement aux autres mélanges qui contiennent l'amidon thermoplastique et qui présentent un seul pic. Dans le cas d'un mélange de polymères, chacune des matières contribue à l'évolution de la viscosité et du couple mesuré. Pour le mélange PP/PEHD, on observe au début, une augmentation du couple, résultant de la résistance du mélange qui n'a encore pas atteint l'état de fusion, puis une légère diminution correspond au début de la fusion du polymère ayant la température de fusion la plus basse, il s'agit du polyéthylène. À ce moment, la température de fusion du PP n'est pas encore atteinte, le couple suit son augmentation et avec le cisaillement et la température de la chambre, le couple décroît jusqu'à atteindre une valeur stable. Ainsi, la figure III.6 illustre clairement que la présence de l'agent compatibilisant PE-g-MA provoque une diminution de la viscosité au moment d'environ 200 s. Ce résultat peut s'expliquer par l'effet du compatibilisant qui développe des interactions à l'interface entre le PP et le PEHD, ces interactions peuvent être d'ordre physique. Les liaisons d'ordre physique sont associées à la diminution de la tension interfaciale entre les phases individuelles et à l'amélioration de l'adhésion.

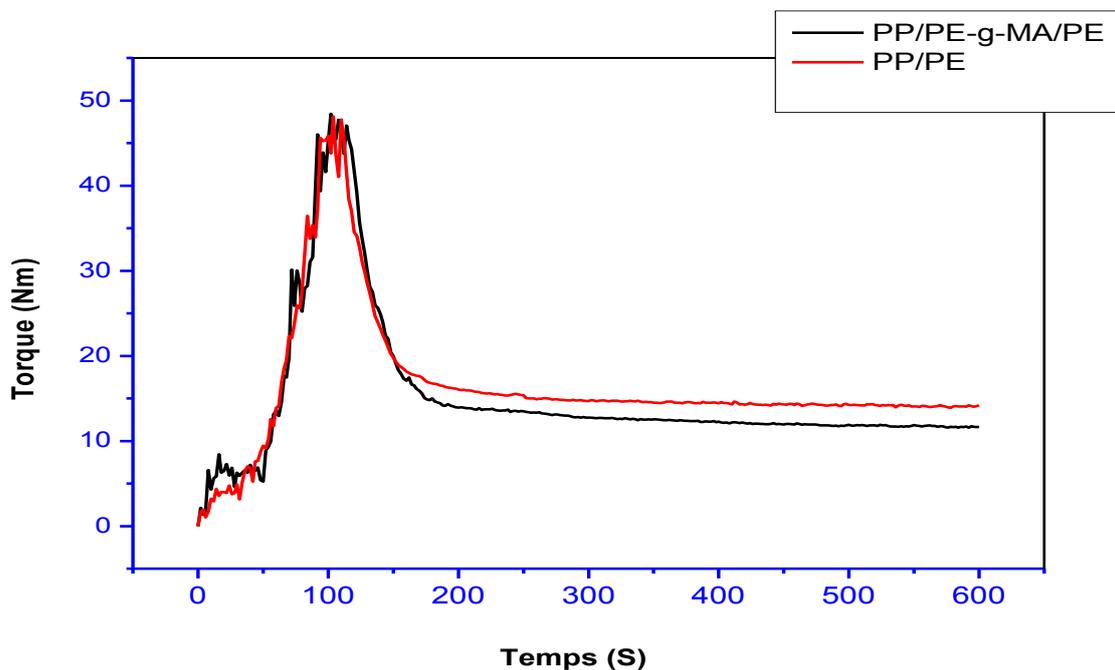


Figure III.6: Evolution du couple en fonction du temps dans le mélangeur interne lors du malaxage (PP/PEHD)

Les figures (III.7) présentent l'évolution du couple en fonction du temps pour les composite contient PP/PEHD/TPS. L'incorporation de l'amidon thermoplastique dans le mélange PP/PE est accéléré l'augmentation du couple, ceci peut être dû à l'existence de granule d'amidon rigide qui augmente la viscosité, car le couple est directement proportionnel à la viscosité, au moment about de 200s tous les composites fondue complètement, et le couple dans l'état stable jusqu'à la fin de l'opération, ceci une indication d'homogénéité de tous les mélanges. Les mélanges contenant de TPS présent moin de viscosité, Cela est peut-être dû à l'existence du plastifiant dans l'amidon thermoplastique et qui crée un volume libre [93].

L'évolution similaire du couple pour tous les composites pendant le temps de mélange dans le mélangeur peut être une indication de la non-dégradation durant la mise en œuvre, [94].

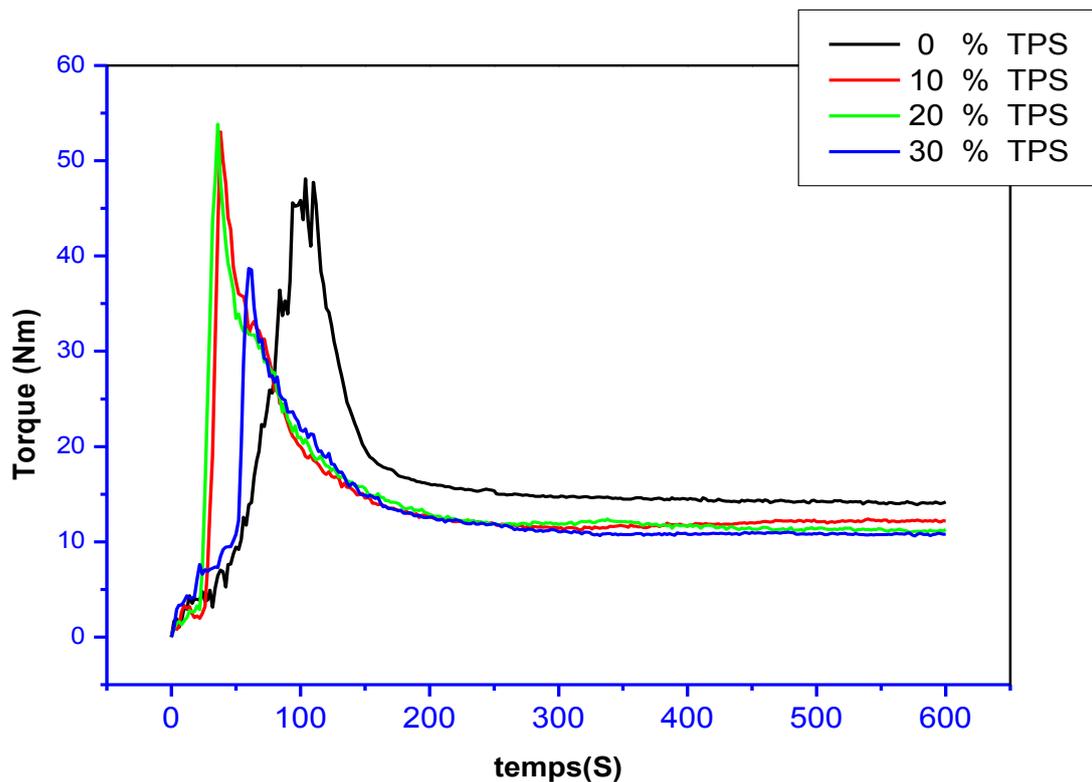


Figure III.7: Evolution du couple en fonction du temps dans le mélangeur interne lors du malaxage des mélanges (PP/PE/TPS)

L'évolution du couple en fonction du temps pour les nano composite est illustrée dans la Figure III.8, Nous avons remarqué la fluctuation de la viscosité pendant le processus de

mélange, et cela est dû à la présence des particules d'argile, qui ne fondent pas à cette température (température de la chambre du mélangeur interne qui était de 180 °C). Cette oscillation est due au frottement entre les compositions du mélange et les paliers du mélangeur et les parois de la chambre, le rôle des paliers outre le fait de participer dans la fusion des polymères faisant le thermomécaniques, est également un outil de dispersé et distribuer les particules d'argile. On remarque que les courbes du couple des nanocomposites PP/PEHD/TPS/Mmt présentent deux pics de décalage pour les nanocomposites contenant 2,5 et 4,5 d'organo-argile.

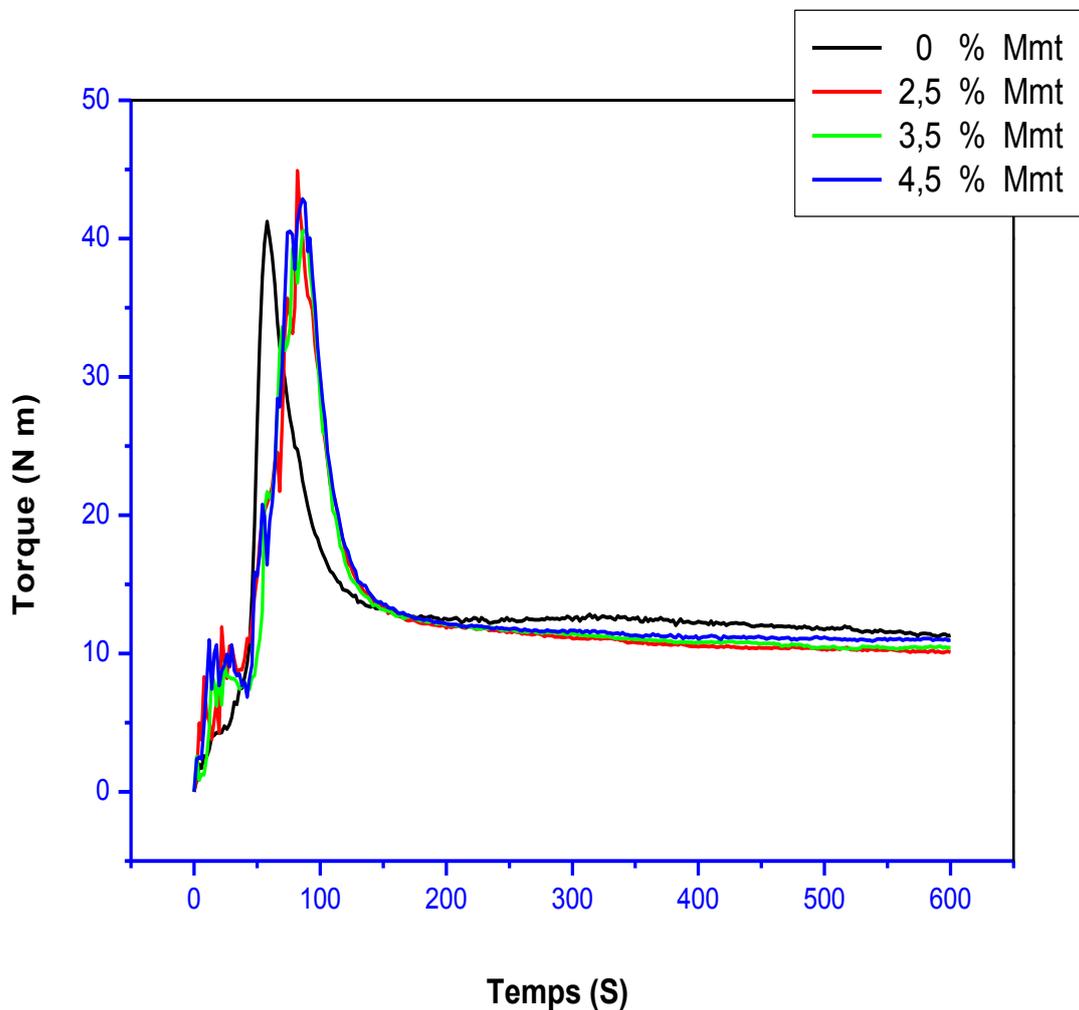


Figure III.8 : Evolution du couple en fonction du temps dans le mélangeur interne lors du malaxage des nano-composites (PP/PE/TPS/Mmt)

III.2. 2. Indice de fluidité (IF)

Le débit de fusion est une mesure de la viscosité de la matière plastique lorsqu'elle est exposée à une chaleur supérieure à la température de fusion [95].

L'ajout de PE-g-MA au mélange PP/PEHD a réduit la valeur de l'IF, comme indiqué dans la figure III.9. Une augmentation de la viscosité a été obtenue, par conséquent, la quantité d'extrusion a diminué, cela peut être une indication d'une interaction physique entre les mélanges PP/PEHD produits par l'addition de PE-g-MA.

L'incorporation d'amidon thermoplastique entraîne une diminution des valeurs du L'IF, probablement en raison de l'effet de remplissage du TPS qui tend à augmenter la viscosité du mélange, comme indiqué par Waryat et al. (2013) [95]."

La figure III.9 illustre une diminution des valeurs du L'IF des composites PP/PEHD/TPS avec l'augmentation de la teneur en amidon thermoplastique de 0 à 20 % en poids, ce qui suggère une augmentation de la viscosité du composite. Ceci est similaire aux résultats obtenus par la plupart des thermoplastiques chargés et en accord avec ceux rapportés par les chercheurs auparavant, indiquant que l'IMF du composite d'amidon diminuait à mesure que la charge de remplissage augmentait (Thakore et al (1999) [96]. Cela peut être dû à une certaine compatibilité entre le PP/PEHD et l'amidon thermoplastique. Mais l'ajout de 30% de TPS au PP/PEHD augmente la valeur de l'IF; par conséquent, une diminution de la viscosité est obtenue, cela peut être dû à l'augmentation du volume libre créé par le glycérol dans le TPS.

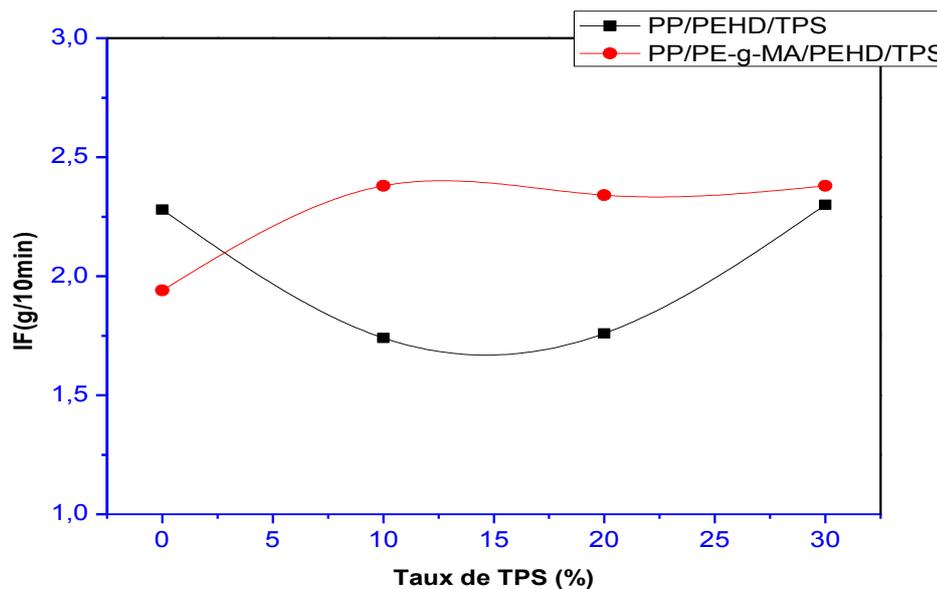


Figure III.9 : variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de l'amidon thermoplastique

La figure **III.10** illustre clairement que la présence de nano charge Mmt provoque une diminution des valeurs de l'indice de fluidité dans tous les nano-composites, ce résultat peut s'expliquer par l'effet de la bonne dispersion des couches d'organo-argile lors de leur mélange, qui développe des interactions à l'interface avec le PP / HDPE / TPS en présence de PE-g-MA.

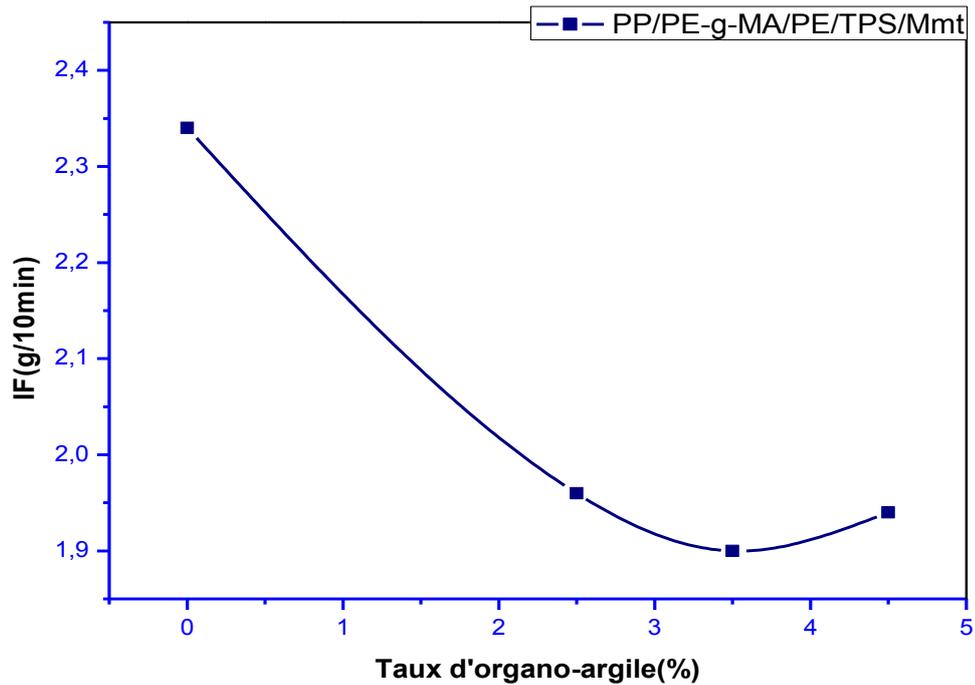


Figure III.10 : variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de Mmt

III. 3. Propriétés Thermiques

III.3. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

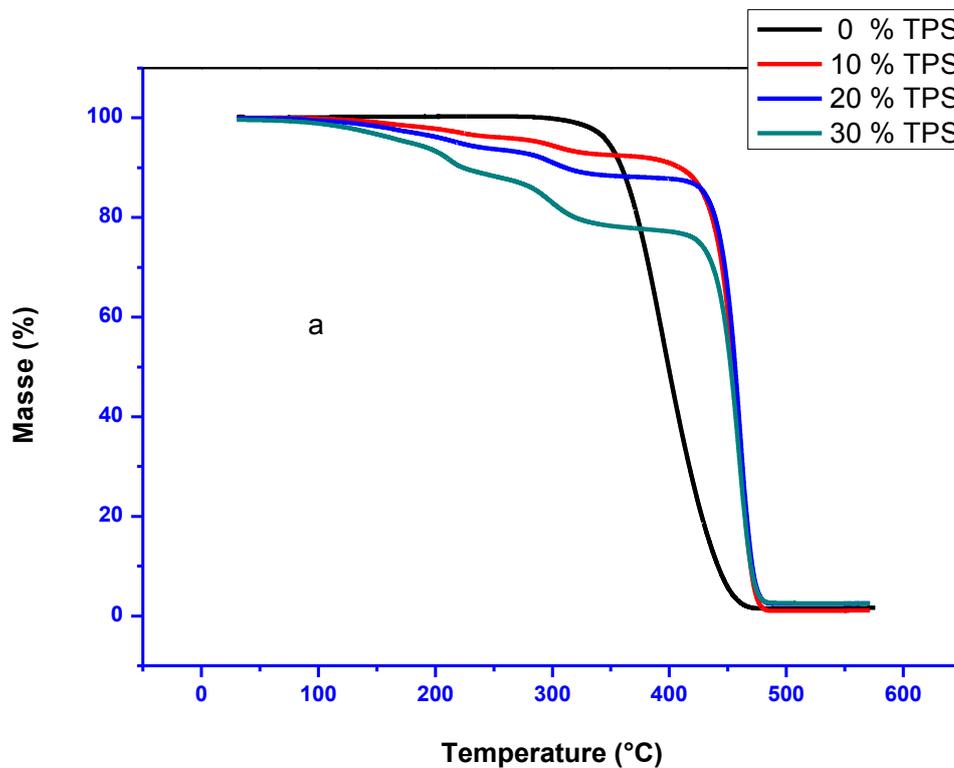
Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer la stabilité thermique de nos nano-composites, Cette méthode implique la mesure du changement de masse de l'échantillon lorsqu'il est chauffé ou maintenu de manière iso thermique dans un four, permettant ainsi d'obtenir des informations sur sa dégradation thermique

Les courbes thermogravimétriques des mélanges sont représentées sur les figures **III.11 (a,b)**, et pour les nanocomposites renforcé par nano-argile sur la figure **III.12**.

Pour le mélange PP/PEHD, la température initiale de décomposition thermique ($T_{initiale}$) a été observée autour de 285 °C, et la température maximale de perte de masse est détectée à

390 °C. L'ajout de PE-g-MA n'indique aucun changement dans la stabilité thermique du mélange. Cependant, le TPS augmente la stabilité thermique de la matrice PP/PEHD et de la matrice comptabilisé PP/PE-g-MA/PEHD, comme le montre le **Tab III-2**, les mélanges contenant du TPS se décomposent progressivement; le premier décalage observé à environ 100°C, correspond à la température d'évaporation de l'eau. Un deuxième décalage vers 280°C s'accompagne généralement de l'évaporation du glycérol, Ce processus se poursuit progressivement jusqu'à 300 °C où se produit la dégradation thermique de l'amidon (oxydation de l'amidon partiellement décomposé) selon Shujun et al (2005) [97], l'amidon possède un caractère hydrophile avec tous les groupes hydroxyles qui sont dirigés à l'extérieur de l'anneau [98].

Le dernier décalage augmente pour la matrice et la matrice comptabilisé, correspond à la dégradation thermique du mélange PP/PEHD. Les produits de décomposition de l'amidon thermoplastique protègent les mélanges PP/PE et PP/PE-g-MA/PEHD de la dégradation thermique Selon (Nguyen et al(2016) [99].



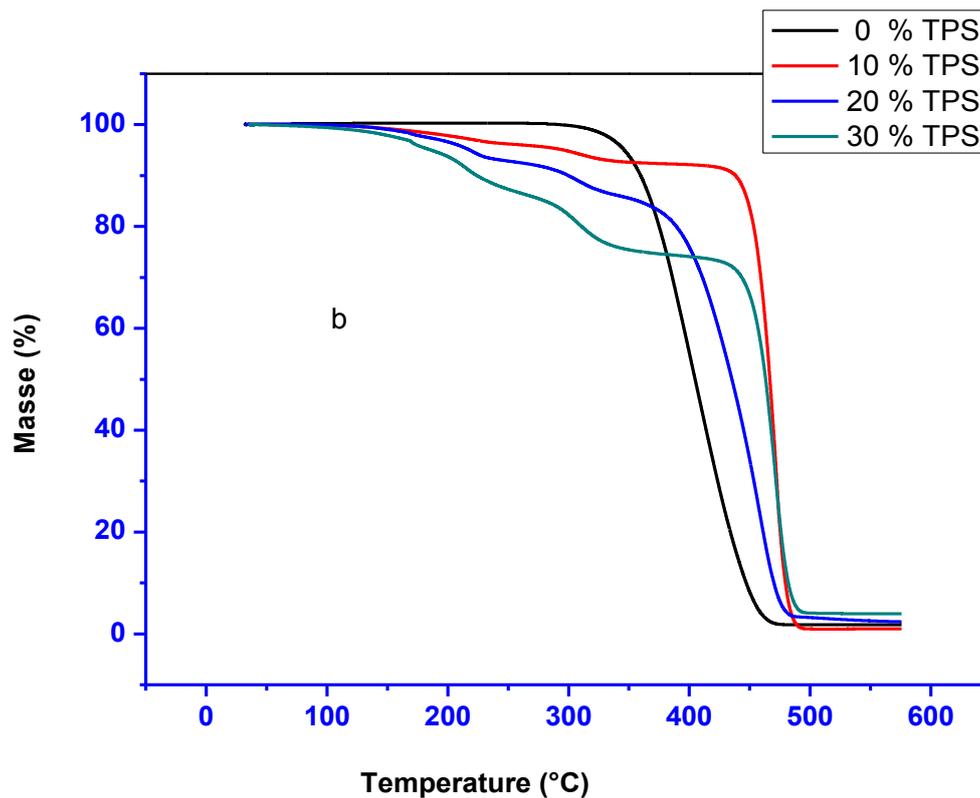


Figure III.11: courbes ATG des formulations : (a)matrice, (b) matrice compatibilisés en fonction de TPS

Les propriétés thermiques des nanocomposites polypropylène/argile sont influencées par plusieurs paramètres caractéristiques tels que la teneur en argile, le type de tensioactif et le processus d'élaboration selon (Zdiri et al (2017) [100], pour améliorer les propriétés mécanique et thermiques ou encore la tenue à haute température, la majorité des chercheurs sont basé sur l'ajout de nano argile aux polymères.

On observe que la température de décomposition initiale (T_{initiale}) du PP/PE-g-MA/HDPE était de 291 °C. L'ajout de 10% de TPS avec 2,5%, 3,5%, et 4,5% de Mmt a augmenté la température de décomposition initiale du mélange PP/PE-g-MA/HDPE à 390, 395 et 397 °C, représentant une amélioration remarquable de la stabilité thermique. Une tendance similaire a été observée par Zdiri et al. (2017) [100]. L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites polymère-argile peut être attribuée à une plus faible perméabilité de l'oxygène. En effet, l'exfoliation des plaquettes d'argile permet de réduire la perméabilité des atomes d'oxygène ainsi que la diffusion des produits de dégradation issus de la masse du polymère [101, 102. 103]

Les thermogrammes ATG des nanocomposites PP/PE-g-MA/PEHD/TPS/MMT sont représentés sur la **figure III.12**. Ces thermogrammes mettent en évidence une élévation de la température au début de la dégradation ($T_{initiale}$) du PP/PE-g-MA/PEHD dans le nanocomposite par rapport à celle du mélange PP/PE-g-MA/PE/TPS. Après l'évaporation de l'eau et la dégradation de l'amidon et du glycérol, l'amélioration de la résistance thermique est attribuable aux effets barrières des couches de nano-argile. La stabilité thermique optimale, définie par ($T_{initiale}$) est observée à 397 °C, notée particulièrement à une concentration de 3,5% en nano-argile. La formation du résidu est clairement observée avec l'augmentation de la teneur en argile; cependant, les températures maximales de dégradation (T_{max}) diminuent de manière significative.

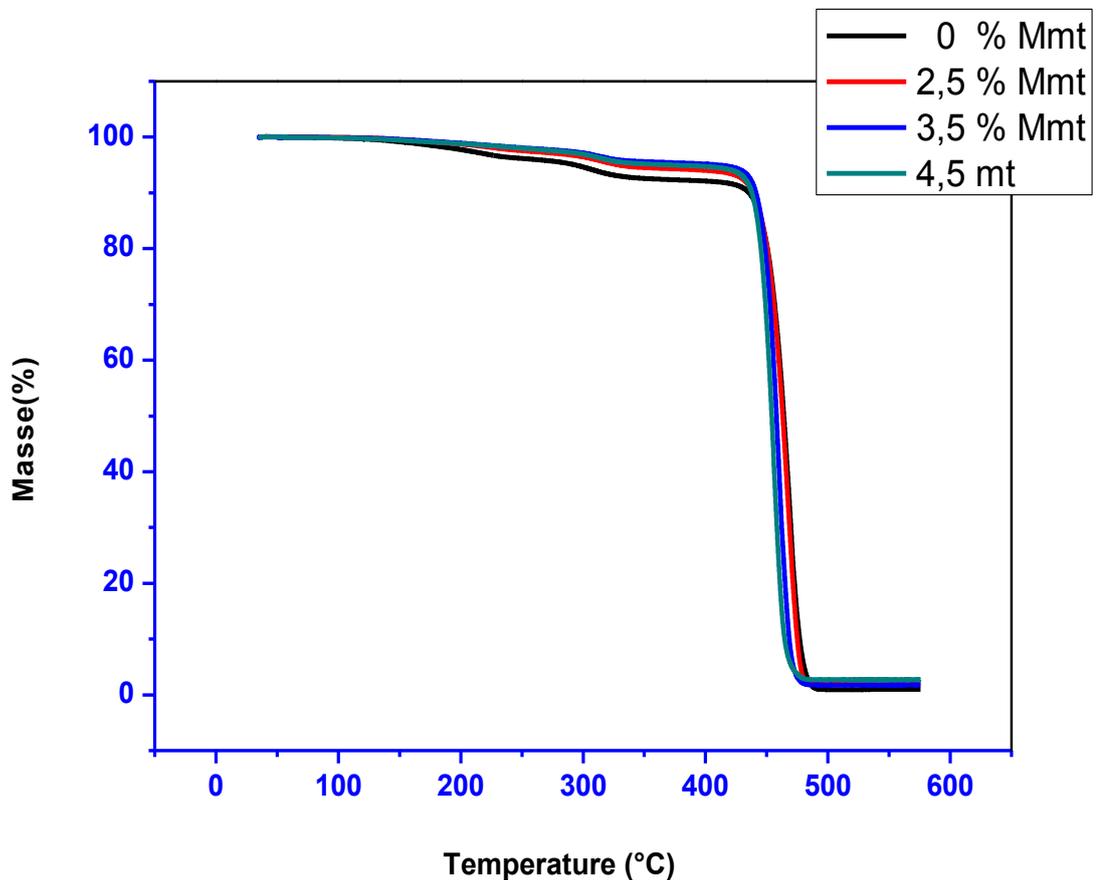


Figure III.12: stabilité thermique des nano-composite

Chaque transition thermique des mélanges/nano-composites, déterminée par les analyses thermogravimétriques (ATG) et calorimétriques différentielles (DSC), est répertoriée dans le tableau **III-2**

Tab III-2 : Valeurs DSC et ATG des composites

échantillons	Température de fusion du polypropylène PP (°C)	$\Delta H(f)$ PP variation d'enthalpie (J/g)	Température de fusion du polyéthylène PEHD (°C)	$\Delta H (f)$ PEHD variation d'enthalpie (J/g)	température de cristallisation (°C)	$\Delta H (f)$ variation d'enthalpie (J/g)	température de début de décomposition (°C)	température finale de décomposition (°C)	masse résiduelle (%)
F0	166.36	57.52	133.25	29.71	102.01	123,1	291	473	1,55
F1	165.03	53.25	132.01	27.73	105,10	109,9	363	485	1,06
F2	162.41	55.08	130.57	34.47	112, 39	105	384	486	2,49
F3	162.41	48,84	130.57	25,28	107,43	95	390	490	2,06
FC0	164.92	56.85	130.45	35.87	106,44	118,22	291	479	1,81
FC1	164.06	56.18	130.27	30.00	108,06	110,5	390	496	0,98
FC2	162.41	55.08	130.57	34.47	112, 39	102,4	398	491	0,9
FC3	163,77	40,54	129,96	20,89	108,06	97,25	398	489	3,95
FC12	164.68	58.72	130.47	34.48	107,29	113	391	489	1,05
FC13	165.24	55.22	130.37	33.63	105,37	111,5	397	487	1,75
FC14	164.25	51.90	129.85	29.12	107,07	104,05	395	483	2,69

III.3. 2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de DSC permettent de mesurer la différence de flux de chaleur qui s’établit entre un échantillon et une référence au cours d’un chauffage ou refroidissement en maintenant leurs températures égales. Le flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme de DSC.

La DSC sert à mesurer les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité. Dans notre étude, nous focalisons notre attention exclusivement sur les températures de fusion, de cristallisation et le taux de cristallinité. La température de fusion va nous permettre de déterminer la température de mise en oeuvre de nos matériaux.

L'effet du mélange du TPS, PE-g-MA et nano-argile sur les paramètres thermiques du mélange PP/PEHD, comme la température de fusion et la cristallinité sont montrées respectivement sur les figures **III.13** et **III.14**, il est illustré deux endothermes de fusion correspondant aux phases PP et PEHD (Jose et al (2004) [104], La distinction de deux pics de fusion indique clairement l'immiscibilité des différents mélanges. Les températures de fusion du PP et du PEHD dans le mélange PP/PEHD sont 166 et 133 ° C respectivement. le mélange compatibilisé sont respectivement 164 et 130 ° C, la présence de TPS a légèrement diminué les températures de fusion (T_m) des composants dans la matrice (PP/PEHD) et la matrice compatibilisé (PP/PE-g-MA/PEHD). Cet effet est peut-être dû à la température de fusion plus basse du TPS; car le TPS contient de l'eau et du glycérol qui ont une faible solubilité. Le comportement de cristallisation des échantillons est illustré dans la figure III.13. Conformément aux observations de Chiu et al. (2010) [102], les mélanges ne présentent qu'une seule température de cristallisation (T_c). Qui sont dans la plupart des cas intermédiaires à ceux du PP et du PE. D'après le tableau **III-2**, on voit que l'ajout de PE-g-MA au mélange de référence PP/PEHD augmente la température de cristallisation, L'influence de l'ajout de TPS sur les températures de cristallisations des mélanges PP/PEHD et PP/PE-g-MA/PEHD s'accroît. Avec la présence d'organo-argile, les nanocomposites présentent un comportement de cristallisation similaire.

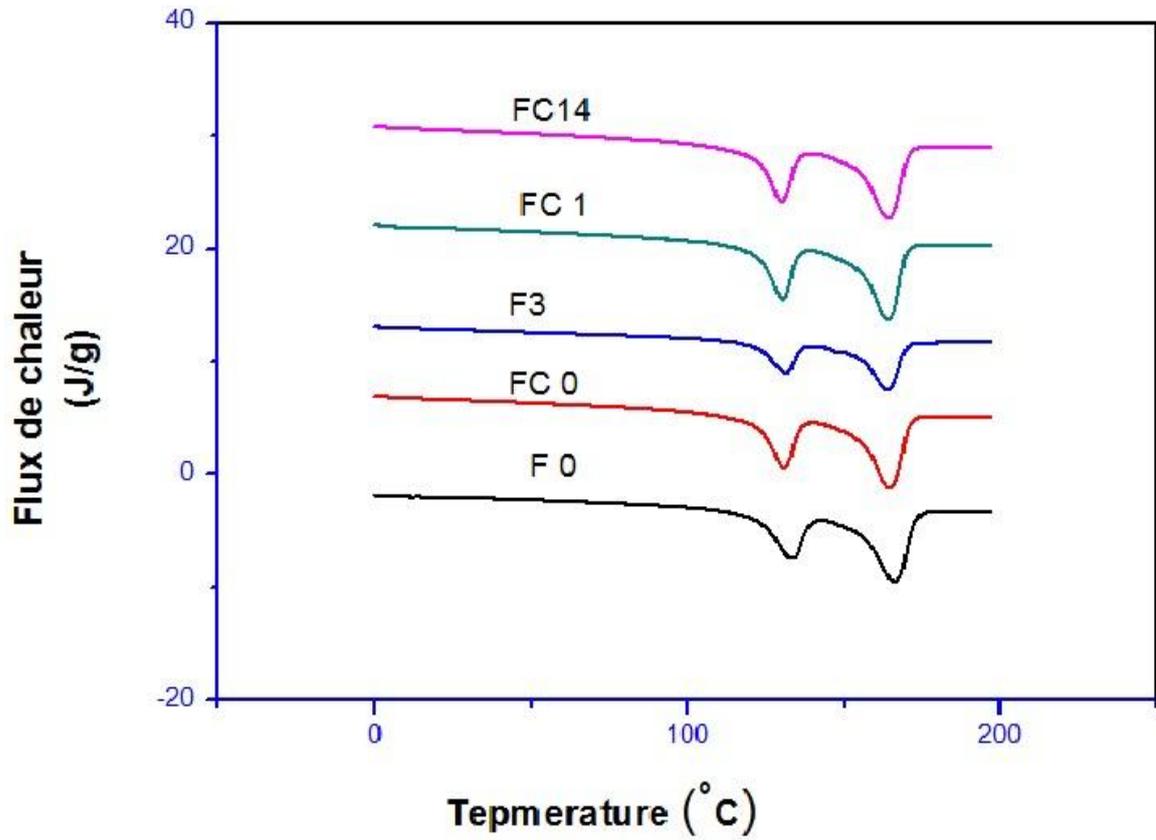


Figure III.13: thermogrammes de fusion, effet de compatibilisant, TPS et organo-argile.

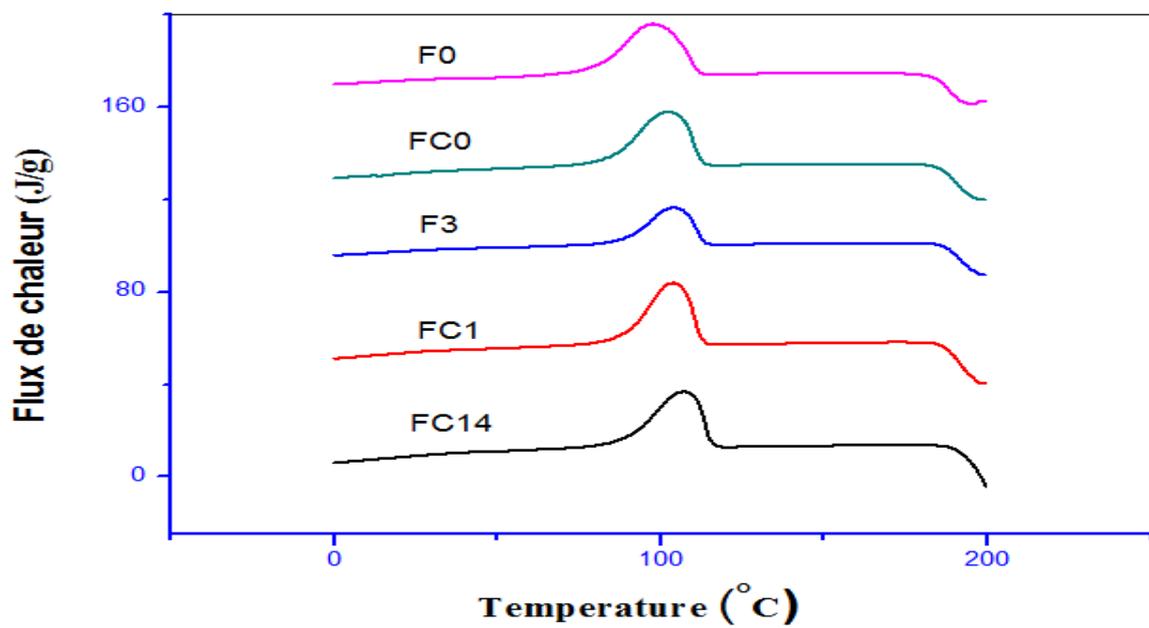


Figure III.14: thermogrammes de cristallisation, effet de compatibilisant, TPS et organo-argile

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle pour le taux cristallinité sont compilés dans le Tab III-3, et illustrés sur les Figures (III.15, III.16) donnent la représentation graphique de taux de cristallinité de PP et de PEHD respectivement. Les données des enthalpies de fusion des différents composites ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion et à la cristallisation des échantillons et sont exprimées en j.g-1. La mesure de ΔH_f doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité en connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène et du polyéthylène parfaitement cristallin $\Delta H_f PE = 293 \text{ j/g}$, et $\Delta H_f PP = 207 \text{ j/g}$ [106].

On remarque que l'incorporation de compatibilisant influe d'une manière importante sur le taux de cristallinité de PEHD comparé au taux de cristallinité de PP. Par contre une diminution remarquable des taux de cristallinité a été observée avec l'ajout de l'amidon thermoplastique pour le PP,

La présence d'argile conduit à une augmentation du taux de cristallinité du PP et du PEHD, et cela peut s'expliquer par plusieurs mécanismes :

- L'argile peut limiter la mobilité des chaînes du PP et PEHD, ce qui favorise l'organisation des chaînes en structures cristallines plutôt qu'amorphes.
- Les interactions entre les particules d'argile et les chaînes polymères peuvent renforcer la structure du matériau composite, favorisant ainsi la cristallinité.
- La bonne dispersion et la bonne distribution des feuillets d'argile.

Tab III-3 : Valeurs de taux de cristallinités de PP et PEHD

échantillons	$\Delta H(m)PP$ variation d'enthalpie	$\Delta H (m) PE$ variation d'enthalpie	Taux de cristallinité du PP X_c	Taux de cristallinité du PEHD X_c
PP	105,9	-	51,15	-
PEHD	-	218	-	74,64
F0	57.52	29.71	34,43	50,69
F1	53.25	27.73	32,17	47,32
F2	55.08	34.47	33,26	58,82
F3	48,84	25,28	29,49	43,13
FC0	56.85	35.87	34,32	61,21
FC1	56.18	30.00	33,92	51,19
FC2	55.08	34.47	33,26	58,82
FC3	40,54	20,89	24,48	35,64
FC12	58.72	34.48	35,45	58,83
FC13	55.22	33.63	33,34	57,38
FC14	51.90	29.12	31,34	49,69

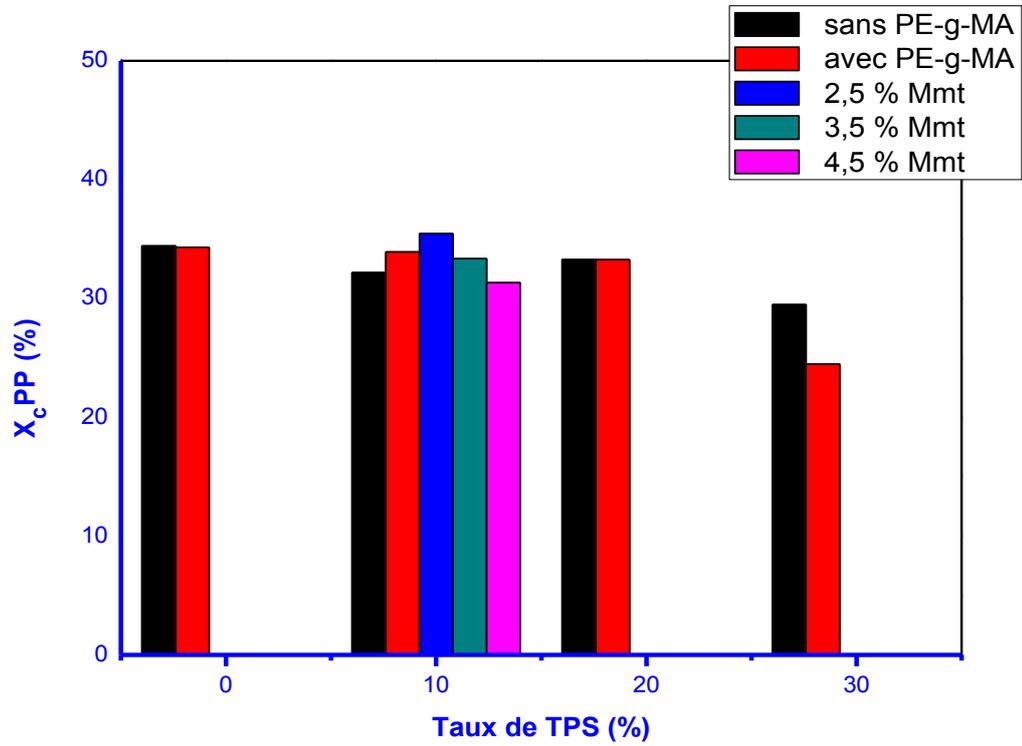


Figure III.15.: Taux de cristallinité du PP (%)

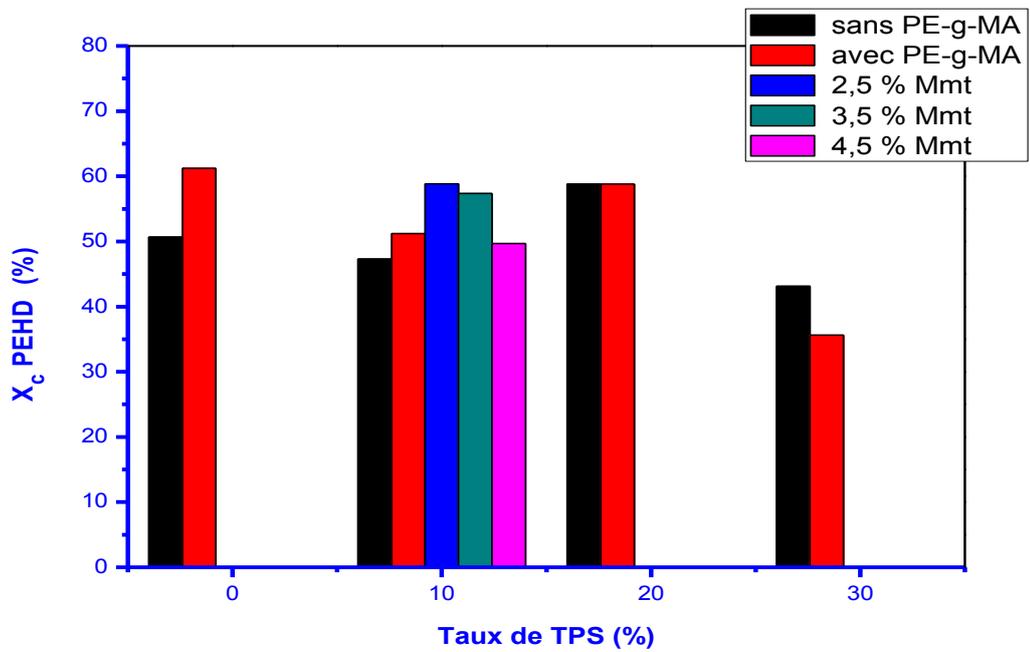


Figure III.16.: Taux de cristallinités du PEHD (%)

III. 4. Propriétés Morphologiques

III.4. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le domaine des polymères et spécialement dans les mélanges, l'homogénéité, la bonne dispersion et la bonne distribution d'une phase minoritaire ou bien d'une charge dans la matrice

(la phase majoritaire) jouent un rôle très important, la microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie électronique qui est utilisée dans de nombreux domaines pour contrôler la qualité des surfaces par des images à l'échelle micrométrique. Le MEB est utilisé dans ce travail pour quatre objectifs :

- Pour déterminer la dispersion des particules de PEHD dans le PP et de connaître la forme des particules dispersées
- L'effet de l'agent compatibilisant PE-g-MA sur la matrice PP/PEHD
- L'influence de l'incorporation de TPS sur le mélange PP/PEHD
- La structure de notre nano-composites après l'ajout de la montmorillonite

La figure **III.17 (a)** montre l'image de la matrice PP/PEHD, la phase PEHD dispersée dans le PP sous forme de particules sphériques (dans le cas de petits nodules), ou ellipsoïde (dans le cas de gros nodules), Le réseau PEHD est toujours construit par la structure ombrée bien connue, en comparaison, les lamelles du PP semblent plus désordonnées.

L'ajout du 5% de PE-g-MA a donné une bonne dispersion de PEHD dans le PP par rapport au mélange sans compatibilisant, comme le montre la figure **III.17 (b)**. L'objectif de l'ajout du PE-g-MA est de réduire la tension interfaciale pour faciliter la dispersion des particules de PEHD dans le PP. Ces micrographes permettent de constater que la présence de l'agent interfacial entraîne une diminution du diamètre des gouttes de la phase dispersée, en plus d'en homogénéiser la taille. Cela s'est reflété positivement sur les propriétés mécaniques du mélange PP/HDPE, La meilleure adhésion entre les deux phases entraîne également de meilleures propriétés Mécaniques. Les propriétés finales d'un alliage dépendent beaucoup de la morphologie des domaines dispersés.

L'ajout d'amidon thermoplastique à tendance à recouvrir la matrice PP/PEHD, comme nous l'avons observé sur la figure **III.18**. L'ajout de TPS jusqu'à 20% conserve les propriétés mécaniques du mélange, selon notre étude sur les propriétés mécaniques, la présence de taux

élevé de TPS entraîne une faible résistance mécanique. La présence d'amidon entre les molécules du mélange PP/PEHD de manière homogène, car de nombreuses études ont montré que la présence d'amidon dans les mélanges polymérique diminuer les propriétés mécaniques du fait de la présence de granulés solides [107],[108], [106]. La stabilisation de la morphologie ne signifie pas forcément l'amélioration des propriétés mécaniques.

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le faible niveau d'interactions créés entre les nanocharges fonctionnalisées et la matrice (polypropylène/polyéthylène) apolaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés. Généralement, ces compatibilisants sont soit du polypropylène ou polyéthylène greffé anhydride maléique.

La figure **III.19**. Montre la morphologie des différents nanocomposites dont les surfaces ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB).

La présence du compatibilisant PE-g-MA diminue la taille des particules PP/PEHD et améliore l'interface entre les constituants des mélanges avec une meilleure dispersion des nano-argile dans la matrice.

On observe une fragilisation quel que soit le faciès de rupture, une augmentation de la taille des phases dispersées pour l'amidon thermoplastique et une mauvaise adhésion à l'interface matrice/TPS. Par contre une bonne dispersion et bonne distribution pour l'organo-argile dans notre système.

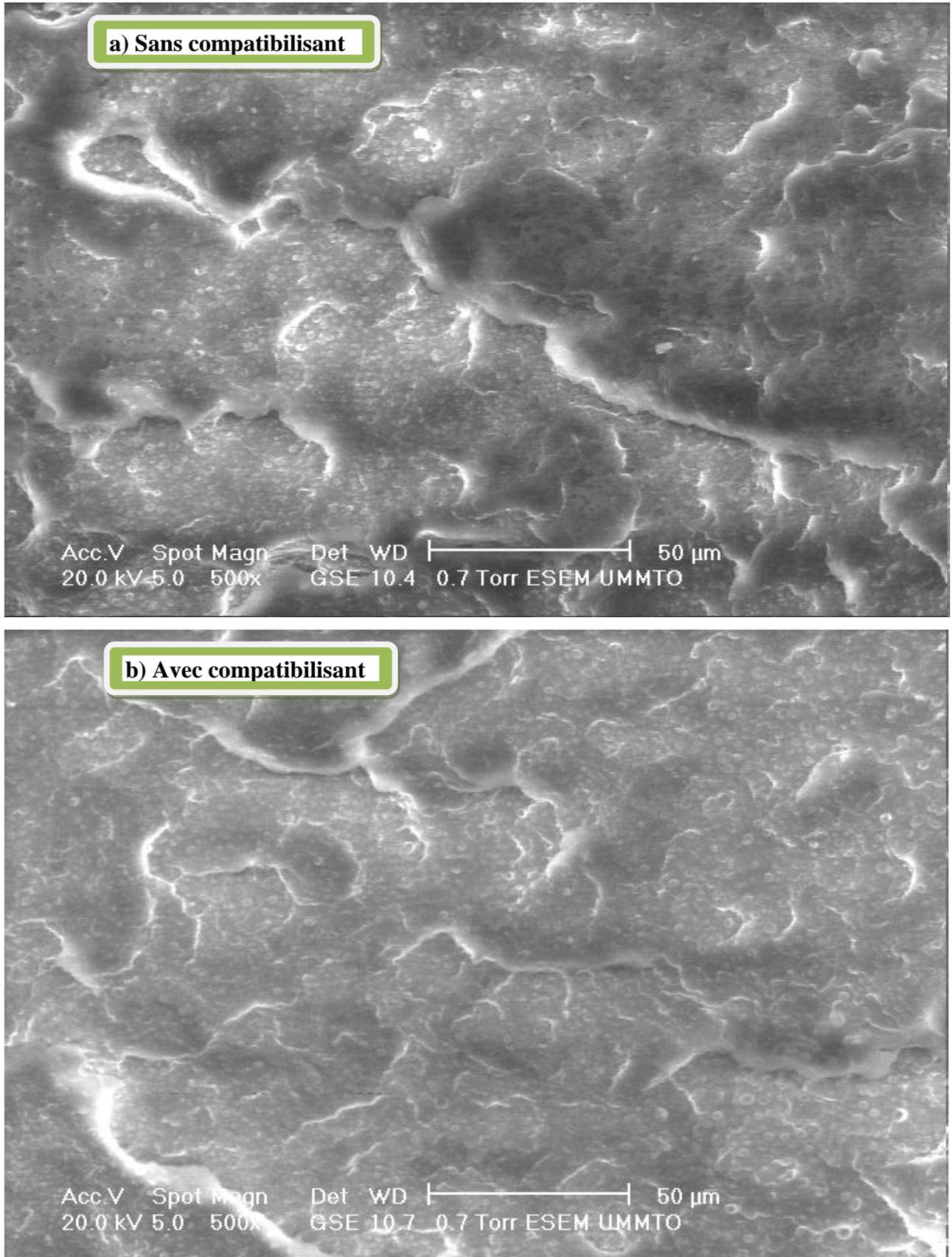
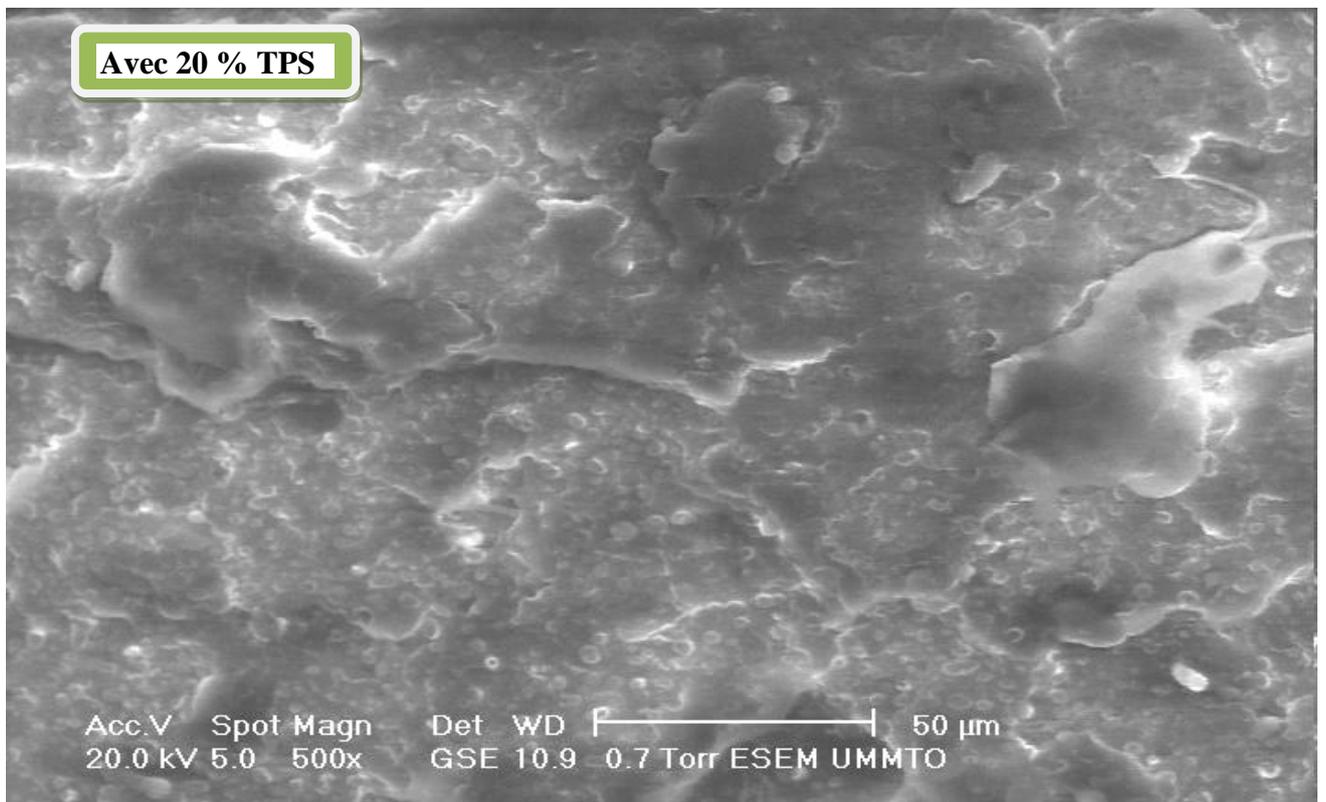
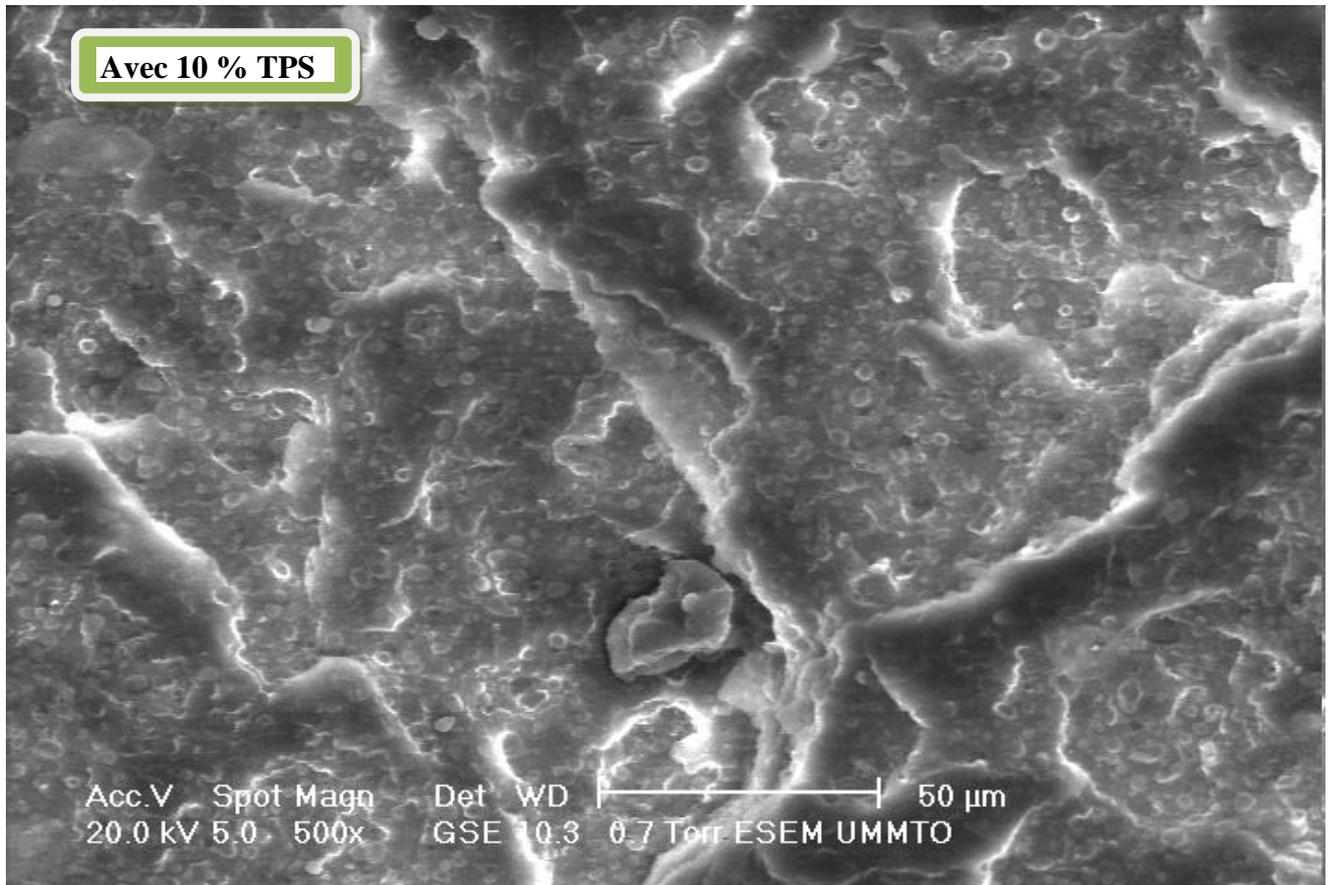


Figure III.17: Micrographies MEB de la matrice avec et sans compatibilisant



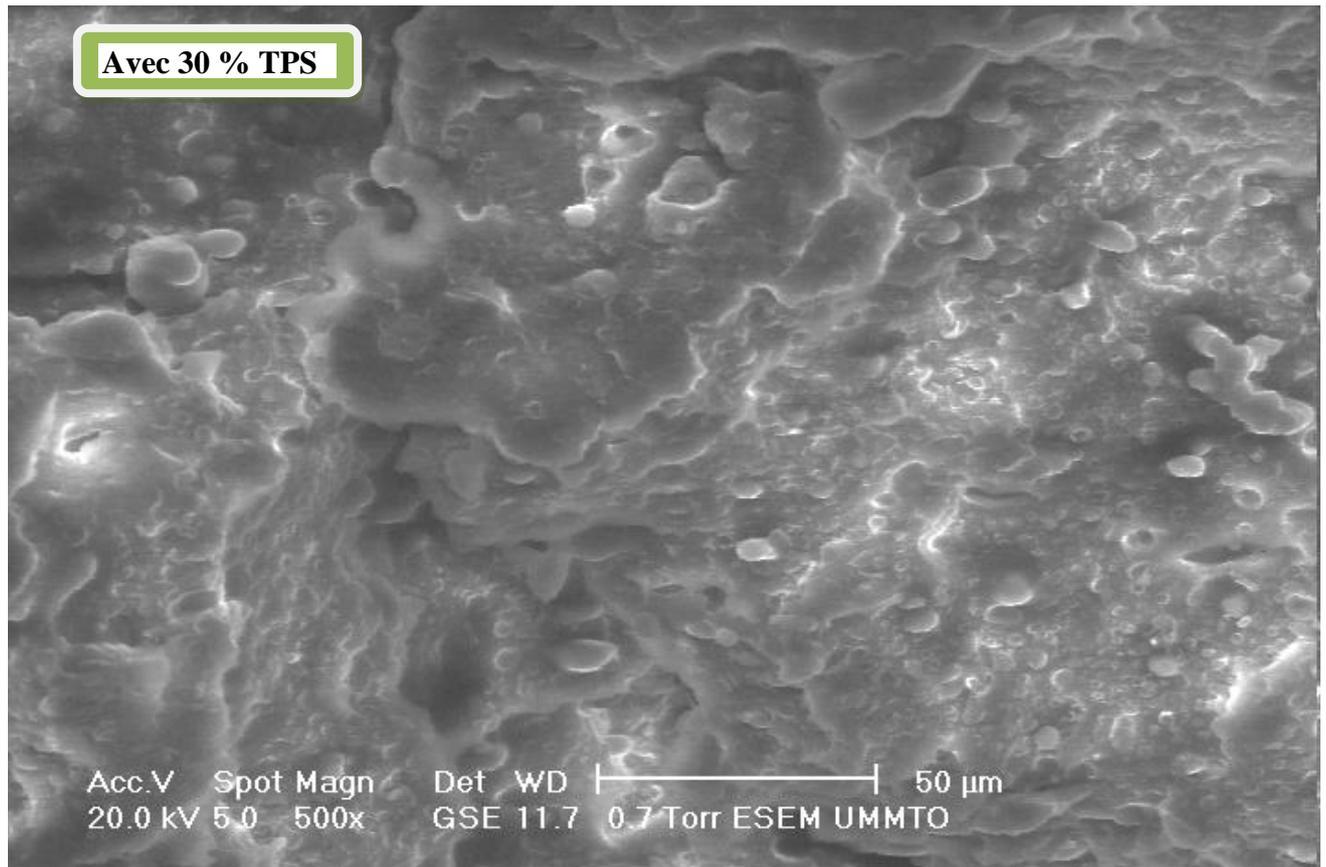
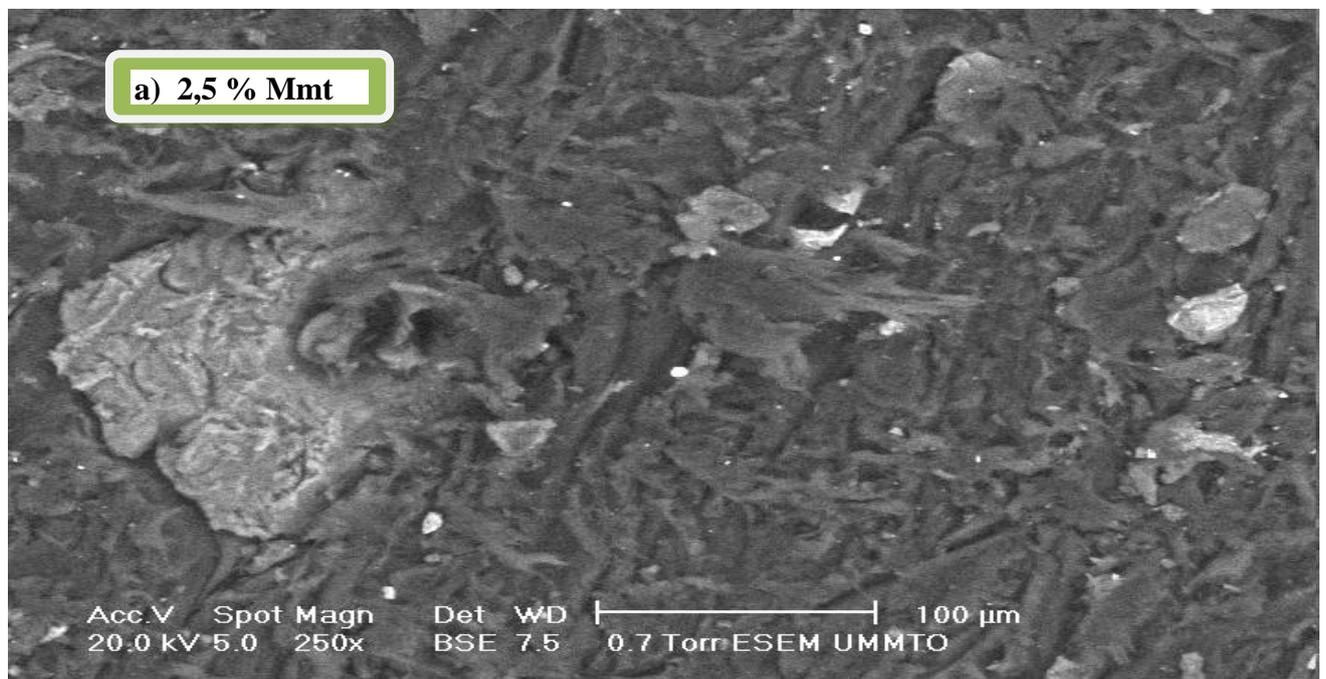


Figure III.18: Micrographies MEB de la matrice avec différents taux d'amidon thermoplastique (TPS) 10%, 20%, 30%.



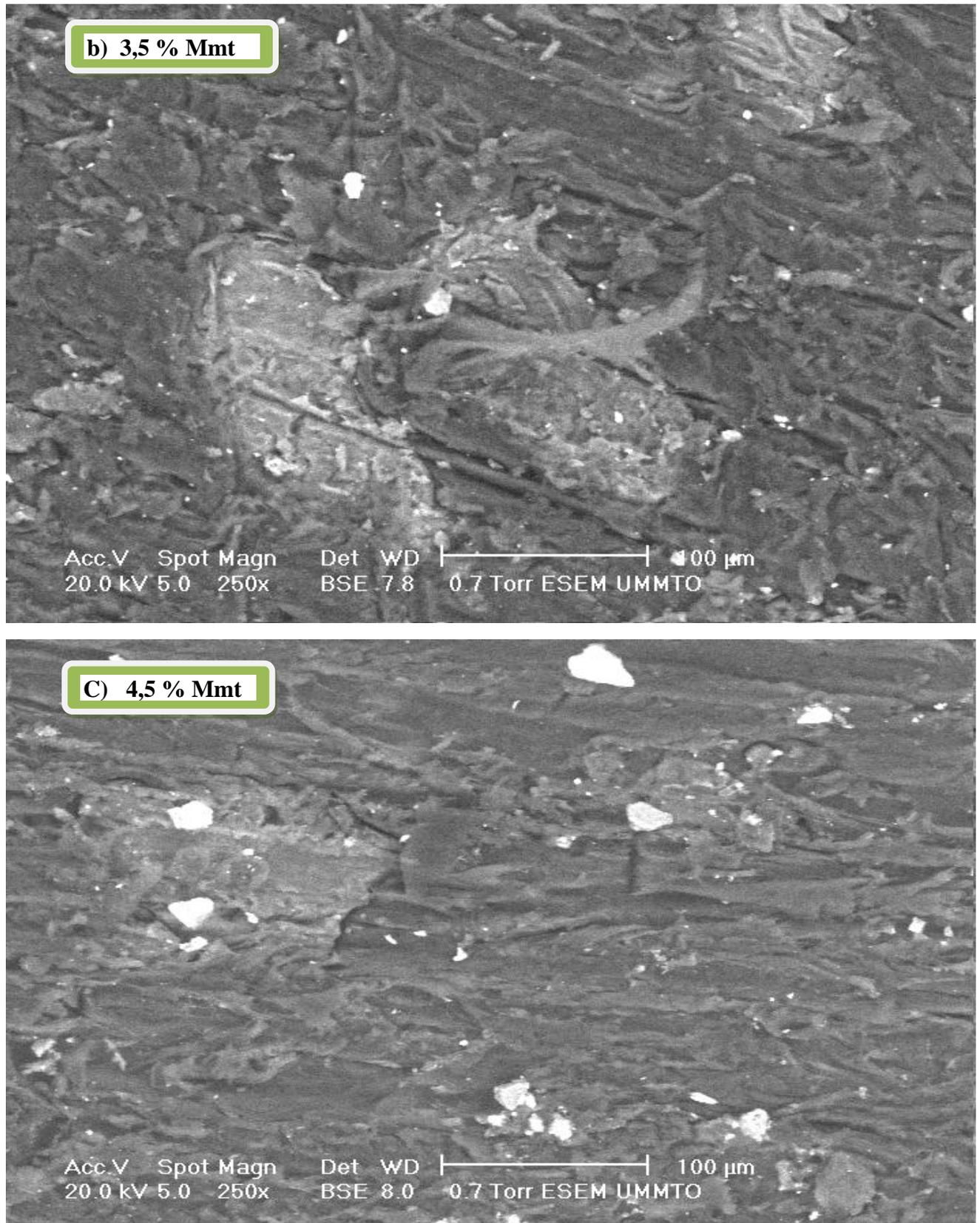


Figure III.19: Micrographies MEB de nanocomposite en fonction de taux d'organo-argile :

a) 2,5 % Mmt, b) 3,5 % Mmt, C) 4,5 % Mmt

III. 5. Propriétés mécaniques

III.5. 1. Teste de choc

Une propriété mécanique est une propriété caractéristique d'un matériau qui décrit son comportement lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes mécaniques.

La connaissance des propriétés mécaniques des polymères est essentielle à la conception et à la fabrication d'objets techniques. Il est en effet important de sélectionner les matériaux adéquats afin que la pièce créée puisse résister aux contraintes qu'elle subit.

Le module de traction et la résistance des mélanges sont considérablement diminués en ajoutant le TPS au polyéthylène haut densité (PEHD), polypropylène (PP), selon (Huneault et Li 2012). [109], La résistance aux chocs des mélanges/nano-composites est représentée graphiquement dans les figures **III.20** et **III.21**. Nous avons étudié l'influence du TPS sur la résistance aux chocs du PP/PE avec et sans compatibilisant et en présence d'organo-Argile, les résultats montrent clairement que l'incorporation de PE-g-MA dans la matrice PP/PEHD a affecté la résistance aux chocs, l'augmentation des propriétés mécaniques peut être due aux interactions physiques entre PEHD et PP. comme on l'observe sur la figure **III.20**. la résistance aux chocs a diminué en ajoutant du TPS selon (Ray et Okamoto 2003) [110], L'incorporation du TPS dans la matrice avec et sans compatibilisant a réduit la résistance aux chocs, mais avec moins d'étendue avec compatibilisant, Cela est dû à la présence de PE-g-MA. La figure **III.21**. représente la résistance aux chocs de nano-composite avec différents taux de nano-argile, une Augmentation d'environ 3% de la résistance aux chocs, ceci atteint par l'incorporation de 2,5% en poids de nano-argiles. Une diminution de 7 % et 17 %, ceci est observé lorsque 3,5 % et 4,5% en poids de nano-argile sont ajoutés respectivement.

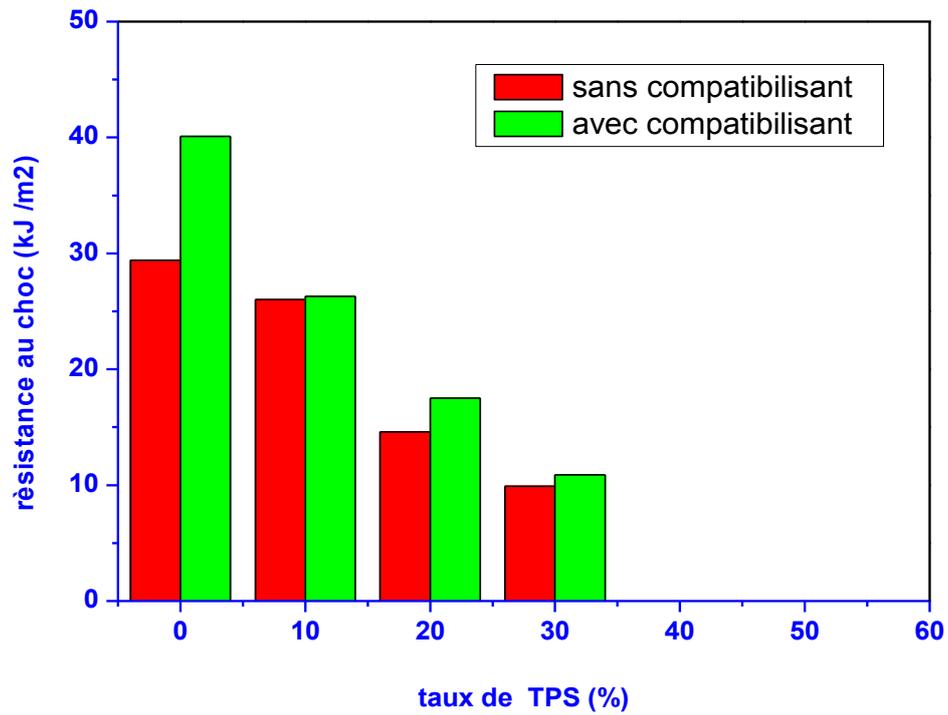


Figure III.20: résistance au choc en fonction du taux de TPS

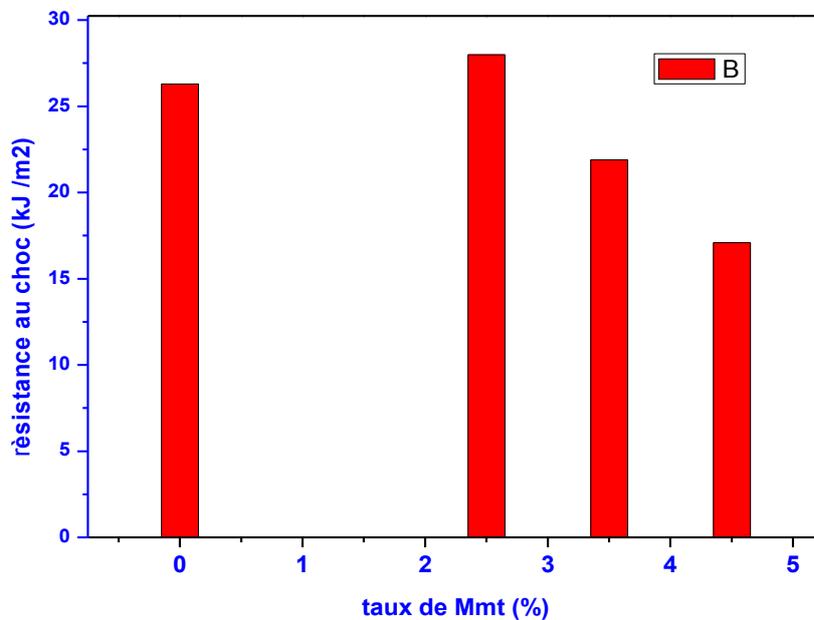


Figure III.21 : résistance au choc en fonction du taux de Mmt

III.5. 2. Teste de traction

L'essai de traction a été réalisé pour les différentes formulations, Il est observé d'après les résultats d'essais de traction, représentés sur la figure **III.22**, nous avons remarqué que : L'incorporation du compatibilisant absorbé la même contrainte à la rupture par rapport à la matrice PP/PEHD et augmenté l'allongement à la rupture, Ces améliorations peuvent être attribuées à la nature du compatibilisant, qui s'est positionné à l'interface entre le PP et le PEHD. La Figure **III.22** montre aussi la variation de la contrainte et allongement à la rupture en fonction du taux de TPS pour les mélanges PP/PEHD/TPS, le TPS est un polymère très rigide, contient des particules d'amidon solide, et cela ne nécessite pas une contrainte élevée pour la rupture, comme nous avons remarqué la diminution du taux de l'allongement à la rupture en augmentant le taux de TPS. L'addition de 10% de l'amidon thermoplastique a conservé presque des mêmes propriétés telle que la contrainte et l'allongement à la rupture en comparée avec l'échantillon de référence PP/PEHD.

La **Figure III.23** représente la variation de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'organo-argile pour les mélanges PEHD/PP/TPS, la contrainte à la rupture montre une augmentation de la contrainte absorbée pour les échantillons contenant 2,5 et 3,5 de Mmt, ce qui reflète le caractère dominant de rigidité d'organo-argile. Avec une petite diminution pour le mélange contenant 4,5 d'organo argile, contrairement à l'allongement à la rupture, nous avons remarqué une diminution de taux de l'allongement pour tous les composites contenant l'organo-argile,

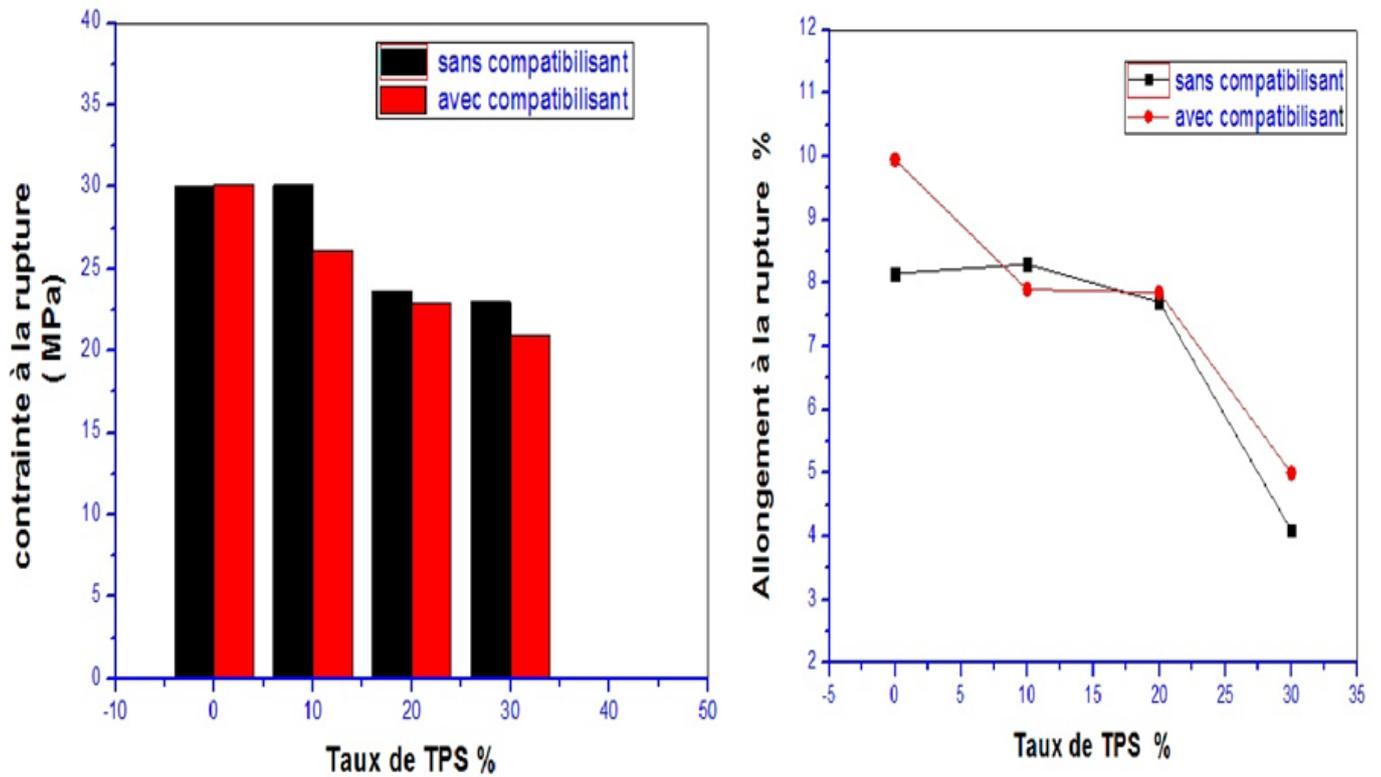


Figure III.22 : Allongement et contrainte à la rupture des mélanges en fonction de TPS

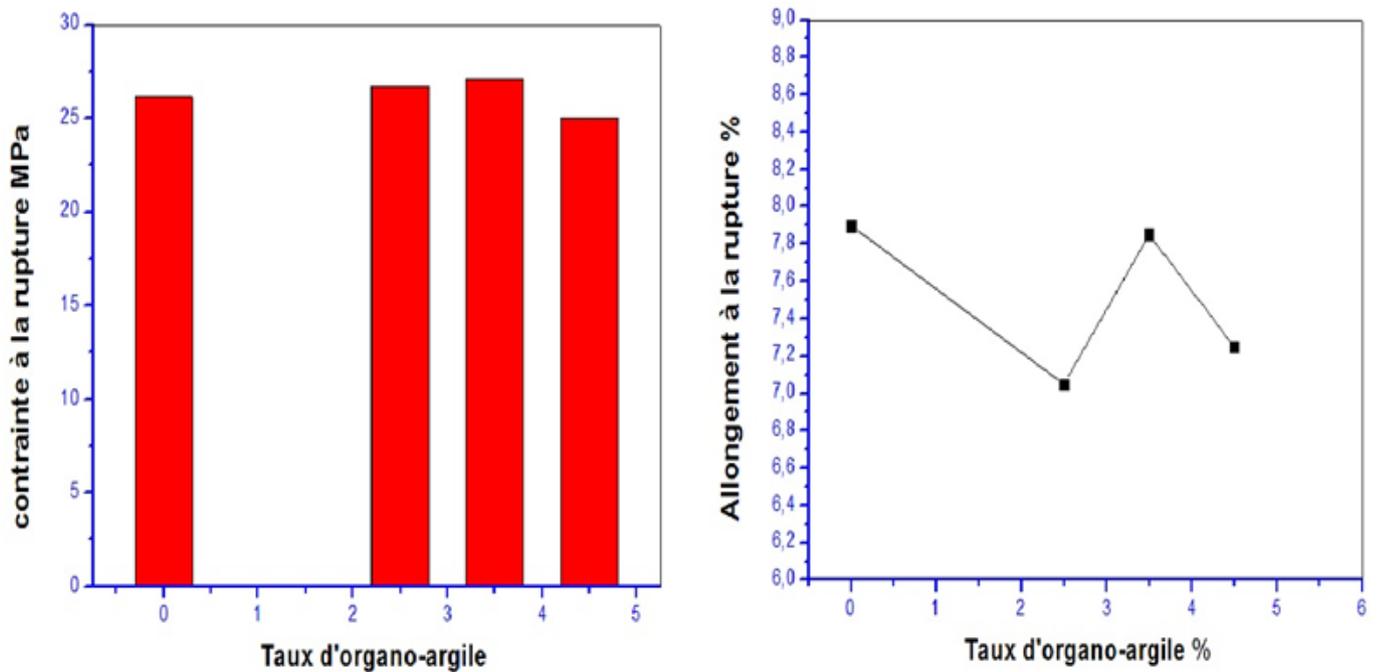


Figure III.23 : Allongement et contrainte à la rupture des mélanges en fonction du taux de l'organo-argile

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous nous sommes cherché à comprendre par ce travail l'effet de l'amidon thermoplastique, la nano charge sur les propriétés des mélanges PP/PEHD, cela nous a amené à faire des relations entre les propriétés morphologiques des mélanges et les propriétés obtenues par les caractérisations structurales, thermiques, rhéologiques, et mécaniques.

La première étape de cette étude a été consacrée à l'étude des mélanges PP/PEHD. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la structure chimique, Aucun effet significatif des conditions de mise en œuvre sur la structure chimique n'a pu être mis en évidence. Malgré des structures chimiques similaires le Polyéthylène et le Polypropylène sont immiscibles et incompatibles, l'immiscibilité et l'incompatibilité du mélange polyéthylène/polypropylène due à la séparation de phases, qui produise par l'augmentation de la tension interraciale.

L'utilisation de polyoléfine polaire (PE-g-MA) comme agent compatibilisant a permis une modulation des propriétés de l'interface. Son effet sur la morphologie s'est la réduction de la tension inter-faciale par la réduction des tailles des particules de PEHD dispersé dans le PP, nous avons mis en évidence l'existence d'une meilleure adhésion au sein des mélanges élaborés avec le PE-g-MA, Cela s'est reflété positivement sur les propriétés mécaniques du mélange PP/PEHD. Ces observations ont été confirmées par étude du comportement lors du mélange et l'indice de fluidité, une augmentation de la viscosité a été obtenue, par conséquent, la quantité d'extrusion a diminué, cela peut être une indication d'une interaction physique entre les mélanges PP/PEHD produits par l'addition de PE-g-MA.

Par la suite, l'amidon thermoplastique de différents teneurs 10% en pds, 20 % en pds et 30 % en pds ont été ajoutées dans le mélange PP/PEHD avec et sans compatibilisant, avec l'objectif d'étudier l'influence de ce dernier sur toutes les propriétés présenté dans ce travail. Selon les tests et les expérimentations réalisées, les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

➤ Pour les propriétés morphologiques, l'ajout d'amidon thermoplastique tend à Couvrir le mélange PP/HDPE (encapsulation). Pour une teneur de 10 % en pds de TPS nous avons observé une morphologie nodulaire, le TPS est dispersé sous la forme d'inclusions dans la matrice PP/PEHD , les nodules présenter une structure sphérique et cylindrique. Pour une teneur de 20 % en pds de TPS, une

morphologie co-continue est obtenue. Une structure composée de deux phases continues est observée par percolation des nodules de chacune des phases. Pour une teneur de 30 % en pds de TPS, ce dernier a tendance à recouvrir la matrice (encapsulation) comme nous l'avons observé.

- D'après les analyses thermiques,

les produits de décomposition de l'amidon thermoplastique protègent les mélanges PP/PE et PP/PE-g-MA/PE de la dégradation thermique.

- Pour les propriétés rhéologiques,

l'ajout de TPS provoque une diminution de l'indice de fluidité en augmentant le taux d'amidon thermoplastique à 20%, cela peut être dû à une certaine compatibilité entre PP/PE et amidon thermoplastique. Mais, l'ajout de 30% a un effet antagoniste. Une augmentation de l'indice de fluidité est obtenue lors de l'ajout du TPS au mélange PP/PE-g-MA/PEHD, qui peut être due à la présence des fonctions polaires présentes dans le TPS et le PE-g-MA

- Teste de traction

Réduction de la résistance à la traction : L'incorporation d'amidon thermoplastique, en tant que matériau plus mou que le PP/PEHD, peut entraîner une réduction de la résistance à la traction du matériau. Les liaisons entre l'amidon et la matrice PP/PEHD peuvent être moins fortes que les liaisons du PP/PEHD, ce qui peut affecter négativement la résistance mécanique.

- Concernant les propriétés mécaniques, nous concluons que l'ajout de TPS au mélange de Référence et au mélange de référence compatible, a diminué la résistance aux chocs.

Pour les nanocomposites nous avons étudié l'effet de la nanocharge (Mmt) sur nos composites et à partir des différents résultats nous avons tiré les conclusions suivantes :

✚ L'ajout de nano-argile au système a diminué l'indice de fluidité, cela peut être dû à la réaction entre l'agent modificateur de l'argile et l'anhydride maléique étant présent dans le PE-g-MA ou/et l'hydroxyde dans le glycérol.

✚ L'augmentation de la température de début de dégradation est due à la dispersion des couches argileuses ; qui interfèrent avec la diffusion de l'oxygène dans notre système.

N° Ordre...../FT/UMBB/2023

✚ les résultats de DRX montrent une bonne dispersion des couches de nano-argile, c'est-à-dire disons l'obtention d'une structure exfoliée et/ou partiellement exfoliée.

✚ L'incorporation de 2,5 % de nano-argile augmente légèrement la résistance aux chocs de notre système.

Perspectives

Le mélange d'amidon avec les polyoléfines peut avoir plusieurs perspectives en fonction de l'application finale souhaitée.

Dans l'industrie des plastiques, l'amidon peut être utilisé comme additif dans les polyoléfines pour améliorer leurs propriétés mécaniques et leur biodégradabilité. L'ajout d'amidon aux polyoléfines peut également réduire le coût des matériaux, car l'amidon est souvent moins cher que les polymères pétrochimiques. Les mélanges d'amidon et de polyoléfines peuvent être utilisés pour fabriquer des films, des sacs, des récipients et d'autres produits moulés par injection.

Cependant, il est important de noter que les mélanges d'amidon et de polyoléfines présentent également des inconvénients. L'amidon est hygroscopique, ce qui signifie qu'il a tendance à absorber l'humidité de l'environnement, ce qui peut affecter la qualité des produits finis. De plus, l'amidon peut se dégrader lorsqu'il est exposé à des températures élevées, ce qui peut rendre les produits moins résistants à la chaleur.

En résumé, le mélange d'amidon avec les polyoléfines peut offrir des avantages en termes de biodégradabilité et de coût, mais il est important de prendre en compte les défis liés à la manipulation de l'amidon et à sa résistance à la chaleur.

En complément de ce travail nous proposons les perspectives suivantes :

- Utilisation de plusieurs plastifiants avec différents pourcentage pour transformer l'amidon en matériaux thermoplastique .
- Utilisation de l'amidon en petites quantités inférieur a 10 % pour l'utilisera comme un agent compatibilisant .
- Analysé par MET pour analyser la morphologie au cœur de notre matériaux
- Utilisation de l'organo-argile comme agent compatibilisant.
- Analysé la biodégradation des échantillons étudiés
- Cette étude pourrait également englober le développement de méthodes de mesure et l'évaluation de la biodégradation.

Références

- [1]. Pukánszky, B. (2019). *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*. Springer.
- [2]. Dodiuk, H., & Goodman, S. H. (2015). *Handbook of Thermoset Plastics* (3rd ed.). William Andre.
- [3]. Gao, J., Wang, D., Wu, J., & Liu, H. (2019). Improvement of properties of recycled polypropylene (PP) and polyethylene (PE) blends compatibilized with maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) by adding polypropylene-based thermoplastic elastomer (TPE). *Polymer Testing*, 76, 251-258.
- [4]. Thomas, S., Paul, S. A., & Pothan, L. A. (2016). *Nanotechnology: Principles and Practices in Polymer Systems*. John Wiley & Sons.
- [5]. Zhang, L., Rempel, G. L., & Cunningham, M. F. (2019). Mechanical Properties of Polyolefin-Based Polymer Blends: Effect of Blend Morphology. In *Polyolefin Blends* (pp. 109-138). Springer, Cham.
- [6]. Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.
- [7]. Paul, D. R., & Newman, S. (Eds.). (2012). *Polymer Blends: Volume 1: Formulation*. John Wiley & Sons.
- [8]. Carraher Jr, C. E. (2016). *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry* (7th ed.). CRC Press
- [9]. Meng, W., & Bikiaris, D. (2015). *Polypropylene: Structure, Blends and Composites: Volume 2 Copolymers and Blends*. Springer
- [10]. Brüning, K., & Döring, M. (2016). *Polymer Blends: Volume 2: Processing, Morphology, and Properties*. John Wiley & Sons.
- [11]. Wang, Q., & Yang, J. (2019). Development of compatibilizers for immiscible polymer blends: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 122, 92-103
- [12]. Thompson, R. C., Moore, C. J., vom Saal, F. S., & Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153-2166
- [13]. Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Biodegradable polymers. *Materials*, 2(2), 307-344.
- [14]. Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641.
- [15]. Utracki, L. A. (1983). Melt flow of polymer blends. *Polymer Engineering & Science*, 23(11), 602-609.
- [16]. Leibler, L. (2003). « Thermodynamique des mélanges de polymères – Aspect théorique - Diagramme de phase », Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris , pp : 38.
- [17]. Champetier, G. (1972). « Chimie macromoléculaire », Tome 2, Herman, Paris.
- [18]. Li, H., & Sundararaj, U. (2009). Morphology development of polymer blends in extruder: the effects of compatibilization and rotation rate. *Macromolecular chemistry and physics*, 210(10), 852-863.

- [19]. Perrot, Y. (2006). Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance-Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud).
- [20]. Crespy, A., Joncour, B., Prevost, J. P., Cavrot, J. P., & Caze, C. (1986). Étude de la compatibilité d'un système polyamide/phase caoutchoutique modifiée par l'anhydride maléique-II: Variations des propriétés du système en fonction du taux de modification de la phase caoutchoutique incorporée. *European polymer journal*, 22(7), 505-509.
- [21]. Belekian, D. (2012). Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxy et/ou d'alcoxyamines (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [22]. Padwa, A. R. (1992). Compatibilized blends of polyamide-6 and polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 32(22), 1703-1710.
- [23]. Raval, H., Singh, Y. P., Mehta, M. H., & Devi, S. (1991). Morphology-properties relationship in ternary polyamide-6/lDpe/modified lDpe blends: Part II. *Polymer international*, 26(2), 105-113.
- [24]. Methenni, A. (2012). Caractérisation en ligne du taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène par la spectroscopie de fluorescence.
- [25]. Subramanian, N., & Nelson, T. J. (1993). Mechanical properties of blends of nylon 6 with chemically modified polypropylene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 32(6), 635-645.
- [26]. Martínez, J. M. G., Taranco, J., Laguna, O., & Collar, E. P. (1994). Modification of polypropylene by maleic anhydride. *International polymer processing*, 9(3), 246-251.
- [27]. Crespy, A., Joncour, B., Prevost, J. P., Cavrot, J. P., & Caze, C. (1986). Étude de la compatibilité d'un système polyamide/phase caoutchoutique modifiée par l'anhydride maléique-II: Variations des propriétés du système en fonction du taux de modification de la phase caoutchoutique incorporée. *European polymer journal*, 22(7), 505-509.
- [28]. Cimmino S., Coppola F., D'Orazio L., Greco R., Maglio G., Malinconico M., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G. (1986). "Ternry nylon -6/rubber/modified rubber blends : effect of the mixing procedure on morphology, mechanical and impact properties", *Polymer*, 27 (12),
- [29]. S. Wu. (1985). Phase structure and adhesion in polymer blend: a criterion for rubber toughening. *Polymer*, 26: 1855-1863.
- [30]. Garcia, M. G. C., Hongbo, L. I., & MARCOS, B. (2013). Etude des mélanges co-continus d'acide polylactique et d'amidon thermoplastique (PLA/TPS) (Doctoral dissertation, Université de Sherbrooke).
- [31]. Macosko, C. W. (2000). "Morphology development and control in immiscible polymer blends". *Macromolecular Symposia*, volume 149, p. 171-184.

- [32]. Yuan, Z. et Favis, B. D. (2005). "Coarsening of immiscible co-continuous blends during quiescent annealing". *AICHE Journal*, volume 51, numéro 1, p. 271-280.
- [33]. Reignier, J. et Huneault, M. A. (2006). "Préparation of interconnected poly(e-caprolactone) porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching". *Polymer*, volume 47, numéro 13, p. 4703-4717.
- [34]. D'orazio, L., Greco, R., Mancarella, C., Martuscelli, E., Ragosta, G., & Silvestre, C. J. P. E. (1982). Effect of the addition of ethylene-propylene random copolymers on the properties of high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends: Part 1 morphology and impact behavior of molded samples. *Polymer Engineering & Science*, 22(9), 536-544.
- [35]. Torza, S., & Mason, S. G. (1970). Three-phase interactions in shear and electrical fields. *Journal of colloid and interface science*, 33(1), 67-83.
- [36]. Torza, S., and S. G. Mason. (1970). "Three-phase interactions in shear and electrical fields." *Journal of colloid and interface science* 33.1: 67-83.
- [37]. Stehling, F. C., Huff, T., Speed, C. S., & Wissler, G. (1981). Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends. *Journal of applied polymer science*, 26(8), 2693-2711.
- [38]. Teh, J. W., Rudin, A., & Keung, J. C. (1994). A review of polyethylene–polypropylene blends and their compatibilization. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 13(1), 1-23.
- [39]. Tchomakov, K. P., Favis, B. D., Huneault, M. A., Champagne, M. F., & Tofan, F. (2005). Mechanical properties and morphology of ternary PP/EPDM/PE blends. *The canadian journal of chemical engineering*, 83(2), 300-309.
- [40]. Nemirovski, N., Siegmann, A., & Narkis, M. (1995). Morphology of ternary immiscible polymer blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 34(4), 459-475.
- [41]. Reignier, J., & Favis, B. D. (2000). Control of the subinclusion microstructure in HDPE/PS/PMMA ternary blends. *Macromolecules*, 33(19), 6998-7008.
- [42]. Hemmati, M., Nazokdast, H., & Shariat Panahi, H. (2001). Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effects of melt viscosity and interfacial interaction. *Journal of applied polymer science*, 82(5), 1129-1137.
- [43]. Kwon, J. Y., Singh, N. J., Kim, H. N., Kim, S. K., Kim, K. S., & Yoon, J. (2004). Fluorescent GTP-sensing in aqueous solution of physiological pH. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 8892-8893.

- [44]. Fortelny, R. H., Petter-Puchner, A. H., & Glaser, K. S. (2009). Fibrin sealant (Tissucol) for the fixation of hiatal mesh in the repair of giant paraesophageal hernia: a case report. *Surgical Laparoscopy Endoscopy & Percutaneous Techniques*, 19(3), e91-e94.
- [45]. Virgilio, N., Desjardins, P., L'Espérance, G., & Favis, B. D. (2009). In situ measure of interfacial tensions in ternary and quaternary immiscible polymer blends demonstrating partial wetting. *Macromolecules*, 42(19), 7518-7529.
- [46]. technique de l'ingénieure
- [47]. Wertz, J. L. (2011). L'amidon et le PLA: deux biopolymères sur le marché. Note de Synthèse.
- [48]. Teyssandier, F. (2011). Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [49]. Guilbot A., Mercier C. (1985). Starch, dans "The polysaccharides vol 3". Ed G.O. Aspinall.
- [50]. BOURSIER, B. (2005). *Amidons* natifs et amidons modifiés alimentaires. Ed. Techniques Ingénieur.
- [51]. Schwach, E. (2004). Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié: relations structure-propriétés, approches de la compatibilisation. (Doctoral dissertation, Reims).
- [52]. Landreau, E. (2008). Matériaux issus de ressources renouvelables. Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilisés (Doctoral dissertation, Reims).
- [53]. Poutanen, K., & Forssell, P. (1996). Modification of starch properties with plasticizers *Trends in polymer science*, 4(4), 128-132.
- [54]. Tomka, I. (1991). Thermoplastic starch. In *Water Relationships in Foods* (pp. 627-637). Springer, Boston, MA.
- [55]. Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B., & Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, 96(3), 380-386.
- [56]. Bélard, L. (2007). Nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié (Doctoral dissertation, Reims).
- [57]. Gontard, N., Guilbert, S., & CUQ, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of food science*, 58(1), 206-211.
- [58]. Mali, S., Karam, L. B., Ramos, L. P., & Grossmann, M. V. E. (2004). Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(25), 7720-7725.

N° Ordre...../FT/UMBB/2023

- [59]. Avérous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41(11), 4157-4167.
- [60]. Della Valle, G., Buleon, A., Carreau, P. J., Lavoie, P. A., & Vergnes, B. (1998). Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology*, 42(3), 507-525.
- [61]. Siot, A. (2018). Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés (Doctoral dissertation, IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom).
- [62]. Bleak F. (2001). les nanocomposites a matrice polymere,ed rhone,alpes ,p11.
- [63]. Elbaz M. (2004). les nanocomposites à matrice organique, master nanotéchnologie, Lyon , 5, disponible sur le site : http://www.lmops.univ-metz.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=220&Itemid=123&lang=fr
- [64]. Bourigot S., Vanderhart D.L, Gilman J.W. (2003). *Journal of Polymer Science :part B :polymer physique* vol.41,N.24 3188-3213.
- [65]. Dupuis D., et al., (2012). Nanocomposites à nanocharges lamellaire, technique de l'ingénieur, ENSA de Lyon, N 2610-7.
- [66]. Gloguen J.M., Lefebvre J.M. (2007). nanocomposites polymères /silicates en feuillets, technique de l'ingénieur.
- [67]. Vaia R.A., Giannelis E.P. (1997). *Macromolecules*, 30, p. 7990-7999.
- [68]. Le Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [69]. Puerton F. (2008). Nanocomposites à matrice thermoplastiques et renforts plaquettaires : relations élaboration-structure-propriétés ; thèse de doctorat ; Université Lille 1.
- [70]. Sinha Ray S, Pouliot S, Bousmina M, Utracki LA. (2004). Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. *Polymer*; 45:8403-13.
- [71]. wache R. (2004). formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles ; thèse de doctorat ; université de Bretagne occidental; 67.
- [72]. Jose, S., Aprem, A. S., Francis, B., Chandy, M. C., Werner, P., Alstaedt, V., & Thomas, S. (2004). Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. *European Polymer Journal*, 40(9), 2105-2115.
- [73]. W. Shujun, Y. Jiugao, y. Jinglin. (2005). "Preparation and characterization of compatible

- Thermoplastic starch/polyethylene blends”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.: 87, pp 385- 401.
- [74]. Fang, C., Nie, L., Liu, S., Yu, R., An, N., & Li, S. (2013). Characterization of polypropylene–polyethylene blends made of waste materials with compatibilizer and nano-filler. *Composites Part B: Engineering*, 55, 498-505.
- [75]. Chiu, F. C., Yen, H. Z., & Lee, C. E. (2010). Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. *Polymer Testing*, 29(3), 397-406.
- [76]. Waryat, W., Romli, M., Suryani, A., Yuliasih, I., & Johan, S. (2013). Using of compatibilizer for improve morphological physical and mechanical properties of biodegradable plastic from thermoplastic-strach-polyetylene blends. *Indonesian Journal of Materials Science*, 14(3), 131218.
- [77]. Sabetzadeh, M., Bagheri, R., & Masoomi, M. (2016). Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. *Carbohydrate polymers*, 141, 75-81.
- [78]. Teyssandier, F. (2011). Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [79]. Chow, W. S., Ishak, Z. M., Karger-Kocsis, J., Apostolov, A. A., & Ishiaku, U. S. (2003). Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 44(24), 7427-7440.
- [80]. Boutefra, M. (2013). Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique (Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).
- [81]. Ehrenstein, G. W., & Montagne, F. (2000). *Matériaux polymères: structure, propriétés et applications*. Hermès science publications.
- [82]. Shi, D., Yang, J., Yao, Z., Wang, Y., Huang, H., Jing, W., ... & Costa, G. (2001). Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer*, 42(13), 5549-5557.
- [83]. Ho, R. M., Su, A. C., Wu, C. H., & Chen, S. I. (1993). Functionalization of polypropylene via melt mixing. *Polymer*, 34(15), 3264-3269.
- [84]. Gomri, F. (2010). Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. (Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).
- [85]. Caillere, S., SIMONE, C., STEPHANE, H., & MICHEL, R. (1982). *Minrologie des argiles I: structures et propriétés physicochimiques*.
- [86]. Le Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

- [87]. Landreau, E. (2008). Matériaux issus de ressources renouvelables. Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilisés (Doctoral dissertation, Reims)
- [88]. KHelfi, I. (2015). Nouveau mode de réticulation du Polypropylène isotactique. Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).
- [89]. Sylvain, B. (2004). Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [90]. Tang, Y., Hu, Y., Wang, S., Gui, Z., & Chen, Z. (2003). Preparation of poly (propylene)/clay layered nanocomposites by melt intercalation from pristine montmorillonite (MMT). *Polymers for Advanced Technologies*, 14(10), 733-737.
- [91]. Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N., & Usuki, A. (2001). A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 42(23), 9633-9640.
- [92]. Landreau, E. (2008). Matériaux issus de ressources renouvelables. Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilisés (Doctoral dissertation, Reims).
- [93]. Hammache, Y., Serier, A., & Chaoui, S. (2020). Starch from plant extract to plastic component. *J. New. Technol. Mater.* Vol. 10, N°01. 18-25.
- [94]. Chaoui, S. (2010). Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale. (Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).
- [95]. Waryat, W., Romli, M., Suryani, A., Yuliasih, I., & Johan, S. (2013). Using of compatibilizer for improve morphological physical and mechanical properties of biodegradable plastic from thermoplastic-starch-polyethylene blends. *Indonesian journal of materials Science*, 14(3), 131218.
- [96]. Thakore, I. M., Iyer, S., Desai, A., Lele, A., & Devi, S. (1999). Morphology, thermomechanical properties, and biodegradability of low density polyethylene/starch blends. *Journal of applied polymer science*, 74(12), 2791-2802.
- [97]. Shujun, W., Jiugao, Y., & Jinglin, Y. (2005). Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3), 395-401.
- [98]. Imam, S. H., Gordon, S. H., Greene, R. V., & Niño, K. A. (1996). Starch biodegradation (in starch-plastic blends). *Polymeric materials encyclopedia*, 10, 7892-7901.
- [99]. Nguyen, H. D., Lloyd-Jones, L. R., & McLachlan, G. J. (2016). A universal approximation theorem for mixture-of-experts models. *Neural computation*, 28(12), 2585-2593.
- [100]. Zdiri, K., Elamri, A., & Hamdaoui, M. (2017). Advances in thermal and mechanical behaviors of PP/clay nanocomposites. *Polymer-plastics technology and engineering*, 56(8), 824-840.
- [101]. Chiu, F. C., Fu, S. W., Chuang, W. T., & Sheu, H. S. (2008). Fabrication and characterization of polyamide 6, 6/organo-montmorillonite nanocomposites with and without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. *Polymer*, 49(4), 1015-1026.

- [102]. Chiu, F. C., Yen, H. Z., & Chen, C. C. (2010). Phase morphology and physical properties of PP/HDPE/organoclay (nano) composites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer. *Polymer Testing*, 29(6), 706-716.
- [103]. Chiu, F. C., Yen, H. Z., & Lee, C. E. (2010). Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. *Polymer Testing*, 29(3), 397-406.
- [104]. Jose, S., Aprem, A. S., Francis, B., Chandy, M. C., Werner, P., Alstaedt, V., & Thomas, S. (2004). Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. *European polymer journal*, 40(9), 2105-2115.
- [105]. Flores, A., Aurrekoetxea, J., Gensler, R., Kausch, H. H., & Baltá Calleja, F. J. (1998). Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content. *Colloid and Polymer Science*, 276, 786-793.
- [106]. Phothisarattana, D., Wongphan, P., Promhuad, K., Promsorn, J., & Harnkarnsujarit, N. (2021). Biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) and thermoplastic starch-blended TiO₂ nanocomposite blown films as functional active packaging of fresh fruit. *Polymers*, 13(23), 4192.
- [107]. Kormin, S., Kormin, F., Beg, M. D. H., & Piah, M. B. M. (2017). Physical and mechanical properties of LDPE incorporated with different starch sources. In *IOP conference series: Materials science and engineering* (Vol. 226, No. 1, p. 012157).
- [108]. Nazrin, A., Sapuan, S. M., Zuhri, M. Y. M., Ilyas, R. A., Syafiq, R. S. F. K. S., & Sherwani, S. F. K. (2020). Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications. *Frontiers in chemistry*, 8, 213.
- [109]. Huneault, M. A., & Li, H. (2012). Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S1), E96-E108.
- [110]. Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.

Résumé :

Dans le cadre de cette recherche, une proportion de 80% de polypropylène (PP) a été mélangée avec 20% de polyéthylène haute densité (PEHD), avec et sans un agent compatibilisant (5% PE-g-MA), au moyen d'une extrudeuse monovis. De plus, un amidon thermoplastique préparé via un turbo-mélangeur a été ajouté à diverses concentrations, à savoir 10%, 20%, et 30%. Pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques, la montmorillonite a été incorporé en tant que nano-charge, à des proportions de 2,5%, 3,5%, et 4,5%. Tous les composites ont été élaborés au moyen d'un mélangeur interne. Diverses analyses, telles que l'infrarouge (IR), la thermogravimétrie (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), des tests de traction et de choc, et l'indice de fluidité (IF), ont été réalisées pour évaluer les propriétés structurales, morphologiques, rhéologiques, thermiques et mécaniques. L'objectif principal de cette étude est d'analyser l'impact de l'amidon thermoplastique et de la montmorillonite sur les propriétés des mélanges PP/PEHD, avec et sans compatibilisant.

Mots clés : Polypropylène, polyéthylène, PEHD-g-MA, Organoargile, amidon plastifiée, Morphologie, Rhéologie, Propriétés au choc.

Abstract :

In the context of this research, a proportion of 80% polypropylene (PP) was blended with 20% high-density polyethylene (HDPE), both with and without a compatibilizing agent (5% PE-g-MA), using a single-screw extruder. Additionally, a thermoplastic starch prepared via a turbo mixer was added at various concentrations, namely 10%, 20%, and 30%. To enhance the mechanical and thermal properties, montmorillonite was incorporated as a nano-filler at proportions of 2.5%, 3.5%, and 4.5%. All composites were prepared using an internal mixer. Various analyses, including infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), tensile and impact tests, and melt flow index (MFI), were conducted to evaluate the structural, morphological, rheological, thermal, and mechanical properties. The primary objective of this study is to analyze the impact of thermoplastic starch and montmorillonite on the properties of PP/HDPE blends, with and without a compatibilizing agent.

Keywords : polypropylene, polyethylene, PEHD-g-MA, organoclay, plasticized starch, morphology, rheology, and impact properties..

ملخص

في إطار هذا البحث، تم خلط نسبة 80% من البولي بروبيلين (PP) مع 20% من البولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD)، بوجود و بدون وكيل متوافق (5% PE-g-MA) باستخدام آلة البثق ذات المسمار الواحد. بالإضافة إلى ذلك، تمت إضافة النشاء الحراري الذي تم تحضيره ب الخلاط المحرك بنسب مختلفة وهي 10%، 20%، و30%. ولتحسين الخصائص الميكانيكية والحرارية تم اضافة الطين المعالج المونتموريونيت بنسب مختلفة 2.5%، 3.5%، و4.5%. تم تحضير جميع المكونات باستخدام الخلاط. تم إجراء تحليلات متنوعة، بما في ذلك التحليل بالأشعة تحت الحمراء (IR)، تحليل التفاعل الحراري (TGA)، كالوريمترية الفرق التصويري (DSC)، تفريق أشعة الإكس-راي (XRD)، الميكروسكوبية الإلكترونية بالمسح (SEM)، اختبارات الشد والصدمة، ومؤشر التدفق الانصهاري (MFI). لتقييم الخصائص الهيكلية، والشكلية، والريولوجية، والحرارية، والميكانيكية. الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو تحليل تأثير النشاء الحراري والمونتموريونيت على خصائص خلانط PP/HDPE بوجود و بدون متوافق .

مفاتيح: البولي بروبيلين، البولي إيثيلين، بولي إيثيلين عالي الكثافة مع الأنيون الحامضي المالك، الطين العضوي، النشا الملدن، التشكيل المرفولوجي، الريولوجيا و الخصائص الميكانيكية.