

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés

**Option : Génie Chimique**

Etude des propriétés structurales d'un matériau à base  
d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à  
l'état fondu

Présenté par :

**DJEBBARI Mohamed diah ElhaQ**

**Devant le jury composé de :**

Président : BOURMEL Cherifa

Encadreur : SMAIL Dalila

Examineur : DJEBABRA Sihem

Co-encadreur : LOUCIF Amina

# Remerciements

*Je remercie, tout d'abord ALLAH, de sa générosité, et sa bonté de ce qu'il m'a guidée, jusqu'au bout pour atteindre séjours où je soutiens mon mémoire qui est le fruit d'années de travail et patience.*

*Comme le Prophète MOHAMED (que le salut soit sur lui), nous a dit que celui qui ne remercie pas les gens ne remercie jamais le DIEU, je remercie mon encadreur, Docteur : SMAÏL Dalila.*

*Nous remercions très profondément Mme AMINA LOUCIF pour son aide et ses encouragements.*

*Nous remercions également les membres de jury Mme C.BOUREMEL et Mme S.DJEBABRA pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour nous avoir honorés de leurs présences en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A mon père, mon premier encadrant, depuis ma naissance ;*

*A ma très chère mère : qu'elle trouve ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera à la hauteur de ses sacrifices et ses prière pour moi ;*

*A mes sœurs et frères : à qui je souhaite beaucoup de réussite et de bonheur ;*

*A tous mes amies et amis qui me sont chers, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment : qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus évoués et me vœux les plus sincères ;*

*Que dieu le tout puissant vous préserve tous et vous procure sagesse et bonheur*

# Sommaire

Liste des tableaux et figures .....	I
Introduction Générale .....	1

## Chapitre I

I. Nanocomposite à base d'argile .....	3
I. 1 Argile .....	3
I.1.1 Définition de l'argile .....	3
I.1.2 Classification des argiles lamellaires .....	4
I.1.3 Structure et propriétés chimiques des argiles .....	6
I.1.4 Traitement organique des argiles naturelles .....	7
I.2 Les Nanocomposites .....	11
I.2.1 Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites .....	11
I.2.2 Préparation des Nanocomposites .....	11
I.2.2.1 Polymérisation in-situ .....	11
I.2.2.2 Intercalation en solution .....	12
I.2.2.3 Mélanges à l'état fondu .....	13
I.2.3 Structure des nanocomposites .....	14

## Chapitre II

II. Amidon .....	16
II.1 Définition .....	16
II.2 Structure .....	16
II.2.1 Composition et structure moléculaire .....	16
II.2.1.1 Amylose .....	17
II.2.1.2 Amylopectine .....	18
II.3 Structure supramoléculaire .....	20
II.4 Structure morphologique .....	21
II.5 Propriété .....	22
II.5.1 Propriétés physico-chimiques .....	22
A- Propriétés physiques .....	22
B- Propriétés chimiques .....	23
II.5.2 Propriétés hydrothermiques .....	23
II.5.2.1 La gélatinisation – L'empesage .....	24
II.5.2.2 La rétrogradation .....	24
II.5.3 L'amidon comme matériau .....	25
II.5.3.1 Hydrolyse .....	25
II.6 Utilisation de l'amidon dans l'industrie .....	26
II.6.1 Industrie pharmaceutique .....	26
II.6.2 Industrie alimentaire .....	26
II.6.3 Industrie des pâtes et papier .....	26
II.6.4 Industrie des textiles .....	27
II.6.5 Industrie des adhésifs .....	27
II.7 Transformation de l'amidon .....	27
II.7.1 Plastification de l'amidon .....	28
II.7.2 Rôle et influence de plastifiant .....	28

II.7.2.1 Phénomène de sorption .....	29
II.7.2.2 Processus de gélatinisation.....	29
II.7.3 Propriétés de l'amidon plastifié.....	30
II.7.3.1 Propriétés physiques et thermiques .....	30
II.7.3.2 Propriétés rhéologiques de l'amidon plastique à l'état fondu .....	31

## Chapitre III

III Partie expérimentale .....	32
III. 1 Matériaux utilisés.....	32
III.1.1 Polypropylène .....	32
III.1.2 Argile .....	32
1. La Cloisite 20A.....	32
2. Argile modifiée au laboratoire .....	32
A. Préparation de l'argile sodique .....	33
B. Organophilisation de l'argile sodique .....	33
III.1.3 Amidon .....	34
III.1.4 Plastifiants .....	35
III.1.5 Agent comptabilisant .....	35
III.2 Préparation de l'amidon plastifié .....	36
III.3 Préparation des mélanges .....	36
III.4 Procédure expérimentale.....	37
III .4.1 Fabrication des plaquettes (Moulage par compression).....	40
III.5 Méthodes d'Analyses.....	40
III.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	40
III.5.2 Diffraction des rayons X.....	40

## Chapitre IV

IV Résultats et Discussion .....	42
IV. 1 Propriétés Structurales .....	42
IV.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier(IRTF) .....	42
➤ pectre IRTF de Polypropylène(PP) vierge.....	43
➤ Spectre IRTF de l' Amidon Natif et thermoplastic(TPS) .....	44
➤ IRTF de l'agent compatibilisant (PP-g-MA).....	44
➤ IRTF des nanocomposites polypropylène/C16-Mt/TPS/PP-g-MA .....	45
IV.1.2 Caractérisation par diffraction de Rayons X .....	48
Conclusion Générale .....	54
Références .....	56

## Liste des Tableaux

- Tableau II.1 :** Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources.
- Tableau II.2 :** Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons
- Tableau II.3 :** Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon.
- Tableau III.1 :** Caractéristiques de la Cloisite 20A
- Tableau. III.2 .** Caractéristiques de l' Amidon
- Tableau III.3 .** Caractéristiques de l'anhydride maléique
- Tableau III.4.** Composition des échantillons

## Liste des Figures

- Figure I.1 :** Illustration schématique des arrangements d'atomes dans la Montmorillonite
- Figure I.2 :** Principaux modèles des motifs cristallographiques des argiles lamellaires
- Figure I.3:** Classification des principales catégories d'argiles
- Figure I.4 :** Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile montmorillonite.
- Figure I.5:** Représentation de l'ammonium Quaternaire couramment employé pour le traitement des argiles lamellaires à application nanocomposites à matrice polymère. Les deux chaînes aliphatiques hydrocarbonées contiennent 18 atomes de carbone.
- Figure I.6:** Représentation des différentes configurations des molécules d'ammonium entre les feuillets d'argile de type smectite en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées
- Figure I.7 :** Influence de la température d'échange cationique sur les distances basâtes obtenues en diffraction de rayons X : (a) -50°C, b- 80°C.
- Figure I.8:** Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par Polymérisation in-situ.
- Figure I.9 :** Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al.
- Figure I.10 :** Différentes structures de nanocomposites.

**Figure II. 1** : Structure de l'amylose.

**Figure II. 2** : Structure moléculaire de l'amylopectine.

**Figure II.3** : Amidon en lumière polarisée.

**Figure II.4** : Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

**Figure II. 5** : Influence d'un traitement hygrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon.

**Figure III.1** . Appareil de tamiseur

**Figure III.2** . Structure de L'Amidon

**Figure III .3** . Structure de Glycerol.

**Figure III . 4** . Structure du polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) .

**Figure III.5** . Description de la méthodologie expérimentale

**Figure III.6** : Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : – (a) chambre de malaxage, – (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.

**Figure III.7** : Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée

**Figure IV.1** : Spectre IRTF de l'argile modifiée

**Figure IV.2** : Spectre IRTF de Polypropylène vierge (PP).

**Figure IV.3** : Spectre IRTF de l'Amidon natif et Thermoplastic(TPS).

**Figure IV.4** : Spectre IRTF de l'agent compatibilisant (PP-g-MA).

**Figure IV.5** : Spectre IRTF de l'échantillon E.

**Figure IV.6** : Spectre IRTF de PP/TPS/C16-Mt( l'échantillon C).

**Fig IV.7:** Spectre IRT F de PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA(mélange A).

**Figure IV.8** Diffractogramme de DRX de l'argile sodique(Na-Mt) et l'argile modifiée(C16-Mt).

**Figure IV.9** : Diffractogramme de DRX de PolyPropylène.

**Figure IV.10** : Diffractogramme de DRX de l'échantillon E(PP/TPS, 80/20).

**FigureIV.11** : Diffractogramme de DRX de l'échantillon B(PP/TPS/10%PP-g-MA).

**Figure IV.12** : Diffractogramme DRX de L'échantillon D(PP/TPS/5%PP-g-MA).

**Figure IV.13** : Diffractogramme DRX de l'échantillon A(PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA).

**Figure IV.14** : Diffractogramme DRX de l'échantillon F(PP/TPS/Cloisite/PP-g-MA).

**Figure IV. 15** : Diffractogramme de DRX de l'échantillon C(PP/TPS/C16-Mt).

**Figure IV. 16** : Diffractogramme de DRX de l'échantillon G(PP/TPS/Cloisite).

## **Introduction générale**

Dans quelques années, il ne fait aucun doute que le développement de l'industrie plastique est directement lié à son adaptation face aux nouvelles préoccupations écologiques.. De nouveaux polymères, les bioplastiques, sont apparus sur le marché et se développent très rapidement. Ils regroupent les polymères biosourcés et / ou biodégradables tels que le bio-polyéthylène (bio-PE), le biopolypropylène (bio-PP), le polycaprolactone (PCL), le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) ainsi que le polylactide (PLA) et les polysaccharides. Parmi ces polymères, l'amidon présente des caractéristiques très intéressantes. Il peut être obtenu à partir de multiples ressources et se dégrade naturellement dans l'environnement. L'amidon peut être plastifié, on le nomme alors amidon thermoplastique (TPS) et il possède l'avantage de pouvoir ensuite être mis en œuvre comme n'importe quel polymère thermoplastique. En raison de son faible coût et de sa grande disponibilité, l'amidon thermoplastique peut être ajouté dans d'autres résines[1].

Cependant, l'amidon thermoplastique (TPS) ne possède pas de très bonnes propriétés mécaniques et ses propriétés fluctuent en fonction de l'environnement, en raison de sa nature hygroscopique. Aussi, il est difficile d'utiliser le TPS tel quel : il doit être mélangé avec d'autres plastiques. Les applications pour les mélanges avec TPS se limitent principalement aux matériaux non-durables, tels que les sacs, les ustensiles et les articles de vaisselle. Si la résistance à l'humidité et / ou les propriétés mécaniques pouvaient être améliorées, la gamme d'application pourrait inclure des produits semi-durables et durables. Dans notre étude, trois options seront examinées: 1) la modification de la structure interne de l'amidon thermoplastique, 2) l'incorporation de nanocharges dans la structure du TPS et 3) introduire un polymère synthétique tels que le polypropylène [2].

Aujourd'hui, les argiles apparaissent être de bons candidats du fait des dimensions micro ou nanométriques de leurs plaquettes [2-4]. Ces dernières peuvent être convenablement dispersées au sein de la matrice polymérique sous réserve d'une exfoliation suffisante. Dans divers travaux sur les composites polymère-argile, les

argiles de type 2 :1 telles que la montmorillonite (modifiée) ou la bentonite sont d'utilisation courante .

Avec tous les avantages de polypropylène à savoir la facilité de transformation, la bonne résistance aux substances chimiques, le prix peu élevé et la possibilité d'être recyclé, le polypropylène est un bon candidat comme matrice [5].

L'objectif de notre travail est la synthèse et la caractérisation d'un biomatériau constitué de Polypropylène et d'un biopolymère (amidon plastifié). L'argile modifiée et l'agent comptabilisant sont ajoutés aux mélange afin d'améliorer les propriétés structurales de ce matériau.

Dans cette étude, plusieurs formulations ont été préparés. Le taux de l'amidon a été fixé à 20%, l'argile organophile vers 5% et le taux de l'agent compatibilisant varie entre 5 et 10% .

L'étude est divisée en deux parties , une théorique et une expérimentale.

La partie théorique est une synthèse bibliographique constituée de deux chapitres.

Dans le première chapitre nous décrivons les nanocomposites à base d'argile . Une description de ces matériaux a été visualisée (définition, méthode d'obtention, structure et application. Dans ce chapitre , une analyse a été aussi donné pour les argiles. Le deuxième chapitre est consacré à l'amidon (Définition, structure, modification et quelques applications).

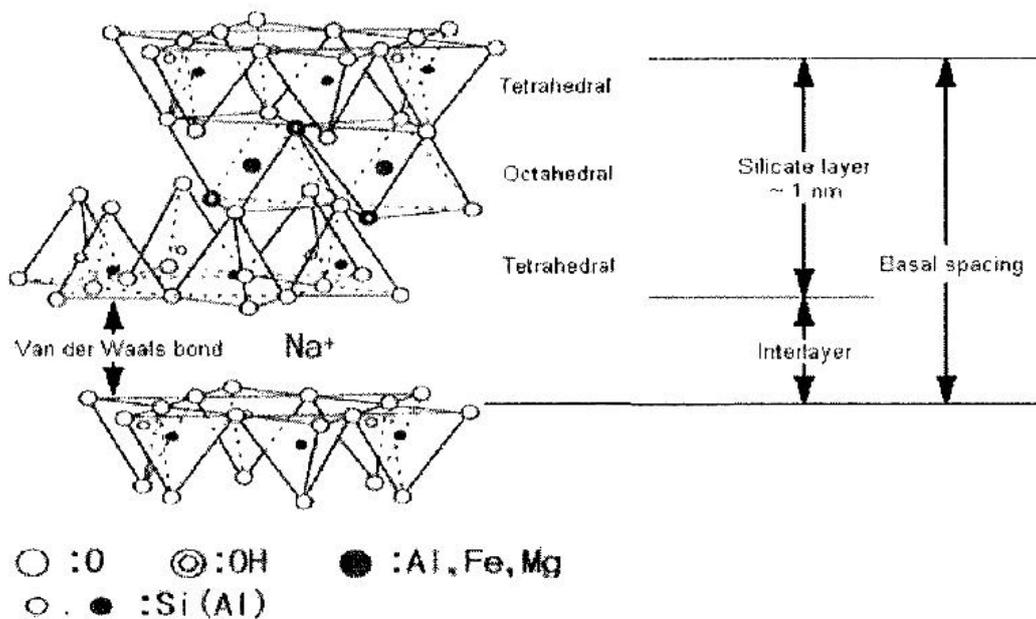
La partie expérimentale comporte deux chapitres, le premier décrit les matériaux et les techniques de préparation tandis que le deuxième traite les résultats expérimentaux et leurs discussion et on termine par une conclusion générale.

# I. Nanocomposite à base d'argile

## I. 1 Argile

### I.1.1 Définition de l'argile

Les argiles sont des minerais naturels dont la composition peut varier selon les régions. Leur pureté peut affecter les propriétés finales des nanocomposites. Cependant, beaucoup de variétés d'argiles sont des aluminosilicates avec une structure qui se compose de feuillets tétraédriques de silice ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) collées sur de l'alumine ( $[\text{AlO}_6]^{9-}$ ) octaédrique. Ces feuillets peuvent être arrangés selon une multitude de formes; dans les argiles de types smectiques, on observe un rapport de 2:1 du tétraédrique à l'octaédrique. La montmorillonite (MMT) est la plus commune des smectiques. Comme le montre la Figure I.1 où les atomes d'oxygène de chaque feuillet octaédrique d'alumine appartiennent également à la silice contiguë (tétraédrique) [1].



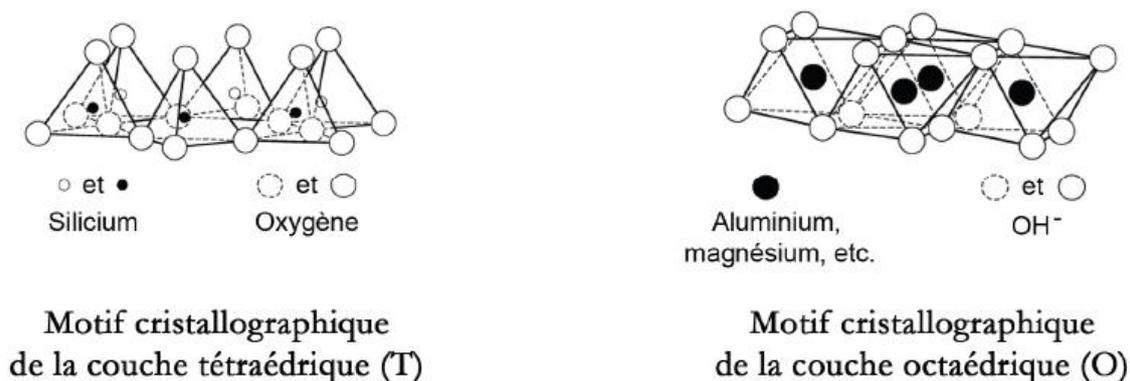
**Figure I.1** : Illustration schématique des arrangements d'atomes dans la Montmorillonite [1].

Ces couches sont liées par des liaisons de Van der Waal et organisées dans des empilements avec un espace régulier entre elles appelé l'espace intercalaire ou intergalerie. Dans les couches, une substitution isomorphe des atomes comme  $\text{Al}^{3+}$  avec  $\text{Mg}^{2+}$  ou le  $\text{Fe}^{2+}$  peut se faire, donnant un excès de charge négative, dont la quantité caractérise chaque type d'argile et est définie par la capacité d'échange cationique (CEC). La valeur de CEC pour la MMT dépend de son origine minérale, elle est en général de 90-120 meq/100g. Les cations d'argile tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  sont sous forme hydratés dans leur état d'équilibre [1].

Afin de rendre la miscibilité de la MMT possible avec d'autres de polymères, il est essentiel de remplacer les ions alcalins par des agents tensioactifs cationiques organiques, tels que les ions d'alkyl ammonium. De cette façon, l'argile peut être organophile, c'est-à-dire capable de former un nanocomposite avec une matrice organique. Plusieurs autres traitements extérieurs peuvent être appliqués aux argiles afin de les rendre organophiles et plus aptes à être dispersées dans la matrice de polymère. Il faut indiquer que les couches (plaquettes) ne sont pas totalement rigides, mais ont un certain degré de flexibilité, et ce dispositif peut affecter le comportement mécanique du matériau résultant [ 1 ].

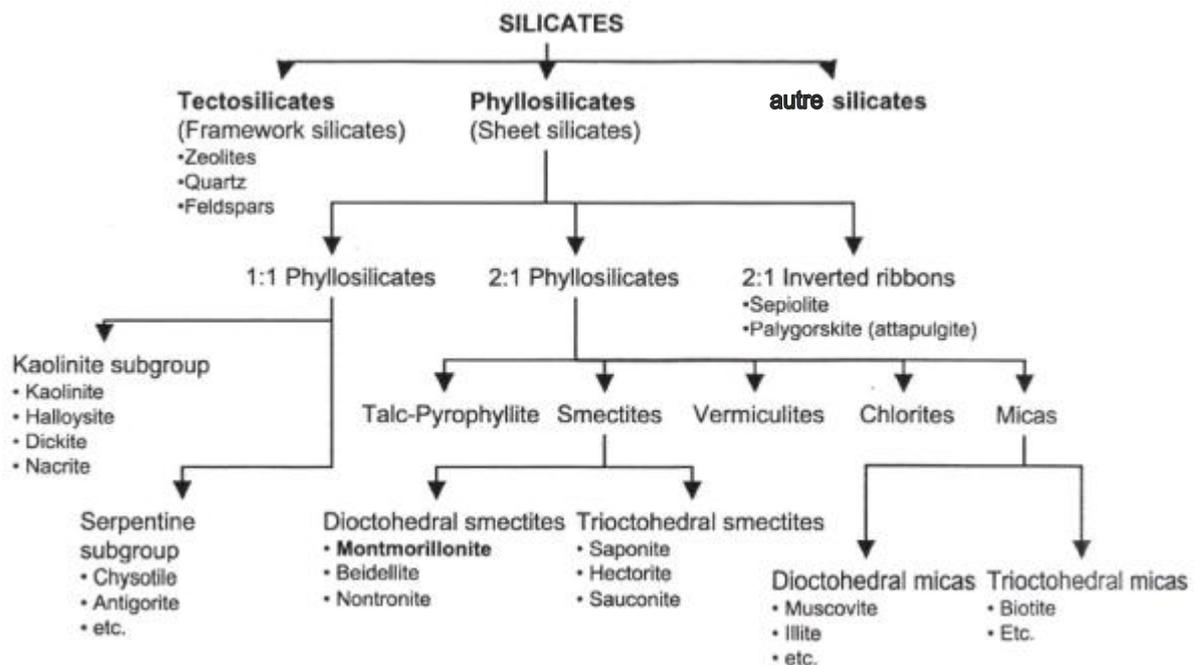
### I.1.2 Classification des argiles lamellaires

Les argiles lamellaires constituent une grande catégorie des matériaux argileux. Elles ont comme particularité de présenter une structure en empilement de feuillets. Chaque feuillet se constitue d'une combinaison de couches planes tétraédriques et octaédriques dont l'épaisseur totale est proche du nanomètre. La couche tétraédrique (T), de formule  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  est composée de tétraèdres de silice dont les atomes d'oxygène sont placés aux sommets et l'atome de silicium au centre, son épaisseur est d'environ 3 Å. La couche octaédrique (O), de formule  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  ou  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  est composée d'octaèdres d'alumine ou de magnésium dont les ions hydroxydes sont placés aux sommets et l'atome d'aluminium ou de magnésium au centre, son épaisseur est d'environ 4 Å. L'arrangement spatial de ces couches ordonnées est illustré par la Figure I.2 [2].



**Figure I.2 :** Principaux modèles des motifs cristallographiques des argiles lamellaires [2].

La neutralité électronique de ces couches confère une grande stabilité aux empilements de feuillets. Néanmoins, les cations constitutifs du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de moindre valence et de taille équivalente. On parle alors de substitution isomorphique. Par exemple, un ion  $\text{Si}^{4+}$  peut être remplacé par un ion  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique ou un ion  $\text{Al}^{3+}$  peut être substitué par un ion  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique. Il en résulte des déficits de charge, diminuant ainsi le nombre de liaisons électrovalentes entre les feuillets. Les particules d'argile se retrouvent donc chargées négativement en surface (notion de charge permanente) et peuvent atteindre l'électroneutralité grâce à l'adsorption d'éléments cationiques (appelés cations compensateurs) et de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Selon la nature des cations compensateurs, les possibilités de substitutions isomorphiques, la structure cristallographique ainsi que la taille des particules, on trouve un grand nombre de variétés d'argiles lamellaires dans la nature. Il existe également des argiles de synthèse, telle que la Laponite commercialisée par Southern Clay Products. On distingue essentiellement deux familles d'argiles lamellaires, selon la configuration cristallographique des feuillets : T-O (1:1) et T-O-T (2:1). Les principales variétés d'argiles sont référencées sur la Figure I.3. Certaines argiles lamellaires, telles que la sépiolite et la chrysotile, ont la particularité d'avoir une morphologie fibreuse car leurs feuillets ont une forme cylindrique donnant lieu à une structure de nanotubes concentriques [2].



**Figure I.3:** Classification des principales catégories d'argiles [2].

### I.1.3 Structure et propriétés chimiques des argiles

Du fait de leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent [3].

De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes. Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges. La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales, la structure des argiles-organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables- conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- très grande surface spécifique (somme des surfaces externes et internes), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols.
- possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.
- La présence de charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

La structure cristalline des argiles induit trois propriétés physico-chimiques :

- Des surfaces internes et externes importantes (700-800 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite).
- Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.
- Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes).

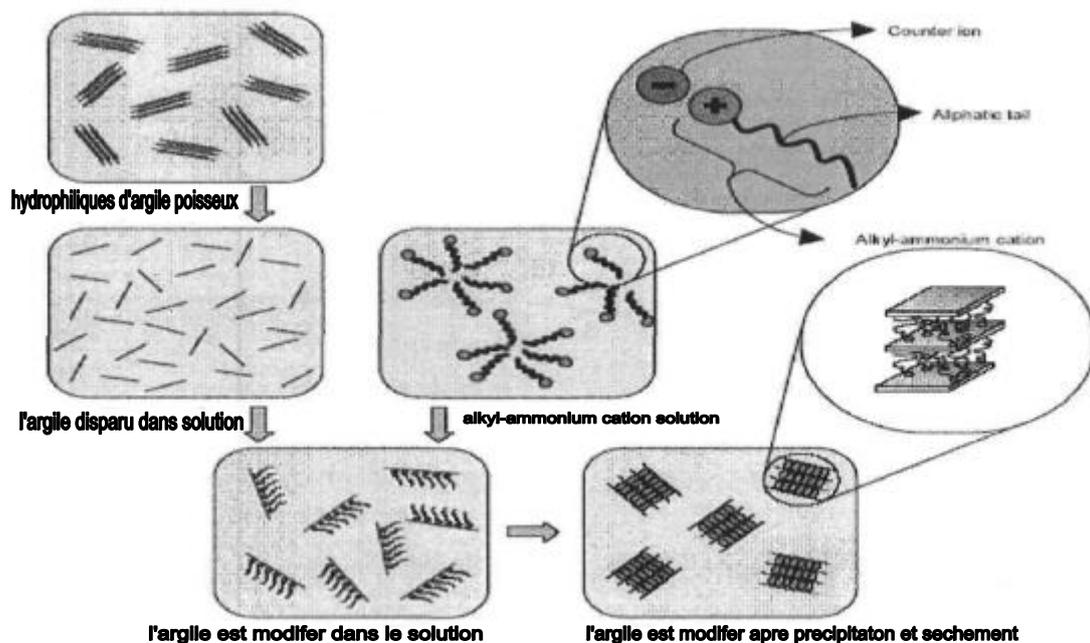
Toutes ces propriétés font des argiles les constituants minéraux les plus réactifs des sols, contribuant largement aux propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols [3].

### I.1.4 Traitement organique des argiles naturelles

La modification de la polarité de l'argile pour fournir un caractère organophile est une condition essentielle pour une intercalation et une exfoliation réussie. Pour augmenter la distance interfoliaire, l'argile doit être traitée au moyen d'un échange ionique avec un cation organique tel que l'ion alkyl ammonium. Les techniques de laboratoire utilisées pour former des ions d'alkyl ammonium dans la couche intercalaire utilisent généralement une réaction d'échange ionique en solution (schématiquement illustré par la figure : I.4) [2].

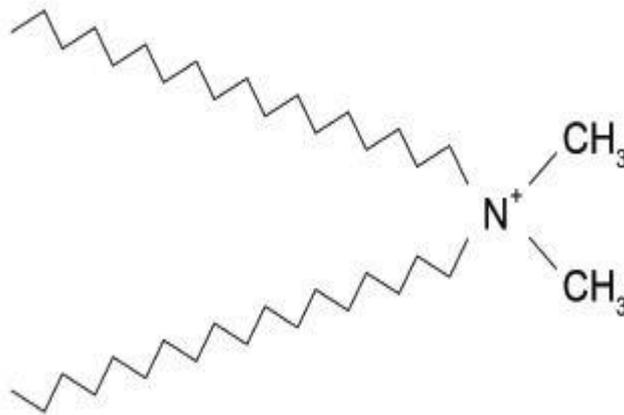
Le traitement chimique doit non seulement rendre l'argile organophile en améliorant le mouillage avec le polymère apolaire, mais il doit augmenter la distance interfoliaire entre les lamelles d'argile de la MMT. En effet l'argile traitée est employée même dans les polymères polaires pour lesquels la modification de la polarité de l'argile n'est pas fondamentale. Clairement, à mesure que la quantité d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée de l'ion d'ammonium augmente, l'argile devient organophile [2].

L'introduction d'une plus longue molécule organique dans la structure d'argile aide à augmenter la distance entre les couches intercalaires. Pour cette raison l'hexadécyl-triméthyl-ammonium ou dioctadécyl-diméthyl-ammonium peuvent être employés [2].



**Figure I.4 :** Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile montmorillonite[2].

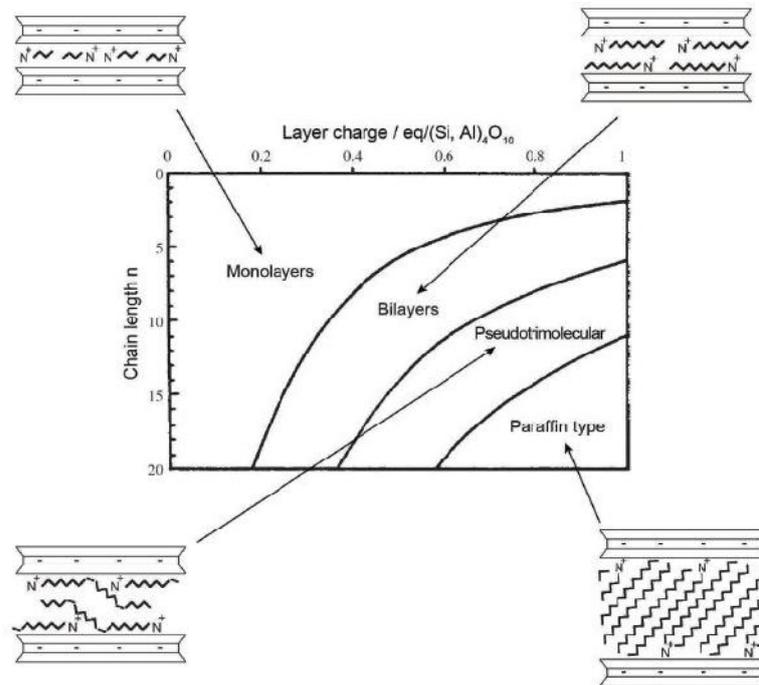
La nature polaire de la surface des argiles naturelles, notamment due à la présence d'hydroxyde dans la couche octaédrique, leur confère un caractère hydrophile défavorable aux interactions avec les chaînes de polymère organique. La notion d'interface est un facteur important pour la conception de matériaux composites car les contraintes mécaniques doivent pouvoir être transférées de la matrice vers le renfort, ce qui est peu probable si le matériau présente une séparation de phase due à une incompatibilité physico-chimique entre la matrice et le renfort. Il est donc essentiel de pouvoir améliorer les interactions polymère/argile. Pour cela on utilise des tensioactifs, c'est-à-dire des molécules possédant une partie polaire (tête hydrophile) ainsi qu'une partie apolaire (chaîne hydrophobe). Le traitement est réalisé en solution par le remplacement des cations compensateurs présents dans les galeries interfoliaires de l'argile par des tensioactifs cationiques. Ce procédé est appelé l'échange cationique. Une autre technique de traitement des argiles, moins répandue, insiste à réaliser un greffage covalent de fonctions organosilanes en surface des argiles [2].



**Figure I.5:** Représentation de l'ammonium Quaternaire couramment [2].

Pour les applications nanocomposites, les tensioactifs les plus couramment utilisés pour l'organophilisation des argiles lamellaires sont des sels d'ammonium quaternaire. Ces molécules sont des dérivés de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  dont les atomes d'hydrogène sont remplacés par une ou deux chaînes aliphatiques hydrocarbonées de longueur variable (entre 6 et 20 atomes de carbone) ainsi que par des groupes  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Dans le cas des matrices polyoléfiniques, l'ammonium quaternaire diméthyle dialcyle (Figure I.6) est le plus fréquemment utilisé [2].

En fin de procédé d'échange cationique, on récupère des argiles organophiles dont l'espace interfoliaire est occupé par les molécules de tensioactif cationique. L'arrangement de ces molécules entre les feuillets d'argiles a été étudié par plusieurs chercheurs. La Figure I.6 illustre les différentes configurations possibles en fonction de la longueur des chaînes alkyle et de la charge des feuillets [2].



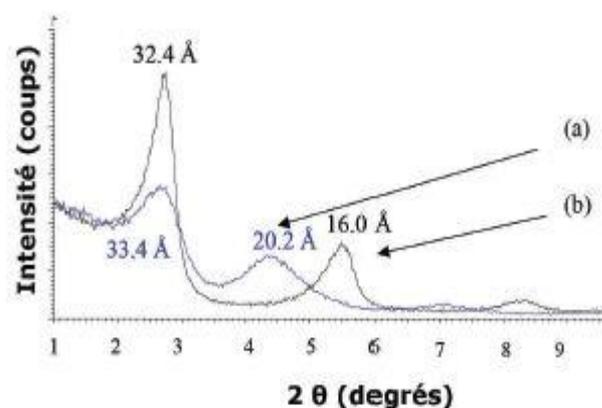
**Figure I.6:** Représentation des différentes configurations des molécules d'ammonium entre les feuillets d'argile de type smectite en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées [2].

La distance basale (notée  $d_{001}$ ) est une dimension caractéristique de l'empilement de feuillets. Elle correspond à l'addition de l'épaisseur d'un feuillet (0,96 nm dans le cas des smectites) avec la distance interlamellaire (distance séparant deux feuillets empilés parallèlement). Les travaux montrent qu'il y a principalement quatre types de configurations possibles menant à différents niveaux d'expansion de la distance interlamellaire. Les molécules à chaînes courtes s'arrangent en monocouche, donnant une distance basale d'environ 1,4 nm. Les molécules de plus longues chaînes forment une structure bicouche dont la distance basale associée est d'environ 1,8 nm. Un arrangement pseudotricouche apparaît

dans le cas de smectites hautement chargées ou lorsque les chaînes alkyles sont suffisamment longues, menant à une distance basale d'environ 2,2 nm (le terme pseudo est utilisé car la couche centrale n'est pas entièrement alignée avec les deux autres couches, étant donné que l'extrémité polaire de la molécule est adsorbé à la surface d'un feuillet). Enfin, une organisation de type paraffine est formée par des cations d'ammonium quaternaire disposant d'au moins deux longues chaînes alkyle. Dans ce cas, la distance basale dépend de l'angle entre l'axe des chaînes alkyle et la surface des feuillets ainsi que de la longueur des chaînes alkyle [2].

Les paramètres du procédé d'échange cationique ont aussi une influence sur l'organisation des tensioactifs contenus dans les argiles organophiles, notamment la température à laquelle est procédé l'échange cationique. En s'appuyant sur la méthode de diffraction de rayons X, Le Pluart (2002) a montré que les distances basales obtenues après le traitement par échange cationique d'une montmorillonite naturelle pour deux températures d'échange cationique différentes ne correspondent pas à une structure identique. Lorsque la température est de 50°C, deux larges pics correspondant à des distances de 3,34 et 2,02 nm sont obtenus, laissant supposer la coexistence de deux configurations de type paraffine et pseudotricouche, respectivement [4].

En revanche, les deux pics observés pour une argile traitée à 80°C sont plus étroits et le second peut correspondre à une réflexion (diffraction du second ordre) du premier pic de diffraction dont la distance est 3,24 nm, ce qui semble indiquer la présence d'une seule structure de type paraffine, mieux définie que dans le cas précédent [2].



**Figure I.7** : Influence de la température d'échange cationique sur les distances basales obtenues en diffraction de rayons X : (a) -50°C, b- 80°C [2].

## I.2 Les Nanocomposites

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) [5]. Les nanocomposites sont des complexes comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre du nanomètre, ils sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des argiles, dans une matrice polymère [6].

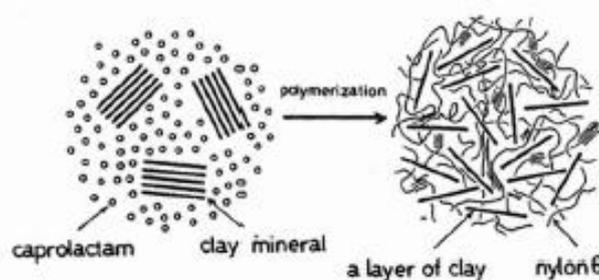
### I.2.1 Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux principales techniques utilisées pour déterminer les structures des nanocomposites [7].

### I.2.2 Préparation des Nanocomposites

#### I.2.2.1 Polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' $\epsilon$ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein.



**Figure I.8:** Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par Polymérisation in-situ [5].

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (figure I.8). Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un  $\alpha, \omega$ -amino acide ( $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2^+$ ) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de  $n$  les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du  $\epsilon$ -caprolactame [5].

Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [5].

Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation. Lan et montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation interlamellaire et extra lamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée [5].

Des nanocomposites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ. Alexandre et al. ont développé une méthode appelée « polymerization-filling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif.

Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une surpression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées [5].

### **I.2.2.2 Intercalation en solution**

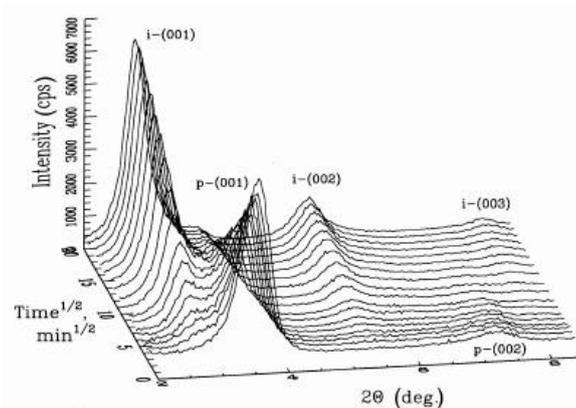
Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant pour le polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant, ce qui favorise la formation du nanocomposite [5].

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

### I.2.2.3 Mélanges à l'état fondu

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue de Vaia et al. est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré (Fig I.9) qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une fluoro-hectorite-organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser [5].



**Figure I.9** : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al [5].

### I.2.3 Structure des nanocomposites

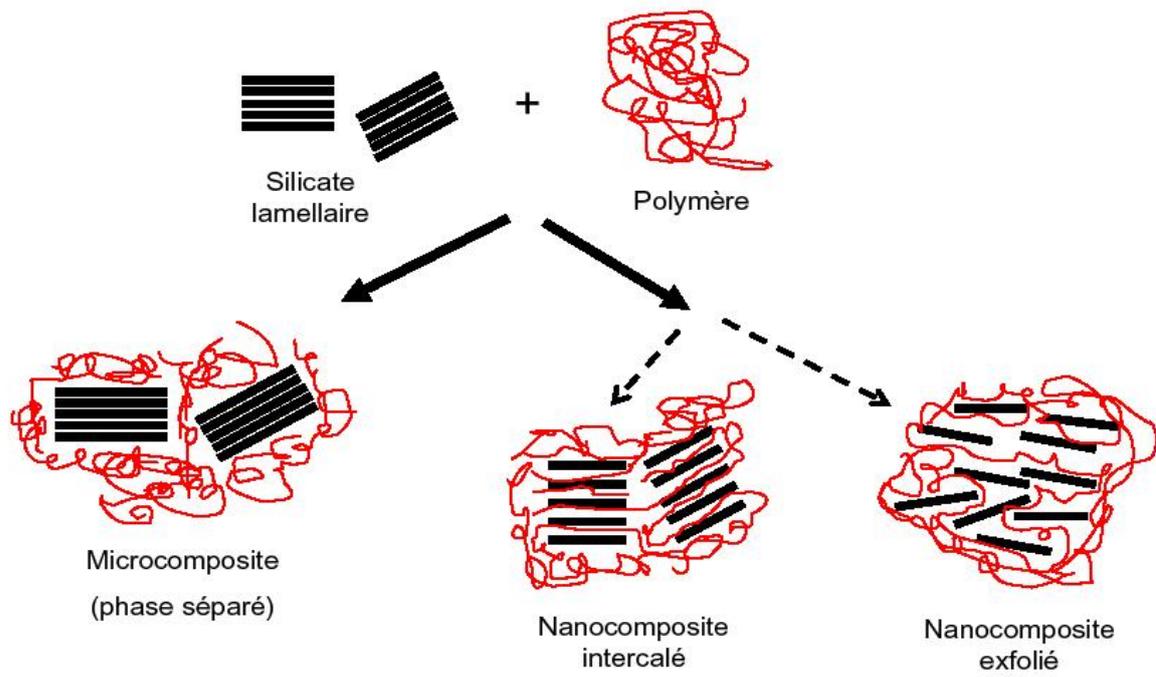
Suivant la méthode considérée pour l'élaboration des nanocomposites, il est possible d'obtenir principalement deux types de structures différentes (Figure. I.10) [8,3,9].

- Les nanocomposites intercalés : Dans ce cas l'argile est dispersée sous forme des plaquettes interconnectées. Le composant organique pénètre entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire sans affecté la conformation spatiale de l'argile, les feuillets sont toujours parallèles les unes aux autres. L'alignement des feuillets limite le transfert de contrainte donnant au matériau hybride un renforcement relativement faible [8,4,9].

- Les nanocomposites exfoliés ou désaminés : Les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice de polymère. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère, ce qui facilite le transfert de contrainte à la phase renforçante permet d'obtenir un hybride de propriétés mécaniques et physiques importantes [8,4 ,9].

Plusieurs travaux ont montré les facteurs qui régissent sur la structure de nanocomposites. Puisque ces derniers ont montré des améliorations considérables de plusieurs propriétés, il est important de comprendre les facteurs qui affectent la délamination de l'argile. Ces facteurs incluent, la capacité d'échange cationique(CEC), la polarité du milieu réactionnel et la nature chimique des cations interfoliaires [8,4 ,9].

Selon le choix du polymère, d'autre type de modification de l'argile utilisant les agents de couplage type silane et de copolymères de bloc [10].



**Figure I.10** : Différentes structures de nanocomposites [8].

## II. Amidon

### II.1 Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [11]

L'amidon est la substance organique de réserve énergétique principale des végétaux [12] L'Amidon est également une substance indispensable à l'alimentation de l'homme et des animaux. Présent dans tous les organes végétaux, l'amidon natif se concentre préférentiellement :

-Dans les graines de céréales (ex. : blé, avoine, maïs) et de légumineuses (ex. : pois, fèves).

-Dans les fruits (ex. bananes). Dans les parties souterraines (ex. : pommes de terre, rhizomes du manioc etc.). Bien que l'amidon soit présent dans tous les organismes végétaux supérieurs, il n'y a que quelques plantes qui soient vraiment cultivés pour la production de ce composé à l'échelle industrielle. Le maïs, la pomme de terre et le blé sont les principales plantes utilisées pour la production des 35 millions de tonnes d'amidon natif consommés mondialement [13].

Cet amidon est ensuite utilisé sous forme native ou sous forme modifiée dans plusieurs secteurs industriels tels que les textiles, l'industrie alimentaire, les pâtes et papiers et le domaine pharmaceutique.

### II.2 Structure

#### II.2.1 Composition et structure moléculaire

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine

est le constituant principal de la plupart des amidons [14]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau II.1).

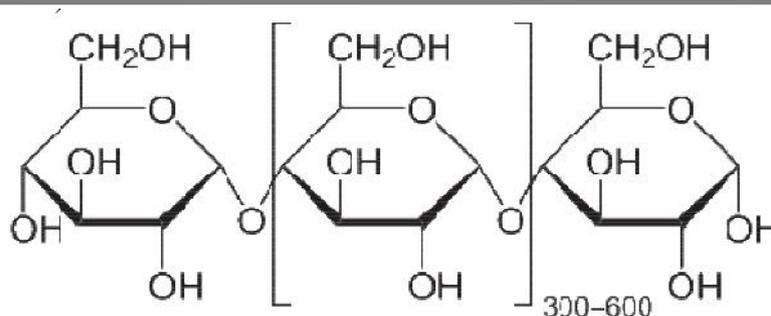
**Tableau II.1** : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources [15].

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

La teneur en amylose varie entre 0 % (amidon de maïs cireux) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose). Ces valeurs extrêmes sont obtenues pour des génotypes mutés, alors que la teneur en amylose des espèces sauvages telles que la pomme de terre, le blé et le pois lisse varie entre 18 et 35 %. L'amidon est constitué d'entités granulaires semi-cristallines qui résultent d'une organisation de ses deux constituants [15].

### II.2.1.1 Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (Figure II.10). Il est l'analogue  $\beta$  de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\beta$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position équatoriale) [3].

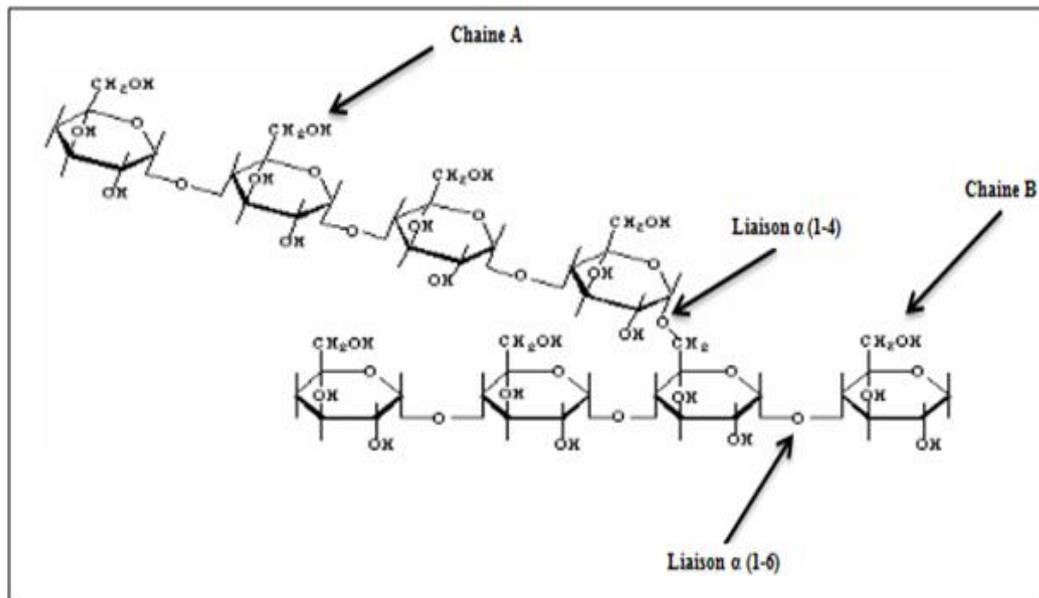


**Figure II.1** : Structure de l'amylose [3].

Cette seule différence dans la configuration de la liaison entre monomères est à l'origine de structures tridimensionnelles très différentes : la cellulose se cristallise généralement sous la forme d'une simple (c.-à-d. à un brin) hélice avec deux résidus par tour (correspondant à un ordre  $n$  de la plus grande symétrie de rotation = 2) tandis que l'amylose native cristallise sous la forme de double hélice [16]. Ici aussi, différentes formes sont connues, qui diffèrent principalement par le contenu en eau des mailles unitaires. Classiquement, les molécules d'amylose forment des hélices gauches de 2,1 nm de pas avec 6 résidus par tour ( $n = 6$ ) [17]. Dans la double hélice, les deux brins ont une orientation parallèle (c.-à-d. avec leurs extrémités réductrices orientées dans la même direction). L'amylose native présente des degrés de polymérisation entre 500 et 6000 qui varient selon l'origine botanique de la molécule. Certaines chaînes d'amylose peuvent être faiblement ramifiées par des liaisons  $\alpha$ -1,6. L'existence des chaînes linéaires de l'amylose ainsi que la flexibilité induite par les liaisons  $\alpha$ -1,4 [16] lui donne la capacité de complexer de nombreuses molécules hydrophobes telles que le butanol, des acides gras, l'iode moléculaire ou des tensioactifs [15]. Lorsque ce type de molécule et de l'amylose sont mis en solution, il y a instantanément un arrangement en hélice de la chaîne macromoléculaire créant une cavité hébergeant la molécule hydrophobe. En effet tous les hydroxyles équatoriaux des résidus glucose se trouvent à l'extérieur de l'hélice, créant ainsi, au sein de celle-ci, une cavité hydrophobe de 0,5 nm de diamètre [16].

### II.2.1.2 Amylopectine

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ -1,4. Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont (Figure II.11), 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont  $\alpha$ -1,6 [16].



**Figure II.2 :** Structure moléculaire de l'amylopectine [3].

Les masses moléculaires se situent entre 107 et 108 g/mol. Les degrés de polymérisation (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris dans le Tableau II.2 :

**Tableau II.2 :** Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons [12].

Céréale ou tubercule	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-
Amylomaïs	690	-

Dans l'amylopectine, on distingue trois types de chaînes :

- des chaînes courtes (S, short ou A) de DP 12 à 20
- des chaînes longues (L, long ou B) de DP 30 à 45
- des chaînes de DP > 60 (chaînes C)

Les chaînes de DP > 60 sont beaucoup moins nombreuses que les deux autres. Elles portent l'unique extrémité réductrice de la molécule et les chaînes longues se greffent sur elles. Suivant l'origine botanique, le rapport chaînes longues L/chaînes courtes S varie. L'ensemble des chaînes courtes sous forme de double hélice reliées à une même chaîne longue forme un cluster. 80 à 90 % du nombre total des chaînes d'amylopectine sont impliquées dans des clusters, les autres chaînes assurant la liaison entre ces grappes. La cristallinité des grains d'amidon est essentiellement due aux molécules d'amylopectine organisées en lamelles cristallines<sup>3</sup>. Dans le modèle de cluster, on a montré que dans les cas des amylopectines de maïs, chaque chaîne L porte 1,44 grappe constituée de 3,22 chaînes S. De plus, chaque grappe est séparée de la suivante par en moyenne 2,2 glucoses. Le nombre de chaînes S est donc plus grand que celui des chaînes longues. Par conséquent, la capacité de l'amylopectine à complexer l'iode moléculaire est nettement moindre que celle de l'amylose [15].

### II.3 Structure supramoléculaire

La nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur diagramme de diffraction : Type A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercule et de céréales riches en amylose. Enfin le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B. Les diagrammes de diffraction des rayons X de grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15 % et 45 % selon l'origine botanique. L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon. Pour les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires s'organisent en doubles hélices gauches à 6 unités glucose par tour. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-tour selon l'axe de l'hélice [15]. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes (S) d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A ou B. Les deux allomorphes A et B diffèrent par l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline. Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale (Tableau II.3) [18].

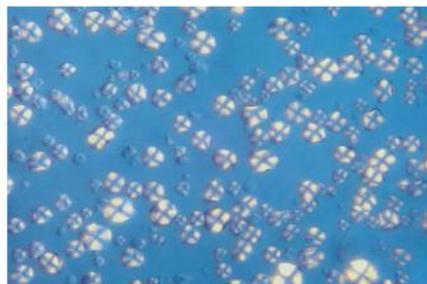
**Tableau II.3 :** Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon [18].

Amidon	Allomorphe A	Allomorphe B
Type de maille	Monoclinique	Hexagonale
a (nm)	2,124	1,85
b (nm)	1,172	1,85
c (nm)	1.069	1,04
Y (°)	123,5	120

Une autre différence majeure entre ces deux structures est la quantité d'eau que la maille contient. En effet, dans une maille monoclinique, 4 molécules d'eau sont fixées tandis qu'il y en a 36 dans une maille hexagonale. Ainsi, une forte humidité et une température basse favorisera la formation de l'allomorphe B tandis qu'une température élevée et une faible humidité favorisera la formation de l'allomorphe A.

## II.4 Structure morphologique

A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont associées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines appelées grains d'amidon, dont la taille (1 à 100  $\mu\text{m}$ ), la morphologie (sphérique, lenticulaire ou polyédrique...), la composition, la position du hile (point de départ de la croissance du grain) sont dépendantes de l'origine botanique [14]. En lumière polarisée, les grains d'amidon sont biréfringents ne croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (Figure II.3). La biréfringence est positive ce qui indique une organisation radiale des chaînes à l'intérieur du grain.

**Figure II.3 :** Amidon en lumière polarisée.

Les grains d'amidon montrent une organisation de type « oignon » formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines [18,14]. Ces couches correspondent aux anneaux de croissance du grain d'épaisseur variant entre 120 et 400 nm. La taille et le nombre de ces anneaux dépendent de l'origine botanique de l'amidon. Ces anneaux correspondent eux-mêmes à une alternance de lamelles amorphes et cristallines dont l'épaisseur varie de 120 à 400 nm. L'épaisseur des répétitions semi-cristallines correspondrait à la structure en grappe de l'amylopectine. Les lamelles cristallines seraient constituées des chaînes courtes d'amylopectines (DP~15), tandis que les lamelles amorphes seraient constituées des points de branchements. La façon dont les lamelles sont organisées dans le grain fait encore l'objet d'investigations [18,14]. Les études par microscopie à force atomique (AFM) proposent un modèle où les lamelles sont organisées en blocs sphériques (« blocklets ») ayant un diamètre variant entre 20 et 500 nm selon l'origine botanique et leur localisation dans le grain d'amidon. Des analyses d'AFM sur la structure interne des grains d'amidon de pois ont suggéré que les blocklets sont distribués uniformément et que les zones amorphes de croissance résultent de défauts localisés dans la croissance des grains.

## **II.5 Propriété de l'amidon**

### **II.5.1 Propriétés physico-chimiques**

#### **A- Propriétés physiques**

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [19].

## **B- Propriétés chimiques**

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, Enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

Les traitements précédemment décrits mènent à la formation de corps plus simples

Comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon [19].

### **II.5.2 Propriétés hydrothermiques**

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire [20]. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe aux différents états caractéristiques [14, 15], A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par-là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à ~60 °C, le phénomène d'empesage intervient.

Pour terminer, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

### II.5.2.1 La gélatinisation – L’empesage

Lorsque les grains d’amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d’un excès d’eau, l’eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s’agit de la gélatinisation) [14,15]. Lorsque le chauffage se prolonge, l’amylose amorphe se solubilise dans le milieu. Les petites molécules d’amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90 °C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale, y compris celle des amyloses participant à la cristallisation de l’amylopectine. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l’origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L’état final est appelé empois d’amidon. L’obtention d’empois d’amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées.

### II.5.2.2 La rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d’un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent [15]. Lorsque la température diminue, l’amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état thermodynamiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche. Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l’empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d’amylose et d’amylopectine. Dans le gel d’amidon, l’amylose recristallise plus vite que l’amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~120 °C tandis qu’elle n’est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine. Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ), le matériau est dans un état caoutchouteux. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. La  $T_g$  est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L’eau agit comme plastifiant de l’amidon. Pour un amidon sec, la  $T_g$  est de 227 °C tandis qu’en présence de 30 % d’eau, elle est de 64 °C.

### II.5.3 L'amidon comme matériau

L'amidon en tant que tel se trouve sous forme de poudre lorsqu'il est extrait du végétal dont il est issu [15]. Intrinsèquement, l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture et doit être au préalable la pétrifié ou formulé avec différents additifs. Les matériaux amylicés peuvent alors être mis en œuvre par casting ou extrusion. [21]. Le casting consiste à solubiliser de l'amidon selon une formulation permettant d'obtenir un film. La solution obtenue est généralement coulée dans un moule et l'eau évaporée à température ambiante ou plus élevée. L'extrusion permet, quant à elle, la gélatinisation, la plastification et l'obtention du matériau amylicé à la sortie de l'extrudeuse en un temps plus court que par la méthode du casting. Les matériaux à base d'amidon sont devenus des matériaux de choix pour la fabrication de films issus de ressources renouvelables [14]. Leurs propriétés mécaniques dépendent de la teneur en amylose. L'augmentation quasi linéaire de la contrainte à la rupture et de l'élongation à la rupture avec la teneur en amylose est due à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires. Les amidons de variété à haute teneur en amylose sont donc de bons candidats pour la fabrication de films à base d'amidon. Toutefois, malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptables qui sont comparables à celles de certains polymères synthétiques, les matériaux à base d'amidon restent très fragiles. De plus, leur sensibilité à l'eau les rend dépendants des conditions dans lesquelles ils sont stockés. La quantité d'eau contenue dans les films modifie de manière très importante le Tg et donc les propriétés mécaniques. Une variation de 1 % de la teneur en eau entraîne une modification du Tg d'environ 10 °C. D'autres facteurs tels que la masse molaire et la cristallinité peuvent jouer un rôle sur les propriétés des films à base d'amidon.

#### II.5.3.1 Hydrolyse

Les enzymes qui cassent ou hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases [22,23]. L'analyse, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète l'enzyme [24] La  $\alpha$ -amylase, qui agit à partir de l'extrémité non-réductrice de la chaîne, coupe l'amidon en unités maltose, un disaccharide. Ce procédé est aussi employé pour le brassage. La  $\beta$ -amylase (ou amylo-glucosidase ou encore glucoamylase [25]) coupe la chaîne à la dernière liaison glucosidique à l'extrémité non-réductrice, et conduit au monosaccharide glucose. La  $\gamma$ -amylase scinde aussi les liaisons [13,15]

## **II.6 Utilisation de l'amidon dans l'industrie**

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et chimiquement modifier ou non [26]. L'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important. D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de L'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.

### **II.6.1 Industrie pharmaceutique**

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [27]. Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactérien (complexe iode-amylose) [28]. Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex [29].

### **II.6.2 Industrie alimentaire**

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon [26,28]. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.

### **II.6.3 Industrie des pâtes et papier**

L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes: dérivés d'amidon estérifiés; dérivés d'amidon acétifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [26,28]. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs

étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

#### **II.6.4 Industrie des textiles**

L'amidon oxydé, obtenu après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium est utilisé dans l'industrie textile pour le renforcement des fibres. L'amidon oxydé se disperse en milieu aqueux plutôt que de gonfler et pénètre mieux entre les fibres que ne le fait l'amidon natif. Étant transparent, il permet de donner aux textiles un aspect plus blanc. De plus. L'amidon oxydé ne rétrograde pas [28].

#### **II.6.5 Industrie des adhésifs**

A petite échelle, des colles simples présentant des propriétés diverses peuvent être fabriquées par gélatinisation de l'amidon en y mélangeant différents additifs allant de la soude caustique (qui sera neutralisée par la suite) au borax [28]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquées industriellement, depuis les gommes mouillables (ex. pour les enveloppes) et celles résistantes à l'eau, jusqu'aux colles à bois. Par exemple, les dextrines utilisées dans les synthèses d'adhésifs sont obtenues par hydrolyse acide de l'amidon cuit à sec avec l'acide chlorhydrique. Les cuissons courtes donnent des dextrines "blanches" et les cuissons plus longues des dextrines "jaunes" .

### **II.7 Transformation de l'amidon**

A l'exception des cas où l'amidon natif est utilisé comme charge, toutes les autres applications sont basées sur la disparition de la structure cristalline. Ceci est facilement réalisable par l'extrusion en milieu condensé (plastification) ou par la solubilisation en solution (gélatinisation). L'amidon natif a une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) plus élevée que sa température de décomposition thermique ( $T_d \approx 200^\circ\text{C}$ ) en raison des interactions fortes dues aux liaisons hydrogène entre les chaînes. Lorsque l'amidon subit une transformation et qu'il devient majoritairement amorphe, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) baisse et donc l'utilisation de l'amidon dans les procédés conventionnels des polymères synthétiques, comme l'extrusion et l'injection, devient possible. Les deux techniques de transformation de l'amidon, la gélatinisation et la plastification [30].

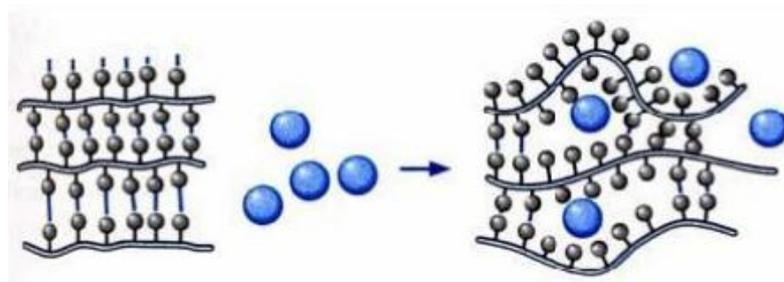
Le mélange de grains d'amidon natifs avec une quantité suffisante de plastifiant pour permettre leur fusion à une température inférieure à celle de leur dégradation, conduit à un matériau amylicé formé d'un réseau continu de chaînes polysaccharides enchevêtrées. Ce matériau est appelé amidon thermoplastique [30].

### II.7.1 Plastification de l'amidon

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié (Plasticized Starch), qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le processus [30].

### II.7.2 Rôle et influence de plastifiant

Le plastifiant (molécules bleues, Figure II.13) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va augmenter d'une façon importante la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise.



**Figure II.4** : Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

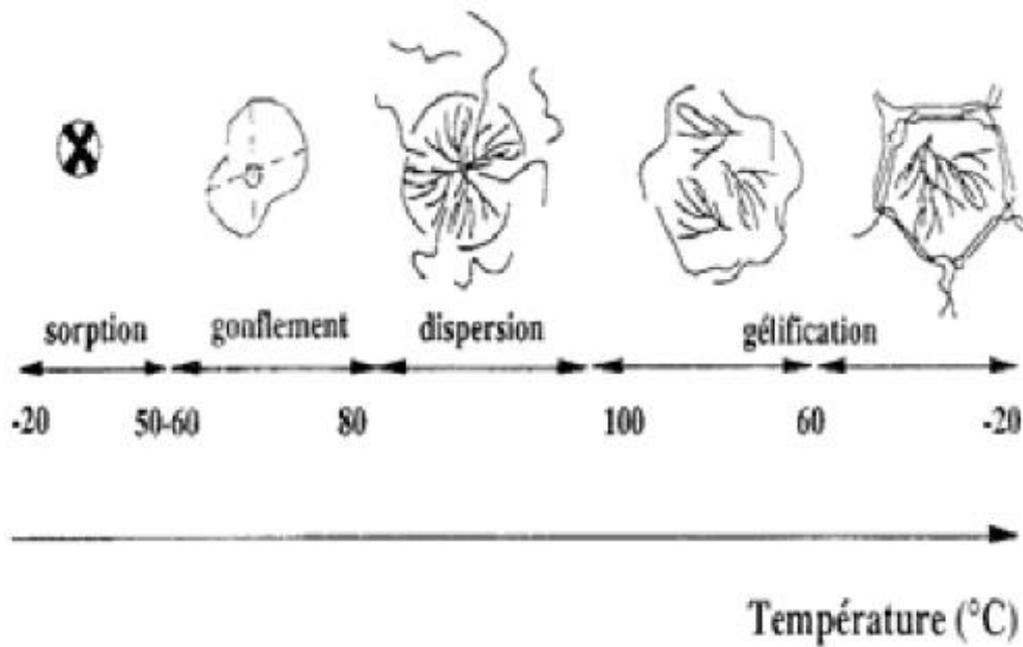
### **II.7.2.1 Phénomène de sorption**

Le phénomène de sorption est un comportement caractéristique de l'amidon sous forme granulaire. Dans la phase initiale d'adsorption, les molécules d'eau pénètrent préférentiellement les espaces interstitiels du grain et établissent un pontage double par double liaison hydrogéné forte entre les groupements hydroxyles de l'amidon et le grain d'amidon gonfle (Figure II .14) . La cristallinité apparente des grains d'amidon étudiés au rayon X est maximale à saturation en eau. L'eau absorbée agit comme plastifiant permettant un alignement des cristallites par plastification de la phase amorphe inter-cristalline [30].

### **II.7.2.2 Processus de gélatinisation**

Les amidons natifs sont connus pour être totalement insolubles dans l'eau froide en raison de l'organisation cristalline des grains d'amidon. En chauffant une dispersion aqueuse d'amidon aucun changement notable n'est constaté quand la température est inférieure à 60C°, mais au-delà, des phénomènes importants se manifestent. La température à partir de laquelle cette transition se produit et la température de gélatinisation.

Le processus de gélatinisation entraîne un certain nombre de modifications, notamment la disparition de la cristallinité (perte de biréfringence), un gonflement important et une solubilisation partielle du contenu granulaire, une augmentation nette de la viscosité du milieu. Au niveau moléculaire ces manifestations sont a conséquence d'un processus endothermique entraînant une augmentation de la mobilité des macromolécules au niveau de granule d'amidon [30].



**Figure II.5 :** Influence d'un traitement hygrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon.

### II.7.3 Propriétés de l'amidon plastifié

#### II.7.3.1 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.

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. 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 de plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité [31]. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [32].

### **II.7.3.2 Propriétés rhéologiques de l'amidon plastique à l'état fondu**

Lors de la mise en forme, l'intensité de la transformation subi par l'amidon plastifie est directement dépendante de la température, de la teneur en plastifiant, ainsi que de du traitement mécanique [33]. 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 amylacés, ceux-ci se comportant principalement comme des matériaux solides dans ces conditions [34].

## III Partie expérimentale

### III.1 Matériaux utilisés

#### III.1.1 Polypropylène

Le polypropylène utilisé est un produit commercialisé sous la marque Sabic PP504P, il s'agit d'un homopolymère statistique produit par Saudi Basic qui possède les caractéristiques suivantes :

- Indice de fluidité de 3.2 g/10min à 230 °C ;
- Densité 0.905g/cm<sup>3</sup> à 23 °C ;
- Forme granulaire ;

#### III.1.2 Argile

##### 1. La Cloisite 20A

L'argile commerciale utilisée est la cloisite20A. Le tableau III.1. Regroupe les caractéristiques de cette argile d'après *South Clay Product*.

**Tableau III.1** : Caractéristiques de la Cloisite 20A

Agent modifiant	Diméthyle-dihydrogéné-tallow alkyl
Capacité d'échange cationique	95meq/100g
Masse volumique	1,77g /cm <sup>3</sup>
Taille des particules	10 <2µm, 50 <6µm, 90< 13µm
d <sub>001</sub>	24.2Å

##### 2. Argile modifiée au laboratoire

La modification organique de la Maghnite est réalisée à l'aide d'un alkyl-ammonium de type : Bromure de l'Hexadecyl-triméthylammonium de masse moléculaire 364.46g /mol et de marque Aldrich.

La modification organique de la Maghnite se fait en deux étapes :

1. Rendre l'argile brute sodique ;
2. Organophilisation par introduction de l'alkyl-ammonium

### A. Préparation de l'argile sodique

Après un broyage et un tamisage fin et en vue de rendre la bentonite sodique, cette dernière est mise en contact avec une solution de NaCl (1M) sous agitation pendant 24 h. L'échange cationique se fait entre les ions présents au sein de l'argile par les cations  $\text{Na}^+$  de la solution. Cette opération est répétée 03 fois, après l'argile est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (précipitation des ions  $\text{Cl}^-$  par  $\text{AgNO}_3$ ).

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardée à température ambiante pendant 48 heures, puis la suspension est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette afin de récupérer la fraction montmorillonitiques dont la taille des particules est autour de 2  $\mu\text{m}$ .

Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération d'aspiration.

L'opération complète autant de fois que possible et ensuite la montmorillonite récupérée est séchée à 100°C et enfin broyée avec un mortier.

### B. Organophilisation de l'argile sodique

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart [4]. Une solution aqueuse de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de bromure de l'héxadecyltriméthyl-ammonium est ajoutée goutte à goutte à 5g d'argile sodique, qui a été préalablement gonflée et dispersée dans de l'eau distillée pendant un jour à température ambiante. La réaction d'intercalation a eu lieu pour trois heures, maintenu sous agitation intense et sous une température de l'ordre de 80°C.

Le solide est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau distillée chaude plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un test négatif en chlore par ajout d'une solution d' $\text{AgNO}_3$  et il est ensuite séché dans une étuve pendant 24h à 120°C. La poudre récupérée est une montmorillonite organique modifiée (MMT-C16).

La poudre récupérée qui est une montmorillonite organiquement modifiée a subi un tamisage sur un tamis de type **Retsch** (figure III.1) en employant de tamis avec une seule taille de mailles de type (Å : 200) et numéro de série (21 1201014). La poudre possède une granulométrie inférieure ou égale à 100 $\mu\text{m}$ .



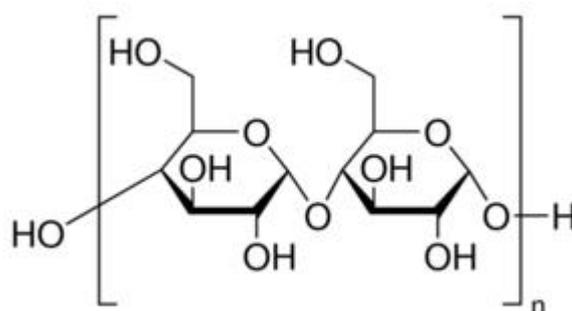
**Fig III.1 .** Appareil de tamiseur

### III.1.3 Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs commercialisé chez Sigma-Aldrich. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77% respectivement. Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblés dans le tableau III.2.

**Tableau. III.2 .** 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 <sub>2</sub> O



**Fig III.2 .** Structure de L'Amidon

### III.1.4 Plastifiants

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont l'eau distillée et le glycérol, ce dernier est commercialisé chez Sigma-Aldrich et qui possède une densité de 1.25g/ml .



Fig III .3 . Structure de Glycerol.

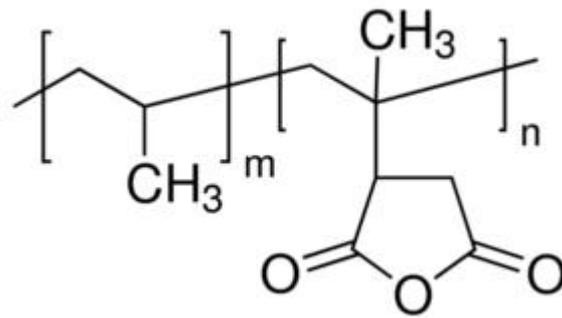
### III.1.5 Agent comptabilisant

Le compatibilisant utilisé est le polypropylène greffé par le maléique anhydride(PP-g-MA). Cet agent est largement utilisé lorsqu'il s'agit d'une matrice à base de polypropylène .

A température ambiante, l'anhydride maléique est un solide cristallin, commercialisé le plus souvent sous la forme de pastille blanche(il peut être également livré à l'état solide). Il est soluble dans divers solvants organiques notamment l'acétone, l'acétate d'éthyle et le 1,4-dioxane. Avec l'eau, il s'hydrolyse lentement pour donner une solution acide. Ses principales caractéristiques physico-chimique sont rassemblés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 . Caractéristiques de l'anhydride maléique

Propriétés	Valeurs
Poids Moléculaire	$M_n \sim 3,900$ par GPC $M_w \sim 9,100$ par GPC
% d'Anhydride maléique	8- 10 % wt
Viscosité	4 Poise (190°C, Brookfield)
Point de Fusion	156°C
Nombre d'acide	47mg KOH/g
Température de Transition	Point de ramollissement 157°C (bille et anneau)
Densité	0,934g/ml à 25°C



**Fig III.4.** Structure du polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) .

### III.2 Préparation de l'amidon plastifié

La formulation de l'amidon plastifié 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 170°C pendant 40 minutes pour permettre l'évaporation de l'eau et la diffusion du plastifiant au sein des grains de l'amidon . L'Amidon plastifié est nommé (TPS).

### III.3 Préparation des mélanges

Pour la préparation des mélanges on a utilisé le polypropylène (PP), l'amidon plastifié (TPS), l'argile modifiée au laboratoire(C16-Mt)), la Cloisite(20A) et l'agent comptabilisent (PP-g-MA), Les différentes formulations étudiées sont résumées dans le **tableau III.4**.

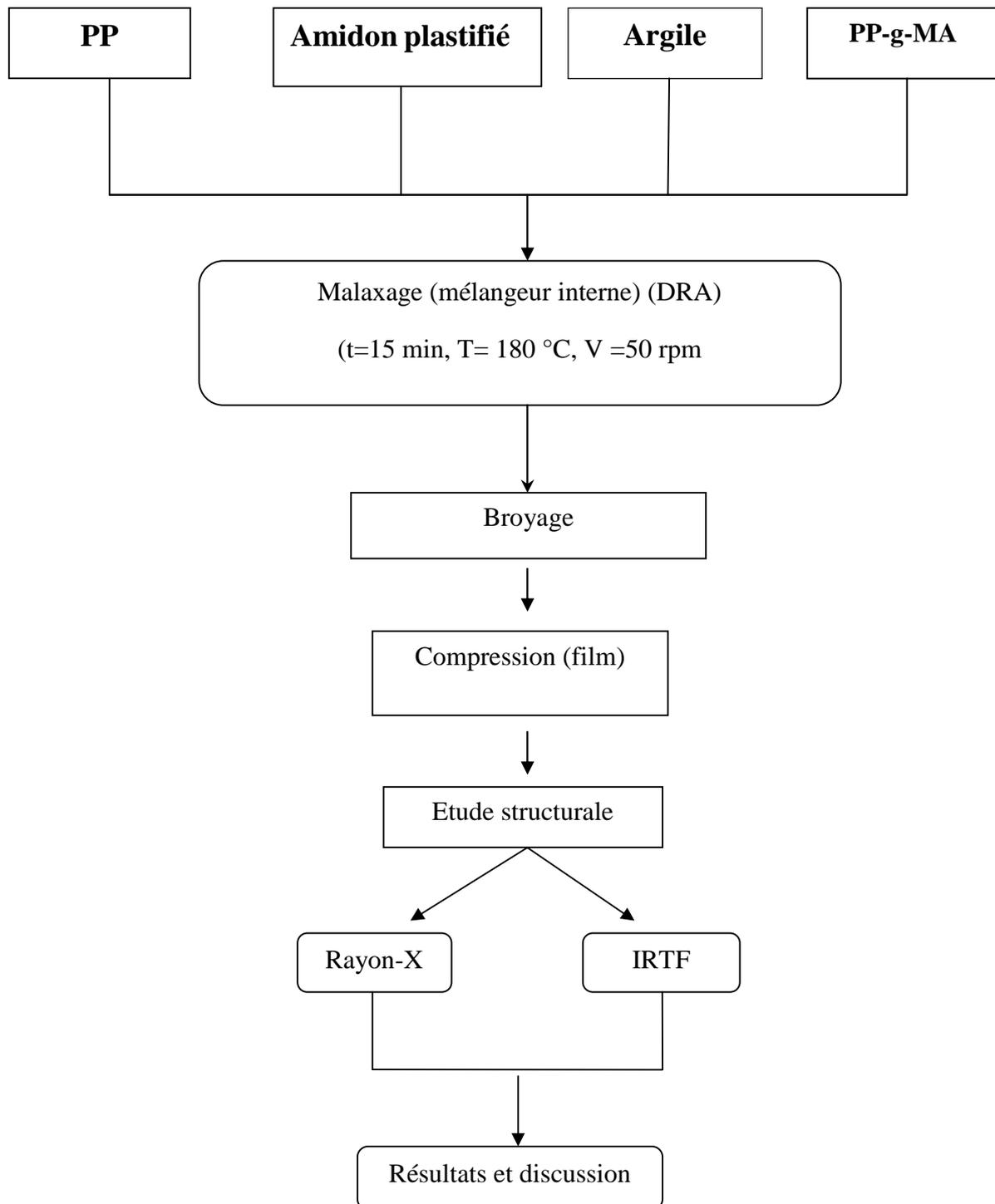
**Tableau III.4.** Composition des échantillons

Echantillon	PP (%pds)	TPS (%pds)	C16-Mt (%pds)	Cloisite 20A(%pds)	PP-g-MA ( %pds)
A	65	20	5	-	10
B	70	20	0	-	10
C	75	20	5	-	0
D	75	20	0	-	5
E	80	20	0	0	0
F	65	20	-	5	10
G	75	20	-	5	0

### III.4 Procédure expérimentale

Les mélanges ont été préparés dans un mélangeur interne à une température de 180°C pendant un temps égal à 15 minutes et une vitesse de rotation des palies de 50 tr/min. Les masses obtenues ont été coupées en petits morceaux et broyées afin d'étudier les propriétés de ces mélanges.

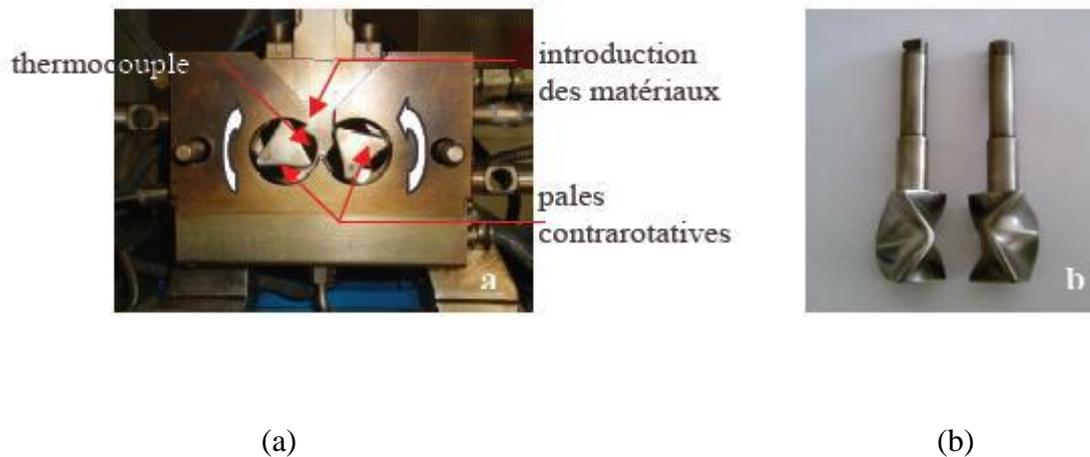
Toutes les étapes de ce travail sont regroupées dans l'organigramme suivant :



**Figure III.5** . Description de la méthodologie expérimentale.

Les mélanges ont été réalisés sur un mélangeur interne de type plastographe. Le plastographe « Brabender » est le plus approprié pour cette étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y'a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps.

Le Brabender utilisé de type PLASTI-CORDER (figure III.6) est utilisé pour la réalisation des mélanges PP/ amidon plastifié/Argile / PP-g-MA. Le volume de la chambre de mélange est de  $60 \text{ cm}^3$ , qui correspond à une masse à peu près de 44g, les masses sont confondues avec le volume. La température utilisée est de  $180^\circ\text{C}$ , le temps de séjour est de 15 minutes et la vitesse est de 50 rpm, pour toutes les formulations, avec un temps de préchauffage avant chaque formulation.



**Figure III.6 :** Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : – (a) chambre de malaxage, – (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.

### III.4.1 Fabrication des plaquettes (Moulage par compression)

Les mélanges ainsi réalisés sont ensuite moulés par compression sur une presse type « **POLYSTAT 300 S** », de marque « **SCHWABENTHAN** » à 170°C sous les conditions suivantes :

- Temps de préchauffage est 7 minutes sous 0 bar ;
- A 100 bars pendant 1 minute ;
- A 200 bars pendant 1 minute ;
- A 300 bars pendant 7 minutes, afin d'obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur.

### III.5 Méthodes d'Analyses

#### III.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'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.

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « **PERKIN-ELMER** » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes.

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

#### III.5.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (Figure III.6).

En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg (Equation de Bragg) donnent lieu à un pic de diffraction.:

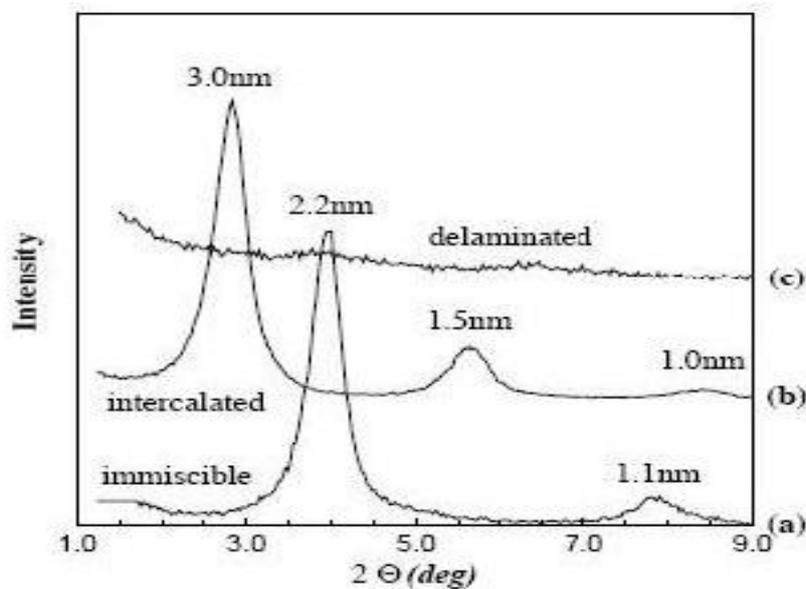
$$K \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \dots \dots \dots \quad (\text{III.1})$$

avec :

- K : l'ordre de diffraction qui est égale à 1.
- $\lambda$  : la longueur d'onde (Å).
- $d_{hkl}$  : distance interréticulaires des plans {hkl} en (Å).
- $\theta$  : angle de diffraction (°).

La distance caractéristique de l'espace interfoliaire est calculé a partir de l'équation de Bragg où les indices de Miller ( $h=0$  ,  $k=0$  ,  $L=1$ ).

Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice. En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière, de ce fait il le pic caractéristique de la  $d_{001}$  disparaît sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie réellement exfoliée, la distance interfeuillets peut devenir trop importante par rapport aux limites imposées par l'appareillage, en pratique pour  $2\theta < 1^\circ$  soit quand  $d_{001} > 5\text{nm}$  .



**Figure III.7 :** Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée.

La diffraction des rayons X apparaît comme une technique rapide pour se renseigner sur la microstructure des nanocomposites. Il a cependant été montré que dans certains cas, l'amas de montmorillonite, bien qu'un intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction .

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) a été effectuée avec un appareil «Diffractomètre TYPE D8ADVANCE BRUKER aXS » de l'université de BISKRA utilisant la raie K du cuivre dont la longueur d'onde =  $1.54186 \text{ \AA}$ . La plage d'angle balayée va de  $2\theta = 2^\circ - 90^\circ$  par pas  $0.05^\circ$ .

## IV Résultats et Discussion

### IV.1 Propriétés Structurales

#### IV.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier(IRTf)

Afin d'identifier les groupements contenus dans les différents molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes des différentes formulations, les analyses par infrarouge à transformé de fourrier (IRTf) ont été en premier lieu sur :

- Argile organophile

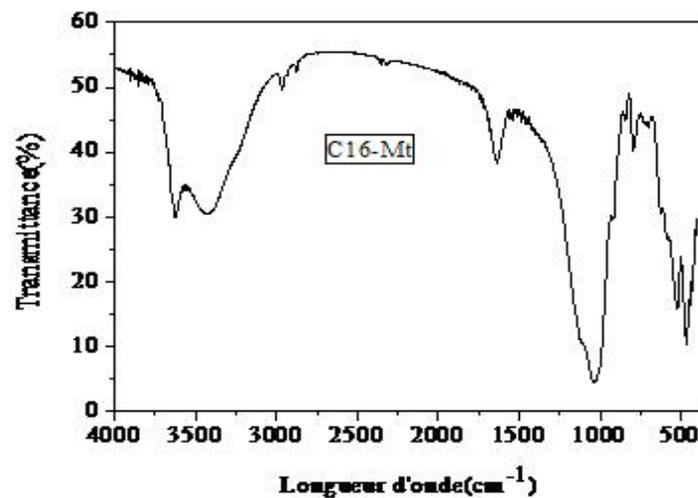


Figure IV.1 : Spectre IRTf de l'argile modifiée.

- Dans le cas de l'argile de type montmorillonite, la bande qui s'étale vers 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constituant plus la vibration de la liaison de l'eau adsorbée, l'eau interfoliaire apparaît à  $1640\text{cm}^{-1}$  et l'hydrogène de l'eau présent dans l'argile apparaît vers  $3440\text{cm}^{-1}$  ;
- Les bandes situées entre  $3200\text{cm}^{-1}$  et  $3800\text{cm}^{-1}$  avec des épaulements vers  $3400\text{cm}^{-1}$  et  $3600\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite correspondent à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium ou soit à un atome de magnésium, ou soit à deux atomes d'aluminium ;

- Observation d'une large bande située entre  $900$  et  $1200\text{cm}^{-1}$  centrée vers  $1030\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de la liaison Si-O et une bande située à  $524\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la déformation des liaisons Si-O-AL et Si-O-Mg dans le cas de la montmorillonite.

La modification de la montmorillonite fait apparaître de nouveaux pics :

Les bandes situées entre ( $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons C-H de l'hexadecyltriméthylammonium. Les bandes situées à  $2926 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration assymétrique ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ) et celle à  $2850 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration symétrique ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ). La bande caractéristique de  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})-\text{N}$  vers  $1416 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes  $1489 \text{ cm}^{-1}$  et  $1475 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  respectivement.

#### ➤ Spectre IRTF de Polypropylène(PP) vierge

La figure IV.2 illustre le spectre IRTF du polypropylène vierge, les bandes caractéristiques suivantes ont été observées :

- L'apparition des bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'élongations du groupement -CH de - $\text{CH}_2$  dans la zone entre  $2820-3290\text{cm}^{-1}$ .
- L'apparition des bandes au environ de  $1370-1480 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements - $\text{CH}_2$  et - $\text{CH}_3$ .

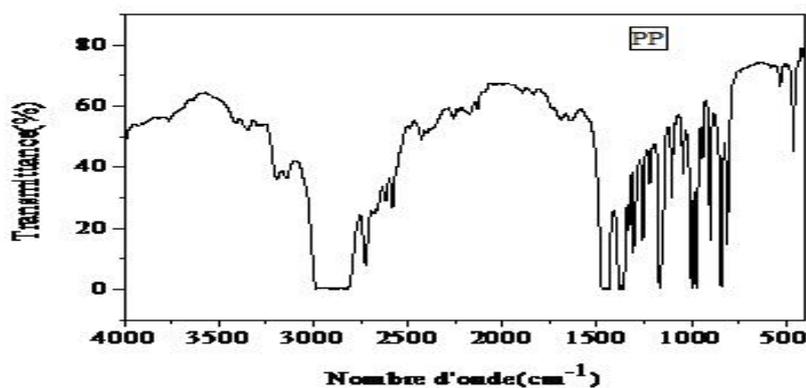
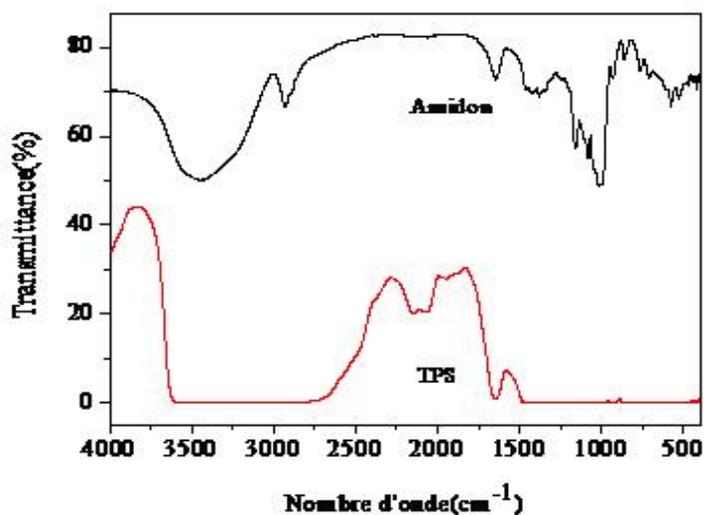


Figure IV.2 : Spectre IRTF de Polypropylène vierge (PP).

➤ **Spectre IRTF de l'Amidon Natif et thermoplastique(TPS)**

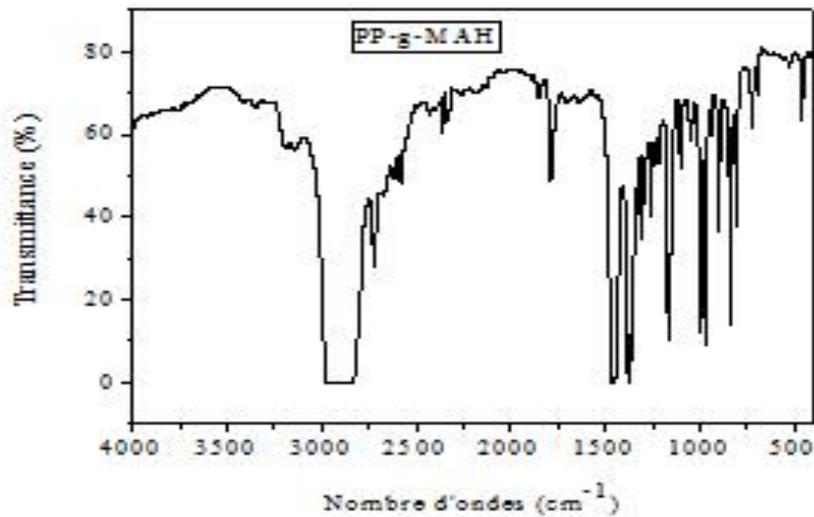
La figure IV.3 montre les spectres IRTF de l'amidon natif et l'amidon plastifié, on note la région des bandes typiques des saccarides localisée entre  $950\text{cm}^{-1}$  et  $1200\text{cm}^{-1}$  elle caractérise les vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-O (présent dans l'amylose et l'amylopectine), un pic large située entre  $3200$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration du groupement O-H, ce pic est un peu plus intense dans le cas de l'amidon plastifié à cause de la présence du glycérol qui contient un nombre important de groupement O-H.



**Figure IV.3** : Spectre IRTF de l'Amidon natif et Thermoplastique(TPS).

➤ **IRTF de l'agent compatibilisant (PP-g-MA)**

La figure IV. 4 illustre le spectre IRTF de l'agent compatibilisant PP-g-MA. Le PP-g-MA est un copolymère formé de polypropylène et l'anhydride maléique, pour cela, il possède les mêmes bandes caractéristiques du polypropylène, à l'exception Une bande d'intensité moyenne qui est attribuée au groupement carbonyle d'anhydride maléique, située entre  $1710$ - $1780\text{ cm}^{-1}$ [35].



**Figure IV.4 :** Spectre IRTF de l'agent compatibilisant (PP-g-MA).

➤ **IRTF des nanocomposites polypropylène/C16-Mt/TPS/PP-g-MA**

**a. IRTF de mélange PP/TPS**

La figure IV.5 illustre les spectres IRTF de polypropylène avec l'Amidon thermoplastique (PP/TPS). Le spectres montre la présence de la région des saccharides localisé à 950 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise la vibration d'élongation des liaisons C-C et C-O présents dans l'amolyse et l'amylopectine. Une bande large située entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration du groupement O-H présent dans l'amidon et le glycérol.

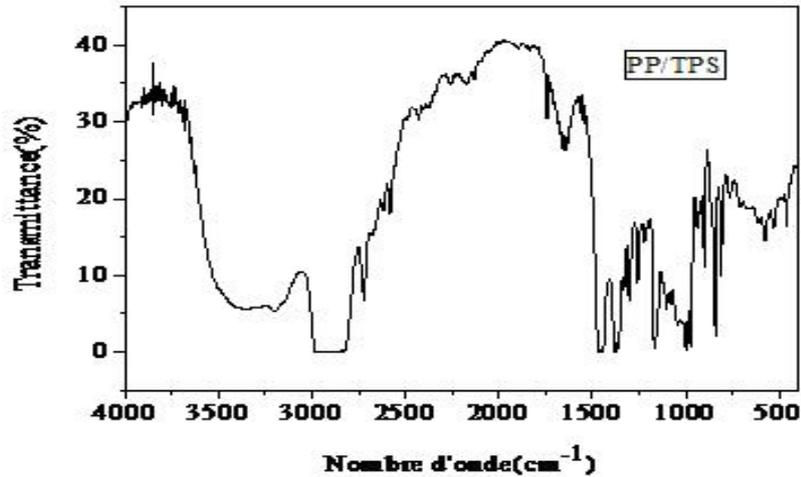


Figure IV.5 : Spectre IRTF de l'échantillon E.

#### b. IRTF de mélange PP/TPS/C16-Mt

La figure IV.6 montre le spectre IRTF de mélange PP/TPS/C16-Mt, en plus de la présence des pics trouvés pour le mélange PP/TPS, l'apparition d'une bande intense apparente 519 et 465 $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de la vibration d'élongation de la liaison Al-O et de déformation de la liaison Si-O de l'argile dans le mélange élaboré.

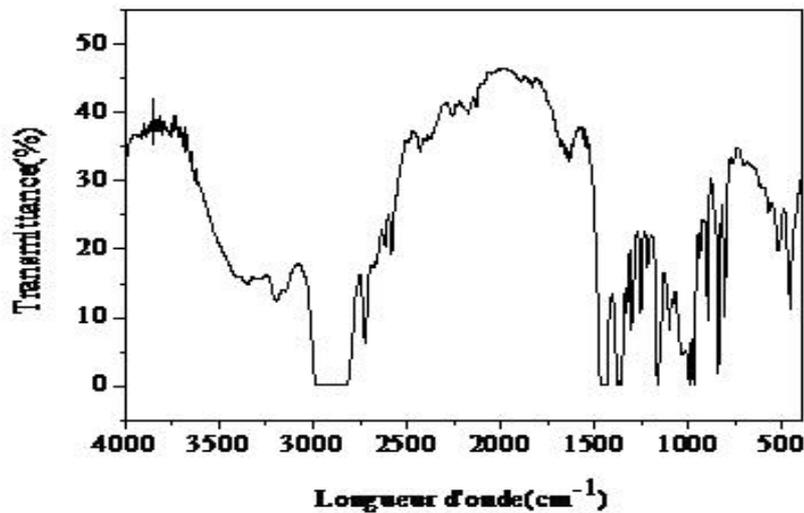


Figure IV.6 : Spectre IRTF de PP/TPS/C16-Mt( l'échantillon C).

### c. IRTF de mélange PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA

La figure IV.7 montre le spectre IRTF de mélange PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA, il est à remarquer l'élargissement de la bande qui s'étale entre 2800 et 3800 $\text{cm}^{-1}$  par formation d'un pont hydrogène peut être vérifié qui caractérise les groupements hydroxyle participant la formation des liaisons d'hydrogène .

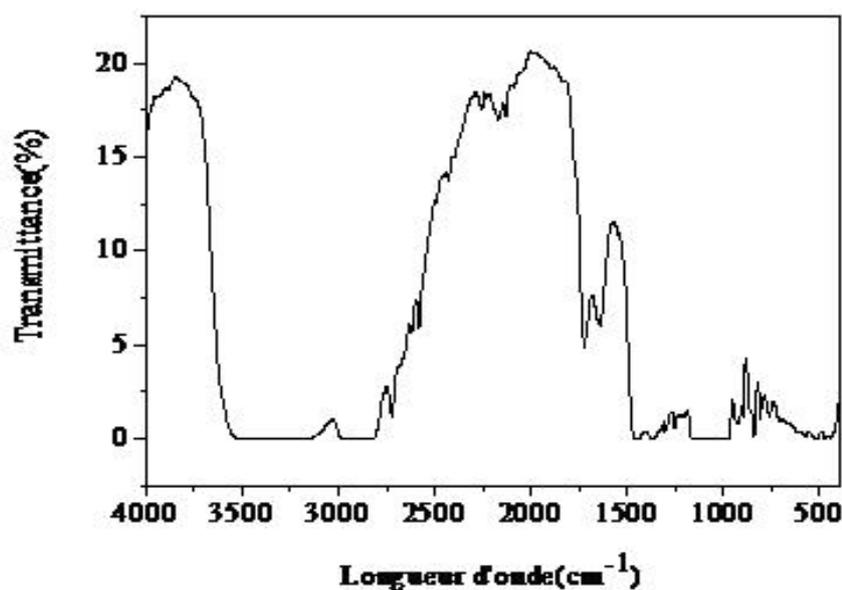
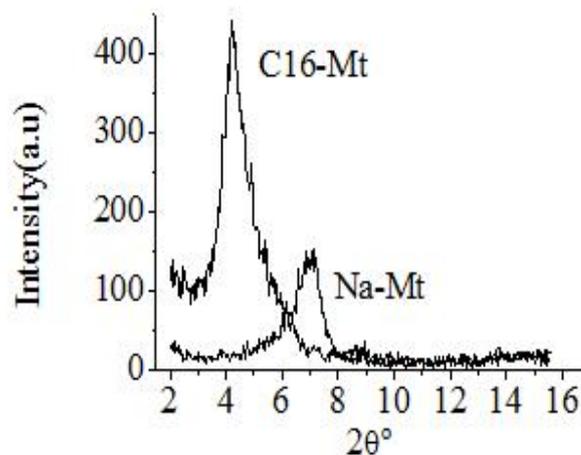


Figure IV.7 : Spectre IRT F de PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA(mélange A).

### IV.1.2 Caractérisation par diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons-X permet d'évaluer les différentes périodicités et plus particulièrement dans notre cas, la périodicité  $d_{001}$ . Celle-ci nous donne la possibilité de calculer la distance entre les des feuillets de l'argile. Dans le cadre de cette étude, nous avons caractérisé l'argile organophile noté C16-Mt, le polypropylène, le TPS et leurs mélanges.

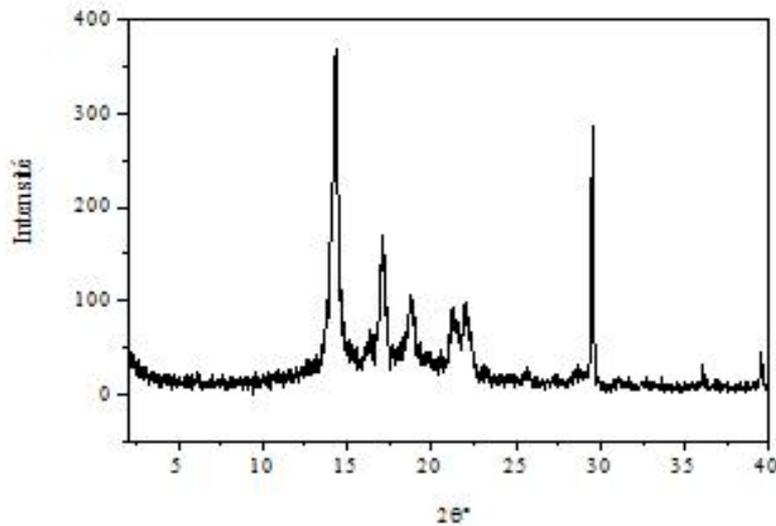
La figure IV.8 montre le diffractogramme de rayon-X de l'argile sodique(Na-Mt) et modifiée au niveau laboratoire (C16-Mt). La Na-Mt présente un pic à  $2\theta = 7,0^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire  $d_{001} = 12,62 \text{ \AA}$ . L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles  $2\theta = 4,23^\circ$  et par conséquent une augmentation du  $d_{001} = 20,54 \text{ \AA}$  pour la C16-Mt. Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Na- Mt par un simple échange cationique. Ce résultat est identique à celui trouvé dans la littérature[ 36-39].



**Figure IV.8 :** Diffractogramme de DRX de l'argile sodique(Na-Mt) et l'argile modifiée (C16-Mt).

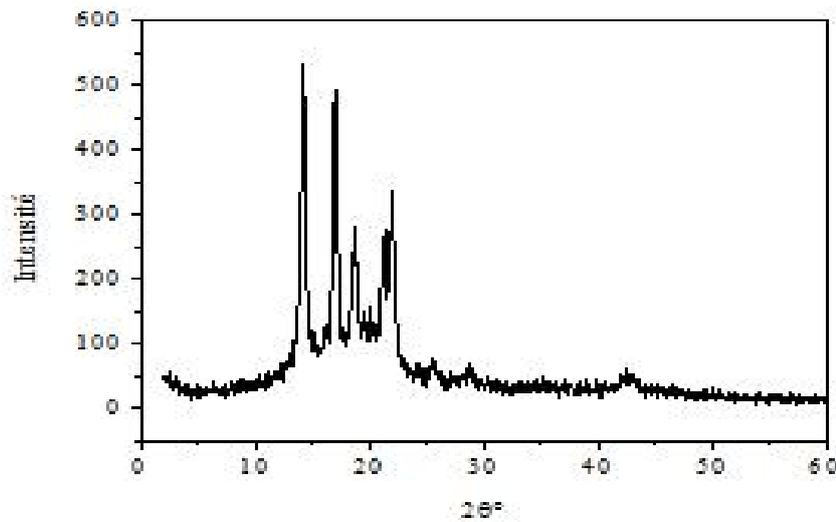
La figure IV.9 montre le diffractogramme de rayon-X de Polypropylène(PP). Le diffractogramme de polypropylène présente cinq évident pics, les valeurs sont  $14,2^\circ$ ,  $16,9^\circ$ ,  $18,54^\circ$ ,  $21,2^\circ$   $21,8^\circ$  et  $28,9^\circ$  respectivement, qui sont attribués aux plans de diffraction (110),

(040), (130), (111) , (131) et (041) de la forme monoclinique des cristaux du polypropylène[40].



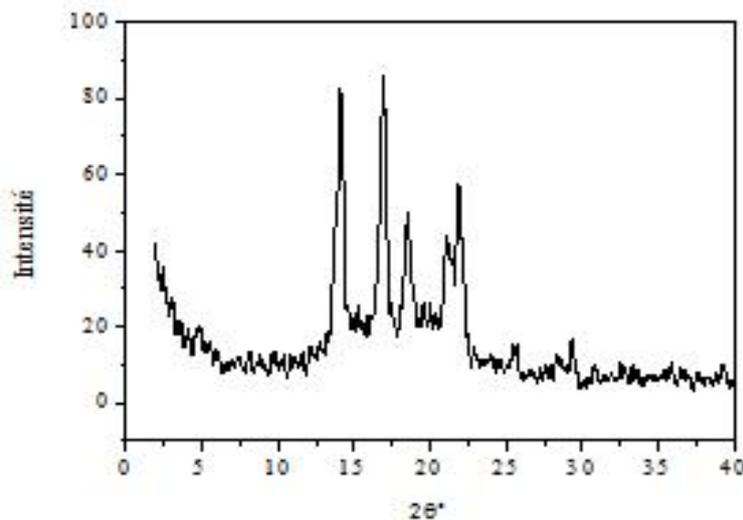
**Figure IV.9 :** Diffractogramme de DRX de PolyPropylène.

La figure IV.10 montre le diffractogramme de rayon-X de polypropylène avec le TPS(mélange E) , on remarque la présence des mêmes pics avec une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques des plans de diffraction de la forme -monoclinique des nanocomposites contenant l'amidon thermoplastique(TPS), ce dernier joue un rôle de nucléation d'où l'augmentation de la cristallinité de polypropylène.

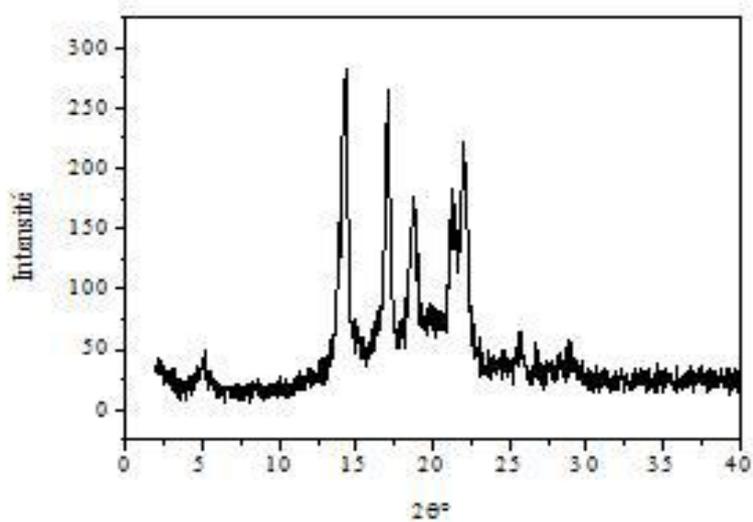


**Figure IV.10 :** Diffractogramme de DRX de l'échantillon E(PP/TPS, 80/20).

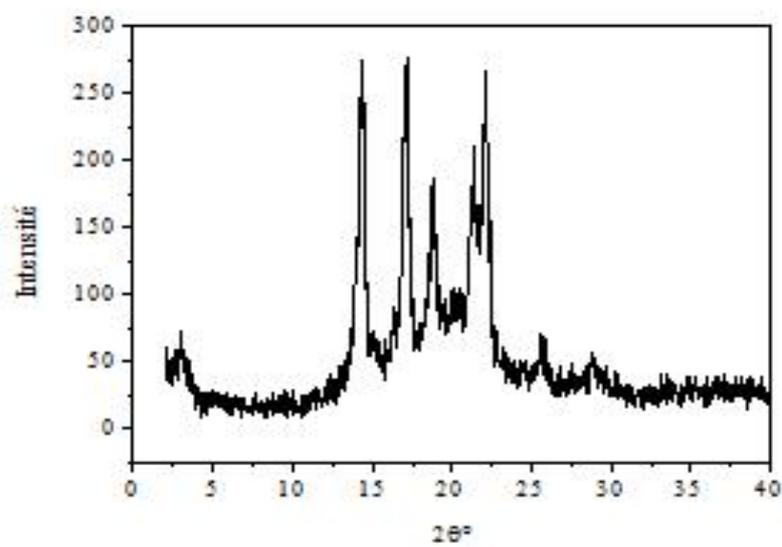
La figure IV.11 et IV.12 montre le diffractogramme de DRX de mélange B(PP/TPS/10%PP-g-MA) et D(PP/TPS/5%PP-g-MA), on remarque les mêmes pics de diffraction observés pour le polypropylène vierge a part l'apparition d'un petit épaulement vers  $2\theta = 5^\circ$ . Le PP-g-MA a joué le rôle d'un compatibilisant entre le PP et le TPS dont le pourcentage de 5% est le plus approprié..



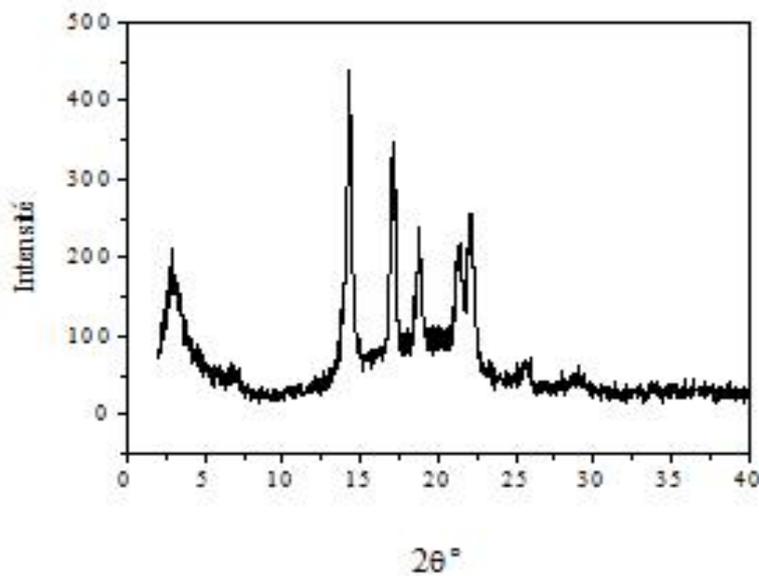
**FigureIV.11 :** Diffractogramme de DRX de l'échantillon B(PP/TPS/10%PP-g-MA).



**Figure IV.12** : Diffractogramme DRX de L'échantillon D(PP/TPS/5%PP-g-MA).



**Figure IV.13** : Diffractogramme DRX de l'échantillon A(PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA).

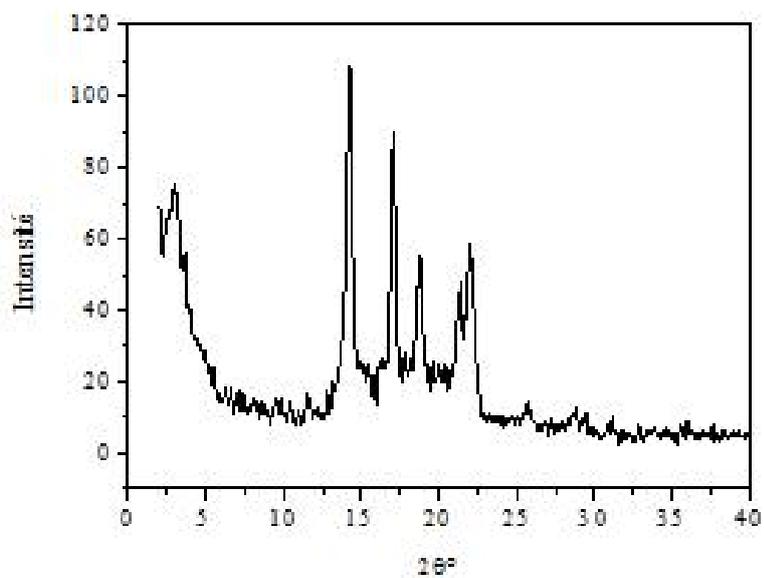


**Figure IV.14 :** Diffractogramme DRX de l'échantillon F(PP/TPS/Cloisite/PP-g-MA).

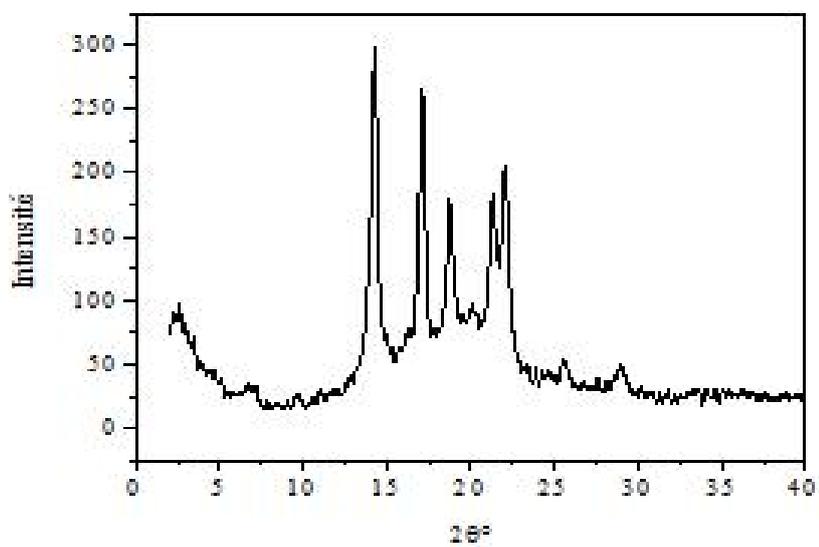
La Figure IV.13 et 14 montre le diffractogramme de DRX du nanocomposite PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA et PP/TPS/Cloisite/PP-g-MA respectivement. Le mélange PP/TPS/C16-Mt/PP-g-MA montre l'apparition d'un nouveau pic situé vers  $2\theta = 3,07^\circ$  et celui chargé par la cloisite un pic situé vers  $2\theta = 2,97^\circ$ . Cette dernière correspond d'après la loi de Bragg, à une distance interfoliaire ou interplanaire de 29,71 et 28,68Å respectivement. Le pic  $d_{001}$  (caractéristique de l'argile) décalé est nettement visible aux niveaux des figures. Ce décalage vers les faibles angles peut être expliqué par une augmentation de la distance interfoliaire de l'argile due à l'intercalation de Polypropylène.

Une bonne dispersion des particules d'argile au sein de notre matrice PP surtout pour les mélanges comptabilisés, et aussi indication à la formation d'une structure intercalée.

Les mêmes observations ont été apportées pour les figures IV.15 et IV.16.



**Figure IV. 15 :** Diffractogramme de DRX de l'échantillon C(PP/TPS/C16-Mt).



**Figure IV. 16 :** Diffractogramme de DRX de l'échantillon G(PP/TPS/Cloisite).

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail était la préparation et la caractérisation des nanobiocomposites polypropylène/Amidon plastifié, avec un taux de charge qui est fixe (5%) en présence d'un agent compatibilisant avec un taux qui varie entre 5 et 10% de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA. Les conclusions suivantes ont été tirées :

### ❖ Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

- Apparition d'une bande intense apparente  $519$  et  $465\text{cm}^{-1}$  indique la présence de la vibration d'élongation de la liaison Al-O et de déformation de la liaison Si-O de l'argile dans le mélange élaboré.
- L'élargissement de la bande qui s'étale entre  $2800$  et  $3800\text{cm}^{-1}$  par formation d'un pont hydrogène peut être vérifié qui caractérise les groupements hydroxyle participant la formation des liaisons d'hydrogène .

### ❖ Caractérisation par Diffraction de rayon-X(DRX)

- L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles  $2\theta = 4,23^\circ$  et par conséquent une augmentation du  $d_{001} = 20,54\text{\AA}$  pour la C16-Mt ;
- L'addition de l'Amidon thermoplastique(TPS) au polypropylène augmente la cristallinité .
- Apparition d'un petit épaulement vers  $2\theta = 5^\circ$  pour le mélange PP/TPS/PP-g-MA. Le PP-g-MA a joué le rôle d'un compatibilisant entre le PP et le TPS dont le pourcentage de 5% est le plus approprié..
- Apparition d'un nouveau pic situé vers  $2\theta = 3,07^\circ$  et celui chargé par la cloisite un pic situé vers  $2\theta = 2,97^\circ$  . Cette dernière correspond d'après la loi de Bragg, à une distance interfoliaire ou interplanaire de  $29,71$  et  $28,68\text{\AA}$  respectivement. Le pic  $d_{001}$  (caractéristique de l'argile) décalé est nettement visible aux niveau des figures. Ce décalage vers les faibles angles peut être expliqué par une augmentation de la distance interfoliaire de l'argile due à l'intercalation de Polypropylène.

- Une bonne dispersion des particules d'argile au sein de notre matrice PP surtout pour les mélanges comptabilisés ceci aussi indication à la formation d'une structure intercalée.

---

## Références

- [1] K. Boubekri, Propriétés Mécaniques des Nanocomposites à base de Polypropylène, Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec, 2006.
- [2] D. Trystan ,Structure et propriétés et de nanocomposites polypropylène argile lamellaire préparés par mélange a l'état fondu, Mémoire de Doctorat, 2012.
- [3] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, 2014.
- [4] L. LePluart, Nanocomposites époxyde /amine /montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux , Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France, 2002.
- [5] S. Bourbigot, E. Devaux, and X. Flambard 2002. Flammability of polyamide6 /clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), pp. 397–402.
- [6] J-M, Gloaguen., J-M ,Lefebvre.Nanocomposites polymères/silicates en feuillets, *Techniques de l'ingénieur.*, 2007.
- [7] S. Chaoui . Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, Mémoire de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif, SETIF, 2008.
- [8] B.Sylvain, « Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédés de mise en œuvre dans le fondu », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2004.

- 
- [9] N.T.T.Van, « Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2007.
- [10] D.Bensmail, « Adsorption de l'albumine humaine sur des matériaux à base de montmorillonites modifiées par différents cations », Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2002.
- [11] Boursier B ., « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, 2005 sur le site : « [http://www.techniques-ingenieur.fr/base\\_documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html](http://www.techniques-ingenieur.fr/base_documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html) »
- [12] A. Guibot , C Mercier , Gerald O. Aspinall editeur Academic Press inc., Orlando (1985),3.
- [ 13] J. Ahan , S.T. Lim . (2004). Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing Carbohydrate polymers ,55,193-199.
- [14] D. Lafargue. Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007 dans [http://www.inra.fr/les\\_partenariats/collaborations\\_et\\_partenaires/entreprises/en\\_direct\\_des\\_labos/des\\_gelules\\_pharmaceutiques\\_vegetales](http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/des_gelules_pharmaceutiques_vegetales)
- [ 15] D. MONNET, Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Université de Reims , Champagne-Ardenne, 2008 dans <http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exldoc/GED00000984.pdf>
- [16] S, Perez., M, Kouwijzer., K, Mazeau et S.B,Engelson. (1996). Modeling Polysaccharides: Present Status and Challenges, J. Mol. Graphics 14, 307., dans<http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/modeling/index.html>

- 
- [17] The Molecular Organisation of the Crystalline Structures  
<http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/starch/page.php.73.html>
- [18] H, Angellier . Nanocristaux de maïs cireux pour applications composites, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005
- [19] D, Henri., J.L,Malwiak ., M, Irène. Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur (1992), 127.
- [20] E. Schwach. Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié, Relations structure – propriétés, Approche de la compatibilisation, 2004 dans <http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/ex1-doc/GED00000112.pdf>
- [21] E.B.LY, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008 dans [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/26/88/28/PDF/these\\_BLY.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/26/88/28/PDF/these_BLY.pdf)
- [22] <http://en.wikipedia.org/wiki/Starch>
- [23] <http://www.gmocompass.org/eng/database/enzymes/80.amylase.html>
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/Amylase>
- [25] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Amidon>
- [26] P.C Trubiano . (1983), Carbohydr Polym 4,369-308.
- [27] M .W Rutenberg et D. Solanek , Edition. R .L. Whistler, J.N. Be Miller and .E.F Paschall. eds. Academic Press inc., NEW YORK(1984).
- [28] O.B .Wurzburg , Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, (1995), 67-97.

- 
- [29] J.L.Multon. 1992), Carbohydr Polym, 286-287.
- [30] A, Sahoré Drogba. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et amidons d'igname (Dioscorea), IDDN.FR.010.0115854.000.R.P.2010.030.31500, 2010.
- [31] S. Mali., L.B, Karam., L.P, Ramos ., M.V.R.E, Grossnam . (2004). Journal of Agriculture and food Chemistry, 52, 7720-7725..
- [32] L, Averous., L, Moro., P, Dole et Fringant C. (2000). Polymer , 41,4157-4167,
- [33] R. Parker., A.L, Ollett et A.C, Smith . Starch melt rheology : measurement, modeling and application to extrusion processing, dans « Processing and quality of foods », Ed. Elsevier, London (UK), (1990).
- [34] G, Valle., A, Buléon., P.J, Carreau., P.A, Lavoie Vergnes. (1998). Relationship Between Structure and Vscoelastic behavior of plasticized starch. Journal of Rheology, 42(3), 507-525.
- [35] D. N. Bikiaris, A.Vassiliou, G. P. Karayannidis et al. "Compatibilisation effect of PP-Gma copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing". Eurp. Poly. J, Vol. 41, 2005, pp 1965-1978.
- [36] X, Lu., Cui, X and Song, M. (2003) . Study on the alteration of chemical composition and structural parameters of modified montmorillonite. Minerals Engineering. **16**, 1303-1306.
- [37] J. M. J, Miéché-Brendlé, J. Delmotte, L. and Le R, Dred . (2005) Formation of organoclays by a one step synthesis. Solid State Sciences. 7, 610-615.

- 
- [38] X.Wei., Z .Maosheng and L, Zhi,.(2003) Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites. *Materials and design*. 24, 455-462.
- [39] K, Zenon., E, Taketoshi and I,Nobuo. (2001). Adsorption of dodecyl-and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas. *Applied Clay Science*. 19, 5-10.
- [40] W.H, Ferreira, R.R, Khalili., M.J.M,Figueira et C.T,Andrade. (2014). Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. *Carbohydrate Polymers*. 52, 38-45.

## Résumé

Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point de matériaux biodégradables, représente un enjeu majeur qui offre une alternative aux polymères synthétiques.

L'amidon plastifié est un candidat attractif pour la substitution des polymères pétrochimiques traditionnels à cause de l'impact de ces derniers sur l'environnement, son utilisation avec le polypropylène et l'argile reste cependant limitée notamment à cause de sa forte hydrophilie et son incompatibilité vis – vis de la matrice de polymère (PP). Le présent travail s'est attaché à l'élaboration d'un nanocomposite PP/amidon plastifié/argile par mélange à l'état fondu dont plusieurs formulations ont été préparé avec l'ajout d'un agent comptabilisant pour améliorer la compatibilité et l'adhésion entre les différents composants de ce mélange. Les mélanges ont fait l'objet d'une étude des propriétés structurales à savoir la Diffraction de rayon-X et l'infra-rouge à transformée de Fourier et dont les résultats obtenus montrent que le matériau obtenu est un nanocomposite intercalé.

**Mots clés** : Amidon, amidon plastifié, polypropylène, argile organophile, mélange de polymères, nanocomposite.