

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES DE LA
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

OPTION: Génie des Procédés et Environnement

Thème

*Elaboration de Nanocomposite à Base de Mélange de
Polymère / Amidon*

Réalisé par:

TIR Fatima

ZERAOULIA Sabah

Devant le jury:

Président:	Dr. A. MAKHLOUF	Université Abbes Laghrouur khenchela
Rapporteur:	Dr. S.BAHLLOULI	Université Abbes Laghrouur khenchela
Examineur:	Dr. N.MECHERI	Université Abbes Laghrouur khenchela

Présenté le: 07/2021

Année universitaire: 2020–2021

Remerciements

Tout d'abord nous rendons grâce à Dieu, lui qui nous a permis d'être bien portant afin d'effectuer ce travail du début jusqu'à la fin.

Nous remercions nos parents respectifs pour leurs soutiens durant notre parcours de formation.

Nous tenons à remercier le superviseur de notre mémo, Mr BAHLOULI Safieddin pour son intérêt, son accueil, ses conseils et ses encouragements. Son soutien envers nous tout au long de ce travail indique son grand niveau. Un mot de remerciement ne lui suffit pas.

Dans le cadre de notre formation de master «génie des procédés de l'environnement », Nos remerciements tout le personnel de la faculté ainsi que les intervenants et les professeurs en charge des enseignements.

Nous remercions également tout le personnel de SARL HARSEF (PROGAZE PIPE EL-ELUMA) de nous avoir accueilli pour réalisés les tests d'indice de fluides et traction, Dirigé par M.LITIM Fouad et ses assistants, Zainab et Abdelghani

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du jury qui ils nous ont honorés d'évaluer notre travail.

Enfin, nous remercions tous à nos camarades, amis pour leurs aides précieuses et toutes les personnes qui se sont intéressées de près ou de loin au projet.

Nous espérons que notre production sera à la hauteur de leur investissement et de leurs attentes.

Dédicace

A ma mère et mon père ;

A mes chers parents auxquels j'exprime un profond amour et respect, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices, pour le sens du devoir et toutes les valeurs qu'ils m'ont inculquées depuis mon enfance.

A ma famille ;

A mes chères sœurs et mes chers frères, pour leurs encouragements et soutien pendant tout mon parcours académique en général.

À mon binôme ainsi que toute a famille ;

Avec toute mon affection je vous présente tout mon respect. Puisse DIEU tout puissant vous procure santé, prospérité et tout le bonheur du monde.

A mes amis ;

Asma, Ranya, Houda , Wafa, Samah, Abir, Sara, A tous mes amis, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

FATIMA

Dédicace

*Du plus profond de mon cœur avec le plus grand plaisir de ce monde
Je dédie ce travail*

A mon père Yahia, A ma mère Nouna

Pour leurs sacrifices, leurs grands amours qu'ils m'ont porté. Qu'ils y trouvent le fruit des énormes sacrifices consentis pour mon éducation et l'expression de mon amour filiale et de mes reconnaissances infinies. Que cette récolte soit le témoin de ce qu'ils espéraient de ma personne. Pour tout ce qu'ils ont enduré pour satisfaire toutes mes sollicitudes en espérant assister à ce jour bien distingué. Qu'ils trouvent ici toute l'estime que j'éprouve pour eux.

A mes frères

A mes sœurs

*Que cette récolte soit le témoin de ce qu'ils espéraient de ma personne
Pour tout ce qu'ils ont enduré pour satisfaire toutes mes sollicitudes en espérant assister à ce jour bien distingué.*

A mes grandes familles

ZERAOULIA et BOURARI

A mes enseignants

Au premier qui m'a appris au dernier qui a supervisé mon travail.

A mon binôme et ma chère

TIR Fatima

A mes chères copines

*Abir, Houda, Wafa, Manal, Bassema, Nawal, Chaima, Safa,
L'amie d'enfance Nourelhouda
Et mon amie Omar Elmokhtar*

Pour les plus beaux moments qu'on a partagés ensemble, pour les souvenirs et la joie de la vie durant toutes ces années.

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers et qui m'ont aimé.

SABAH

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS	VII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XII
Introduction Générale	1
CHAPITRE I :Notions sur les polymères et les mélange de polymères	3
I.1.Introduction	3
I.2.Généralité sur les polymères	3
I.2.1.Définitions	3
I.2.2. Structure des polymères	4
I.2.3.Structures et propriétés	6
I.3.Les mélanges de polymères	8
I.3.1.Introduction	8
I.3.2.Généralités sur les mélanges de polymères	8
I.3.3. Diagramme de phases	9
I.3.4.Développement de la morphologie de mélanges incompatibles	10
I.4.Compatibilisation des mélanges	11
I.4.1.Méthodes de comptabilisation	13
I.4.2. Les agents compatibilisants	14
I.4.3. Rôle de l'agent compatibilisant	14
I.4.4. Mode d'addition du compatibilisant	15
I.5. Polypropylène.....	15
I.5.1. Propriétés du polypropylène	16
I.5.2. Applications.....	18
I.6.Polyéthylènes basse densité PEBD.....	20
I.6.1. Propriétés.....	21
I.6.2. Mise en œuvre et utilisation.....	22
I.6.3. Les principales applications.....	23
CHAPITRE II :Nano composites à base d'amidon	26
II. Les nanocomposites:	26
II.1.Définition.....	26
II.2. Composant des matériaux composites	27
II.3. Qu'est-ce qu'un Nanocomposite ?	28

II.4. Effet de taille : du micro au nano	31
II.5. Les nanocomposites à base de polymères	32
II.6. Les nano bio composites	35
II.7. Les voies de synthèse des nanocomposites	35
II.8. Les applications des nanocomposites	36
II.9.Nano composites à base d'amidon.....	37
II.10.L'amidon natif.....	38
II.11.Composition	39
II.12. Structure chimique de l'amidon	39
II.13.Présentation physique de l'amidon.....	41
II.14.Ultra structure des grains d'amidon.....	43
II.15.Les mélanges à base d'amidon thermoplastique	45
II.16.L'amidon et l'industrie	49
II.17.Les différents types d'amidons et leurs utilisations.....	51
Chapitre III :Matériaux et Techniques	53
III.1.Polypropylène :	53
III.2.Polyéthylène basse densité	53
III.3.Agent compatibilisant	54
III.4. Peroxyde de Dicummyl	55
III.5.Anhydride Maléique (MAH)	56
III.6.Amidon.....	56
III.7.Mélanges étudiés.....	57
III.6. Caractérisation des mélanges.....	59
III.6.1.Etude par spectroscopie IRTF :	59
III.6.2.Etudes des propriétés mécaniques	59
III.7.Etude des propriétés morphologiques	61
III.8.Etude des propriétés rhéologique	62
CHAPITRE IV :Résultats et Discussions	63
IV.1.Infra rouge à transformé de fourrier	63
IV.1.1.Infra rouge à transformé de fourrier du Polypropylène vierge	63
IV.1.2.Infra rouge à transformé de fourrier du Polyéthylène basse vierge	63
IV.1.3.Infra rouge à transformé de fourrier de l'amidon natif	64
IV.2.Etude des propriétés mécaniques :	65
IV.2.1.Etude de la traction :	65

IV.2.2. Résistance aux chocs :	74
IV.3.Etude des propriétés rhéologiques	77
IV.3.1.Indice de fluidité (MFI)	77
IV.4.Etude des propriétés morphologiques	80
Conclusions Générales	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

LISTE DES ABREVIATIONS

aPP	Polypropylène a tactique
DP	degré de polymérisation
ENIP	l'entreprise nationale des industries pétrolières
EPDM	Ethylène-Propylène-Diene-Monomère
I.F	l'indice de fluidité
iPP	Polypropylène iso tactique
IR	Infra rouge
IRTF	spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier
MAH	Anhydride Maléique
MET	microscopie électronique à transmission
MFI	Melt Flow Index
M _n	moléculaire en nombre
M _n	Masse Moléculaire
MP	La masse moléculaire en poids
M _v	Masse Volumique
PCL	polycaprolactone
PE	Poly éthylène
PEA	polyester amide
PEBD	Polyéthylènes basse densité
PE-BDL	le polyéthylène basse densité linéaire
PEBDR	Polyéthylènes basse densité radicalaires
PE-HD	polyéthylène haut densité
PE-tBDL	polyéthylènes de très basse densité
PHA	Poly Hydroxy Alcanoates
PHB	Poly Hydroxy Butyrate
PHBV	polyhydroxy butyrate- co- hydroxyvalérate
PHV	Poly Hydroxy Valérate
PLA	acide polylactique

PP	Poly propylène
PP-g-GMA	polypropylène greffé du glycidyle méthacrylate
PP-g-MAH	Polypropylène greffé anhydride maléique
RDX	diffraction des rayons X
RMN	la résonance magnétique nucléaire
sPP	Polypropylène syndiotactique
TEM	Le microscope électronique à transmission
Tf	température de fusion
Tg	température de transition vitreuse
UV	Ultra violé
X _c	Taux de cristallinité

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I.1: polymères linéaires (a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé).

Figure I.2: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

Figure I.3: polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaîne.

Figure I.4: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

Figure I.5: Diagramme de phases (température - composition) pour un mélange de deux polymères.

Figure I.6: Illustration du phénomène de coalescence.

Figure I.7: Illustration de la suppression de la coalescence par l'ajout d'un compatibilisant.

Figure I.8: Suppression de la coalescence par l'effet Marangoni.

Figure I.9: Modèles de compatibilisants copolymères à l'interface .

Figure I.10: Structure chimique du polypropylène.

Figure I.11: Représentation d'un Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL.

Chapitre II :

Figure II.1: matériaux composites .

Figure II.2: Constituants d'un matériau composite.

Figure II.3: Différents types de matrices utilisées dans les composites.

Figure II.4: Les différentes familles de renfort.

Figure II.5: Différents types de nanocharges.

Figure II.6: Différentes structures de nanocomposites en comparaison avec les microcomposites.

Figure II.7: Exemples d'applications des composites à base de polymères.

Figure II.8: Pourcentage des matériaux composites dans le domaine aéronautique en fonction des années.

Figure II.9: a) Fibre de verre et b) Fibre de carbone.

Figure II.10: Type de nanocharges : a) les nanoparticules (les 3 dimensions sont inférieures à 100 nm), b) les nanotubes ou nanofibres (2 dimensions sont inférieures à 100 nm) et c) les nanofeuillets (1 dimension est inférieure à 100 nm).

Figure II.11: Illustration de l'effet barrière obtenue par la dispersion de nanofeuillets dans une matrice polymère.

Figure II.12: Effet de la modification de la nanocharge sur la qualité de sa dispersion.

Figure II.13: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$) d'après Atkin, Cheng, Abeysekera et Robards (1999).

Figure II.14: Structure chimique de l'amylose .

Figure 15: Conformation en hélice d'une chaîne d'amylose : (a) un brin isolé, (b) hélice double, (c) hélice double en modèle compact.

Figure II.16: Structure chimique de l'amylose.

Figure II.17: Schémas de la structure de l'amylopectine et de l'architecture en cluster proposée par a : Bertoft et b : Meyer.

Figure II.18: Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique d'après Levèque, Haye et Belarbi, 2000.

Figure II.19: Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon d'après Jenkins et Donald (1998).

Figure II.20: Le granule d'amidon: schéma du niveau moléculaire (10^{-9} m) au niveau microscopique (10^{-5} m).

Figure II.21: Clichés MEB de mélanges TPS/LLDPE (32/68) avec un rapport de viscosité de (a) 0.33 et (b) 1.63.

Figure II.22: Comportement des granules d'amidons à teneurs croissantes en amylose sous différents traitements d'après.

Figure II.23: Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement Angellier (2005).

Figure II.24: Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements.

Chapitre III :

Figure III. 1: Image d'un mélangeur interne: (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives.

Figure III. 2: Organigramme expérimental des mélanges étudiés.

Figure III. 3: Dimension de l'éprouvette des essais de traction.

Figure III. 4: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs.

Figure III. 5:Appareil de mesure de l'indice de fluidité La formule utilisée pour le calcul de MFI est: $MFI (g/10 \text{ minute}) = W_m \cdot 600/t (sec)$ Avec W_m ; est le poids de l'échantillon après extrusion de 30 secondes (trois mesures).

Chapitre IV :

Figure IV. 1: Spectre IRTF du Polypropylène vierge.

Figure IV. 2: Spectre IRTF du Polyéthylène basse densité.

Figure IV. 3: Spectre IRTF de l'amidon natif.

Figure IV. 4:Variation de la contrainte et de la déformation des mélanges étudiés.

Figure IV.5:Variation de la contrainte et de la déformation des nanocomposites incompatibles.

Figure IV. 6:Variation de la contrainte et de la déformation des nanocomposites compatibles.

Figure IV. 7: Variation du module de Young des mélanges étudiés.

Figure IV. 8: Variation du module de Young des nanocomposites incompatibles.

Figure IV. 9: Variation du module de Young des nanocomposites compatibles.

Figure IV. 10:Variation du module de la résistance aux chocs des mélanges étudiés.

Figure IV. 11: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites incompatibles.

Figure IV. 12: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites compatibles.

Figure IV. 13: Variation de l'indice de fluidité des mélanges étudiés.

Figure IV. 14: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites incompatibles.

Figure IV. 15: Variation de l'indice de fluidité des nanocomposites compatibles.

Figure IV. 16: Image MEB du mélange (PP-PEBD).

Figure IV. 17: Image MEB du mélange (PP/PEBD/PP-g-MAH).

Figure IV. 18: Image MEB des mélanges incompatibles PP/PEBD/ 5% Amidon.

Figure IV. 19: Image MEB des mélanges compatibles PP/PEBD/PP-g-MAH/ 5% Amidon.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I:

Tableau I.1: Propriétés du polypropylène .

Tableau I.2: Principales applications du PE.

Chapitre II:

Tableau II.1: Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques.

Tableau II.2: Pourcentage en amidon dans les céréales, les tubercules et les légumes, forme et dimensions des grains d'amidon .

Tableau II.3: Teneur en amylose de différents amidons .

Chapitre III :

Tableau III. 1: Les caractéristiques physiques du polypropylène.

Tableau III. 2: Les caractéristiques physiques du polyéthylène basse densité.

Tableau III. 3: Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique .

Chapitre IV :

Tableau VI.1: Résultats de la contrainte et de déformation à la rupture des mélanges étudiés.

Tableau VI. 2: Résultats de la contrainte et de déformation à la rupture des nanocomposites incompatibles.

Tableau VI. 3: Résultats de la contrainte et de déformation à la rupture des nanocomposites compatibles.

Tableau VI. 4: Résultats du module de Young des mélanges étudiés.

Tableau VI. 5: Variation du module de Young des mélanges étudiés.

Tableau VI.6: Résultats du module de Young des nanocomposites compatibles.

Tableau VI.7: Résultats de la résistance aux chocs des mélanges étudiés.

Tableau VI.8: Résultats de la résistance aux chocs des nanocomposites incompatibles.

Tableau VI.9: Résultats de la résistance aux chocs des nanocomposites compatibles.

Tableau VI.10: Résultats de l'indice de fluidité des mélanges étudiés.

Tableau VI.11: Résultats de l'indice de fluidité des nanocomposites incompatibles.

Tableau VI.12: Résultats de l'indice de fluidité des nanocomposites compatibles.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Depuis leur apparition sur le marché, la production de matières plastiques n'a cessé d'augmenter à tel point qu'elles font maintenant partie intégrante de notre quotidien. Au niveau mondial, la production de plastique s'accélère, celle-ci est en effet passée de 230 millions de tonnes en 2005 à 322 millions de tonnes en 2015 et concerne principalement le domaine du packaging et les biens de consommation [1]. Depuis une vingtaine d'années, la diminution des ressources pétrolières ainsi que la prise de conscience collective liée à la protection de l'environnement, ont conduit les secteurs académiques et industriels à développer une nouvelle classe de polymères plus respectueuse de l'environnement: les bios polymères. Ce terme englobe tous les polymères issus des bios ressources et/ou biodégradables. En 2016, la production de bios polymères n'est que de 4 millions de tonnes mais elle est estimée à 12 millions de tonnes en 2020, faisant du domaine des bios polymères un marché en plein essor [2].

La plupart des matériaux d'origine naturelle existant actuellement, ont de manière générale, des propriétés limitées, et nécessitent soit d'être chimiquement modifiés, soit d'être mélangés avec d'autres matériaux polymères afin d'améliorer par exemple les propriétés mécaniques ou encore de réduire la sensibilité à l'humidité. Ces bioplastiques comprennent plusieurs familles : la famille des polyesters, la famille des matériaux à base d'amidon et les matériaux bio sources. La famille des matériaux à base d'amidon, regroupe l'amidon thermoplastique provenant de l'amidon natif après plastification de celui-ci à l'aide d'un plastifiant et de traitements hydro thermiques et/ou thermomécaniques et les mélanges à base d'amidon avec des ressources renouvelables. Enfin la gamme des matériaux bio sources quant à elle réunit des polymères, biodégradables ou non, synthétisés totalement ou en partie à partir de ressources naturelles.

En 2015, les mélanges à base d'amidon représentent la moitié de la production de bios polymères [3]. L'abondance naturelle de l'amidon, son faible coût et la possibilité de le mettre en œuvre avec les techniques de plasturgie habituelles en font un candidat de choix pour le développement de nouveaux bioplastiques. Toutefois, il n'en demeure pas moins un matériau complexe, l'amidon natif ne trouvant en effet que très peu d'applications, son utilisation nécessite bien souvent un traitement thermomécanique préalable dans le but d'obtenir un amidon thermoplastique.

L'objectif de ce travail est ainsi d'améliorer la compatibilité de mélanges Polypropylène/Polyéthylène basse densité (PP/PEBD) en jouant, d'une part, sur la nature de

la polyoléfine, et en particulier sur sa polarité, et d'autre part, sur l'ajout de nano charges à l'interface du mélange (Amidon). Au travers de ces deux aspects, l'objectif est de moduler les propriétés de l'interface pour déterminer son rôle à la fois sur le développement de la morphologie des mélanges et sur les propriétés mécaniques résultantes. Ce mémoire se divise en quatre chapitres:

le premier est consacré à une recherche bibliographique sur les polymères plus précisément le Polypropylène (PP) et Le polyéthylène basse densité (PEBD), tandis que le deuxième chapitre est une recherche sur les nano charges biologiques à savoir l'Amidon, en décrivant les intérêts de cette classe de matériau.

Le troisième chapitre nous présenterons les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration ainsi que la caractérisation des nano composites.

Le chapitre quatre entame les résultats trouvés et la discussion des résultats. A l'issue de ces quatre parties, nous exposerons notre conclusion générale et les perspectives ouvertes pour une poursuite potentielle de ce travail.

CHAPITRE I :
Notions sur les polymères et les mélange de
polymères

CHAPITRE I :

Notions sur les polymères et les mélange de polymères

I.1.Introduction

Depuis longtemps, la science des matériaux tente de développer de nouveaux produits pour répondre aux besoins du développement technologique [4] Le choix des matériaux à base de polymères est devenu critique dans diverses industries telles que l'emballage alimentaire, les industries automobile et aérospatiale et les industries médicales. Et les domaines de l'électronique et de la photonique. Ce choix repose sur le fait que les plastiques ont un avantage décisif par rapport aux autres matériaux conventionnels tels que les métaux. Cependant, la plupart de ces applications nécessitent des matériaux qui combinent plusieurs propriétés, [5]

L'industrie des polymères privilégie de plus en plus les matériaux de haute technologie et à haute valeur ajoutée. Ceux-ci peuvent être obtenus en synthétisant de nouveaux monomères, ou en développant de nouvelles méthodes de polymérisation, voire en mélangeant des polymères [6,7]. Il s'avère que cette dernière est la stratégie la plus appropriée pour les raisons suivantes:

- L'opportunité de développer de nouvelles propriétés ou améliorer d'autres pour satisfaire les besoins des clients,
- La capacité d'améliorer la transformation des matériaux qui sont autrement limités dans leur capacité d'être transformés en produits finis,
- La capacité de réduire le coût des matériaux avec peu de sacrifice dans les propriétés,
- Permettre un développement plus rapide des matériaux polymériques modifiés pour satisfaire les besoins naissant en déviant l'étape de polymérisation de nouveaux monomères aux propriétés inconnues,
- Développer des matériaux aux propriétés améliorées qui peuvent montrer un degré de synergisme, et générer rapidement et économiquement une gamme de matériaux de différentes propriétés chimiques, mécaniques ou autres [7].

I.2.Généralité sur les polymères

I.2.1.Définitions

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un **monomère** est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [8].

Le terme **macromolécule** est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macro molécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [8].

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides...

I.2.2. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [8].

I.2.2.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères liés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons secondaires, assurant ainsi la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons hydrogène ou des liaisons pont ou des liaisons van der Waals. Lorsque ces liaisons sont présentes, le matériau durcit et présente un comportement ferme. Si la température augmente, l'agitation moléculaire qui en résulte détruira progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau pourra s'écouler sous son propre poids: il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle ce changement se produit est appelée température de transition Vitreux. La transition vitreuse correspond à l'apparition d'un mouvement de segment de chaîne longue et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La **Figure I.1** montre différents exemples de polymères linéaires.

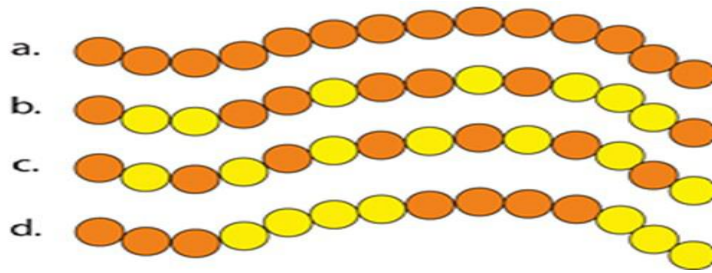


Figure I.1: polymères linéaires (a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé).

Les propriétés mécaniques du copolymère varient selon le type et la disposition des monomères. Dépend de la nature, de la disposition et de la taille de chaque monomère, ce qui facilite la rotation de la chaîne et vice versa, cela devient plus difficile

I.2.2.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homos polymériques ou Co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

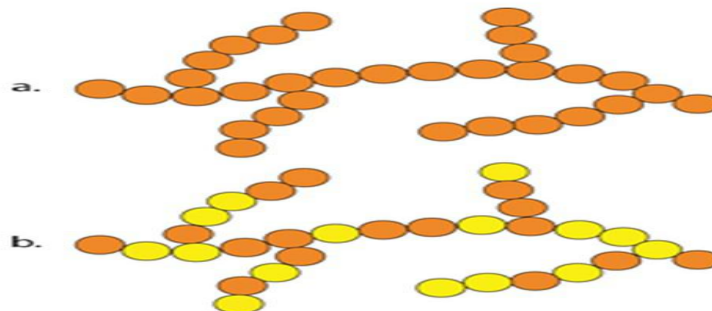


Figure I.2: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

I.2.2.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. **Figure I.3**

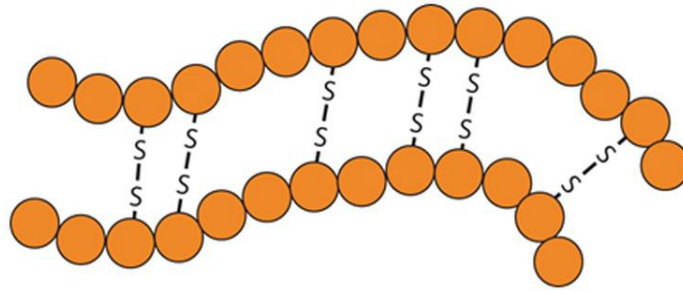


Figure I.3: polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaîne.

I.2.2.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées au hasard dans l'espace. Par conséquent, une phase amorphe se forme. En théorie, la phase amorphe équivaut à un liquide «gelé», sans ordre moléculaire sur une longue distance. Cependant, il existe une orientation macromoléculaire préférentielle. Ils peuvent être disposés régulièrement dans une structure ordonnée responsable des caractéristiques de l'état cristallin: la capacité du matériau à diffracter les rayons X selon un angle défini. Ces structures peuvent également être matérialisées sous lumière polarisée. Dans les polymères, deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans le même matériau, puis le matériau est de nature semi-cristalline. **Figure I.4.**

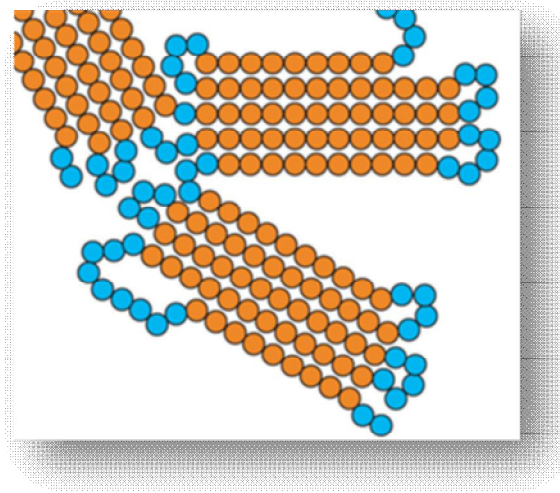


Figure I.4: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

I.2.3. Structures et propriétés

Les polymères ont des propriétés mécaniques spécifiques. Lorsqu'ils sont amorphes, ils présentent un comportement vitreux, lorsqu'ils cristallisent, ils présentent des caractéristiques de fibres, mais présentent également un comportement viscoélastique (voir le chapitre sur les propriétés physiques, rhéologie).

Ces différents états dépendent principalement des propriétés chimiques et de la température du polymère. Les propriétés chimiques des macromolécules sont liées à leur origine naturelle ou synthétique.

Leur structure, leur poids moléculaire, leurs propriétés linéaires, qu'elles soient ramifiées ou réticulées, déterminent fortement leurs propriétés physiques et chimiques. Le paradoxe des macromolécules est que des chaînes de compositions chimiques très différentes peuvent avoir des propriétés physiques similaires. Certains polyesters ou siloxanes ont des propriétés viscoélastiques similaires à certains hydrocarbures insaturés. En revanche, les polymères avec des chaînes chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques complètement différentes. Le même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe, selon la température et la disposition macromoléculaire [8].

I.2.3.1. Polymères thermoplastiques, thermodurcissables

Dans le cas des résines à base de macromolécules utilisées pour fabriquer des plastiques, deux comportements distincts sont décrits en fonction de leurs propriétés Et la structure des polymères qui les composent:

- Une **résine thermoplastique** est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique ».

- Une **résine thermodurcissable** est constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles.

Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent.

Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.

I.2.3.2. Cas particulier de la famille des résines acryliques

L'utilisation de monomères monofonctionnels comme l'acide acrylique permet une croissance de chaîne dans deux directions de l'espace. Le polymère final est de type linéaire, soluble et fusible. Ses fonctions hydrophiles carboxyliques vont s'ioniser en milieu aqueux. En odontologie, ces polymères sont synthétisés et mis en solution aqueuse par le fabricant avant utilisation par le praticien dans le cas des ciments verres ionomères (CVI).

Si, à la place d'un acide acrylique ou maléique, est utilisé du méthacrylate de méthyle qui présente une structure chimique équivalente mais sans groupement acide carboxylique, les chaînes macromoléculaires linéaires obtenues sont hydrophobes. Le poly méthacrylate de méthyle n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement pour les bases de prothèses adjointes. Historiquement les résines acryliques

furent les premières résines à être employées pour l'obturation de cavités avant l'utilisation des composites dentaires. C'est pourquoi nous étudierons ces résines pour pouvoir les comparer avec les résines qui les ont remplacées en odontologie restauratrice.

I.3. Les mélanges de polymères

I.3.1. Introduction

Mélanger des polymères est une stratégie intéressante puisqu'elle permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées à partir de produits déjà existants à moindre coût. Cependant, à quelques exceptions près, la quasi-totalité des polymères de natures chimiques différentes sont immiscibles, les causes étant principalement d'ordre thermodynamique. De fait, une attention particulière doit être portée au développement de morphologie du mélange puisque c'est elle qui gouvernera les propriétés du matériau résultant. Le chapitre suivant a donc pour objectif de présenter les causes d'immiscibilité des polymères et de détailler les différents paramètres influençant la morphologie du mélange résultant et donc, par conséquent, ses propriétés [9].

I.3.2. Généralités sur les mélanges de polymères

I.3.2.1. Aspect thermodynamique

La miscibilité d'un mélange peut être prédite au moyen de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m . C'est une fonction d'état qui rend compte de l'état dans lequel se trouve un système composé de plusieurs constituants, définie comme suit (1.1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \text{ (I.1)}$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange représentant l'énergie du système et ΔS_m l'entropie de mélange caractérisant le désordre au sein du système, T étant la température [9].

I.3.2.2. Techniques de mélangeage

La structure des mélanges de polymères est très étroitement dépendante de la technique utilisée pour obtenir le mélange [10, 11].

I.3.2.2.1. Mélange à l'état fondu

C'est la méthode la plus répandue pour la préparation des mélanges polymérique dans l'industrie et qui présente un intérêt pratique: les constituants du mélanges sont mélangés à l'état fondu dans des extrudeuses ou des mélangeurs [12].

La température doit être supérieure à la température de transition vitreuse et même à la température de fusion, pour que la dispersion soit efficace [11,13], Cette méthode présente des inconvénients qui résident dont la consommation élevée d'énergie et les changements chimiques défavorables dans le mélange causés principalement par le cisaillement fort qui provoque une dégradation des polymères [12].

I.3.2.2.2. Mélange en solution

La préparation des mélanges polymériques en solution est réalisée à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant, le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par précipitation ou par évaporation du solvant. Cette méthode est fréquemment utilisée dans des études académiques à l'échelle de laboratoire et moins appropriée à l'échelle industrielle vu le coût élevée et la non disponibilité des solvants et, en particulier, la difficulté d'enlèvement d'immense quantité des solvants organiques parfois toxiques [12].

I.3.3. Diagramme de phases

Pour certains couples de polymères, le mélange est thermodynamiquement stable à haute température et cela, quelles que soient leurs concentrations relatives Φ_i comme montre la figure I.5, à ces températures, le milieu est homogène à l'échelle des interactions moléculaires.

Lorsque, pour une composition donnée, on baisse la température au-delà d'une certaine valeur, le milieu se sépare en deux phases. Le point représentatif de cette température, décrit en fonction de la composition une courbe appelée binodale. Il existe deux mécanismes de séparation :

- Au voisinage de la binodale, dans une zone comprise entre la binodale et une courbe dite spinodale, il apparaît une phase finement dispersée dans une phase continue. Cette structure est métastable.
- Au contraire, pour les points représentatifs situés en dessous de la spinodale, il y a Séparation spontanée de phases; on parle de décomposition spinodale.

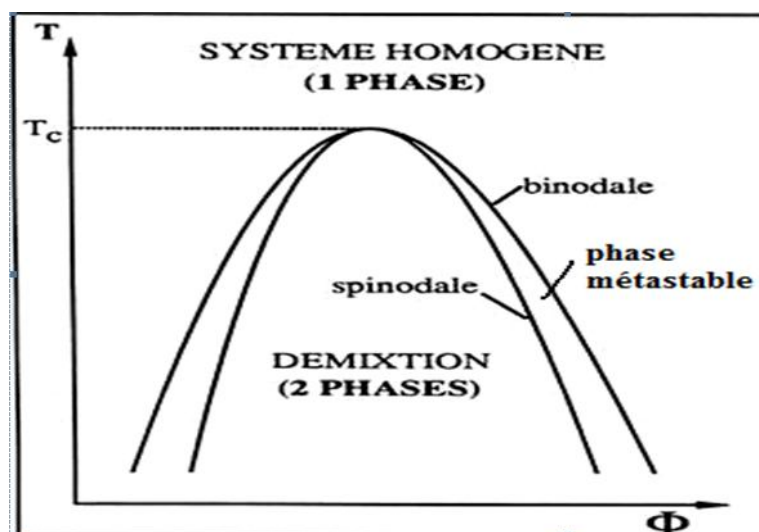


Figure I.5: Diagramme de phases (température - composition) pour un mélange de deux polymères [13].

La connaissance des mécanismes de décomposition et des zones de stabilité et d'instabilité est importante pour le contrôle de la morphologie des mélanges incompatibles, une morphologie dont dépendent les propriétés du milieu.

Malheureusement pour les polymères, les diagrammes de phases sont difficiles à établir, parce que la forte viscosité du milieu ne permet pratiquement pas de se placer à l'équilibre thermodynamique [14].

I.3.4. Développement de la morphologie de mélanges incompatibles

L'amélioration des propriétés des mélanges immiscibles passe par le contrôle de leur morphologie. Des études ont montré que celle-ci se développe dans les premiers instants de la mise en œuvre et correspond à un équilibre entre rupture et coalescence des gouttelettes de la phase dispersée. La qualité de dispersion d'une phase dans une autre dépend à la fois des conditions de mise en œuvre, de la composition et de la nature de chaque composant.

Phénomène de coalescence

Le second phénomène impliqué dans le développement de la morphologie de mélanges immiscibles est la coalescence. Celui-ci peut être décomposé en quatre étapes [15]

(Figure I. 6):

- les particules se rapprochent et entrent en collision ;
- la matrice entre les deux particules est progressivement drainée ;
- lorsque la matrice entre les deux particules atteint une épaisseur critique, il y a rupture de l'interface entre les deux gouttes ;
- les deux gouttelettes coalescent en une particule de plus grande taille.

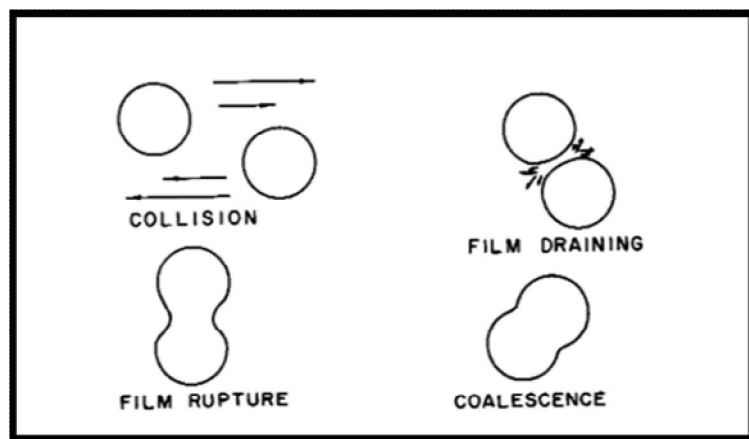


Figure I.6: Illustration du phénomène de coalescence [15].

La morphologie finale d'un mélange immiscible résulte ainsi de l'équilibre entre la rupture et la coalescence des gouttes. Nous avons cependant vu, notamment au travers du modèle de Wu, que cet équilibre est dépendant des paramètres expérimentaux. De plus, il a été démontré que la morphologie se développe dans les premiers instants de la mise en œuvre, il sera donc intéressant de déterminer dans quelle mesure les paramètres expérimentaux peuvent agir sur le développement de la morphologie. C'est cet aspect qui va être développé dans la prochaine partie de ce manuscrit.

I.4. Compatibilisation des mélanges

Comme nous l'avons vu précédemment, une tension interfaciale élevée donne lieu à une taille de phase dispersée importante et à une faible adhésion entre les deux phases, résultant en mélange possédant de faibles propriétés. Le but du compatibilisant est donc de diminuer cette tension interfaciale pour faciliter la dispersion de la phase minoritaire et stabiliser la morphologie pendant les différentes étapes de mise en œuvre. D'autre part, l'ajout d'un compatibilisant permet également de créer des liaisons chimiques et/ou physiques fortes entre les deux polymères de manière à augmenter leur adhésion.

La compatibilisation consiste à ajouter un troisième composant présentant des affinités avec les deux phases ou étant capable de créer des interactions spécifiques avec chacune d'elles. Généralement, un copolymère greffé est ajouté ou l'agent compatibilisant peut être directement greffé sur l'un des polymères du mélange à compatibiliser. Par exemple, dans le cas d'un mélange TPS/PE, une faible proportion (<5wt.-%) de polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique, qui peut réagir avec les groupements OH de l'amidon, est ajouté [16]

Le greffage de fonctions spécifiques sur la chaîne du polymère peut aussi se faire pendant la phase d'élaboration du mélange, on parle alors de compatibilisation in-situ : les deux polymères sont mélangés directement avec l'agent compatibilisant, l'ajout d'un initiateur va permettre d'enclencher la réaction de greffage. Des études plus récentes ont montré que l'étape de compatibilisation pouvait également être réalisée via l'ajout de nano charges [17]. Cette dernière technique sera détaillée dans une prochaine partie.

Différents mécanismes interviennent dans la diminution de la taille de la phase dispersée. Positionné à l'interface, le compatibilisant agit comme un surfactant et va permettre de diminuer la tension interfaciale entre les deux polymères. De plus, la présence des chaînes de copolymères du compatibilisant à l'interface induit une gêne stérique et forme une enveloppe autour des particules ce qui les empêche de coalescer (**Figure I.7**).

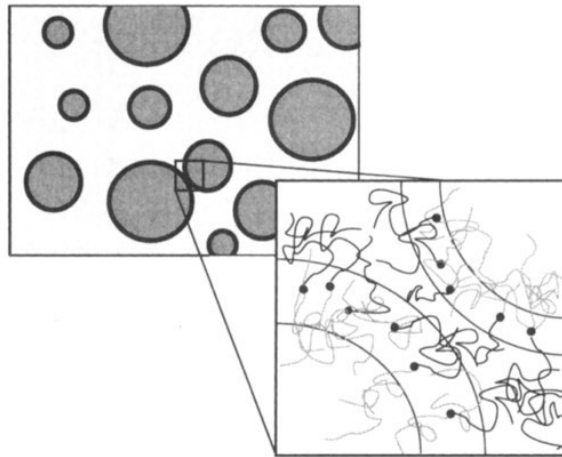


Figure I.7: Illustration de la suppression de la coalescence par l'ajout d'un compatibilisant [18].

Un autre mécanisme a été proposé par Miler & Xi pour expliquer la suppression de la coalescence. Le drainage du film matriciel entraîne un déplacement des copolymères hors de l'espace séparant les deux gouttelettes et crée un gradient de concentration à leur surface. Ceci va donner lieu à l'apparition de contraintes tangentielles (effet Marangoni) qui vont stabiliser l'interface et ainsi empêcher la coalescence [19] (Figure I.8).

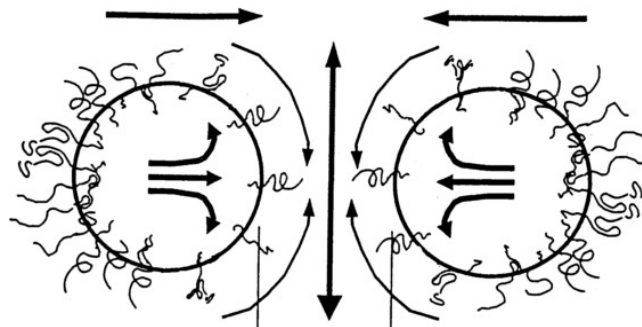


Figure I.8: Suppression de la coalescence par l'effet Marangoni [20].

Il est difficile de déterminer lequel de ces deux mécanismes est prépondérant dans la suppression de la coalescence, néanmoins, il a été démontré que l'ajout d'un compatibilisant permet de diminuer de manière significative la taille de la phase dispersée et de stabiliser la morphologie.

Par conséquent, de nombreux paramètres affectent le développement de la morphologie des mélanges incompatibles. La nature des composants, leurs proportions, les conditions de traitement et l'ajout d'agents de compatibilité sont autant de facteurs pouvant améliorer la compatibilité du mélange. Bien qu'il n'existe pas de méthode directe pour évaluer avec précision la compatibilité d'un mélange, plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature pour l'estimer.

I.4.1.Méthodes de comptabilisation

En général, la comptabilisation des mélanges de polymères est effectuée à l'aide de deux voies principales [21,22].

I.4.1.1. La compatibilisation non réactive

Historiquement, la méthode la plus classique pour la comptabilisation d'un mélange de polymères est l'incorporation d'un troisième composant [23]. Cette méthode est basée sur l'addition d'un compatibilisant avant ou durant le processus de malaxage. Il s'agit souvent d'un copolymère greffé ou en bloc, ayant des segments miscibles avec au moins un des composants du mélange, il se localise à l'interface entre les phases du mélange immiscible pour réduire la tension interfaciale entre les phases du mélange, réduire la taille de la phase dispersée et la stabilise contre la coalescence [24, 25]. Cependant, l'utilisation des copolymères greffés ou en blocks présente des limitations qui résident dans leurs localisation non sélective à l'interface, formant des micelles dans l'un des deux phases pures et cause l'augmentation de la viscosité du système [26, 25, 27].

I.4.1.2 La compatibilisation réactive

La plupart des compatibilisants sont chers, non disponibles commercialement, et souvent difficiles à synthétiser. Par conséquent, il est essentiel de remplacer ces copolymères en employant une alternative et une efficace méthode pour produire des mélanges compatibles de polymères avec les propriétés désirées [28]. La compatibilisation réactive est la méthode la plus dominante aujourd'hui ; elle est basée sur la formation d'un copolymère à l'interface pendant la transformation à travers une réaction chimique spécifique entre les deux segments des deux polymères. Par conséquent, un agent interfacial est produit in situ [24] ; le copolymère formé in situ assure une morphologie fine et augmente l'adhésion interfaciale entre les phases [29]. La compatibilisation réactive permet de générer des mélanges déjà connus avec de nouvelles gammes de propriétés et de développer de nouveaux mélanges [23].

I.4.2. Les agents compatibilisants

Les agents compatibilisants sont des espèces macromoléculaires qui exhibent des activités interfaciales dans les mélanges polymériques hétérogènes [30]. Ce sont généralement des copolymères greffés ou en blocs, concentrés à l'interface et agissant comme émulsifiants [31, 32, 25]. Le choix du copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange ou susceptible de réagir chimiquement avec un des homopolymères [33, 32, 25]. Le copolymère greffé ou en bloc doit être dispersé à l'interface et doit réduire l'énergie interfaciale entre les phases pour assurer une fine dispersion de la phase minoritaire [27,34] et augmente la stabilité thermodynamique des mélanges des polymères immiscibles [35].

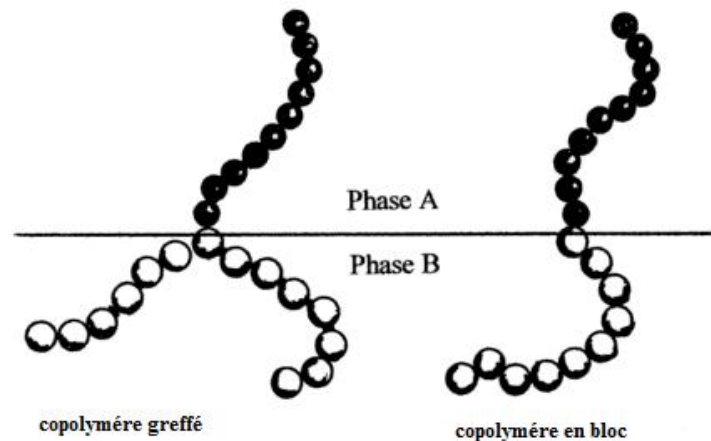


Figure I.9: Modèles de compatibilisants copolymères à l'interface [36].

La réaction du compatibilisant doit être rapide et irréversible; la dispersion du compatibilisant dans les mélanges polymériques immiscibles et son efficacité est contrôlée par la nature du copolymère, la composition, la masse molaire, la miscibilité du copolymère avec les constituants du mélange à compatibiliser, et les conditions de transformation [37].

I.4.3. Rôle de l'agent compatibilisant

Un compatibilisant efficace mène à une réduction de la taille des particules de la phase dispersée et à une dispersion plus fine d'une phase dans l'autre. D'autre part, un comptabilisant augmente l'adhésion interfaciale en couplant les phases ensemble et stabilise la phase dispersée afin d'éviter la coalescence [45, 46]. En résumé les aspects recherchés par l'utilisation du compatibilisant sont [47] :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion, et pour assurer une fine dispersion,
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre,
- Amélioration de l'adhésion interfaciale entre phases pour favoriser le transfert de contraintes entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques.

I.4.4. Mode d'addition du compatibilisant

- **Le mélange en une seule étape:** consiste à introduire les trois composants simultanément dans le mélangeur, il présente une morphologie assez grossière et une faible résistance au choc.
- **Le mélange en deux étapes :** le compatibilisant et le polymère qui forme la phase dispersée, sont mélangés séparément avant le mélange final ; la morphologie dans ce cas est beaucoup plus fine, sa résistance au choc est nettement meilleure [14]. Le mode d'incorporation du compatibilisant réactif dans le mélange a un grand effet sur la morphologie des mélanges, des recherches ont indiqué qu'une morphologie fine était obtenue par le pré-mélangeage du compatibilisant réactif dans la phase mineure puis mélangé avec la phase majeure [48].

I.5. Polypropylène

Le terme de polypropylène (PP) ou de polypropène renvoie à un polymère thermoplastique semi-cristallin synthétisé pour la première fois au milieu des années 1950. Le polypropylène est issu de la polymérisation de monomères propylène un hydrocarbure simple de la classe des alcènes ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) et la seconde molécule de la pétrochimie en présence de catalyseurs. Historiquement, les premiers catalyseurs employés ont permis de produire du polypropylène dit iso tactique. Comprenez que la chaîne de ses monomères présente tous ses groupes méthyle du même côté du squelette carboné. De quoi assurer au polypropylène, une grande rigidité à la flexion. Des catalyseurs modifiés ont ensuite permis de synthétiser du polypropylène syndiotactique alternance régulière de l'orientation des groupes méthyle puis atactique - répartition au hasard des groupes méthyle le long de la chaîne. Aujourd'hui, de nouveaux catalyseurs permettent d'augmenter encore la productivité, de se passer de l'usage de solvants et de maîtriser la tacticité du polypropylène produit [54].

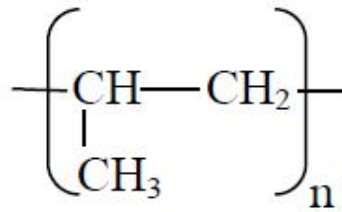


Figure I.10: Structure chimique du polypropylène.

Les polypropylènes existent sous les trois formes suivantes qui dépendent de la disposition des groupes méthyle par rapport au plan contenant la chaîne carbonée principale :

- **Polypropylène iso tactique (iPP):** les groupes méthyle sont répartis du même côté du plan; actuellement, seule la forme iso tactique est produite industriellement sur une Très grande échelle. Son niveau d'iso tacticité varie de 92 à 99%;
- **Polypropylène syndiotactique (sPP) :** les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre du plan; il est disponible commercialement et présente une cristallinité inférieure à celle de la forme iso tactique.
- **Polypropylène à tactique (aPP) :** dans ce cas, la répartition des groupes méthyle est aléatoire. Ses applications industrielles sont limitées, sa faible masse molaire de l'ordre de 1/7 de celle de l'iPP, limite son utilisation..

Récemment, grâce au catalyseur métallo cène, sont apparus des PP à caractère élastomère tel que des aPP de haute masse molaire ou des PP à stéréo blocs avec bloc tactique alternés iso-a tactique ou syndio-a tactique.

I.5.1. Propriétés du polypropylène

Les propriétés du polypropylène sont étroitement liées à sa structure moléculaire et à sa morphologie.

I.5.1.1. Propriétés physiques

Le polypropylène est l'un des thermoplastiques usuels les plus légers, avec une masse volumique comprise entre 0,89 et 0,915 g/cm. Son taux de cristallinité varie entre 60 et 70%, il est influencé par la structure moléculaire et les traitements thermiques.

I.5.1.2. Propriétés mécaniques

Les polypropylènes présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100°C est comparable à celle d'un Polyéthylène basse densité à température ambiante [49].

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. Il augmente avec sa masse moléculaire et

augmente avec la température ; la tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible [49].

La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes, les articles de PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente [49].

I.5.1.3. Propriétés thermiques

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C, sa température de ramollissement dépend du taux de cristallinité, elle est inférieure d'environ dix degrés à la température de fusion.

I.5.1.4. Propriétés chimiques

Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique à des températures inférieures à 60°C. Ils sont pratiquement insolubles; ils ne sont pas attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni même par les solutions de sels [49], mais quelques liquides peuvent les affecter comme les solvants chlorés, la gazoline et le xylène. La nature apolaire du PP lui confère une très faible absorption de l'eau [50].

Tableau I.1:Propriétés du polypropylène [55].

	DIN	Unités	Valeurs
PROPRIETES PHYSIQUES			
Densité	53479	g/cm ³	0,91
Absorption d'eau à 23 °C HR 50 %	53495	%	0,02
Dureté	53505	Echelle D	73-100
Résilience	53453	KJ/m ²	SR 10
Allongement à la rupture	53455	%	650
Résistance à la traction	53455	N/mm ²	21-37
Module d'élasticité en traction	43457	N/mm ²	1300
Etat à 20°C	-	-	Très dur
PROPRIETES THERMIQUES			
T° d'utilisation en continu	52612	°C	-30/+100

T° maxi d'utilisation temporaire	-	°C	140
Point de Fusion	53736	°C	180
Coefficient de dilatation thermique linéaire	52328	10-5 mm/°C	15
T° de déformation sous charge 1,85 N/mm ²	-	°C	65
Conductivité thermique	52612	W/°C.m	0,22
Classement au feu	UL 94	-	HB
Indice d'oxygène	UL 94	%	18
PROPRIETES ELECTRIQUES			
Rigidité diélectrique	53481	KV/mm	80
Résistivité transversale	53482	Q/cm	1018
Constante diélectrique 10 ³ HZ	53483	-	-
Tangente angle perte 10 ³ Hz 10exp6 HZ	53483	-	-
PROPRIETES CHIMIQUES			
Résistance	Acides, alcalis, solutions salées, solvants, alcools, benzine, eau, huiles, graisses, détergents, jus de fruits, lait.		
Non-résistance	Acides oxydants, hydrocarbures aromatiques, xylol, éviter le contact avec le cuivre		

I.5.2. Applications

Les propriétés spécifiques des PP et leur prix leur ont ouvert des domaines très variés d'applications dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, l'ameublement, le bâtiment et l'industrie textile [51].

I.5.2.1. Articles injectés

L'injection concerne 67 % des utilisations du polypropylène et il y a peu de secteurs qui ne soient pas concernés. On se contentera de présenter quelques marchés significatifs [51].

- **Automobile**

De divers réservoirs aux tapis de sol ou aux tissus non tissés de rembourrage, l'industrie automobile utilise les propriétés du polypropylène dans de nombreux domaines. Par injection, de nombreuses pièces internes sont produites, telles que des tableaux de bord et autres accessoires internes, tels que des boîtes de rangement ou des clips. Le boîtier de la batterie est également en polypropylène. Le pare-chocs est l'application externe la plus massive. Elle produit également des panneaux de protection externes.

- **Dans la maison**

Chaque jour, nous voyons de nombreux produits ménagers en polypropylène: plateaux, bassins, bols, bouteilles, boîtes de rangement, emballages alimentaires, bouchons pour divers contenants dans les produits ménagers ou cosmétiques. De nombreux appareils électroménagers sont en polypropylène ou comprennent de nombreuses pièces en ce matériau. Il existe d'autres applications dans le domaine des jouets, des loisirs et du mobilier de jardin.

- **Produits industriels**

L'industrie utilise des emballages réutilisables (caisses de manutention), des sols et des tuyaux.

- **Médical**

En dehors du flaconnage, réalisé en soufflage, le secteur médical utilise des objets de polypropylène injecté pour l'emballage rigide, les seringues et certains matériels de laboratoire. Il présente l'avantage de supporter l'aseptisation thermique à 100 °C.

I.5.2.2. Films

Les films en PP représentaient, en 2001, 1 070 kt soit environ 16 % de la consommation totale de ce polymère en Europe de l'Ouest [51].

- Les **films « cast » non orientés** peuvent être très transparents à condition d'être refroidis rapidement. On utilise des copolymères statistiques pour augmenter la transparence et le brillant. On utilise ce type de film pour emballer par exemple les articles textiles ou les produits de boulangerie.
- Les **films, généralement biorientés**, sont utilisés dans l'isolation des condensateurs, dans l'emballage des produits alimentaires divers, comme les pâtes, les gâteaux, les biscuits, dans l'emballage des paquets de cigarettes, dans l'enveloppement des fleurs, etc. Ces films, très résistants et transparents, remplacent les pellicules cellulosiques. Une application particulière des films biorientés est l'emballage rétractable à chaud.

I.5.2.4. Tubes et profilés

- **Tubes**

Le polypropylène permet de réaliser toutes sortes de tuyaux dont des tuyaux souples et annelés. On peut les utiliser dans des environnements agressifs et chauds dans l'industrie chimique, les hôpitaux et l'assainissement. Les pièces de liaison peuvent également être réalisées en polypropylène.

- **Profilés**

Les profilés extrudés sont employés pour de nombreuses applications comme les plaintes et les encadrements de fenêtres.

- **Carton ondulé**

On peut, par extrusion, réaliser des équivalents de carton ondulé. L'emploi du PP leur permet de résister à l'eau et aux produits chimiques et favorise leur réemploi. [51]

I.6. Polyéthylènes basse densité PEBD

Le polyéthylène basse densité radicalaire (PE-BD) fut découvert en Grande-Bretagne par la firme ICI juste avant la Seconde Guerre mondiale. Il fut d'abord utilisé pour l'isolation de câbles de radars. Vers 1950 commença le développement à grande échelle du polyéthylène basse densité. Ces polyéthylènes ont une masse volumique comprise entre 0,915 et 0,935 g/cm³ et sont fabriqués par des procédés polymérisant l'éthylène à haute pression. La polymérisation de l'éthylène suit alors les mécanismes de la chimie radicalaire. Ces polyéthylènes basse densité (PE-BD) sont dès lors parfois aussi appelés PE radicalaires ou PE haute pression. À la fin des années soixante-dix, Union Carbi de mit au point le polyéthylène basse densité linéaire (PE-BDL) obtenu par un procédé à basse pression avec des catalyseurs dits de type Ziegler-Natta. Les centres de production corres6.1 Propriétés du polyéthylène haut densité PEHD pendants donnent une plus large gamme de produits que les unités travaillant à haute pression et permettent de produire des polyéthylènes de haute densité (PE-HD) (densité de 0,935 à 0,970), des PE-BDL (densité de 0,915 à 0,935) et voir même des polyéthylènes de très basse densité, les PE-tBDL.

Enfin, en 1993-1994, sont apparus sur le marché des PE-BDL fabriqués par ces procédés à basse pression, mais, à l'aide de nouveaux catalyseurs de type métallocène. Les différents polyéthylènes basse densité (densité de 0,860 à 0,935) sont caractérisés par un module d'Young allant de 10 MPa à 500 MPa, par de bonnes propriétés diélectriques, par une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une bonne résistance à la fissuration sous contrainte. Les PE-BD et PE-BDL sont employés principalement pour l'emballage des aliments et de divers produits industriels, en câblerie, géo membranes, film d'étanchéité, et aussi sous forme

de tuyaux ou pour la fabrication de mélanges maîtres. Les applications en tant que films représentent environ 70 % en tonnage du marché total des polyéthylènes basse densité. Le PE-BD est également utilisé en extrusion couchage sur papier, carton ou feuille d'aluminium [52].

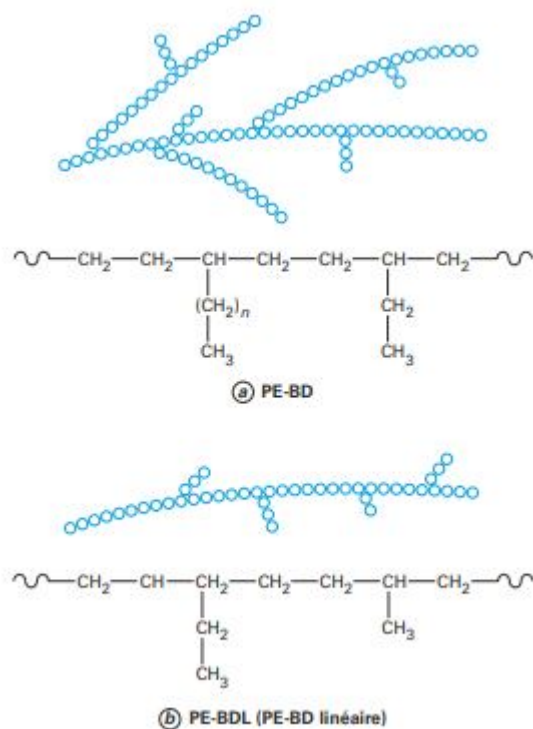


Figure I.11: Représentation d'un Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL [52].

I.6.1. Propriétés

I.6.1.1. Propriétés physico-chimiques

I.6.1.1.1. Masse moléculaire

La masse moléculaire en poids (MP) influence surtout sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la fissuration, la masse moléculaire en nombre (Mn) à un effet sur le comportement rhéologique. Pour les applications pratiques, on considère l'indice à chaud une valeur élevée de l'indice de fluidité (I.F) ce qui signifie une faible viscosité à l'état fondu et une faible masse moléculaire [53].

I.6.1.1.2. Propriétés rhéologiques

A l'état fondu, les PE-BD sont des liquides viscoélastiques non linéaires, leur viscosité dynamique varie en fonction du gradient de vitesse. A indice de fluidité identique, les

polyéthylènes basse densité linéaires (PEBDL) sont plus visqueux pour des gradients de vitesses élevées que les produits radicalaires (PEBDR) [53].

1.6.1.1.3. Relation entre cristallinité et masse volumique

La masse volumique croit avec le taux de cristallinité qui est compris entre 25 % et 45 % pour les PEBDL et PEBDR.

A masses volumiques identiques, le PEBDL est plus cristallin que le PEBDR. Les propriétés mécaniques, optiques, et thermiques dépendent de la cristallinité du produit [53].

1.6.1.2. Propriétés chimiques

En général, les PEBD représentent une bonne résistance chimique, ils sont :

- très résistants à l'action des acides faibles.
- très résistants à l'action des acides forts non oxydants.
- très résistants à l'action des bases faibles et fortes.
- très résistants à l'action des solvants organiques au-dessous de 80°C, mais perméables.
- Action biologique : ils peuvent être attaqués par des bactéries ou des microorganismes.
- vieillissement : les PEBD sont sensibles à la lumière et de ce fait, pour des applications de longue durée (≥ 1 an), on les protège par le noir de carbone (câblerie films pour ensilage) ou par des adjuvants anti UV-IR (films pour couverture de serres) [53].

1.6.1.3. Propriétés thermiques

La température de fusion et de ramollissement augmente avec la masse volumique du PEBD (donc avec la cristallinité). Pour les PEBDR, T_f se situe entre 105 et 115°C. A masse volumique identique le PEBDL à une T_f plus élevée que celle du PEBDR [53].

1.6.2. Mise en œuvre et utilisation

Les polyoléfines se mettent facilement en œuvre par les techniques classiques, le polyéthylène se met en œuvre généralement par : Extrusion des films : l'épaisseur varie de 10 μm minimum à 250 μm maximum, en moyenne 30 μm . Suivant l'application, on utilisera des PE traités anti-UV (agriculture) ou transparents (sacs, serres ...). Après soudage, on obtient des sacs (publicité, poubelle..). Réalisation de corps creux : bouteilles, bidons, réservoirs, même de capacité élevée comme les réservoirs d'essence en PE pour voiture. Revêtement des câbles grâce aux excellentes propriétés électriques du PE qui font de lui un produit très apprécié dans l'isolation de fils et câbles. Le PE est aussi utilisé pour imperméabiliser divers supports (sac à engrais, emballages de meubles, films, savons, cartonnages de lait..). Le PE de bonne étirabilité, bonne stabilité thermique, sans odeur, est employé sur des papiers kraft, cartons, cartons ondulés, cellophane, feuilles d'aluminium, toile de jute [53].

I.6.3. Les principales applications.**Tableau I.2: Principales applications du PE [54].**

Types d'applications	Procédé de mise en œuvre	Répartition du tonnage consommé
Films pour emballages, sacs.....	Extrusion-Soufflage	40%
Tubes et gainage de câbles électriques.....	Extrusion	14%
Bouteilles et corps creux.....	Extrusion /Soufflage	22%
Emballages ménagers, jouets, caisses ...	Injection	18%
Cuves de grande capacité ...	Roto moulage	6%

CHAPITRE II :

Nano composites à base d'amidon

CHAPITRE II :

Nano composites à base d'amidon

II. Les nanocomposites:

II.1.Définition

Tout matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [56]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (**Figure II.1**).

Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts de renfort. Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté... Ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques.

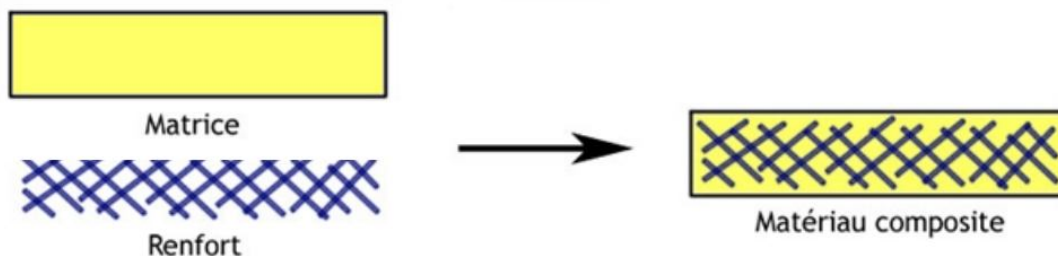


Figure II.12: matériaux composites [56].

II.2. Composant des matériaux composites

Les principaux constituants des matériaux composites sont résumés dans la **Figure II.2** :

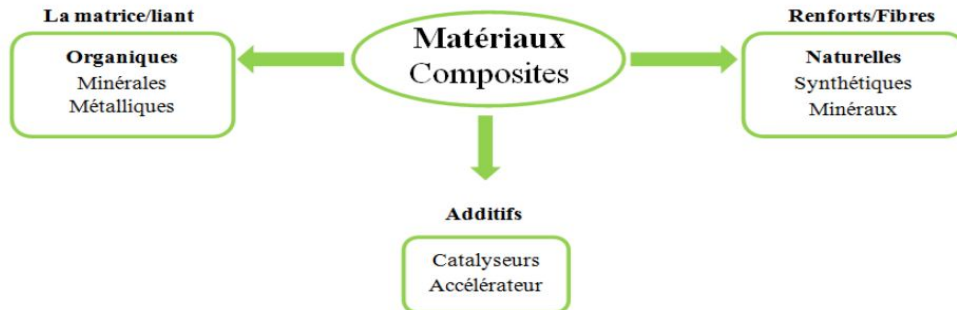


Figure II.13: Constituants d'un matériau composite [56].

II.2.1. La matrice

En général, les matrices ont essentiellement pour rôle de lier les fibres, de transférer les contraintes imposées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et de donner la forme finale du matériau. Il existe plusieurs types de matrices (résines), qui peuvent être classées en matrices organiques (thermoplastiques ou thermodurcissables), et minérales [57].

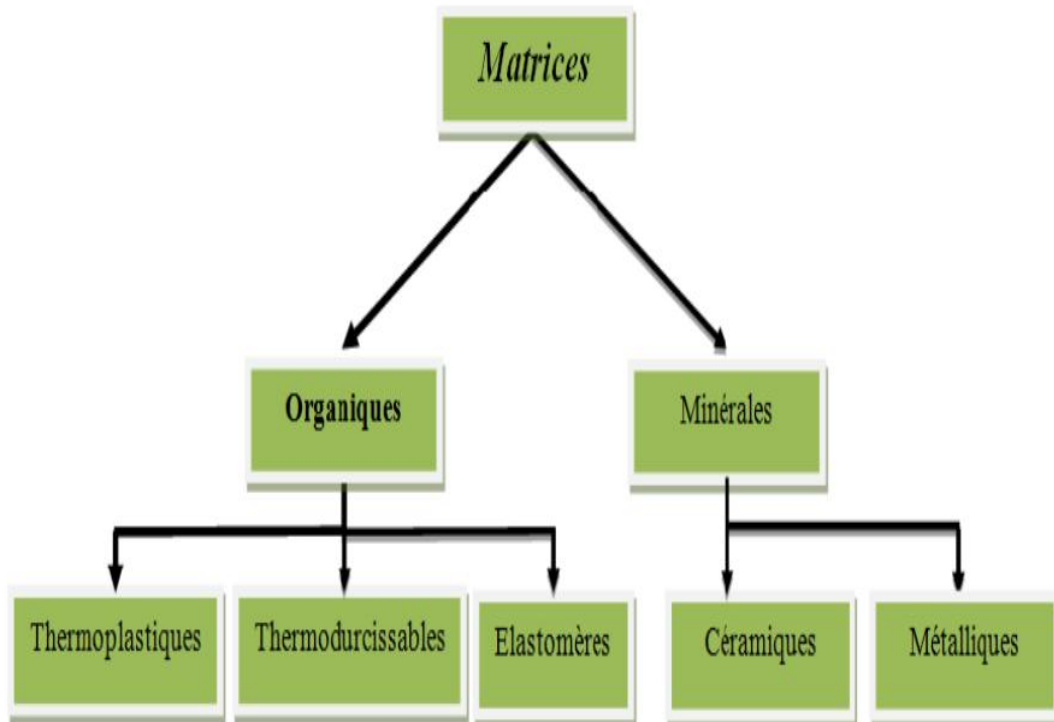


Figure II.14: Différents types de matrices utilisées dans les composites [58].

II.2.2. Le renfort

Nous désignerons par « renfort » tout produit susceptible d'améliorer une ou plusieurs propriétés du polymère qui sert de matrice (c'est-à-dire qui enrobe le renfort) [59].

Les renforts peuvent être classés selon leurs origines : Naturelle ou Synthétique. Ces deux catégories basiques peuvent encore être subdivisées en sous catégories, ainsi, les fibres naturelles peuvent être d'origine végétale, animale ou minérale. Quant aux fibres synthétiques, elles sont organiques ou inorganiques, comme le montre la figure (II.4).

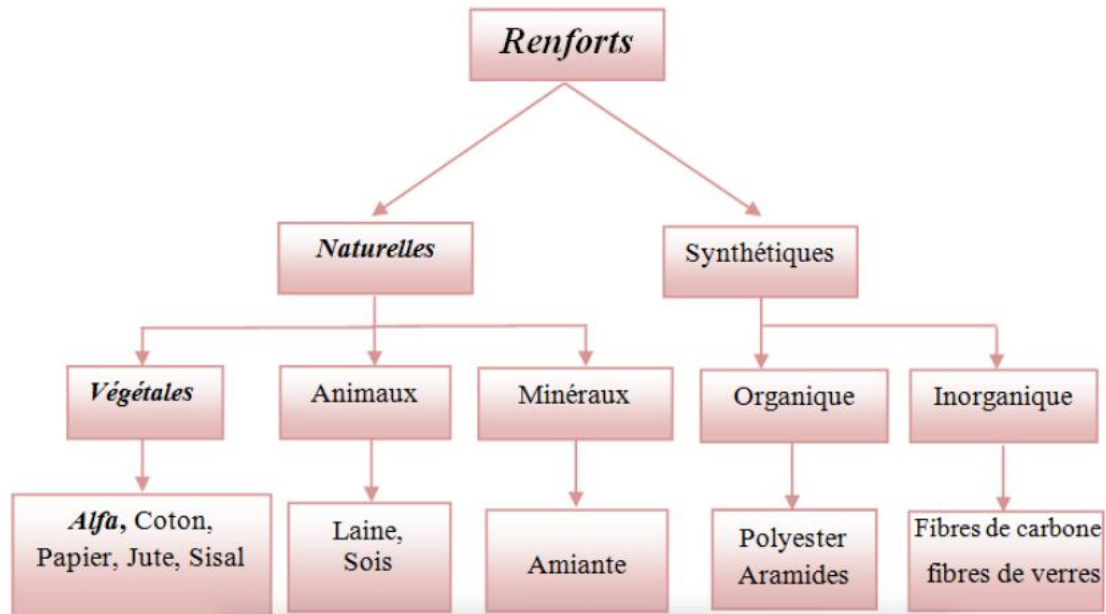


Figure II.15: Les différentes familles de renfort.[59].

II.2.3. Les additifs

L'utilisation des additifs est une des méthodes les plus utilisées pour modifier la tension de surface de la cellulose et ainsi améliorer la compatibilité avec des polymères. Les agents tensioactifs sont couramment utilisés comme additif. Ils présentent une tête polaire et une longue chaîne aliphatique (supérieure à 6 carbones) et permettent ainsi de créer un lien entre une matrice apolaire et des fibres végétales hydrophiles. L'intérêt principal de l'utilisation d'un tensioactif est de favoriser la dispersion des fibres dans les polymères [60].

II.3. Qu'est-ce qu'un Nanocomposite ?

Depuis des années, un grand nombre de matériaux hybrides ont été développés dans l'industrie, en particulier dans le domaine des polymères. Ces derniers présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que certaines autres propriétés spécifiques (isolants, optiques, hydrophiles, hydrophobes...). De plus, l'ajout de charges dans la matrice polymère a permis d'élargir leur domaine d'application. Cet ajout peut avoir différents objectifs : conférer au polymère des propriétés spécifiques supplémentaires

(magnétique, électrique, optique, couleur....) modifier ses propriétés thermiques, renforcer ses propriétés mécaniques (module de Young, résistance aux chocs, à l'usure, à la déchirure...).

Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, nous pouvons citer les argiles, les particules métalliques (or, argent, platine), les oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice....), les fibres (de verre, de carbone....), les particules organiques (noir de carbone, graphite....).

Le terme nanocomposite désigne un matériau multiphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique, i.e. la charge possède au moins une dimension de taille nanométrique (inférieure à 100 nm), la matrice pouvant être métallique, céramique ou polymère [61].

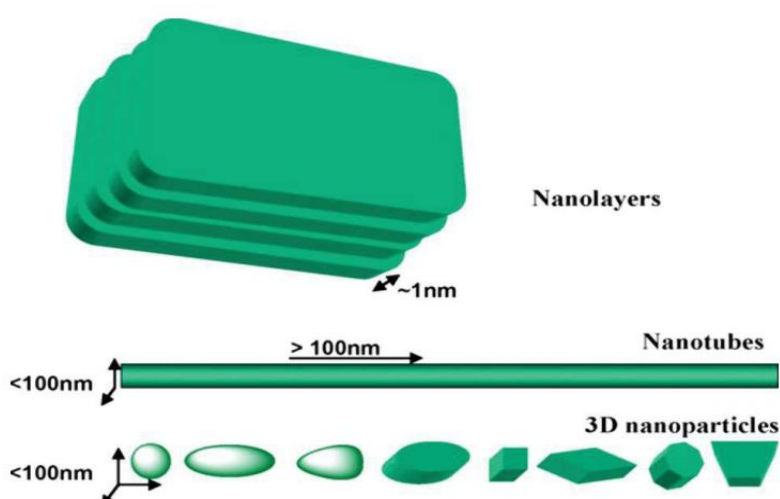


Figure II.16: Différents types de nano charges. [62].

Il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme, qui est le rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre, de la charge incorporée. Les principaux types de nano charge rencontrés sont :

- Les nanosphères : particules iso dimensionnelles, généralement sphériques, dont les trois dimensions sont d'ordre nanométrique (3D). Ces renforts favorisent la transparence du matériau final. Exemple : les billes de silices.
- Les nanotubes ou nano fibres : particules à deux dimensions nanométriques (2D), la troisième étant beaucoup plus grande. Formant des tubes creux ou des fibres, ces matériaux conduisent à des propriétés de rigidité exceptionnelles. Exemples : les nanotubes de carbone, la sépiolite ou encore l'halloysite.
- Les silicates en feuillets : particules caractérisées par une seule dimension d'ordre nanométrique (1D). Présentes sous forme de feuillets de quelques

nanomètres d'épaisseur et de plusieurs centaines en longueur et largeur. Ces charges améliorent notamment les propriétés barrières du matériau. Exemples : les montmorillonites, le kaolin et les phosphates de métaux de transition.

Il est ainsi possible de distinguer les nanocomposites à renforts lamellaires, fibrillaires, tubulaires ou sphériques. En plus de cette classification en fonction du type de charge, les nanocomposites sont classés selon leur morphologie qui dépend de l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. On peut obtenir les structures suivantes :

- Structure intercalée : dans cette structure l'argile se disperse sous forme d'empilements, appelés tactoïdes, entre lesquels les chaînes polymères vont venir s'intercaler tout en préservant l'empilement ordonné des feuillets.
- Structure exfoliée : cette morphologie est la plus intéressante car elle correspond à une dispersion totale et individuelle des feuillets d'argile, maximisant du coup les interactions polymère-charge. L'empilement ordonné disparaît et on parle alors de structure délaminée.

Du fait de sa faible charge de surface, en plus de sa structure tubulaire avec un faible espace inter feuillet ; il est très difficile, voire impossible, d'obtenir des structures intercalées ou exfoliées dans le cas de nanocomposites à base d'halloysite. L'argile se dispersant au mieux sous forme de nanotubes repartis individuellement et uniformément dans la matrice [63,64].

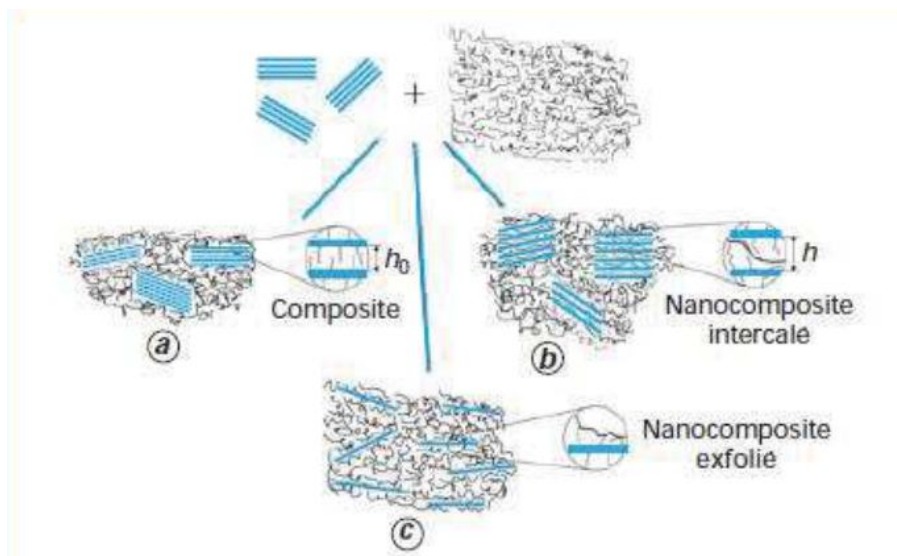


Figure II.17: Différentes structures de nanocomposites en comparaison avec les microcomposites. [63].

II.4. Effet de taille : du micro au nano

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente Plusieurs avantages directs comparés aux charges microniques classiques.

Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le coût global de revient d'un nanocomposite diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nanocharges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges (**cf. Tableau II.1**) confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes[65] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique.

Lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort,...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite (**Tableau II.1**)

Tableau II.3: Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques[66].

Géométrie	Renfort	Dimensions caractéristiques	Facteur de forme (L/ ϕ , L/e)	Surface spécifique (m ² /g)
Sphérique	Noir de carbone Silice pyrogénée	250 nm ϕ =5-40 nm	1	7-12 50-400
Tubulaire	Nanotube de carbone	ϕ =1-50 nm L=10-100 μ m	>1000	100-400
Lamellaire	Talc Montmorillonite	L=1-20 μ m L=0.6-1 μ m	5-20 600-1000	2-35 700-800

II.5. Les nanocomposites à base de polymères

Les matériaux composites sont constitués de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Dès lors, ils peuvent répondre aux cahiers des charges de nombreuses applications et leur utilisation ne fait que s'accroître aux cours de ces dernières années. Les composites à base de polymères (molécules de grandes tailles généralement appelées « plastiques » dans le langage commun) représentent la classe la plus importante de ces nouveaux types de matériaux de par les nombreux avantages que ces matrices organiques apportent, comme la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance à la corrosion et, leur atout majeur par rapport aux composés métalliques, leur faible poids.[67]



Figure II.18: Exemples d'applications des composites à base de polymères.

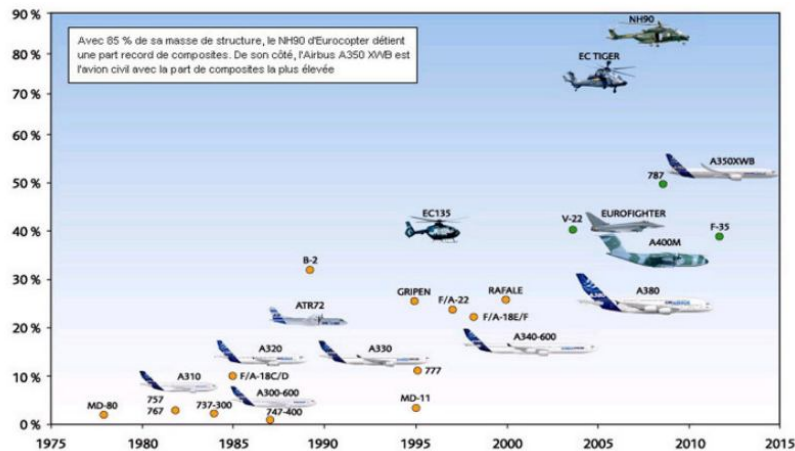


Figure II.19: Pourcentage des matériaux composites dans le domaine aéronautique en fonction des années.

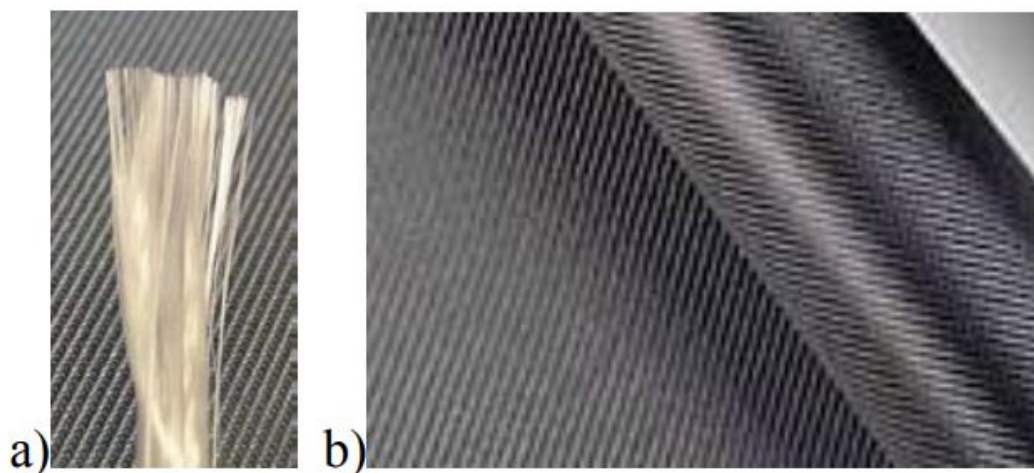


Figure II.20: a) Fibre de verre et b) Fibre de carbone.

Cependant, l'efficacité des performances attendues par l'ajout de ces charges est à reliée à la quantité de surface des interfaces et, pour certains cas, de la capacité de la charge à former un réseau tridimensionnel (**Figure II.10**) au sein de la matrice ce qui nécessite généralement, dans le cas de ces additifs microscopiques, une concentration importante en charge. Les propriétés de la matrice polymère en termes de processabilité s'en trouvent fortement affectées. Dès lors, depuis deux décennies, de nouvelles charges, aux dimensions nanoscopiques font leur apparition afin d'atteindre les mêmes niveaux de performances à des taux de charges bien inférieures. Leurs faibles dimensions permettent en effet d'augmenter les interfaces polymères-charges et de faciliter la création du réseau tridimensionnel.

Les renforts des composites sont considérés comme nanocharges si au moins une de leurs dimensions morphologiques est inférieure à 100 nm. Elles peuvent être classées en fonction de leur géométrie, c'est-à-dire nanoparticules, nanotubes ou nanofibres et nanofeuillets (**Figure II.11**). Les deux derniers types ont l'avantage de posséder un facteur de forme qui sera d'autant plus grand que leurs diamètres ou épaisseurs sont petits et qui permet d'atteindre la formation de réseaux tri-dimensionnel à des taux de charges extrêmement faibles. Les nanofeuillets ont également l'avantage d'offrir des obstacles à la perméation de composés à travers le matériau (**Figure II.12**) ce qui est particulièrement intéressant dans le domaine des membranes et des emballages.

Comme le démontre notamment la figure12, l'amélioration attendue par l'ajout des nanocharges ne sera optimale que si une dispersion solée des nanorenforts au sein de la matrice est atteinte ce qui représente un challenge dans la plupart des cas [68]. En général, une modification de la nanocharge par des macromolécules, identiques ou compatibles, à celles de

la matrice est réalisée afin d'augmenter leurs affinités et la qualité de dispersion comme schématisé à la figure II.12.

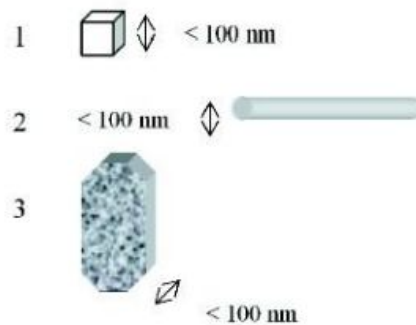


Figure II.21: Type de nanocharges : a) les nanoparticules (les 3 dimensions sont inférieures à 100 nm), b) les nanotubes ou nanofibres (2 dimensions sont inférieures à 100 nm) et c) les nanofeuillets (1 dimension est inférieure à 100 nm) [68].

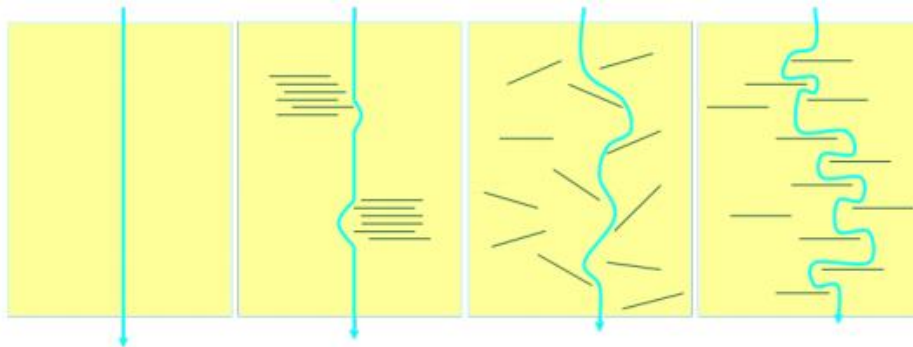


Figure II.22: Illustration de l'effet barrière obtenue par la dispersion de nanofeuillets dans une matrice polymère. [68].

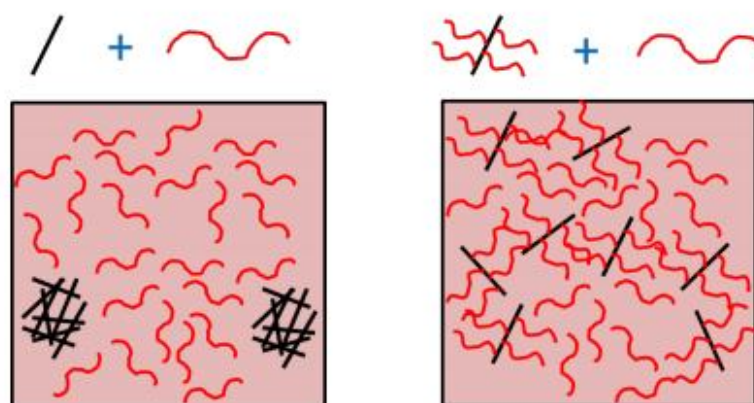


Figure II.23: Effet de la modification de la nanocharge sur la qualité de sa dispersion. [68].

Parmi ces nanorenforts, les charges à base de carbone sont particulièrement intéressantes car en plus d'améliorer les propriétés traditionnelles, elles sont capables de

conférer aux matériaux une conductivité électrique ce qui étend la gamme d'application envisageable avec ces nanocomposites. Notamment, des matériaux absorbant les rayonnements électromagnétiques ont été synthétisés [69] en vue, par exemple, de limiter les interférences dans les hôpitaux et de rendre des véhicules furtifs (**figure II.8**). Des nanocharges carbonée de toute forme peuvent être trouvées comme des sphères (noir de carbone [70], fullerènes), des nanotubes (nanotubes de carbone (71,72) et des feuillets (graphène) (73,74) (**Figure II.9**).

II.6. Les nano bio composites

La nanotechnologie est reconnue comme l'une des directions les plus prometteuses du développement technologique pour le 21^{ème} siècle. Dans le domaine des matériaux, le développement de nanocomposites céramiques et polymères est une activité de recherche multidisciplinaire en pleine émergence.

Les nanocomposites à matrice polymère ont connu un engouement scientifique très important au cours des dernières années. La raison principale est que quelques pourcents de nano-renforts (< 5%) finement dispersés permettent d'obtenir des propriétés mécaniques identiques à celles d'un polymère chargé de 20 à 30% en masse de renfort conventionnel [75]. Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [76].

Les "nano-bio composites" sont des systèmes multiphasé et hybrides constitués d'une matrice bio polymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique.

II.7. Les voies de synthèse des nanocomposites

Trois principales voies d'élaboration des nanocomposites sont citées dans la littérature à savoir la voie fondue, le mélange en solution et la voie in-situ [77].

II.7.1. Intercalation par voie solvant

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer [78]. Afin d'optimiser cette méthode, il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures

intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité. Le principal inconvénient de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée.

II.7.2. Intercalation par voie fondue

Les travaux de Via et al. ont montré que les chaînes de polymère peuvent diffuser à l'état fondu entre les feuillets d'argile [79]. Le mélange à l'état fondu consiste donc à simplement mélanger le polymère à l'état fondu avec la nanocharge. C'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels. Cette technique ne nécessite pas de solvant et elle utilise des machines courantes de mise en œuvre (extrudeuses et mélangeurs). Elle est potentiellement moins onéreuse, plus propre et moins contraignante.

II.7.3. Intercalation par polymérisation in-situ

Cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota en 1993 [80], qui consiste à mélanger la charge au monomère en présence d'un amorceur. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La polymérisation est réalisée par un amorceur radicalaire ou un rayonnement γ .

II.8. Les applications des nanocomposites

Les processus de mise en œuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux, et les argiles, faciles à extraire. Ces deux phénomènes concourent donc à en faire des candidats idéaux pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques.

Les nanocomposites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique [81].

II.8.1. Ils trouvent aussi leur application dans :

- L'emballage alimentaire
- L'utilisation, dans le cas de réservoirs à combustible et carburant.
- Gants de protection aux hydrocarbures et au feu.
- Courroies de distribution.
- Capot de moteur.
- Composantes électriques.
- Cartes de circuits imprimés.

II.9. Nano composites à base d'amidon

II.9.1. Introduction

Vu la hausse des prix des matières plastiques issues de la pétrochimie, on assiste ces dernières années à une forte croissance de l'utilisation des matières plastiques d'origine naturelle [82,83]. C'est pour cela, que les matériaux à base d'amidon ont été introduits sur le marché pour des applications dans l'emballage comme alternatif aux poches en polyéthylène et en polystyrène expansé. Mais la plupart de ces matériaux d'origine naturelle ont de faibles propriétés mécaniques et sont sensible à l'humidité [82, 84,85].

L'amidon se trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales, les tubercules et les légumineuses. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable et peu coûteux. Le grain d'amidon se présente sous la forme de granules semi-cristallines, l'amidon est constitué de 2 polysaccharides linéaire (amylose) et ramifié de masse moléculaire élevée (amylopectine) qui dans l'eau se gonflent et forment une suspension colloïdale visqueuse et collante. Une de ses propriétés naturelles est la possibilité de former des films, propriété intéressante que l'on peut améliorer chimiquement tout en assurant au produit formé, sa biodégradabilité originelle. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non- alimentaires : la production papetière (fabrication étiquettes, papiers gommés, cartonnages, enveloppes, sachets, pochettes), l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. [85,86]. Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières thermoplastiques biodégradables. L'amidon thermoplastique est obtenu par plastification de l'amidon natif à l'aide d'un plastifiant et de traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques des mélanges à base d'amidon. 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 [82,87 ,88].

Tableau II.4: Pourcentage en amidon dans les céréales, les tubercules et les légumineuses, forme et dimensions des grains d'amidon [89].

Origine botanique	% en amidon de leur poids sec	Forme	Diamètre en μm
Céréales	41.5-43.3	Lenticulaire,	5-15
Avoine vêtue	63.8-67.0	polyédrique	2-38 (30)
nue	67.2-68.4	Polyédrique	5-25
Blé	71.0-74.0	Lenticulaire	2-5
Maïs normal	68.0-69.6	polyédrique	20-30
Mil	54.8-59.3	Lenticulaire	3-8
Orge vêtue	64.9-68.2		12-40
nue	74.6-88.0		
Riz	60.3		
Seigle			
Tubercules	68.5-82.8	Polyédrique,	1-70
Igname	85.0-86.6	sphérique, ovoïde	5-35
Manioc	69.2-72.0	Hémisphérique,	10-25
Patate douce	65.0-85.0	sphérique	15-100
Pomme de terre		Polyédrique	
		Ellipsoïdale	
Légumineuses	0.9-6.9	Sphérique	6
Arachide	30.0-43.0	ovoïde	17-31
Fève-Féverole	30.0-35.0	Réniforme	5-10
Haricot	55.0-68.0	Réniforme (simple)	30-40
Lentille	43.0-48.0	Rosette (composé)	
Pois lisse	32.0-37.0		
Pois ridé			

II.10. L'amidon natif

L'amidon à l'état natif se trouve sous forme de grains. Il est extrait des organes de réserve des plantes comme les céréales, les tubercules ou encore les légumineuses et est commercialisé sous forme de poudre. Étant issu de différentes sources botaniques, l'amidon présente des compositions, morphologies, structures et propriétés différentes selon son origine.

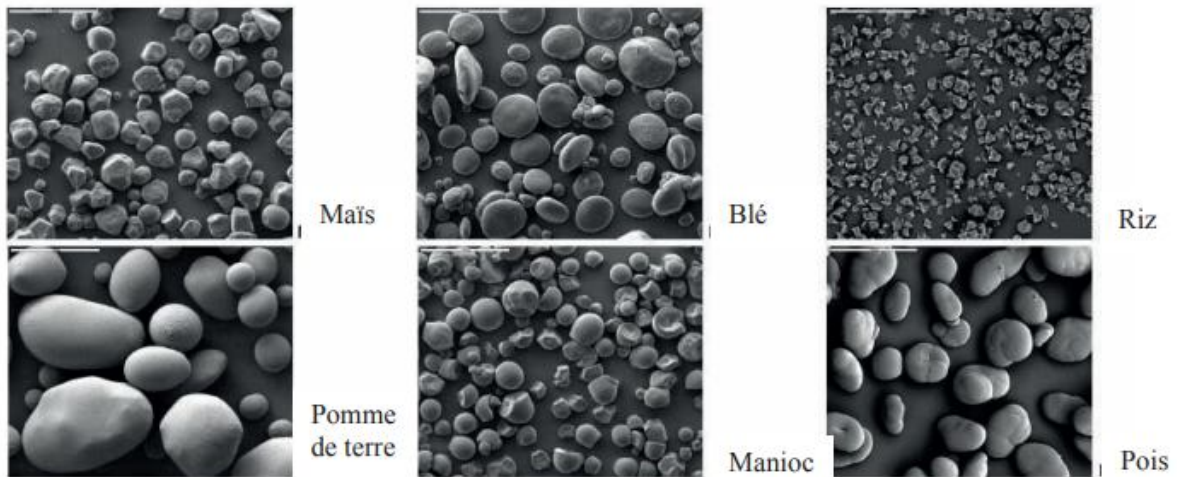


Figure II.24: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$) d'après Atkin, Cheng, Abeysekera et Robards (1999).

II.11.Composition

L'amidon est un polysaccharide constitué d'unités glucose de formule $C_6H_{10}O_5$. Il est principalement composé de deux macromolécules, l'amylose et l'amylopectine, dont les teneurs diffèrent selon l'origine botanique des amidons. Il contient aussi de faibles quantités de constituants minoritaires comme : des lipides, des protéines, des acides gras...

II.12. Structure chimique de l'amidon

a. Amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire principalement constituée d'unités D-glucose liées par des liaisons $\alpha(1-4)$ (**figure II.14**). Néanmoins une faible quantité de ramifications par des liaisons $\alpha(1-6)$ peut aussi être présente. La masse molaire de l'amylose est de l'ordre de 105 - 106g/mol selon l'origine botanique ce qui correspond à un degré de polymérisation (DP) pouvant aller jusqu'à 600 [90].

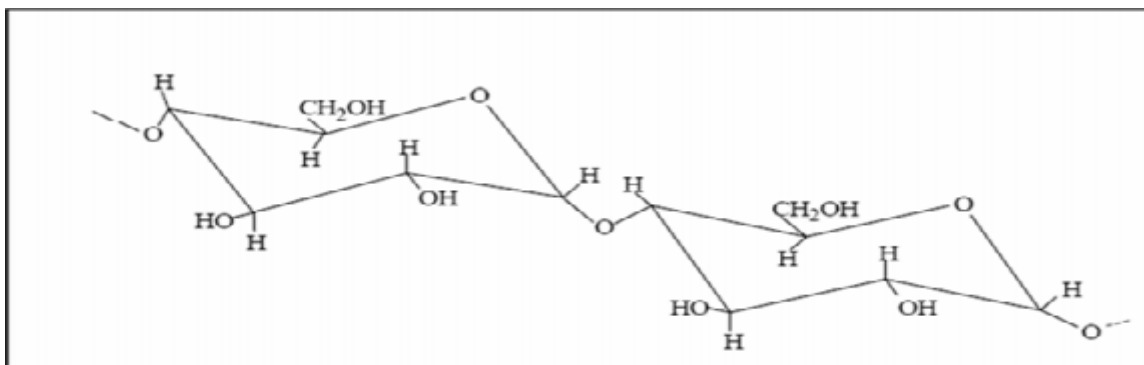


Figure II.25: Structure chimique de l'amylose [90].

Les chaînes d'amylose peuvent prendre une conformation en simple hélice constituée de 6 unités glucose par tour.

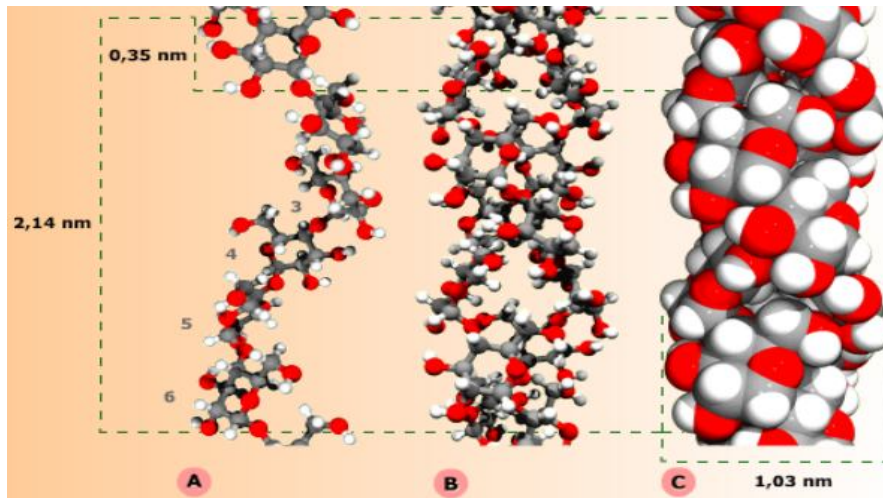


Figure 26: Conformation en hélice d'une chaîne d'amylose : (a) un brin isolé, (b) hélice double, (c) hélice double en modèle compact [90].

b. Amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule ramifiée, constituée d'unités D-glucose liées par des liaisons $\alpha(1-4)$ et par 5 à 6% de ramifications $\alpha(1-6)$ (figure II.16). Sa masse molaire varie entre 107 et 109g/mol [90].

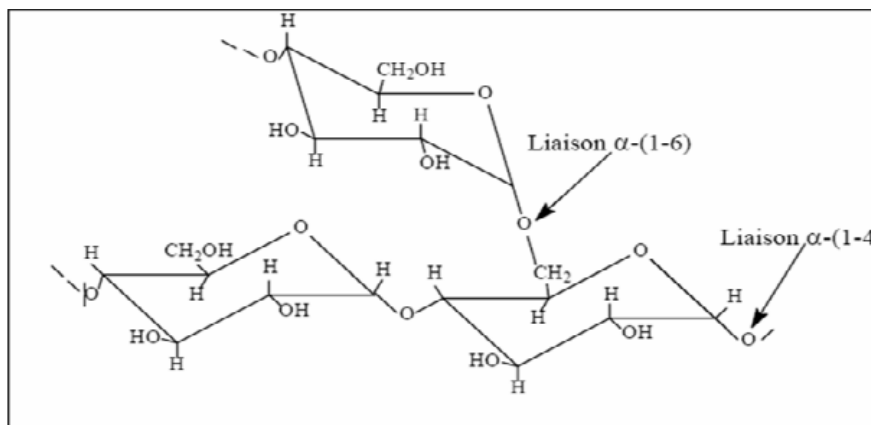


Figure II.27: Structure chimique de l'amylose [90].

L'amylopectine est composée de différentes familles de chaînes [90] qui lui confèrent une forme de grappe comme l'illustrent les schémas 1.3. On distingue les

- chaînes A (ou S) : chaînes courtes ($12 < DP < 20$) qui ne supportent aucune autre chaîne
- chaînes B (ou L) : chaînes longues ($30 < DP < 45$) qui supportent une ou plusieurs chaînes A ou B

- chaînes C : chaînes très longues (DP>60) qui forment l'ossature de la macromolécule et portent l'extrémité réductrice

Les courtes chaînes de l'amylopectine (chaînes A) peuvent prendre une conformation en doubles hélices et sont organisées en « clusters » (**figure II.17**).

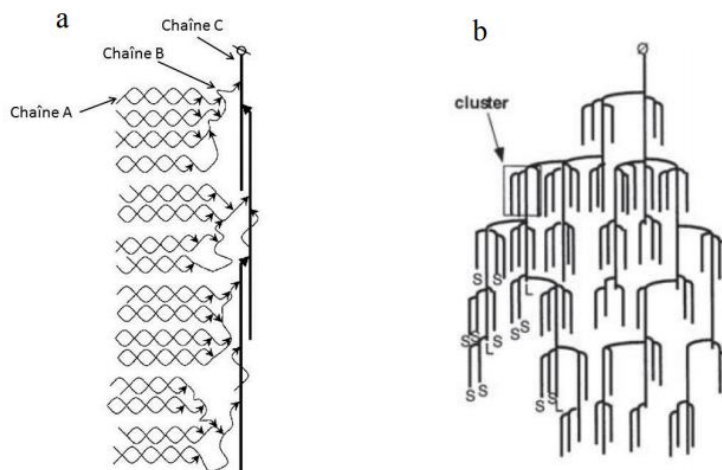


Figure II.28: Schémas de la structure de l'amylopectine et de l'architecture en cluster proposée par a : Bertoft et b : Meyer [90].

c. Matériel intermédiaire

Le matériel intermédiaire peut constituer de 5 à 10 % du poids total des amidons. Les espèces botaniques à teneur en amylose normale (20 à 30 %) telles que les céréales ou la pomme de terre en contiennent peu. Par contre, dans les amidons riches en amylose tels que l'amidon de pois ridé (Colonna et Mercier, 1984, cité par) ou l'amylomais (Banks et Greenwood, 1975, cité par), il peut dépasser 10 %. Sa structure et ses propriétés sont intermédiaires entre celles de l'amylose et de l'amylopectine (capacité de liaison à l'iode, β -amylose). Ce matériel est composé des mêmes chaînes de DP 15 à 45 que l'amylopectine. Toutefois, le rapport DP 15 / DP 45 est très faible, ce qui explique sa capacité élevée à complexer l'iode [90].

II.13. Présentation physique de l'amidon

L'amidon, après extraction à partir des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre est constituée d'entités microscopiques de 2 à 100 μm de diamètre selon l'origine botanique, nommées grains d'amidon. Les grains d'amidon ont une structure sphéroïdique avec une orientation moyenne radiale de leurs deux constituants macromoléculaires majeurs : l'amylose et l'amylopectine. Cette structure des grains

d'amidon est faite de couches concentriques alternativement claires et sombres entourant un centre plus foncé appelé « hile » qui est le centre initial de croissance du grain (**figures II.18 et II.19**). Ces stries correspondent à une succession de zones dites « amorphes », peu résistantes à l'hydrolyse, et de zones présentant une structure semi-cristalline comportant une alternance de lamelles cristallines. Ces lamelles cristallines sont composées des chaînes courtes (Short) S de Degré de Polymérisation (DP) d'environ 15, de l'amylopectine et de lamelles amorphes composées en majorité des points de jonction des molécules d'amylopectine et éventuellement [91].

L'empilement des lamelles cristallines et amorphes forme des ensembles appelés blocklet d'une taille comprise entre 300 et 500nm qui s'assembleraient pour constituer les couches cristallines (**figure II.18**). La grosseur, la forme et la structure des graines varient selon la plante d'où provient l'amidon [92].

En lumière polarisée, les granules d'amidon ont la forme d'une croix noire dite « croix de Malte ». Ce phénomène de biréfringence positive vient confirmer l'organisation semi- cristalline de ces granules. Les zones amorphes pourraient contenir des ensembles cristallins composés d'amylopectine de structure identique mais de taille réduite, de 50 à 70nm [93].

Ces ensembles dispersés dans l'amylose constitueraient avec les complexes amylose- lipides les parties dites « amorphes » du granule. Le développement limité des blocklets pourrait être lié à la présence de l'amylose [94]. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [95].

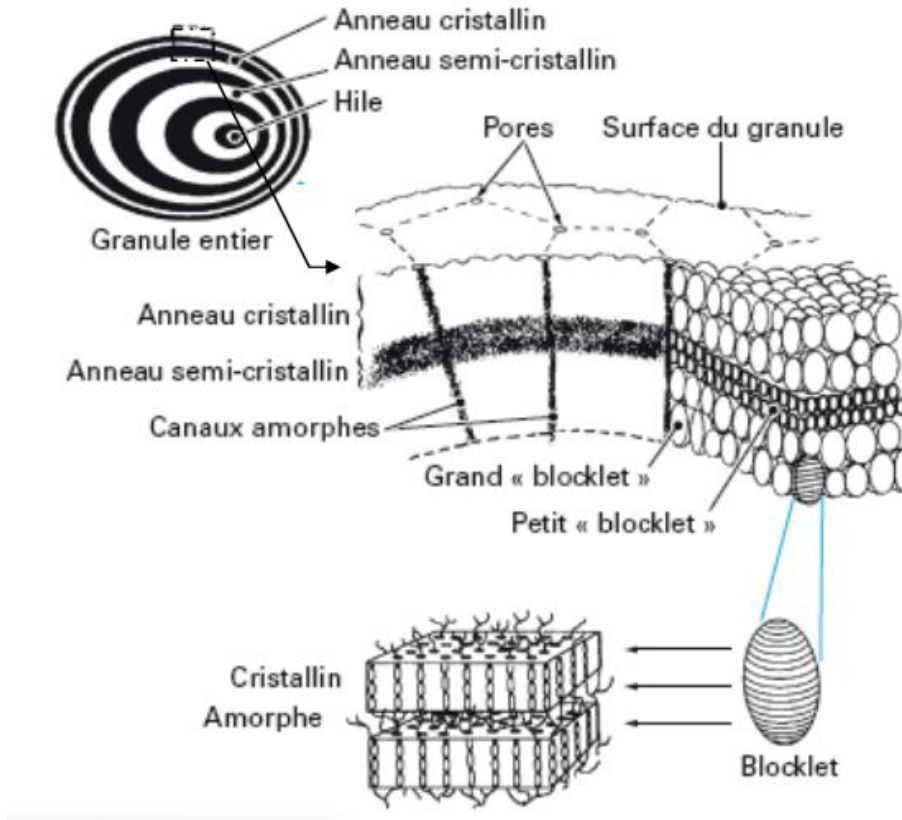


Figure II.29: Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique d'après Levêque, Haye et Belarbi, 2000.

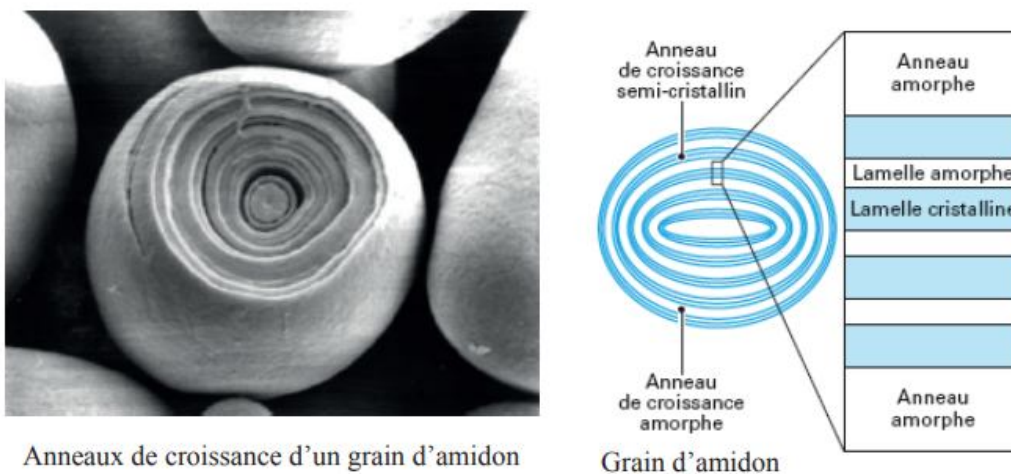


Figure II.30: Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon d'après Jenkins et Donald (1998).

II.14.Ultra structure des grains d'amidon

Les zones amorphes sont essentiellement composées par les zones de branchement de l'amylopectine et par les molécules d'amylose, tandis que les zones cristallines sont constituées de chaînes en doubles hélices d'amylopectine. Aussi, l'amylose pouvait également former des doubles hélices avec les chaînes d'amylopectine. Il n'existe pas dans le granule

d'amidon de frontière nette entre les zones cristallines et les zones amorphes. Le granule d'amidon peut être considéré comme une dispersion de petites zones cristallines dans la phase amorphe [96,97]. La figure II.20 ci-dessous résume l'organisation complexe d'un granule d'amidon en retraçant les différents niveaux structurels du niveau moléculaire (10⁻⁹ m) jusqu'au niveau microscopique (10⁻⁵m) :

- Une unité de glucose,
- Structure en hélice double,
- Modèle d'une lamelle cristalline composée d'environ 100 hélices doubles,
- Modèle de super hélice avec un pas de 9 nm et un diamètre de 18 nm,
- Modèle de globule de croissance (les globules seraient plus petits dans les régions amorphes (région centrale) que dans les régions semi-cristallines,
- Anneaux de croissance et
- Granule d'amidon.



Figure II.31: Le granule d'amidon: schéma du niveau moléculaire (10⁻⁹ m) au niveau microscopique (10⁻⁵m) [98].

II.14.1. Amidons modifiés

Dans les amidons d'origines botaniques « classiques » tels que la pomme de terre, le blé, ou encore le maïs, le taux d'amylose varie de 8 à 37% [99] (tableau II.3).

Tableau II.5: Teneur en amylose de différents amidons [99].

Amidons	Taux d'amylose (%)
Maïs	20 – 36
Pomme de terre	18 – 23
Blé	17 – 29
Riz	8 – 37
Pois	34 – 37

Cette quantité varie selon l'origine botanique et l'endroit où la plante a poussé et surtout est fonction du temps de développement de la plante, le taux d'amylose augmentant avec la croissance de la plante [99]. Il existe également des amidons dits « mutants » qui peuvent contenir des quantités d'amylose bien différentes. On peut citer entre autre les amidons dits « cireux » qui contiennent au plus 1% d'amylose, ou au contraire des amidons contenant un fort taux d'amylose ce dernier pouvant atteindre 80%. L'amidon de maïs est celui qui présente le plus grand nombre de mutants. Dans ce travail, deux mutants ont été étudiés : l'amidon de maïs cireux et l'amylomaïs.

- **L'amidon de maïs « cireux »**

L'amidon de maïs cireux a été découvert au début des années 1900 en Chine. Il est essentiellement composé de molécules d'amylopectine. Son nom « cireux » ou « waxy » en anglais vient de son aspect [86]. Il est principalement utilisé dans l'industrie alimentaire. Cet amidon est obtenu par mutation naturelle, due à la diminution ou à l'absence d'activité de l'enzyme GBSS (granule bound starch synthase) qui est responsable de la synthèse de l'amylose [100].

- **L'amylomaïs**

L'amylomaïs est un amidon à fort taux d'amylose (entre 40 et 80%). Il a été créé en 1946 par R.L. Whistler et H.H. Krammer qui souhaitait disposer d'un amidon aux modifications inverses à celles du maïs cireux [100]. Cet amidon transgénique est surtout utilisé dans la fabrication de bonbons.

II.15. Les mélanges à base d'amidon thermoplastique

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la forte sensibilité de l'amidon thermoplastique à l'eau ainsi que ses faibles propriétés mécaniques restreignent son champ d'applications. Mélanger l'amidon thermoplastique avec un polymère synthétique apparaît alors comme une alternative intéressante puisqu'elle résulte en un matériau combinant les propriétés de chacun des composants. L'objectif de la prochaine partie est de présenter un état de l'art concernant les mélanges à base d'amidon.

De nombreux travaux ont été menés sur les mélanges à base d'amidon avec pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques en affinant la morphologie. Ces études se concentrent autour de l'effet des paramètres expérimentaux que nous avons détaillés dans les paragraphes précédents.

Dans la majeure partie des cas, l'amidon est mélangé avec des polyoléfinés de type polyéthylène (PE) et polypropylène (PP), ou des polyesters comme l'acide polylactique (PLA), la polycaprolactone (PCL) ou le polyester amide (PEA). Tena-Salcido et al. ont

mélangé l'amidon thermoplastique avec deux polyéthylènes de viscosité différente pour étudier l'effet du rapport de viscosité. À 32wt.-% de TPS, les auteurs ont observé une diminution de la taille de la phase dispersée lorsque la viscosité du polyéthylène augmente, c'est-à-dire quand le rapport de viscosité diminue. Les nodules ont une taille moyenne inférieure à 3 μm pour un rapport de viscosité de 0.33 alors qu'elle est de l'ordre de 30 μm lorsque le rapport de viscosité passe à 1.63 (**Figure II.21**). Pour un faible rapport de viscosité (0.33), des propriétés mécaniques proches de celles du LLDPE pur sont obtenues avec 90% de l'allongement à la rupture et 80% du module d'Young. Lorsque le rapport de viscosité augmente, l'allongement à la rupture chute de moitié et le module d'Young de 30% comparativement au LLDPE [101].

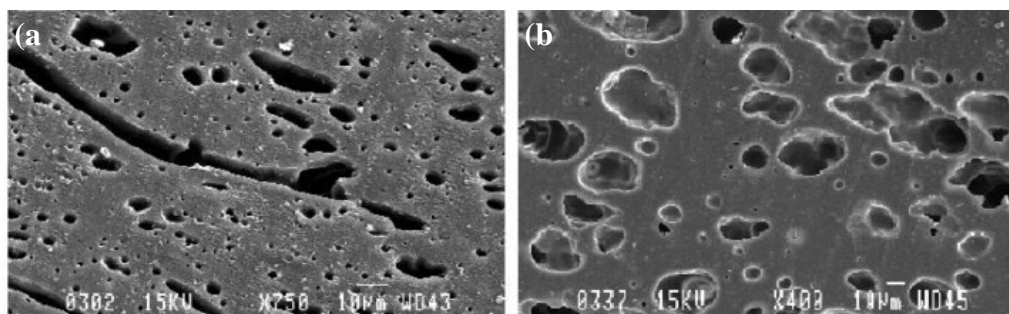


Figure II.32: Clichés MEB de mélanges TPS/LLDPE (32/68) avec un rapport de viscosité de (a) 0.33 et (b) 1.63 [101].

II.15.1. Comportement des granules d'amidon hydratées aux faibles températures

Le comportement de l'amidon en milieu hydraté dépend surtout de sa teneur en eau initiale. Les amidons sont traditionnellement commercialisés avec des teneurs en eau de 12 à 13% pour ceux des céréales, du manioc ou du pois, et 18 à 19% pour celui de la pomme de terre. L'amidon contient une quantité d'eau variable en équilibre avec l'humidité relative du milieu [102].

Les quantités d'eau absorbées sont de l'ordre de 40 à 54%. Cette absorption s'accompagne d'un gonflement radial des granules. Pour l'amidon de maïs cireux, l'accroissement du diamètre des granules est de 80% et le volume est multiplié par 6. L'eau serait essentiellement absorbée par les parties dites « amorphes » du granule et le gonflement de ces zones provoquerait l'expansion radiale des granules. L'étude de la localisation de l'amylose dans le granule a amené [103], à proposer le modèle présenté sur la figure 6 où le gonflement de la fraction amorphe est simulé pour des amidons à teneur croissante en amylose, soit 0% pour l'amidon du maïs cireux, 21% pour l'amidon de pomme de terre et

70% pour l'amidon de l'amylomaïs. De la figure 6 il ressort que le gonflement du granule est d'autant plus élevé qu'il contient plus d'amylose, du fait que l'eau est absorbée par la partie amorphe du granule dont la taille est étroitement liée à la teneur en [104]. L'amidon cru employé dans les préparations en poudre sera susceptible, par sa capacité à absorber ou à donner de l'eau, d'améliorer la stabilité ou les caractéristiques d'écoulement de ces préparations.

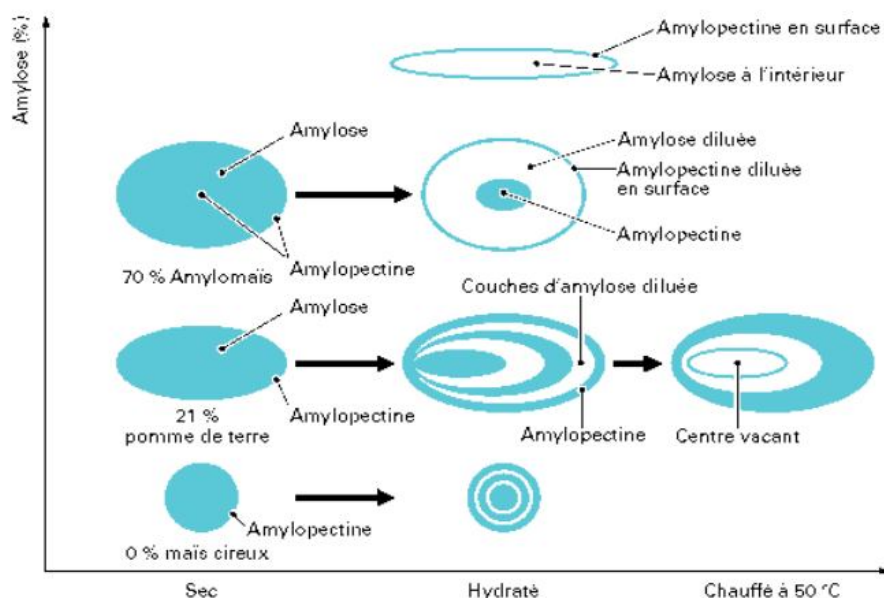


Figure II.33: Comportement des granules d'amidons à teneurs croissantes en amylose sous différents traitements d'après [102].

II.15.2. Transformations hydro thermiques de l'amidon

A température ambiante, les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau (dans la gamme de pH compris entre 3 et 10) et ne présentent par leurs propriétés qu'un faible intérêt technologique (gants chirurgicaux, coffrage en confiserie...). Cependant, en présence d'un excès d'eau, à une température supérieure à 60°C, le grain l'amidon passe successivement par trois états : gonflé, gélatinisé et solubilisé (ou empois). Au cours du refroidissement l'amidon va donner un gel (**figure 23**) [105].

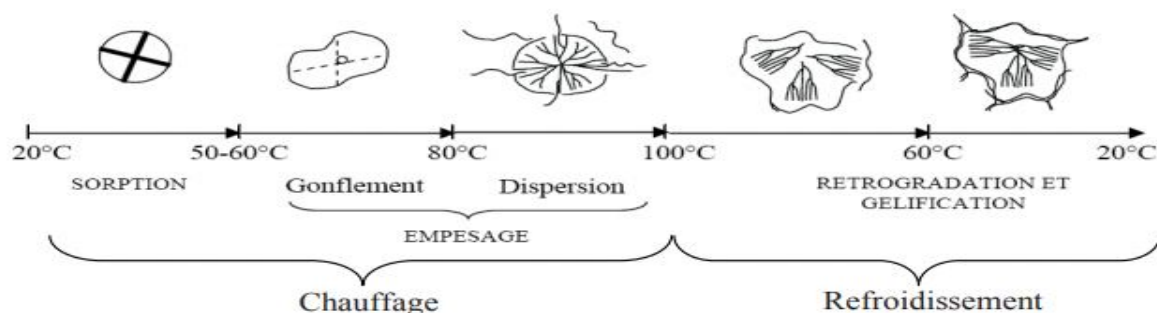


Figure II.34: Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement Angellier (2005).

a) La sorption

Le phénomène de sorption est dû à la fixation des molécules d'eau aux groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Dès le début de l'adsorption, l'eau provoque une dilatation du réseau macromoléculaire par rupture des liaisons inter-hydroxyle faibles et formation d'un pontage par des liaisons hydrogènes fortes. Des mesures diélectriques en hyper-fréquence montrent que l'énergie de liaison hydrogène des premières molécules d'eau fixées est de l'ordre de 10 kcal/mole. Au fur et à mesure que la teneur en eau s'accroît, le gonflement du grain augmente et l'énergie de fixation de l'eau diminue [106].

b. Gélatinisation

La gélatinisation ou encore empesage est l'une des premières étapes communes à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. Elle correspond au phénomène de gonflement irréversible et solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont en présence d'un excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Elle est également définie comme la perte de la structure semi-cristalline de la granule d'amidon à la suite d'un traitement hydro thermique. La gélatinisation s'accompagne d'un gonflement de la granule d'amidon ainsi que de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'amidon [107].

c. Rétrogradation et gélification

La rétrogradation désigne les réorganisations structurales (ou recristallisation) qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré lorsque la température de traitement est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g). Ces solutions d'amidon obtenues à la suite d'un traitement thermique aux environs de 100°C en présence d'un excès d'eau sont instables à la température ambiante. Au cours du refroidissement, les macromolécules se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation.

La gélification de l'amidon est un phénomène essentiellement initié par un abaissement de température, induisant elle-même une diminution de solubilité des polymères. Les gels ainsi obtenus sont des structures poreuses [108].

II.16.L'amidon et l'industrie

Les ressources végétales présentent, l'avantage, à la différence des ressources fossiles et minérales, d'être renouvelables et d'être très largement disponibles dans leur diversité à l'échelle planétaire. L'amidon est une molécule importante pour les industriels car c'est première peu coûteuse, abondante, son extraction est bien maîtrisée et peut subir aisément des transformations (physiques, chimiques ou enzymatiques) pour donner une vaste famille de produits modifiés dont les propriétés sont utilisées dans les industries agroalimentaires (action sur la texture ou la saveur du produit) et non alimentaires:

II.16.1. Dans le domaine alimentaire

Les amidons à l'état naturel sont très sensibles à la chaleur et la plupart de ces applications nécessite sa modification. Dans l'industrie alimentaire, les amidons modifiés interviennent essentiellement comme additifs et non ingrédients en alimentation humaine. Ils sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques, comme épaississants en remplacement des gommes plus coûteuses dans les sauces ou comme liants dans les plats cuisinés, mais aussi pour leur pouvoir de rétention de l'eau dans les surgelés, congelés, crèmes glacées. Cependant, il faut noter que les amidons modifiés par voie chimique ne peuvent être incorporés dans les aliments à un taux supérieur à 5% pour ne pas avoir d'effet nocif sur l'être humain [109,110].

a) Mélange polyéthylène/amidon natif

L'idée de mélanger de l'amidon natif et du polyéthylène (PE) date aux années 1970. Leur utilisation permet de réduire l'apport en matières fossiles dans la fabrication des matières plastiques et de diminuer les coûts. Ses objectifs étaient de modifier le toucher des matériaux et d'en améliorer l'aptitude à l'impression. L'amidon à l'état granulaire confère au film des propriétés de biofragmentabilité en raison de sa susceptibilité à l'eau et aux microorganismes. Le non dégradation des fragments du polyéthylène résiduels, constitue un inconvénient majeur pour ces produits [111, 112,113].

b) Mélange polyester microbiens/amidon natif

Ces composés présentent l'avantage d'être totalement biodégradables et biocompatibles. Ces polyesters aliphatiques sont utilisés depuis longtemps dans le domaine biomédical et pharmaceutique. De même, ces polymères possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et de bonne tenue à l'eau ce qui permet leurs applications dans le domaine de

l'emballage, mais la principale limite provient de leur coût élevé. C'est pourquoi, les solutions proposées les plus courantes consistent à incorporer de l'amidon granulaire afin d'en faire baisser le coût [111,113].

c) Mélange avec le polyhydroxy butyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV)

Le polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV) est un copolymère entre le Polyhydroxy Butyrate (PHB) et le Poly Hydroxy Valérate (PHV) qui appartient à la famille des Poly Hydroxy Alcanoates (PHA) voir la figure I.28. Sa synthèse par voie microbienne conduit à un coût élevé de production par rapport à celui d'un polymère traditionnel. La bonne tenue à l'humidité de ce matériau et sa structure lui confère l'avantage d'être 100% biodégradables.

Pour atteindre des coûts industriels raisonnables, les voies d'appellations envisagées portent sur des mélanges avec de l'amidon plastifié. Les solutions techniques proposées portent essentiellement sur l'introduction d'amidon natif, sous forme de charge au sein de la matrice PHBV. Quelques essais de mélange du PHBV avec l'amidon thermoplastique ont montrés une très grande irrégularité morphologique associée à une très grande différence de viscosité des deux polymères à l'état fondu [111,113].

II.17. Les différents types d'amidons et leurs utilisations

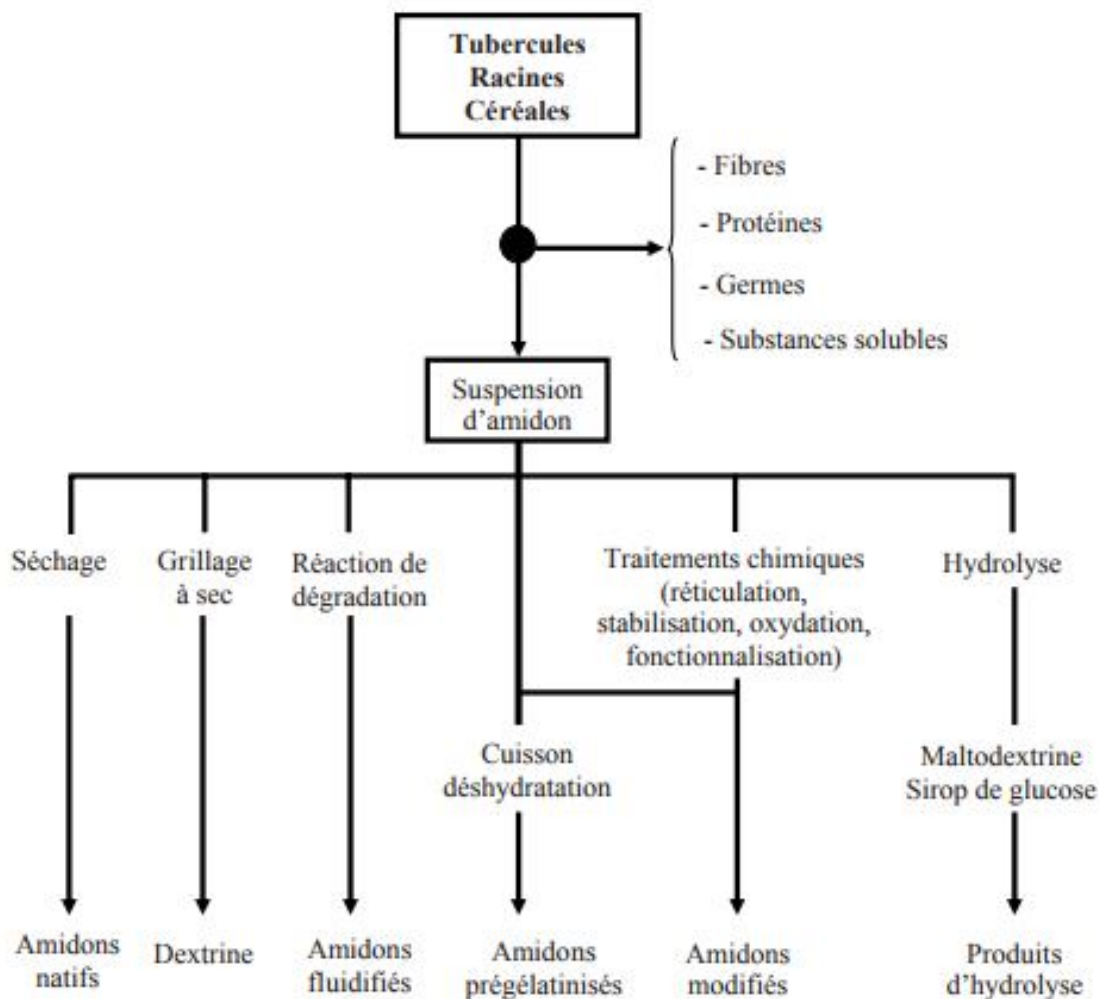


Figure II.35: Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements [114]

Chapitre III :

Matériaux et Techniques

Chapitre III

Matériaux et Techniques

Matériaux :

III.1.Polypropylène :

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler-Natta qui produit du polypropylène isotactique. Polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société «SABIC.» (Arabie Saoudite).

Tableau III. 1: Les caractéristiques physiques du polypropylène

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Indice de fluidité à chaud 230°C/2.16 Kg	2.00	g/10min
Masse Volumique M_V	0.902	g/cm^3
Masse Moléculaire M_n	32000	g/mol
Taux de cristallinité X_c	45	%
Température de fusion T_f	167	°C
Contrainte à la rupture	2.8	MPa
Déformation à la rupture	4.8	%

III.2.Polyéthylène basse densité

Le polyéthylène basse densité noté **PEBD** est l'un des polymères les plus simples et les moins chers, il appartient à la famille des polyoléfines. Nous avons choisi de travailler avec un polyéthylène basse densité de MFI 12 dit grade injection-soufflage. C'est une résine obtenue par le procédé de polymérisation en suspension vendue par l'entreprise nationale des industries pétrolières « **ENIP** » (Skikda) sous la référence B 24.

Tableau III. 2: Les caractéristiques physiques du polyéthylène basse densité

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Indice de fluidité à chaud 230°C/2.16 Kg	12.52	g/10min
Masse Volumique M_v	0.962	g/cm ³
Masse Moléculaire M_n	26000	g/mol
Taux de cristallinité X_c	8	%
Température de fusion T_f	120	°C
Contrainte à la rupture	10.5	MPa
Déformation à la rupture	425	%

III.3.Agent compatibilisant

L'utilisation d'agents compatibilisants est une technique très employée. L'exemple principal est l'incorporation de copolymères diblocs dont les deux blocs sont respectivement miscibles avec chacune des phases (ceci implique que la structure chimique des motifs unitaires de chacun des blocs présente des affinités avec celle de chacune des phases). Les polymères diblocs migrent alors vers les interfaces et les stabilisent en réduisant l'énergie interfaciale qui est la force motrice du grossissement des domaines.

L'interface dans les mélanges de polymères non miscibles est donc d'une importance capitale vue les interactions physiques et chimiques qui se développent aux limites des phases contrôlant l'ensemble des performances des mélanges. D'une interaction forte résulte une bonne adhésion et un transfert de contrainte efficace de la phase continue à la phase dispersée. La voie de compatibilisation envisagée dans cette étude nécessite l'utilisation de molécules susceptibles d'engendrer des interactions avec les constituants des mélanges **PP/PEBD** ainsi que leurs nanocomposites à base d'Amidon que nous comptons élaborer par la suite.

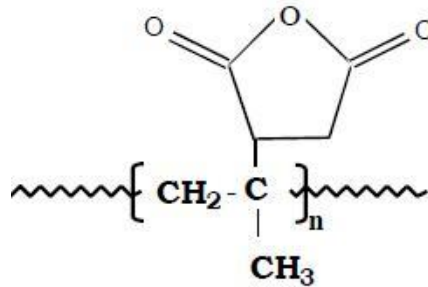
L'une des stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles est l'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptés, susceptibles d'interagir avec chacune des phases en présence.

L'introduction d'un copolymère au sein d'un mélange immiscible peut conduire à une morphologie plus fine :

- En diminuant la tension interfaciale entre les phases dans le but d'une plus grande déformation des larges domaines et ainsi favoriser la rupture pour conduire à des particules de plus petite taille.

- En stabilisant l'interface par la présence du copolymère et inhiber ainsi la coalescence et l'agrégation des particules au cours du mélange. Cependant beaucoup d'auteurs s'accordent à penser que le copolymère réduit la taille des particules en supprimant la coalescence plutôt qu'en promouvant la rupture [115].

Le comptabilisant utilisé dans cette étude est : le copolymère statistique à savoir: Le polypropylène greffé anhydride maléique noté **PP-g-MAH**



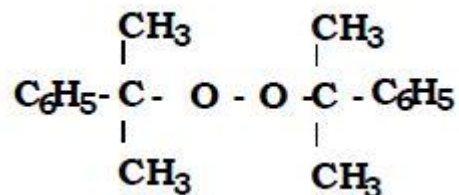
Polypropylène greffé anhydride maléique PP-g-MAH

III.4. Peroxyde de Dicummyl

L'amorceur radicalaire est choisi en fonction des conditions du procédé d'extrusion, où la température est relativement élevée de 140 à 190°C. Les deux principaux facteurs à considérer sont le temps de demi-vie et la nature chimique de l'amorceur radicalaire.

La nature chimique des radicaux générés par la décomposition de l'amorceur joue un rôle essentiel dans la sélectivité des réactions radicalaires. Le choix d'un amorceur qui génère des radicaux alcoyles est une voie pour minimiser la réaction secondaire d'homopolymérisation du monomère de greffage. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfinés sont préférentiellement des peroxydes.

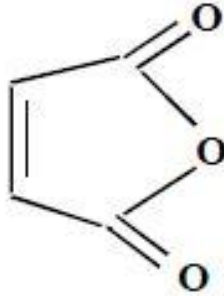
La combinaison de ces deux facteurs limite le choix des amorceurs radicalaires. L'étude bibliographique a mis en évidence que parmi les peroxydes les plus utilisés le peroxyde de Dicummyl noté **DCP**.



Peroxyde de Dicummyl

III.5. Anhydride Maléique (MAH)

L'anhydride maléique est une molécule qui possède plusieurs propriétés chimiques remarquables dues aux fonctions qu'elle présente.



Anhydride Maléique MAH

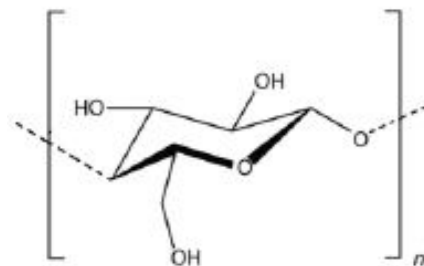
L'anhydride maléique est principalement destiné à la fabrication des résines polyesters insaturées. Il intervient également comme matière première pour la synthèse de divers produits : additifs pour lubrifiants, antioxydants etc.

Tableau III. 3: Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique [116]

Paramètres	Valeurs	Unités
Aspect	Poudre blanche	-
Point de fusion	58	°C
Densité D ₂₀	1.48	-
Point d'ébullition	202	°C

III.6. Amidon

L'amidon utilisé dans ces travaux est issu du maïs et a été fourni par l'entreprise Roquetteil est composé de **76 %** en poids d'amylopectine et **24 %** en poids d'amylose.



Monomère d'Amidon

III.7.Mélanges étudiés

Pour la préparation des mélanges PP/PEBD/Amidon avec et sans compatibilisant le taux de charge varie de 1,3 et 5%. Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne de type : PLASTOGRAPH BRABENDER, **Figure III.1**. La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 220°C, 40 tours/min et 12 minutes, respectivement.

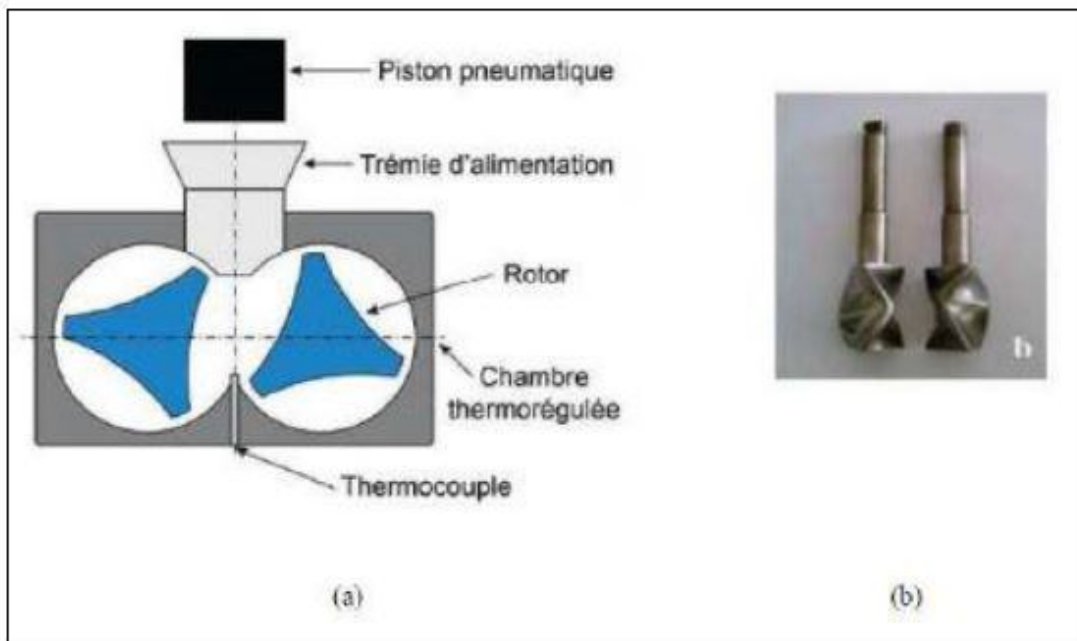


Figure III. 1: Image d'un mélangeur interne: (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives.

Les mélanges sont retirés et refroidis à l'air libre, puis broyés dans un broyeur de type Contrôlable pour être désignés aux différentes caractérisations (mécaniques, IRTF et morphologiques). **Figure III.2** montre l'organigramme générale d'élaboration des composites.

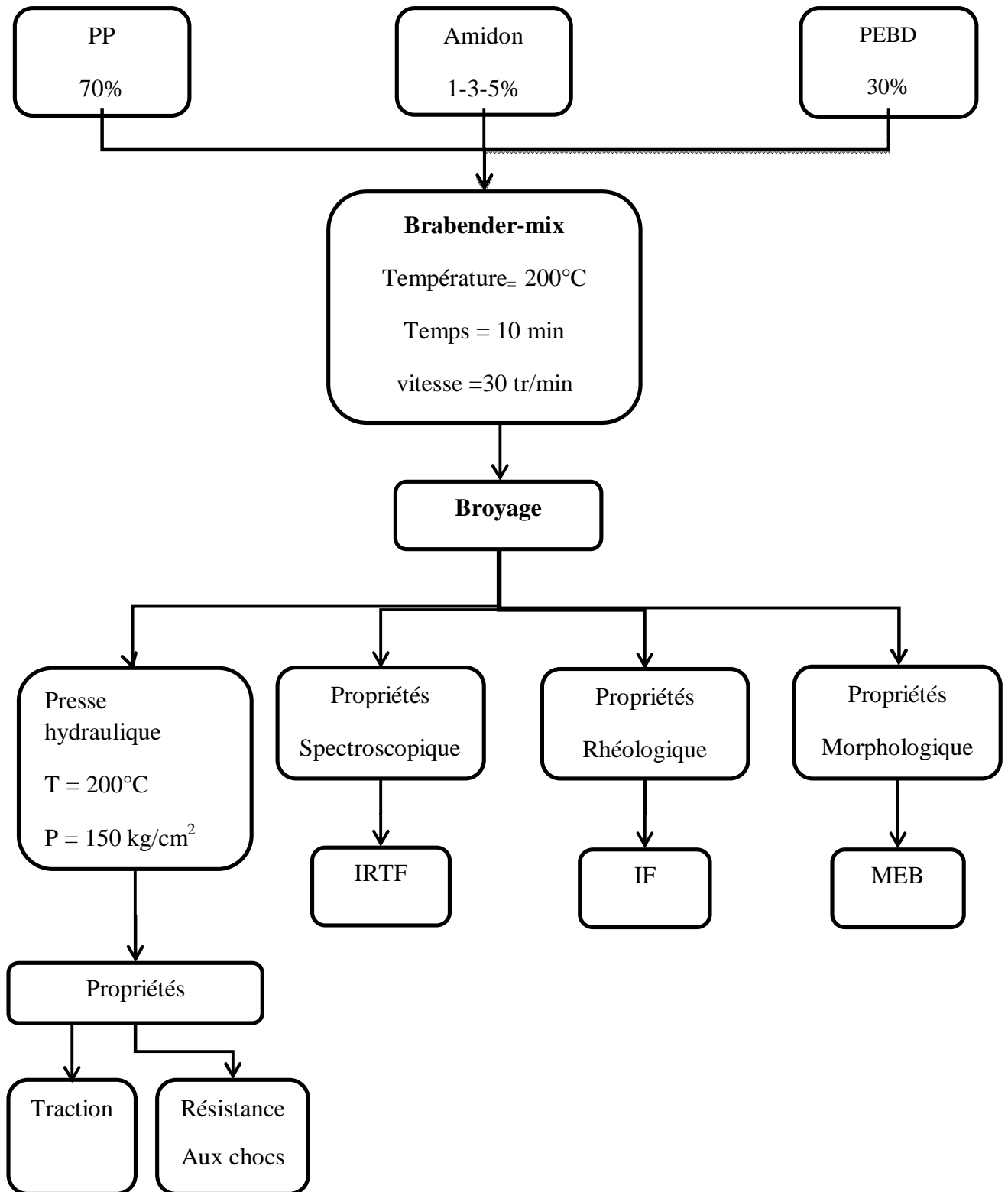


Figure III. 2: Organigramme expérimental des mélanges étudiés.

III.6. Caractérisation des mélanges

III.6.1. Etude par spectroscopie IRTF :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit:

Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration. La majorité des études IR effectuées aujourd'hui fait intervenir une transformée de Fourier. La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaisonnés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette méthode permet d'améliorer la résolution à $0,01 \text{ cm}^{-1}$ et a l'avantage d'être rapide.

III.6.2. Etudes des propriétés mécaniques

a. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes d'une forme haltère ayant les dimensions (165 x 11 x 2.8) mm^2 sur une machine universelle d'essai mécanique type JINGMI modèle WDT-W assisté par micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression à une vitesse d'essai de 5 mm/min, dans une gamme de force de 0 à 10.000 N, pour

évaluer les caractéristiques en traction selon la norme **ISO 527-1-2**, notamment, la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ε_r .

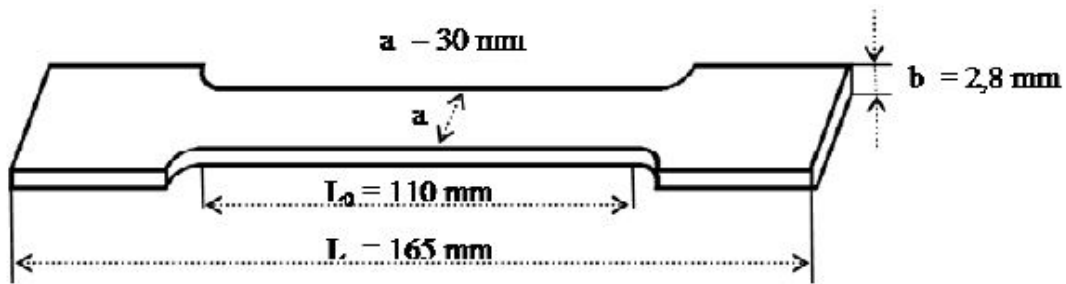


Figure III. 3: Dimension de l'éprouvette des essais de traction.

La contrainte à la rupture exprime la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_T = \frac{F}{S}$$

f : Charge de traction supportée par l'éprouvette (N), S : Section initiale (m²).

Le Module de Young:

$$E(\text{MPa}) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

La déformation à la rupture est indiquée en pourcentage sous la forme suivante:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

b. Essai de chocs

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé ou non sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesurer l'énergie totale à la rupture.

Les essais ont été réalisés à température ambiante l'aide d'un appareil type **CEAT** modèle **6546** et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

L'éprouvette, préparée selon les spécifications de la norme ASTM D 256-73, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité Figure IV.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 2 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7 J.

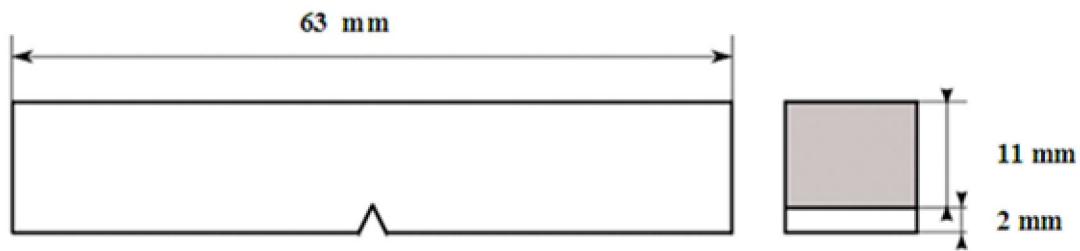


Figure III. 4: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs.

La résilience a_k sur barreau entaillé a pour valeur :

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k}$$

Où : A_k : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en joule.

B et h_k sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées suivant l'axe de l'entaille, en cm.

III.7. Etude des propriétés morphologiques

La microscopie électronique à balayage doit pouvoir nous permettre d'obtenir une visualisation des particules de silice dans les nanocomposites et ainsi de connaître leurs états de dispersion. En utilisant différents niveaux de grossissements nous pouvons recueillir des informations importantes concernant la nanostructure.

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'un convergent qui fournit un faisceau monochromatique parallèle à l'axe optique. Ce faisceau est ensuite condensé sur l'échantillon, puis projeté sur un écran fluorescent. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une partie de son énergie est absorbée par le matériau, et cette partie est directement proportionnelle à la densité atomique du matériau. La caractérisation morphologique des échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisée sur les facettes de fracture obtenue à basse

température, en utilisant l'azote liquide dans l'objectif de voir la dispersion de la charge et de l'élastomère dans les matrices polypropylène et polyéthylène sur un microscope électronique marque QUANTA 200.

III.8. Etude des propriétés rhéologique

-Indice de fluidité

L'indice de fluidité (Melt Flow Index) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de 2,16 Kg, pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données, voir figure III.5

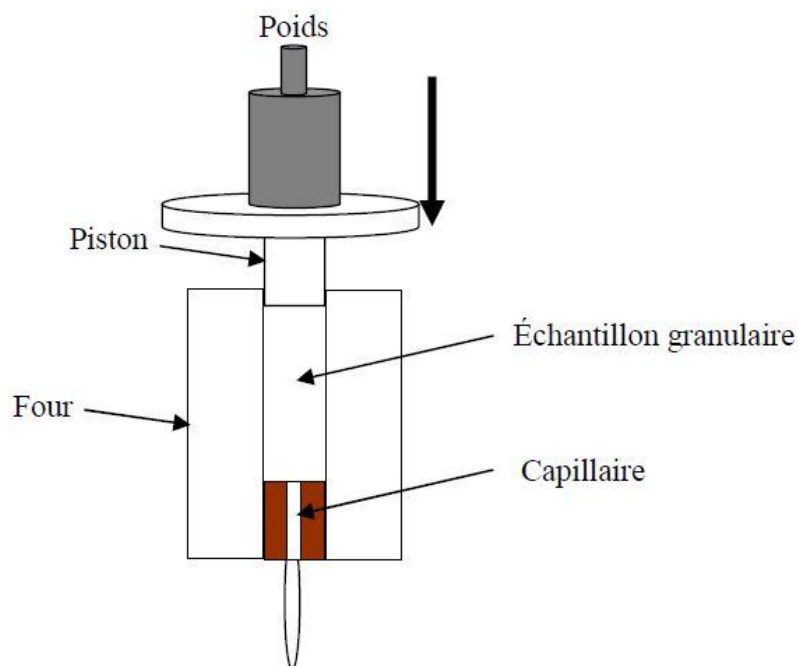


Figure III. 5: Appareil de mesure de l'indice de fluidité La formule utilisée pour le calcul de MFI est: $MFI (g/10 \text{ minute}) = W_m \cdot 600/t (sec)$ Avec W_m ; est le poids de l'échantillon après extrusion de 30 secondes (trois mesures).

CHAPITRE IV:

Résultats et Discussions

CHAPITRE IV : Résultats et Discussions

IV.1. Infra rouge à transformer de fourrier

IV.1.1. Infra rouge à transformer de fourrier du Polypropylène vierge

La **Figure IV.1** 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 -CH₂ dans la zone entre 2820-3290 cm⁻¹.

- L'apparition des bandes au environ de 1370-1480 cm⁻¹ attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements -CH₂ et -CH₃.

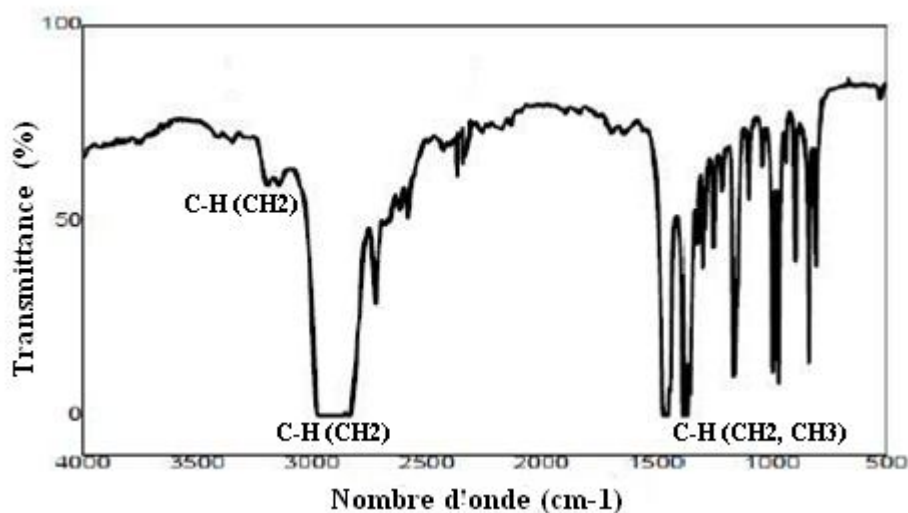


Figure IV. 1: Spectre IRTF du Polypropylène vierge.

IV.1.2. Infra rouge à transformer de fourrier du Polyéthylène basse vierge

La **Figure IV.1** 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 -CH₂ dans la zone entre 3160.4 -2948-2917 cm⁻¹.

L'apparition des bandes au environ de 1352.4-1376 cm⁻¹ attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements -CH₂.

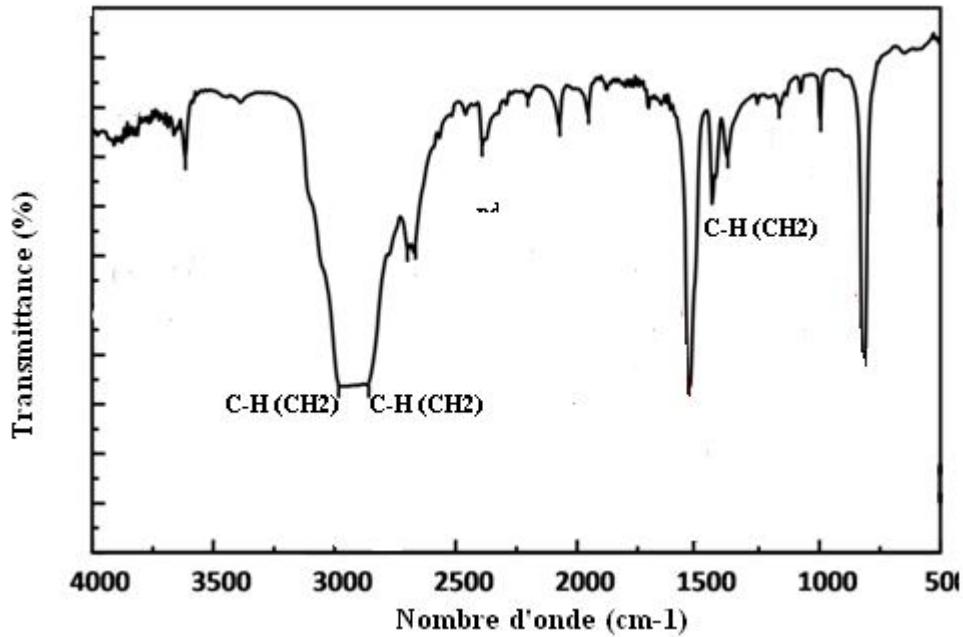


Figure IV. 2: Spectre IRTF du Polyéthylène basse densité.

IV.1.3. Infra rouge à transformé de fourrier de l'amidon natif

La Figure IV.3 présente le spectre IRTF de l'amidon natif.

Une bande vers 3255 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la bande O-H, celle à 3000 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations du groupement C-H. L'eau est présente sur la surface de l'amidon est cela est confirmé par une bande vers les 1480 cm^{-1} , une remarquable bande vers 1100 cm^{-1} qui correspond à la bande C-OH.

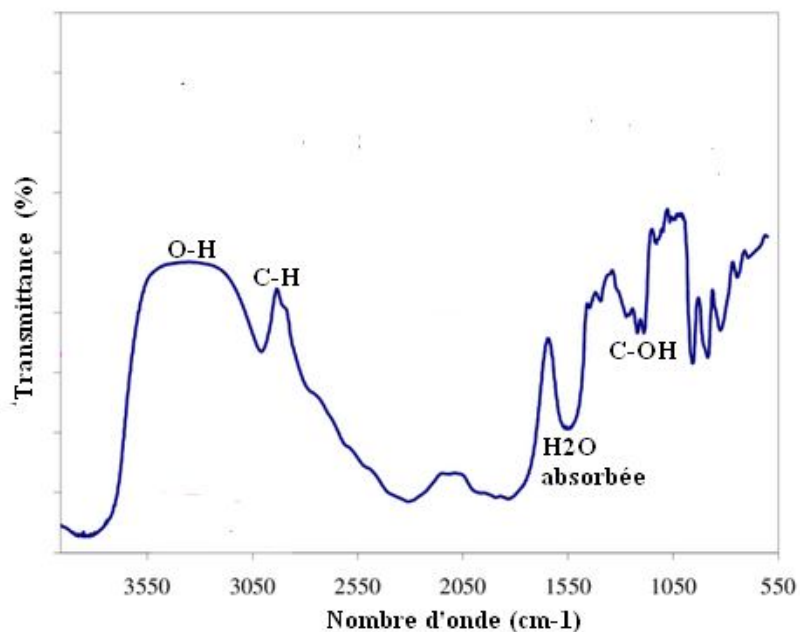


Figure IV. 3: Spectre IRTF de l'amidon natif

IV.2. Etude des propriétés mécaniques :

IV.2.1. Etude de la traction :

a- Approche Théorique :

a.1. Approche au seuil d'écoulement :

Pour rendre compte du déclenchement de plasticité dans les polymères chargés. Jancar et al. [117] ont développé une approche basée sur la superposition des zones plastiques apparaissant autour de chaque particule. Les auteurs distinguent deux situations :

1- la distance entre particules est en dessous d'un seuil critique et le seuil d'écoulement maximum du matériau atteint 0.33 fois la valeur de celui de la matrice ; il s'agit alors du renforcement théorique maximal déterminé avec les hypothèses retenues par les auteurs ;

2- Il est postulé que pour les fractions volumiques inférieures, le seuil d'écoulement du polymère chargé est proportionnel à la quantité de matière passée dans le domaine plastique.

Les calculs conduisent à une équation de la forme :

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = 1 + 0.33 \cdot F(C) \cdot V_f^2$$

Où σ_{yc} et σ_{ym} sont respectivement les contraintes au seuil d'écoulement de la matrice et du composite, $F(C)$ est fonction de l'étendue de la déformation plastique autour de chaque particule. Son évolution peut être le reflet de la nature (fragile ou ductile) de la matrice utilisée, V_f est la fraction volumique de la charge.

Dans le cas d'une déformation par craquelure, la formation d'une calotte sphérique est observée au pôle de la particule, par démouillage du polymère de la surface inorganique. Il existe donc des conditions (de taille de renfort et d'interactions interfaciales) pour lesquels il est envisager que l'augmentation de contraintes subies par le système chargé se traduit localement par la «**décohésion des particules**» de leur matrice, avant toute autre mécanisme de déformation. Ceci a conduit aux approches de type «**zéro adhésion**» entre le polymère et son renfort.

a.2. Hypothèse de non adhésion entre la matrice et la charge :

Dans l'hypothèse d'une impossibilité de transfert de charges entre la matrice et la particule, toute la déformation sera supportée par la section efficace de la matrice disponible dans le polymère chargé. D'où la relation suivante entre les seuils d'écoulement du composite et de la matrice:

$$\sigma_{yc} = (1 - \Psi) \cdot \sigma_{ym}$$

(1 - Ψ): défini comme la section efficace qui supporte la charge. Nicholas et Narkis[118] ont proposé pour cette valeur de section efficace $(1 - 1.21 \cdot V_f^{2/3})$, pour des particules sphériques idéalement réparties et n'entraînant pas de concentrations de contraintes. L'ambiguïté de cette approche réside dans le fait qu'elle prédit une section efficace volumique inférieure à l'unité, alors que réellement la section efficace est nulle seulement dans le cas d'un matériau contenant exclusivement des renforts. Le seuil d'écoulement est donc confiné dans un domaine délimité par deux « **modèles idéaux** », une borne définie par une adhésion d'interface parfaite et une borne liée à une absence totale d'adhésion entre la matrice et son renfort.

a.3. Model développé autour du seuil d'écoulement :

Généralement, les modèles présentés délimitent un domaine de variation pour le seuil d'écoulement entre deux bornes dont les niveaux dépendent de la qualité de l'adhésion (nulle ou parfaite). Pukanszky et al. [119] définissent un paramètre B_y , reflet de l'état d'adhésion entre polymère et charge, et développent ainsi l'équation semi-empirique suivante :

$$\sigma_{yc} = \underbrace{\sigma_{ym} \cdot \frac{1-V_f}{1+2.5 \cdot V_f}}_{\text{Réduction de section efficace}} \underbrace{\exp. (B_y \cdot V_f)}_{\text{Interaction}}$$

Avec:

$$B_y = (1 + l \cdot \rho_f \cdot A_f) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}}$$

Où l l'épaisseur de l'interphase, ρ_f la densité de la charge, A_f sa surface spécifique et σ_{yi} la contrainte au seuil d'écoulement de l'interphase. Le paramètre B_y apparaît dans cette équation comme un indicateur relatif de la qualité d'adhésion interfaciale entre polymère et charges.

b. Poursuite de la déformation :

Dans la suite des essais à déformation croissante, il est souligné qu'un « **durcissement** » plastique « **consolidation** » est observé dans le comportement de certaines matrices organiques sous fort étirage. Ce durcissement résulterait de l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon la direction principale de la déformation. Nicholais et

Narkis[118] ont proposé la relation suivante rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture de la matrice.

$$\varepsilon_{rc} = \varepsilon_{rm} (1 - 1.101.V_f^{\frac{1}{3}})$$

Avec la déformation à la rupture de la matrice et FG la déformation à la rupture du composite. Les **Figures IV.4-6** comparent les comportements des différents matériaux. On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour les mélanges chargés que pour la matrice pure, ce qui peut apparaître comme la manifestation macroscopique de la restriction de la fraction de phase capable de se déformer, du fait de l'introduction de particules rigides dans la matrice. Le **Tableau IV.1-3** englobe les résultats trouvés.

Dubnicova et al. [120] envisagent différentes combinaisons d'événement possibles suivant les valeurs relatives des contraintes de décohésion, et des seuils d'écoulement théoriques et conduisant au comportement mécanique global. A faible taux de renfort, les mécanismes restent locaux, et c'est la quantité de décohésions au démarrage de la plasticité qui fixe le niveau du seuil d'écoulement atteint. Au-delà d'un certain taux, les auteurs suggèrent, sur une base de minimum énergétique, que les mécanismes de décohésion se corrélient et que la déformation plastique se concentre essentiellement dans ces zones particulières. En effet, la décohésion commence au niveau des parties anguleuses de la silice, des cavités se développent et progressent rapidement. La rupture survient lorsque la section de polymère assurant la structure du matériau subit une contrainte supérieure à la contrainte ultime de la matrice. Parallèlement, les déformations au-delà du seuil d'écoulement deviennent inférieures à celles de la matrice. En effet, les mécanismes d'amplification des déformations amènent les chaînes à leur extension maximale ; seul le polymère immobilisé sur la charge peut encore participer au renforcement en intervenant sur le mécanisme d'amplification et de distribution des déformations. Ultérieurement, les chaînes commencent à se rompre, une rupture du matériau peut alors se produire. Ce sont alors les caractéristiques propres à la matrice qui deviennent prépondérantes ; le rôle du renfort se limitant à la modification des conditions de propagation de fissures. Comme souligné par Muravin[121], cette diminution de la capacité de déformation est révélatrice d'une forte adhésion interfaciale. L'auteur a en particulier étudiés le déplacement des transitions fragile/ductile de divers polymères chargés en fonction de la qualité de l'interface. Le comportement fragile se

manifeste par un véritable éclatement dans une section de l'éprouvette. L'observation morphologique des faciès de rupture met en évidence le rôle des agglomérats de particules inorganiques dans le comportement. La rupture est initiée au milieu de l'épaisseur de l'éprouvette. La zone d'amorce est légèrement blanchie due certainement à une forte déformation du polymère liée probablement à l'importante concentration de contraintes en cet endroit.

Une analyse chimique de la zone d'amorçage met en évidence la présence de floccs d'argile dans cette zone particulière, floccs dont la taille s'avère être supérieure à la centaine de Microns. Par ailleurs, l'analyse des faces antagonistes « post-mortem » a permis d'identifier les mêmes amas inorganiques sur les deux faces. La taille des floccs observés, et leur rapprochement dans la section d'éprouvette ont pu donner lieu localement à des contraintes importantes.

Généralement, les propriétés mécaniques des mélanges polypropylène/polyéthylène présentent une déviation négative par rapport à une simple loi d'additivité. La courbe d'évolution d'une propriétés mécanique en fonction de la composition passe par une valeur minimale [122]. Ceci a été constaté pour les propriétés à faible déformation, mais l'effet négatif est surtout visible pour les propriétés ultimes en traction (élongation à rupture par exemple) et sur la résistance aux chocs [123]. Les propriétés à grande déformation (propriétés à rupture ou résistance aux chocs), plus sensibles à l'incompatibilité du système, constituent donc un paramètre d'étude de l'incompatibilité plus efficace. Pour le mélange PP/PEBD incompatible, la courbe contrainte-déformation illustre le comportement d'un matériau ductile.

Certains mélanges présentent des comportements singuliers, pour des composants particuliers ou une composition donnée. Voici quelques exemples tirés de la littérature:

- En fonction de la composition, un maximum peut être observé en plus du minimum sur la courbe d'évolution d'une propriété en fonction de la composition pour une composition particulière (40% de PP) [124];
- Une augmentation de 50% du module et de la contrainte seuil par rapport une simple loi d'additivité a été rencontrée dans le cas d'un mélange PP/LLDPE à composition 40/60 avec un rapport de viscosité entre les deux phases proche de 1 [125];
- Un mélange (70% PP/30% PE) présente une élongation à rupture très supérieure à celles de ses composants à basse température. Parallèlement, les valeurs de module des propriétés au seuil sont similaires à celles calculées par

une loi des mélanges[126] ;Les propriétés des mélanges dépendent aussi de la nature du polyéthylène utilisé, un mélange PP/PEBD est par exemple plus résistant aux chocs qu'un mélange PP/HDPE

[127]. Les mélanges PP/PEBDL présentent souvent des propriétés atypiques du fait de leur compatibilité partielle [128].

Dans notre cas, le mélange incompatible (PP/PEBD) présente un comportement ductile, le polypropylène est de nature rigide, l'incorporation d'une fraction (30%) de polyéthylène de nature ductile donne un caractère globale ductile.

L'incorporation d'une charge bio (amidon) diminue la contrainte au seuil de l'écoulement et de l'allongement au seuil d'écoulement de l'ensemble des composites étudiés, cette augmentation est en fonction du taux de charge. Ceci se traduit par formation d'une interface rigide au sein du mélange.

Tableau VI.1:Résultats de la contrainte et de déformation à la rupture des mélanges étudiés.

Propriété Mélanges	Contrainte à la rupture σ_r (MPa)	Déformation à la rupture ϵ_r (%)
PP/PEBD	14.0	9.62
PP/PEBD/PP-g- MAH	19.9	4.4

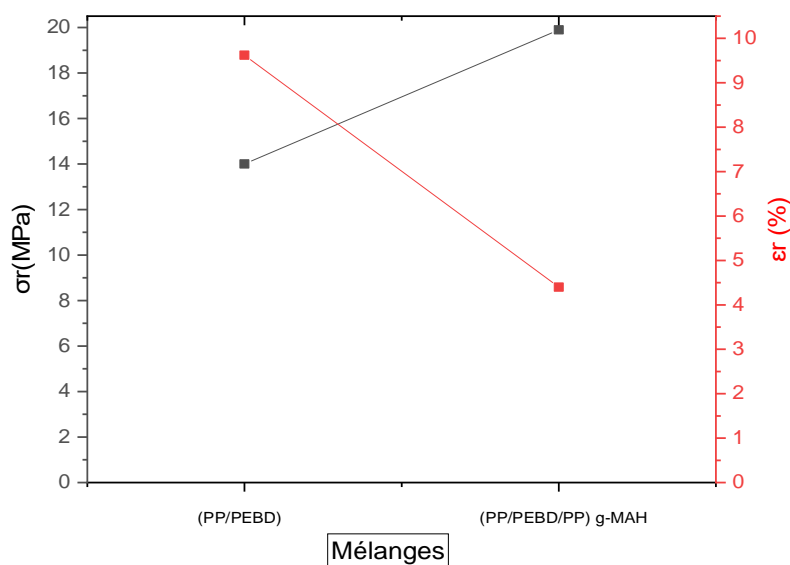


Figure IV. 4:Variation de la contrainte et de la déformation des mélanges étudiés.

Tableau VI. 2: Résultats de la contrainte et de déformation à la rupture des nanocomposites incompatibles.

Propriété Mélanges	Contrainte à la rupture σ_r (MPa)	Déformation à la rupture ϵ_r (%)
PP/PEBD	14.0	9.62
(PP/PEBD)/1% Amidon	14.2	9.59
(PP/PEBD)/3% Amidon	14.9	9.29
(PP/PEBD)/5% Amidon	15.5	9.18

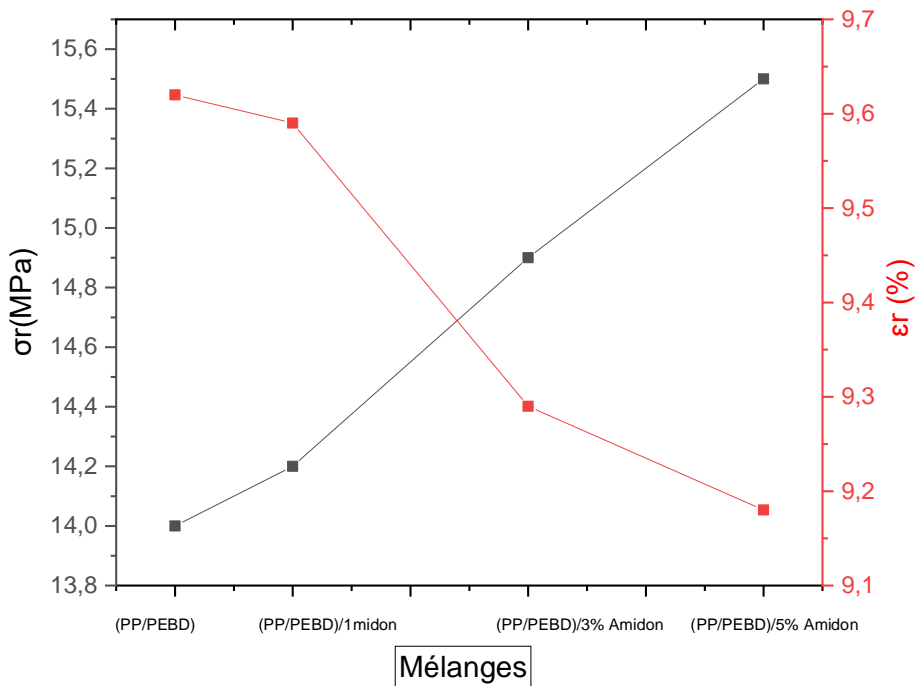


Figure IV.5: Variation de la contrainte et de la déformation des nanocomposites incompatibles.

Tableau VI. 3: Résultats de la contrainte et de déformation à la rupture des nanocomposites compatibles.

Propriété Mélanges	Contrainte à la rupture σ_r (MPa)	Déformation à la rupture ϵ_r (%)
PP/PEBD/PP-g- MAH	19.9	4.4
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/1% Amidon	19.7	4.3
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/3% Amidon	20.42	4.0
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/5% Amidon	21.34	3.7

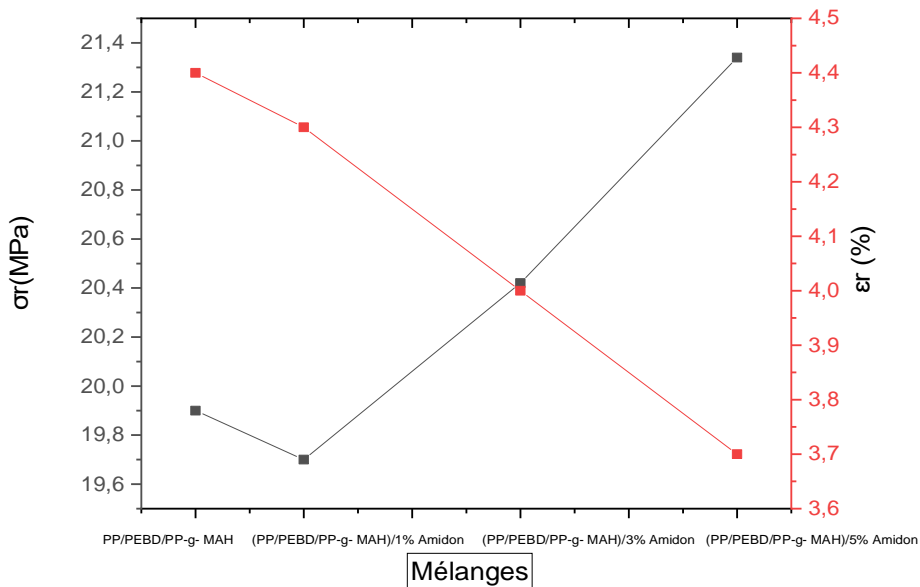


Figure IV. 6: Variation de la contrainte et de la déformation des nanocomposites compatibles.

Les **Figures IV.7-9** et **Tableaux IV.4-6**. Montrent les évolutions du module de Young des différents composites étudiés. Le tableau résume les valeurs enregistrées et calculées lors des essais pratiques. L'introduction des nano charges à différents taux dans la matrice (PP/PEBD), fait augmenter le module de Young d'une manière progressive, ceci est due au

caractère rigide de la charge apporter au sein de la matrice. Il est à noter que le taux 5% apparait le plus remarqué. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Colbeaux et al [129] montrent que la présence de charges minérales dans un mélange (PP/PEHD) augmente le module de Young en traction.

Des études de Jalali et al [130] ont montré que l'ajout de nanocharges peut avoir un effet compatibilisant lorsque celles-ci sont localisées à l'interface du mélange.

Sepet et al. [131] met en évidence l'effet limité de ces nanocharges sur la rigidité d'un nanocomposite à matrice HDPE : la hausse du module d'Young est inférieure à 10% et un effet mineur sur les contraintes seuils pour des taux de charges allant jusqu'à 15 wt.-% est observé. Par contre, une diminution drastique de la ductilité a pu être enregistrée avec une chute de l'allongement à la rupture supérieure à 40 % pour 5 wt.-% de CaCO_3 et supérieure à 70% quand le taux de charge atteint 15 wt.-%.

Tableau VI. 4: Résultats du module de Young des mélanges étudiés.

Propriété Mélanges	Module de Young, E(MPa)
PP/PEBD	2.47
PP/PEBD/PP-g- MAH	3.91

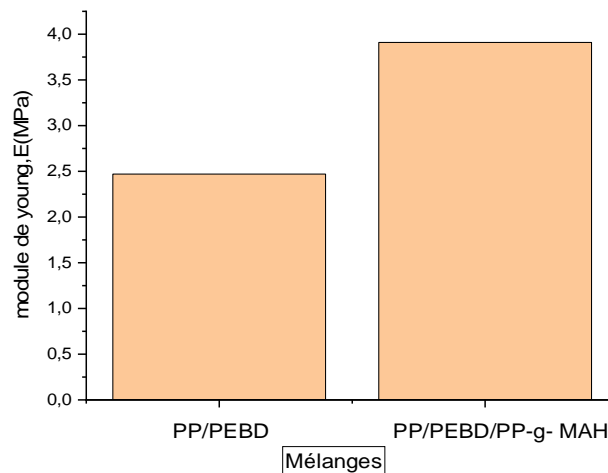
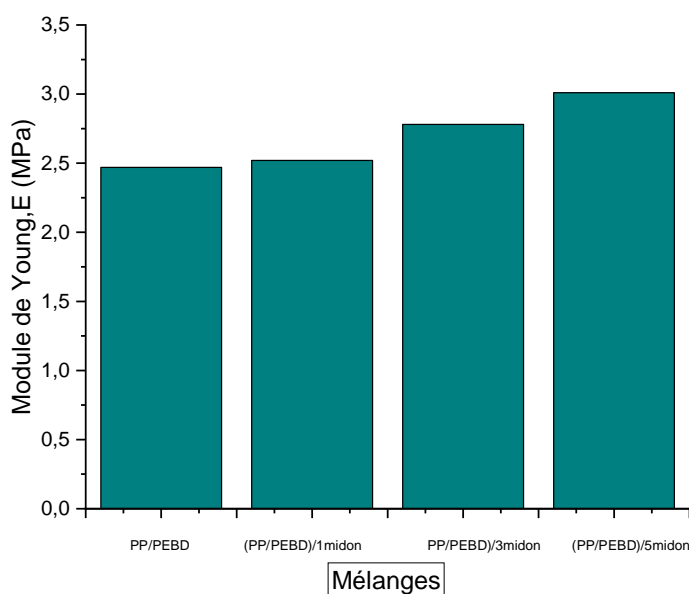


Figure IV. 7: Variation du module de Young des mélanges étudiés.

Tableau VI. 5: Variation du module de Young des mélanges étudiés.

Propriété Mélanges	Module de Young, E (MPa)
PP/PEBD	2.47
(PP/PEBD)/1% Amidon	2.52
(PP/PEBD)/3% Amidon	2.78
(PP/PEBD)/5% Amidon	3.01

**Figure IV. 8: Variation du module de Young des nanocomposites incompatibles.****Tableau VI. 6: Résultats du module de Young des nanocomposites compatibles.**

Propriété Mélanges	Module de Young, E (MPa)
PP/PEBD/PP-g- MAH	3.91
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/1% Amidon	3.98
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/3% Amidon	4.11
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/5% Amidon	4.52

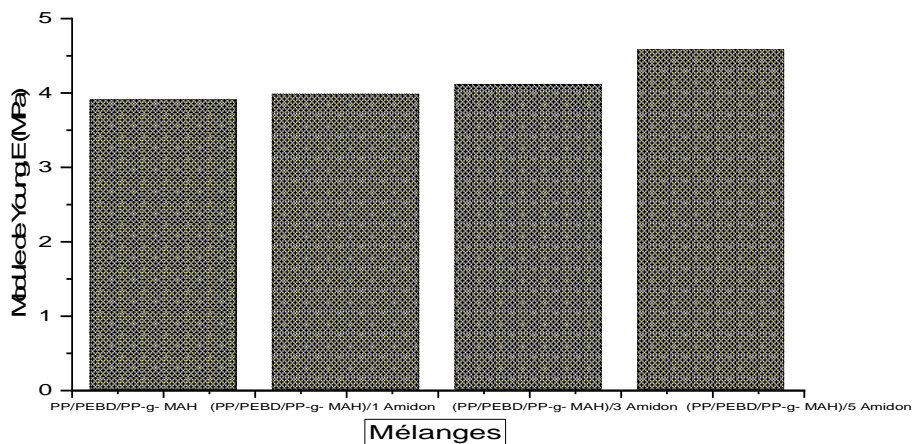


Figure IV. 9: Variation du module de Young des nanocomposites incompatibles.

IV.2.2. Résistance aux chocs :

Le mélange PP/PE a été étudié par de nombreux auteurs, les propriétés du mélange brut étant très médiocres, on a développé un certain nombre de mélanges remarquables pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. Dans tous les cas, il est montré à partir de l'analyse des morphologies (SEM) et des propriétés mécaniques (traction uniaxiale et impact, énergie de fracture sur interfaces modèles) que dans les conditions d'extrusion réactive retenues, le temps de séjour dans le fondu et le cisaillement (définis à partir des profils de vis et de température) permettent la diffusion des espèces polaires aux interfaces et la réaction de couplage. L'analyse de l'effet de la nature, miscibilité/polarité et réactivité ainsi que le rapport stœchiométrique agent de couplage/anhydride maléique et les conditions d'extrusion. Les paramètres d'élaboration pourront être définis pour conduire à des propriétés améliorées des mélanges.

La présence de l'amidon nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite PP/PEBD, les valeurs de l'énergie d'impact sont inférieures par rapport à celle de la matrice vierge (sans charge). Pour les teneurs massiques supérieures, on observe une diminution de la résistance d'impact surtout avec le taux de 5%. Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance interarticulaire qui reste plus au moins important étant que le taux de charge est faible.

La forte fragilisation des nanocomposites élaborés à partir de l'amidon est néanmoins attribuée à une forte rigidification de la zone interfaciale. Cette régression pourrait être due à un phénomène de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait la silice forme sa propre phase.

Les **Figures IV.10-12** et **Tableau IV.7-9**. Résumant les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.

Tableau VI. 7: Résultats de la résistance aux chocs des mélanges étudiés.

Propriété Mélanges	a_k (KJ/m ²)
PP/PEBD	58.6
PP/PEBD/PP-g- MAH	42.7

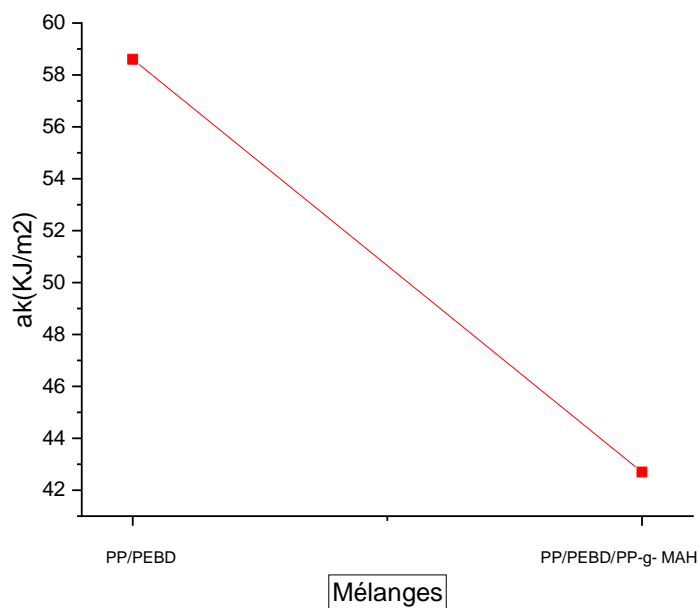


Figure IV. 10: Variation du module de la résistance aux chocs des mélanges étudiés.

Tableau VI. 8: Résultats de la résistance aux chocs des nanocomposites incompatibles.

Propriété Mélanges	a_k (KJ/m ²)
PP/PEBD	58.6
(PP/PEBD)/1% Amidon	57.8
(PP/PEBD)/3% Amidon	56.5
(PP/PEBD)/5% Amidon	55.7

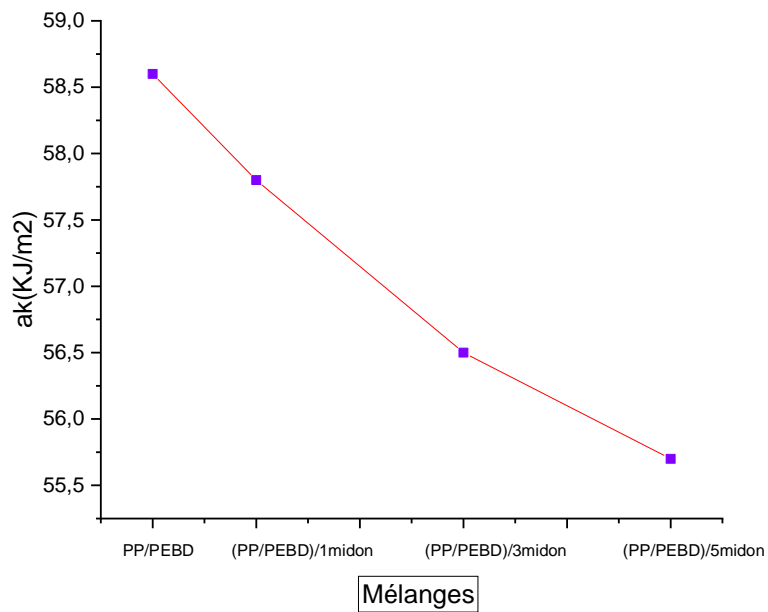


Figure IV. 11: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites incompatibles.

Tableau VI. 9: Résultats de la résistance aux chocs des nanocomposites compatibles.

Propriété Mélanges	a_k (KJ/m ²)
PP/PEBD/PP-g- MAH	42.7
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/1% Amidon	41.9
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/3% Amidon	41.3
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/5% Amidon	40.7

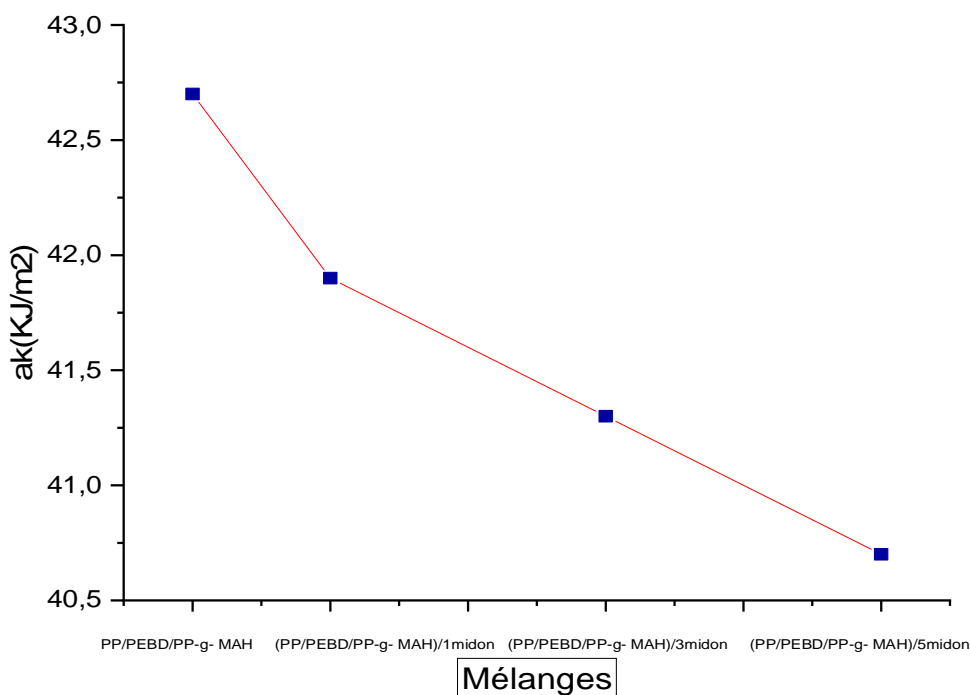


Figure IV. 12: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites compatibles.

IV.3. Etude des propriétés rhéologiques

IV.3.1. Indice de fluidité (MFI)

Le MFI est une mesure de l'indice de fluidité des polymères fondus et, selon la réduction énergétique de la viscosité, un maximum est observé pour les mélanges. Un MFI plus élevé (viscosité inférieure) indiquant que les deux homopolymères étaient non-miscibles avec l'un ou l'autre dans le mélange considéré. Cette augmentation énergétique de MFI (réduction de viscosité) a été corrélée avec la présence de la dislocation entre les deux phases non-miscibles en raison de l'interaction réduite et de l'adhérence faible.

Les **Figures IV.13-15** et **Tableaux IV.10-12** montrent l'évolution de l'indice de fluidité de l'ensemble des mélanges (PP/PEBD), (PP/PEBD/PP-g-MAH), (PP/PEBD/amidon) et (PP/PEBD/PP-g-MAH/amidon). Le mélange incompatibilisé présente un indice de fluidité plus élevé que celui du mélange compatibilisé la valeur varie de 8.0 à 7.2.

L'addition de l'amidon fait diminuer l'indice de fluidité et par conséquent augmentation de la viscosité pour l'ensemble des mélanges (PP/PEBD/amidon), cette augmentation est plus marquée aux taux d'amidon élevés (5%).

Ce résultat est expliqué par la bonne dispersion de l'amidon du sein du mélange incompatible.

La présence simultanée du compatibilisant et de l'amidon fait diminuer l'indice de fluidité d'avantage, ce qui augmente la viscosité, ceci est due à l'établissement de liaisons entre ma matrice (PP/PEBD) est le compatibilisant d'une part et d'autre part avec l'amidon.

Tableau VI. 10: Résultats de l'indice de fluidité des mélanges étudiés.

Propriété Mélanges	Indice de fluidité (MFI)
PP/PEBD	8.0
PP/PEBD/PP-g- MAH	7.2

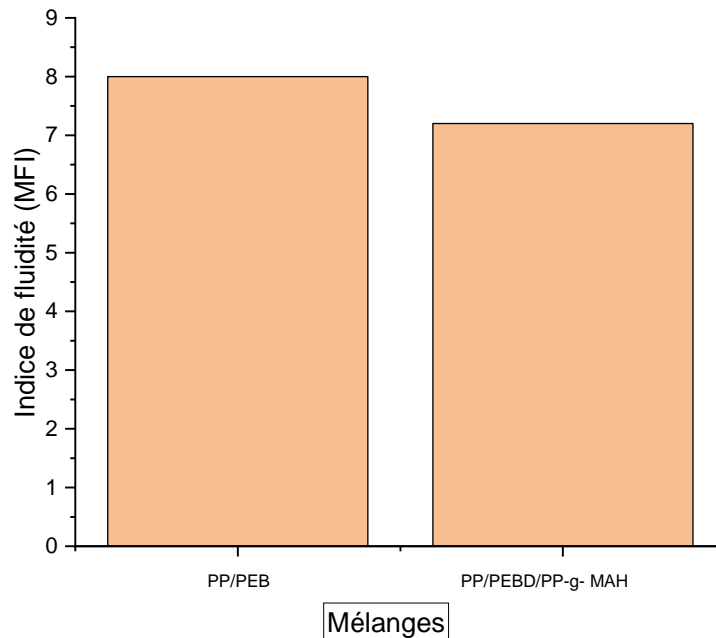


Figure IV. 13: Variation de l'indice de fluidité des mélanges étudiés.

Tableau VI. 11: Résultats de l'indice de fluidité des nanocomposites incompatibles.

Propriété Mélanges	Indice de fluidité (MFI)
PP/PEBD	8.0
(PP/PEBD)/1% Amidon	7.7
(PP/PEBD)/3% Amidon	7.1
(PP/PEBD)/5% Amidon	6.8

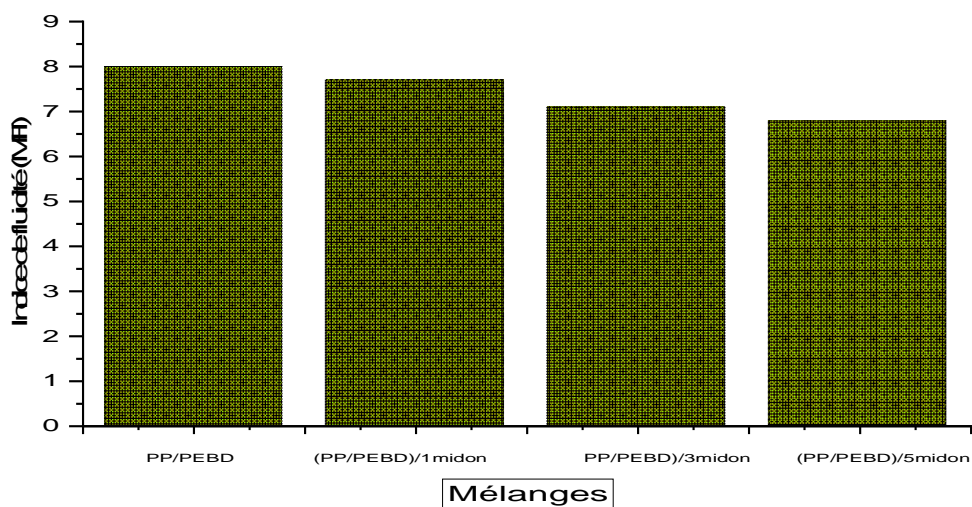


Figure IV. 14: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites incompatibles.

Tableau VI. 12: Résultats de 'indice de fluidité des nanocomposites compatibles.

Propriété Mélanges	Indice de fluidité (MFI)
PP/PEBD/PP-g- MAH	7.2
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/1% Amidon	7.0
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/3% Amidon	6.7
(PP/PEBD/PP-g- MAH)/5% Amidon	6.3

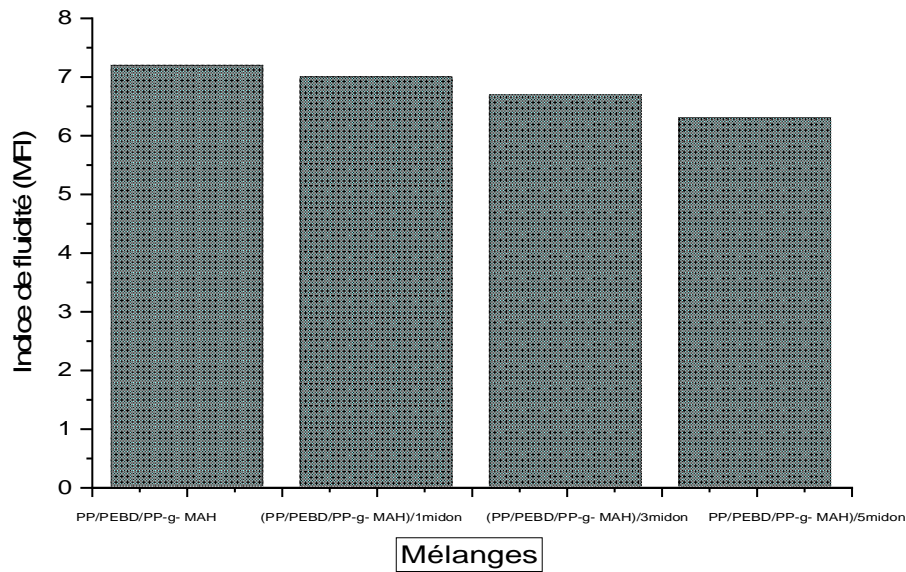


Figure IV. 15: Variation de l'indice de fluidité des nanocomposites compatibles.

IV.4. Etude des propriétés morphologiques

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau [132].

En réalité, un certain nombre de paramètres doit être pris en compte tel que le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité qui sont eux-mêmes gouvernés par le temps de malaxage ou de résidence dans l'extrudeuse, de l'intensité du malaxage reliée au gradient de cisaillement, de la composition du mélange (fraction volumique) et de la température.

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces.

Pour les nanocomposites à base d'amidon ou l'un de ses dérivés, les améliorations des propriétés sont fortement corrélées avec l'état de la dispersion des particules d'amidon et la microstructure nanocomposite. La caractérisation de la morphologie est importante pour établir des relations structure-propriété pour ces nouveaux matériaux. Le microscope électronique à transmission (TEM) peut fournir des informations importantes sur la qualité de dispersion des particules d'amidon à l'intérieur de la matrice polymère [133].

La **Figure IV.16** présente le cliché du mélange incompatible (PP/PEBD), la microstructure est grossière c'est à dire dispersion de la phase minoritaire PEBD dans la matrice PP. Ce résultat est dû à l'incompatibilité entre les deux phases (absence d'interactions).

La micrographie du mélange compatible (PP/PEBD/PP-g-MAH) présentée sur la **Figure IV.17** montre un raffinement de la morphologie suite à l'action du compatibilisant qui assure une continuité entre le PP et PEBD.

L'effet de l'incorporation de l'amidon sur le mélange incompatible et compatible est représenté sur les **Figures IV.18**, dans le mélange (PP/PEBD)/ 5% amidon on remarque la présence des agglomérations de particules d'amidon (mauvaise dispersion) suite à la l'énergie de surface élevé de ce dernier et absence d'incompatibilité entre les différentes phases du système.

Une amélioration de la dispersion des particules d'amidon dans le mélange compatibilisé et moins d'agglomérations sont présente sur le faciès de rupture du mélange compatibilisé. (**Figure IV.19**)

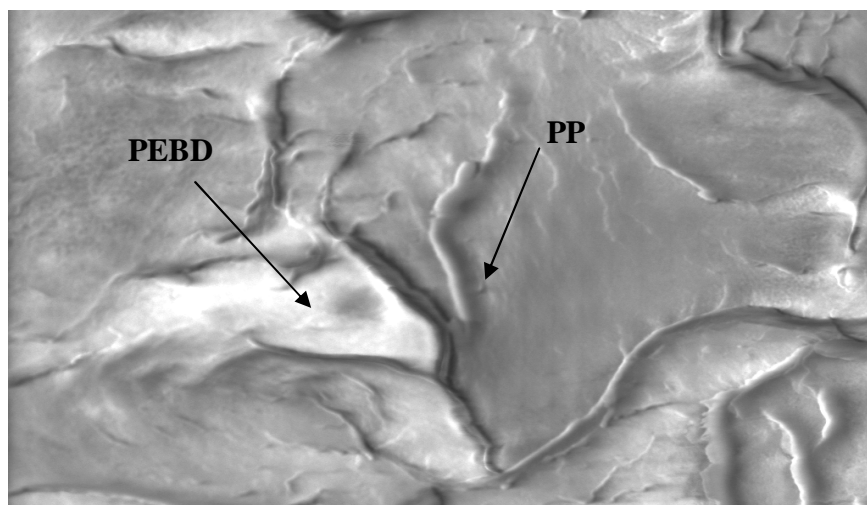


Figure IV. 16: Image MEB du mélange (PP-PEBD).

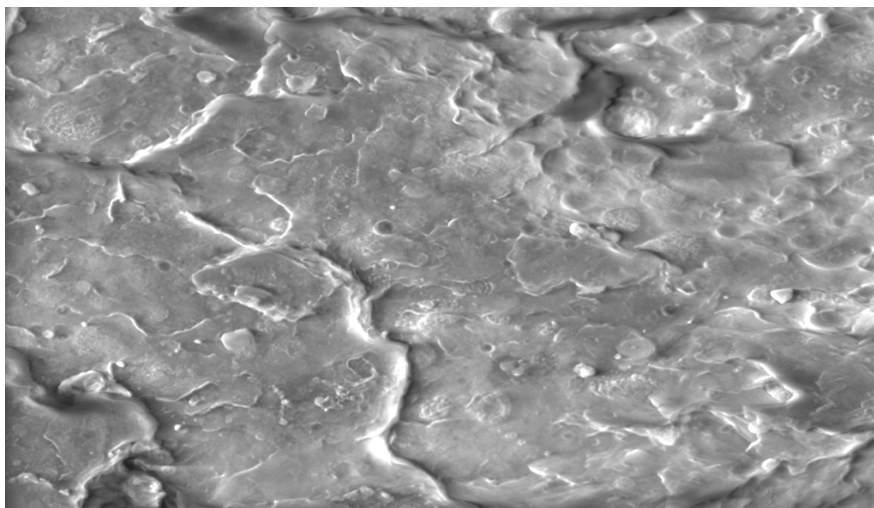


Figure IV. 17: Image MEB du mélange (PP/PEBD/PP-g-MAH).

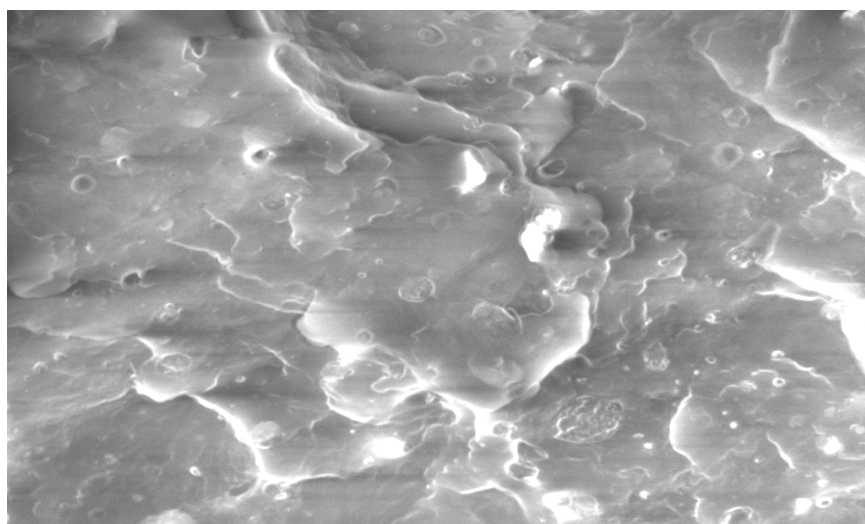


Figure IV. 18: Image MEB des mélanges incompatibles PP/PEBD/ 5% Amidon.

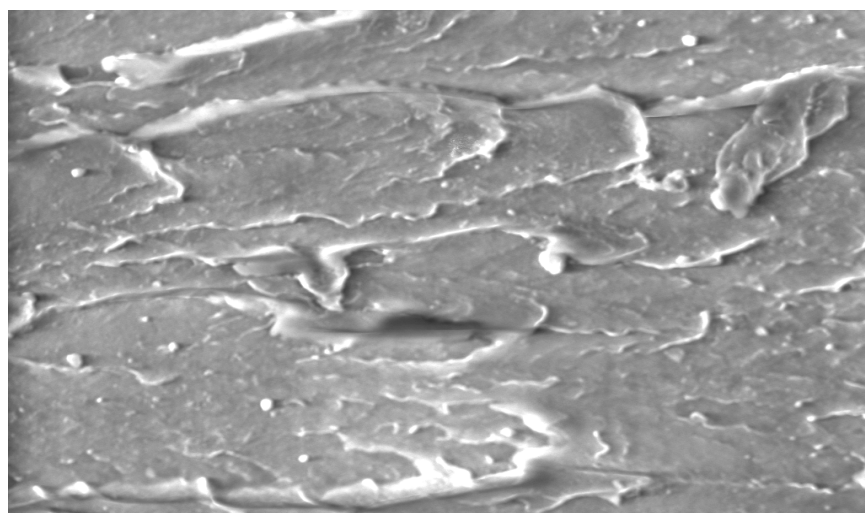


Figure IV. 19: Image MEB des mélanges compatibles PP/PEBD/PP-g-MAH/ 5% Amidon.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions Générales

L'incorporation de particules naturelles d'amidon de taille nanoscopique constitue une voie prometteuse car, contrairement au mode de renforcement traditionnel, elle permet, l'accroissement de l'ensemble des propriétés du matériau. Le choix de ce type de charge est venu se diriger vers l'utilisation de matériaux dit biodégradable. L'investigation a porté sur des mélanges binaires de polyoléfines constitués d'une phase majoritaire de polypropylène (**PP**) et d'une autre minoritaire de polyéthylène basse densité (**PEBD**) avec des taux d'amidon variant de 1, 3 et 5%.

La matrice choisie est en fonction des propriétés des deux polymères initialement incompatible, le PP par sa facilité de mise en œuvre et le PEBD avec sa caractéristique ductile qui donne au système une résistance à l'impact élevée. Mais le problème rencontré était la non miscibilité entre les deux phases dont la nécessité d'ajouter une phase qui assure la compatibilité entre la PP et PEBD à savoir le Polypropylène greffé d'anhydride maléique PP-g-MAH qui avec sa molécule réactive peut assurer le lien entre les deux phases.

Globalement, il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion des particules au sein du mélange mais aussi du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase inorganique et la phase polymère surtout avec la matrice compatibilisée. L'étude de la structure par IRTF des deux polymères nous a permis de mettre en évidence les groupements caractéristiques des deux polymères à savoir le PP et du PEBD d'un côté, et l'autre côté le spectre IRTF de l'amidon qui montre les groupements essentiels comme (C-H, O-H et C-OH) présentent sur la sa surface, ce qui confirme la nature des matériaux utilisés dans cette étude. Les résultats des propriétés mécaniques en traction et la résistance aux chocs ont été étudiés. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion de l'amidon au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale naturelle et la phase organique. L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégagés d'une part, l'influence de l'incorporation d'amidon nanoscopique sur les propriétés des mélanges sur les propriétés de la région interfaciale avec un gain de rigidité.

L'étude des propriétés morphologiques des mélanges renforcés a montré l'état de dispersion de le l'amidon dans le mélange: des agglomérations ont été détectées sur les faciès de rupture des échantillons étudiés. Cela est dû principalement à la haute tension interfaciale de la charge, ce qui favorise le regroupement de cette dernières Lelong du cliché, donc la

morphologie obtenue dans les composites est étroitement lié aux interactions développées entre les différents constituants du mélange.

Pour les mélanges compatibilisés, l'étude morphologique nous a permis de remarquer une diminution des agglomérations suite à l'action du compatibilisant.

L'étude des propriétés rhéologique (Indice de fluidité) nous a permis de voir l'augmentation de la viscosité de l'ensemble des composites avec une diminution de l'indice de fluidité surtout avec les composites compatibilisés suite à la bonne dispersion des particules d'amidon et l'établissement de liaisons entre les différentes phases.

A la suite de ce travail, de nombreuses perspectives apparaissent :

Une première perspective concerne le traitement de la charge dans le but de diminuer sa tension interfaciale.

Comme future travaux, il serait intéressant d'utiliser des agents de compatibilisation assurant le lien entre les composants de mélange comme le polypropylène greffé du glycidyle méthacrylate PP-g-GMA, Ethylène-Propylène-Diene-Monomère EPDM. Pour une caractérisation quantitative et microstructurale des nanocomposites approfondie, il serait intéressant d'utiliser la technique d'analyse par la diffraction des rayons X (**RDX**), aussi la technique d'image par microscopie électronique à transmission (**MET**) et la résonance magnétique nucléaire (**RMN**) qui restent des outils intéressants pour étudier les nanocomposites semi-cristallin, en particulier la répartition des phases cristallines au voisinage du renfort

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Jalali Dil E., Virgilio N., & Favis BD., The effect of the interfacial assembly of nano-silica in poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends on morphology, rheology and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 85, (2016), pp 635–646.
- [2]. Kisała J., Hęclik D., Kinga I., Pogocki K., Pogocki D., Essentials and Perspectives of Computational Modelling Assistance for CNS-oriented Nanoparticle-based Drug Delivery Systems. (2020), 25: 42, 5894-5913.
- [3]. Schmitt H. et al Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. *Carbohydrate polymers*, (2015). 115, pp.364–72.
- [4]. Castro M., Carrot C. and Prochazka F., « Morphologie Co-continue dans un mélange de Polymères Incompatibles : POE/PVdF-HFP », *Rhéologie*, Vol.4, (2003), pp 32-39.
- [5]. Mechbal N., « Evolution de la morphologie des mélanges de polymères non miscible en écoulement élongationnel et en Cisaillement », Thèse Doctorat, Université de Laval, Québec, (2008), pp 203.
- [6]. Baker W. and Hu GH., « Introduction », In: W. Baker, G.H. Hu and C. Scott, « reactive polymer blending », Ed: Hanser, Munich, (2001), pp 1-11.
- [7]. Utracki L. A., « Introduction to Polymer blends », in: « Polymer Blends Handbook », Vol. 1, Ed: Kluwer Academic, London, (2002), pp 1-96.
- [8]. Auzias F., Bonnel A., Pot D., Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment à l'ionomère de verre. *Encycl. Med. Chir. (Paris-France), Odontologie*, 23065 K10, (1989), pp 14.
- [9]. Audrey V., Thèse, Lille 1, (2017), pp. 36-37
- [10]. Fontanille M. et Gnanou Y., « Structure Moléculaire et Morphologie des Polymères », In: « Traité Matériaux non Métalliques », Technique de l'Ingénieur, Vol. A 3042, Paris, (1994), pp 2-28.
- [11]. Dyson R.W., « Engineering Polymer », Ed: Chapman & Hall, New York, (1990).
- [12]. Horák Z., Fortelný I., Kolařík J., Hlavatà D., and Sikora A., « polymer blends », in: « encyclopedia of polymer science and technology », Vol. 1, Ed: John Wiley & Sons, New York, (2005), pp 1-59.

- [13]. Kallel T.K., « Étude de Mélange PE/PS Contribution au Recyclage », Thèse Doctorat, Institut national des sciences appliquées, Lyon, (2003), 179 p.
- [14]. Krache R., « étude des Propriétés thermiques, mécaniques, rhéologiques et morphologiques des mélanges de polyoléfines/PA, avec et sans Agents comptabilisant », thèse doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2004), 153 p.
- [15]. Roland C.M. & Böhm G.G.A., « Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements ». *Journal of polymer Science: polymer physics edition*, 22(1), (1984), pp.79–93.
- [16]. Oromiehie A.R., Lari T.T., & Rabiee., « physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites », *journal of applied polymer science*, 127(2), (2013), pp.1128–1134.
- [17]. Baudouin A.C., Devaux J. & Bailly C., localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene-acrylate copolymer. *Polymer*, 51(6), (2010), pp.1341–1354.
- [18]. Sundararaj U. & Macosko C.W., « drop breakup and coalescence in polymer blends » : the effects of concentration and compatibilization of macro molecules, 28(8), (1995), pp.2647–2657.
- [19]. Milner S.T. & Xi H., How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers. *Journal of rheology*, 40(4), (1996), pp.663–687.
- [20]. Lyu S., et Al., « role of block copolymers on suppression of droplet coalescence. *Macro molecules* », 35(20), (2002), pp.7845–7855.
- [21]. Wang D. and Xie X. M., « novel strategy for ternary polymer blend compatibilization », *polymer journal*, Vol. 47, (2006), pp 7859-7863.
- [22]. Alam T. M. J., Otaigbe U., Rhoades D., Holland G. P., Cherry B. R., Kotula P. G., « nanostructure polymer blends: synthesis and structure », *polymer journal*, Vol. 46, (2005), pp 2468-2479.
- [23]. Utracki L. A., « compatibilization of polymer blends », *the Canadian journal of chemical engineering*, Vol. 80, (2002), pp 1008-1016.
- [24]. Li J., Li H., Wuc C., Ke Y., Wang D., Li Q., Zhang L. and Hua Y., « morphologies, crystallinity and dynamic mechanical characterizations of polypropylene / polystyrene blends compatibilized with PP-G-PS copolymer: effect of the side chain length », *European polymer journal*, Vol. 45, (2009), pp 2619-2628.

- [25]. Wilkinson A.N., Clemens M.L., and Harding V.M., « the effects of SEBS-G- maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends », *polymer journal*, Vol. 45, (2004), pp 5239–5249.
- [26]. Harrats C., Groeninckx G., « reactive processing of polymer blend using reactive compatibilization and dynamic crosslinking: phase morpholog control and microstructure-property relation », in: Ciardelli F., Penczek S., « modification and blending of synthetic and natural macromolecules », Ed: Springer, London, (2004), pp 159-169.
- [27]. Cartier H., Hu G.H., « compatibilisation of polypropylene and polybutyleneterephthalate blends by reactive extrusion: effects of the molecular structure of a reactive compatibiliser », *Journal of Materials Science*, Vol. 35, (2000), pp 1985-1996.
- [28]. Madbouly S. A., Otaigbe J. U., « broadband dielectric spectroscopy of nanostructure dmaleated polypropylene/polycarbonate blends prepared by in situ polymerization and compatibilization », *Polymer Journal*, Vol. 48, (2007), pp 4097-4107.
- [29]. Cho K., Seo K. H., Ahn T. O., « morphology and rheological behavior of amorphous polyamide/(styrene-acrylonitrile /styrenemaleic anhydride) », *polymer Journal*, Vol. 29, (1997), pp 987-991.
- [30]. Koning C., Duin M. V., Pagnouille C., Jerome R., « strategies for compatibilization of polymer blends », *progress in polymers science*, Vol. 23, (1998),pp 707.-757
- [31]. Al-Malaika S., Kong W., « reactive processing of polymers: effect of in situ compatibilisation on characteristics of blends of polyethylene ere phthalate and ethylene-polypropylene rubber », *Polymer Journal*, Vol. 46, (2005), pp 209-228.
- [32]. Chiang. C. R. and Chang F, « polymer blends of polyamide-6 and poly(phenylene oxide) compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate », *Journal of applied polymer science*, Vol. 61, (1996), pp 2411-2421.
- [33]. Ligang Y., Jinghua Y., Dean S. and Shifang L., « effects of SEBS-g-BTAI on the morphology, structure and mechanical properties of PA6/SEBS blends », *European polymer Journal*, Vol. 45, (2009), pp 1554-1560.
- [34]. Zhao H., Gao M. and Huang B., « poly (vinyl methyl ether/poly (methyl methacrylate) blends using diblock copolymer of styrene and methyl methacrylate as compatibilizer », *Polymer Journal*, Vol. 29, (1997), pp 637-641.

- [35]. Madbouly S. A., and Otaigbe J. U., « broadband dielectric spectroscopy of nanostructured maleated polypropylene/polycarbonate blends prepared by in situ polymerization and compatibilization », *Polymer Journal*, Vol. 48, (2007), pp 4097-4107.
- [36]. Khait K., Carr S. H. and Mack M. H., « solid-state shear pulverization: a new polymer processing and powder technology », Ed: technomic publishing company, USA, (2001).
- [37]. Chiang. W. Y and Huang. C.Y, « compounding and compatibilization of high performance polymer alloys and blends », in: G. O. Shonaike ET P. G. Simon, « polymer blends and alloys », Ed: CRC Press, New York, (1999), pp 23-52.
- [38]. Fayt R., Jerome R. and Teyssié Ph., « molecular design of multicomponent polymer systems xiv: control of the mechanical properties of polyethylene –polystyrene blends by block copolymer », *journal of polymer science, part b: polymer physics*, (1989), Vol. 27, pp 775-793.
- [39]. Deanin R. D. and Manion M. A., « compatibilization of polymer blends », in: g. o. Shonaike and p. g. Simon, « polymer Blends and alloys », Ed: CRC Press, New York, (1999), pp 1-22.
- [40]. Pascault J. P., « matériaux polymères : enjeux et perspectives », Ed : Masson,Paris, (1995).
- [41]. Chang F. C., « compatibilised thermoplastics blend », Olabisi O., « Handbook of thermoplastics », Ed: Marcel Dekker, New York, (1997), pp 491-522.
- [42]. Auschra C., Stadler R. and Martin I. V., « Poly (styrene-b-methyl methacrylate) block copolymers as compatibilizing agents in blends of poly (styrene-co- acrylonitrile) and poly (2, 6-dimethyl-1,4-phenylene ether): 1. location of block copolymers in ternary blends. Compatibilization versus micelle formation », *Polymer Journal*, vol. 34, (1993), pp 2081-2093.
- [43]. Wei G., Sue H. and Chu J., « toughening and strengthening of polypropylene using the rigid-rigid polymer toughening concept part i. morphology and mechanical properties investigations », *Polymer Journal*, (2000), Vol. 41, pp 2947-2960.
- [44]. Cigana P., Favis B. and Jérôme R., « diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture, and chemical composition », *Journal of Applied Polymer Science. Part B: PolymerPhysics*, Vol. 34, (1996), pp 1691-1700.

- [45]. Chen B., Tang T., Xu S., Zhang X. and Hung B., « compatibilization of polyamide-6/syndiotactic polystyrene blends using styren/glycidyl methacrylate copolymers » Polymer Journal, Vol. 35, (2003), pp 141-147.
- [46]. Chen B., Tang T., Li X., Xu S., Zhang X. and Hung B., « morphology, tensile strength and thermal behavior of isotactic polypropylene/syndiotactic polystyrene. Blends compatibilized by SEBS copolymers », Polymer Journal, Vol. 36, (2004), pp284-294.
- [47]. Ajji A., « interphase and compatibilization by addition of a compatibilizer », in: I. a. utracki, « polymer blends handbook », Vol. 1, Ed: Kluwer Academic, London, (2002), pp 295-336.
- [48]. Groeninckx G., Harrats C. and Thomas S., « reactive blending with immiscible functional polymers: molecular, morphological and interfacial aspects », in: Baker W., Hu G. H. et Scott C., « reactive polymer blending », Ed: Hanser, Munich, (2001), pp 44-79.
- [49]. Carega M., Agassant J. F., Biron M., Clozza C. and Duval C., « matériaux polymères », Ed: Dunod, Paris, (2000).
- [50]. Baker A. M. and Mead J.L., « thermoplastics », In: C.A. Harper « Handbook of plastics technologies », Ed: McGraw-Hill companies, New York, (2006), pp 2.1-2.69.
- [51]. Claude D., « Polypropylènes (PP) » 10 vr. (2004).
- [52]. Christian P., « polyéthylène haute densité PE-HD », 10 avr. 2011 relu et validé le 01 sept. 2016.
- [53]. Bessi A., « étude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges base de polystyrène (PS) – polyéthylène (PE) ». Masters thèses, université Mohamed khider Biskra, (2004), pp.22-25.
- [54]. Définition Polypropylène - Polypropène - PP <https://www.futura-sciences.com> > Sciences > Définitions, (2021).
- [55]. PP (Polypropylène) <http://www.psrc.usm.edu/french/pp.htm>, >export > medias, (22/04/2021).
- [56]. Renard J., Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère, Hermès Sciences Publications, Cachan, (2005)
- [57]. Sadat-Shojai M. And Bakhshandeh G.R., Polymer Degradation and Stability, (2010), 29, 2625.

- [58]. Zare Y., Garmabi H. And Sharif F., *Journal of applied polymer science*, (2011), 122, 3188.
- [59]. Shahabadi S. And Garmabi H., *express polymer letters*, (2012), 6, 657.
- [60]. Zare Y., Daraei A., Vatani M. And Aghasafari P., *Computational Materials Science*, (2014), 81, 612.
- [61]. Gloaguen J., Lefebvre J., *Nano composites polymères/silicates en feuillets. techniques de l'ingénieur*, AM 5205, (2007).
- [62]. Kummar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P., *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. Progress in polymer science* (2009); 34:479–515.
- [63]. Deng S., Zhang J., Ye L., *Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenization and chemical treatments. Composites science and technology* (2009); 69:2497–2505.
- [64]. Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M.N., Abu Bakar A. *Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. Polymer Testing* (2009); 28:548–559.
- [65]. Fornes T.D., Paul D.R., *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, Polymer*, 44: 4993–5013, (2003)
- [66]. Wypuch G., *Handbook of fillers*, Chem.Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, (1999)
- [67]. Bakis C. E. et al., *Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review. Journal of Composites for Construction* 6, 73 (2002).
- [68]. Alexandre M., Dubois P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Mater.Sci. Eng., R R28*, 1 (2000).
- [69]. Thomassin et al. J. M., *Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. Materials science and engineering: R: Reports* 74, 211 (2013).
- [70]. Huang J.C., *Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. Adv. polymer. technol.* 21, 299 (2002).
- [71]. Coleman J. N., Khan U., Gun'ko Y. K., *Mechanical reinforcement of polymer using carbon nanotubes. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 18, 689 (2006).
- [72]. Moniruzzaman M., Winey K. I., *polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. Macromolecules* 39, 5194 (2006).

- [73]. Kim H., Abdala A., Macosko C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* (Washington, DC, U. S.) 43, 6515 (2010).
- [74]. Potts J. R., Dreyer D. R., Bielawski C. W., Ruoff R. S., graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52, 5 (2011).
- [75]. Peurton F., Nano composites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires: relations élaboration- structure-propriétés. (2008).
- [76]. Stéphane B., Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères. (2004).
- [77]. Pavlidou S. A., review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* (2008); pp 33:1119–1198.
- [78]. Yano K., Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* (1993); pp 31:2493–2498.
- [79]. Vaia R A., Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* (1997); pp 30:8000–8009.
- [80]. Kawasumi M., The discovery of polymer clay hybrids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (2004); pp 42:819–824.
- [81]. Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nano composites polymères : hydroxydes doubles lamellaires HDL par Abdallah ILLAIK.
- [82]. Angellier H., " Nano cristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites", Thèse de doctorat, pp 10-51, université Joseph Fourier, (2005), Grenoble 1.
- [83]. Zhao J.H., Wang X.Q., Zeng J., Yang G., Shi F.H., and Yan Q., "Bio degradation of poly (butylenesuccinate) in compost", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 97, (2005); pp. 2273–2278.
- [84]. Emmanuel L., Bernard H. and Abdel B., " L'amidon et ses dérivés, Application industrielle" Paris: Elsevier, (2000) ; pp: 1-15, 42-44, 49-57, 115.
- [85]. Emballage produits ligue; Biologiques, naturel de disponible en sur: http://www.frugiventa.nl/websites/frugiventa/docs/Markt_&_Keten_7_Frans_LR.pdf
- [86]. Denis L., and Paul C., " Matériaux à base d'amidon et de leurs dérivés" In: Paul Colonna " la chimie verte " Paris: Lavoisier, LPN, (2006) ; pp.145-173.
- [87]. Thompson D.B., " On the non-random nature of amylo pectin branching" *Carbohydrate Polymers*, Vol. 43, N° 3, (2000); pp 223-239.
- [88]. Da Roz, A.J.F., Carvalho A., Gandini and A.A.S. Curvelo" The effect of plasticizers on thermo plastic starch compositions obtained by melt processing» *carbohydrate polymers*, Vol. 63, (2006); pp 417–424.

- [89]. Duprat F., Gallant D., Guilbot A., Mercier C. et Robin J. P., l'amidon, In: Monties B., Catesson A. M., Roland J. C., Barnoud F., Joselea J. P., Tollier M. T., Mercier C., Thibaut J. F., Metche M., De lestang-Bremond G. et Janin G., Les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotes, Paris: ISBN, (1980), pp. 176-231.
- [90]. T ara A., Thèse de doctorat, Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, Génie des procédés, ESIEC, Reims, (2005).
- [91]. Boursier B., Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Technique de l'ingénieur Dossier,(2005)., F4690, 22P.
- [92]. Leveque E., Haye B. &Belarbi A., L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, (2000) ; pp 14.
- [93]. Buleon A., Caractéristiques structurales des amidons. Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes (France)
- [94]. Gallant D.J., Bouchet B. & Baldwin P.M., Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydrate Polymers.32, (1997); pp: 177- 191.
- [95]. Waliszewski K. N., Aparicio M. A., Bello L. A. &Monroy J. A., Changes of banana starch by chemical and physical modification. Carbohydrate Polymers 52, (2003); PP: 237–242.
- [96]. Lévêque E., Haye B. et Belarbi A., L'amidon et ses dérivés, Application industrielle, Paris: Elsevier, (2000), pp. 1-15, 42-44, 49-57, 115.
- [97]. Lafargue D., Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de Doctorat: Université de Nantes, (2007),220 p.
- [98]. Pérez S. et Cornuéjols D., L'amidon une structure mystérieuse, Disponible sur:<<http://www.scienceinschool.org/2010/issue14/starch/french>> (Consulté le: 20 avril 2017).
- [99]. Shannon J. C., Garwood D. L. and Boyer C. D., “genetics and physiology of Starch development,” in Starch: chemistry and technology, thirddedit, J. Be Miller and R. Whistler, Eds. (2009), pp. 23–82.
- [100]. Schwartz D. And Whistler R. L., “History and Future of Starch,” in Starch: Chemistry and technology, Thirddedit. Be Miller J. Whistler and R., Eds. (2009), pp. 1–10.

- [101]. Tena S., C.S. et Al., Effect of Morphology on the Biodegradation of Thermoplastic starch in LDPE/TPS Blends. *Polymer Bulletin*, 60(5), (2008) pp.677–688.
- [102]. Colonna P., Propriétés fonctionnelles des amidons. Formation Adria des (3 et 4 juin 1998) à Paris (France).
- [103]. Atkin N.J., Cheng S.L., Abeysekera R.M. & robards A.W., Localization of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold la belling. *Starch/Stärke*51, (1999), pp : 163-172.
- [104]. AL-Muhtaseb A.H., Mcminn W.A.M. & Magee T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61,(2004), pp: 297–307.
- [105]. Buleon A., Colonna P. & Le loup V. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Actualités des industries alimentaires et agro-industrielles; institut national de la recherche Agronomique, Nante - France* 6, (1990), pp: 515-532.
- [106]. Duprat F., Gallant D., Guilbot A., Mercier C. et Robin J. P., L'amidon, In: Monties B., Catesson A. M., Roland J. C., Barnoud F., Joselea J. P., Tollier M. T., Mercier C., Thibaut J. F., Metche M., de Lestang-Bremond G. et Janin G., *Les polymères végétaux: polymères pariétaux et alimentaires non azotes*, Paris: ISBN, (1980), pp : 176-231.
- [107]. Adrian J., Potus J. & Frangne R. *La Science Alimentaire de A à Z*. 2è edition. Lavoisier, Technique et Documentation. Paris France,(1995), pp : 477.
- [108]. Leloup V., Colonna V. & Buleon A. Studies on probe diffusion and accessibility in amylase gels. *Macromolecules*. 23,(1990), pp: 862-866.
- [109]. Djetoui Z. et Djerboua F., "préparation d'un polymère thermoplastique biodégradable a base d'amidon de maïs" *Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Faculté de Technologie, Département de Génie des procédés. Université Ferhat Abbas, Sétif. 19000 –Algérie*, (2012), pp : 162-163.
- [110]. Reguant J. et Rinaudo M., Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, Disponible sur:<<http://www.cermav.cnrs.fr/etat art/revue mater issus biomasse.pdf>> (Consulté le 20 mars 2017).
- [111]. Mouille G., Lapiere C., Jouanin L., Job D. et Morot-Gaudry J. F., Manipulation des voies de synthèse des synthons dédiés à la chimie verte, In: P. Colonna, *La chimie verte*, Paris: Lavoisier, (2006), pp : 41-78.
- [112]. Chandra R. and Rustgi R., Biodégradable polymères, *Progress in Polymer Science*, Vol. 23, (1998), pp : 1273–1335.

- [113]. Yu L., Dean K. And Li L., Polymer blends and composite from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, Vol. 31, (2006), pp. 576 – 602.
- [114]. Chene C., Les amidons 2èmes partis. *Journal de l'adriador, Agro-Jonction N°35* Aout/Septembre (2004).
- [115]. Bunging C., «Theory of phase equilibriums in systems containing block copolymer blends».
- [116]. Fiche technique de l'anhydride maléique fournie par la compagnie «Aldrich Incorporation», disponible sur le site web <http://www.aldco.epg.com>, 2017.
- [117]. Jancar J., Diabselmo A., Dibenetto A., Kucera J. «Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene». *Polymer*, (1993), 34, 1684-1694.
- [118]. Nicholais L., Narkis M., «Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-Ray diffraction: a comparative study». *Polym. Eng. Sci.* (1971), 11, 194-198 in : REYNAUD E., «Etude des relations structure-propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques». Thèse matériaux: Villeurbanne, (2000).
- [119]. Pukanszky B., Fekete B., «Particle break-up and coalescence in heterogeneous PP/EPDM blends: effect of particle size on some mechanical properties». *Plastics, Rubber and composites processing and applications*, (1991), 15, 31-38.
- [120]. Dubnicova I. L., Muravin D. K., Oshmyan V. G., «Polymer/Filler interactions». *J. Polym. Sci.*, (1998), 37, 150-173.
- [121]. MURAVIN L., TOBIN N. R., «Mechanical properties of filled polymers». *J. Appl. Polym. Sci.*, (1999), 9, 2985-2993.
- [122]. Zhou X. et Hay J., Structure-Property Relationships in Annealed Blends of Linear Low Density Polyethylene with Isotactic Polypropylene, *Polymer*, (1993), vol. 34, no. 22, p. 4710 – 4716.
- [123]. Daroudiani S., Park C. et Kortschot M., Processing and Characterization of Microcellular Foamed High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends, *Polymer Engineering and Science*, (1998), vol. 38, no. 7, p. 1205 – 1215.
- [124]. Chaffin K., Bates F., Brant P. et al., Semi crystalline Blends of Polyethylene and Isotactic Polypropylene : Improving Mechanical Performance by Enhancing the Interfacial Structure , *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, (2000), vol. 38, p. 108–121.

- [125]. Bains M., Balke T., Reck D. et al., The Compatibility of Linear Low Density Polyethylene-Polypropylene Blends: Viscosity Ratio Plots, *Polymer Engineering and Science*, (1994), vol. 34, no. 16, p. 1260 – 1268.
- [126]. Hill M., Oiarzabal L. et Higgins J., Preliminary Studies of Polypropylene/ Linear Low Density Polyethylene Blends by Transmission Electron Microscopy, *Polymer*, (1994), vol. 35, no. 15, p. 3332 – 3337.
- [127]. Tai C.M., Li R. et Ng C., Impact Behaviour of Polypropylene/Polyethylene Blends, *Polymer Testing*, (2000), vol. 19, p. 143–154.
- [128]. Dumoulin M., Farha C.H. et Utracki L., Rheological and Mechanical Propertie of Ternary Blends of Linear-Low-Density Polyethylene/Polypropylene/Ethylene-Propylene Block Polymers, *Polymer Engineering and Science*, (1984), vol. 24, no. 17, p. 1319–1326.
- [129]. COLBEAUX A., « Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive ».Thèse de Doctorat : INSA-Lyon, (2001), 56-89.
- [130]. JalaliDil E., Localization of solid and nano-inclusions in heterophasebioplastic blends. Montréal, (2015).
- [131]. Sepet H., Tarakcioglu N. & Misra R., Determination of the mechanical, thermal and physical properties of nano-CaCO₃ filled high-density polyethylene nanocomposites produced in an industrial scale. *Journal of Composite Materials*, (2016), pp.1 12.
- [132]. LEE J., HAN C., « Evolution of polymer blend morphology during compounding in a Twin-screw extruder ». *Journal of Polymer*, 2000, 41, 1799-1815.
- [133]. Taguet A., Cassagnau P. & Lopez-Cuesta, J.-M., Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 39(8), (2014), pp.1526– 1563.

ATTESTATION DESTAGE

Cette attestation est délivrée à:

Mlle ZERAOULIA Sabah

Je soussigne : **HARCHE Kamel.**

Agissant en qualité de : **Gérant.**

Société : **SARL HARSEF INDUSTRIELLE.**

Certifie que Mlle : **ZERAOULIA Sabah**

A effectué un stage pratique au sein de notre société du : **31/05/2021 au 14/06/2021**

Thème du Stage : **Réalisation de tests de traction et rhéologique « Indice de Fluidité »**

El Eulmale : **13/06/2021**

Le Gérant

HARCHE KAMEL
Gérant



ATTESTATION DE STAGE

Cette attestation est délivrée à :

Mlle TIR Fatima

Je soussigne : **HARCHE Kamel.**

Agissant en qualité de : **Gérant.**

Société : **SARL HARSEF INDUSTRIELLE.**

Certifie que Mlle : **TIR Fatima**

A effectué un stage pratique au sein de notre société du : **31/05/2021 au 14/06/2021**

Thème du Stage : **Réalisation de tests de traction et rhéologique « Indice de Fluidité »**

El Eulma le : **13/06/2021**



Le Gérant

HARCHE KAMEL
Gérant

Résumé

Le but de ce travail est de mélanger deux polymères initialement incompatibles qui sont le Polypropylène PP et le Polyéthylène basse densité PEBD et de profiter pleinement de leurs propriétés. Mais le problème rencontré est celui de l'incompatibilité donc nous avons utilisé un compatibilisant à savoir le Polypropylène greffé anhydride maléique PP-g-MAH qui assure le lien entre les deux polymères. Pour améliorer la rigidité de notre mélange, des particules d'amidon ont été utilisées. Le choix de cette charge est d'avoir l'avantage d'être naturelle. La contrainte et le module de Young augmente en fonction de l'incorporation de l'amidon (1, 3 et 5%) tandis que la déformation et la résistance aux chocs diminuent. L'analyse spectroscopique IRTF nous a permis de confirmer les différents groupements présents sur la surface de nos matériaux. L'étude de la rhéologie par le calcul de l'indice de fluidité a montré que la viscosité augmente en fonction de l'incorporation de la charge. L'étude des propriétés morphologiques ont montrés l'état de dispersion de l'amidon au sein des mélanges, la dispersion est glissière avec présence d'agglomérats de taille différentes. La dispersion a été améliorée avec l'incorporation du compatibilisant.

Mots clé: Polypropylène, le Polyéthylène basse densité, amidon, composite.

Abstract

The goal of this work is to mix two initially incompatible polymers which are Polypropylene PP and Low Density Polyethylene LDPE and take full advantage of their properties. But the problem encountered is that of incompatibility so we used a compatibilizer, namely polypropylene grafted maleic anhydride PP-g-MAH which ensures the bond between the two polymers. To improve the rigidity of our mixture, starch particles were used. Stress and Young's modulus increase with starch incorporation (1, 3 and 5%) while strain and impact resistance decrease. The IRTF spectroscopic analysis allowed us to confirm the different groups present on the surface of our materials. The study of rheology by calculating the melt index has shown that the viscosity increases as a function of the incorporation of the filler. The study of the morphological properties showed the state of dispersion of the starch within the mixtures, the dispersion is sliding with the presence of agglomerates of different sizes. The dispersion was improved with the incorporation of the compatibilizer.

Key words: Polypropylene, Polyethylene low density, amidon, composite.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو خلط اثنين من البوليمرات غير المتوافقة مبدئيا و هما البولي بروبيلين PP و البولي إيثيلين منخفض الكثافة PEBD و الاستفادة الكاملة من خصائصهما. ولكن المشكلة التي تمت مواجهتها هي مشكلة عدم التوافق، لذلك استخدمنا جهاز التوافق، أي أنهيدريد المالنك المطعوم بالبولي بروبيلين pp-g-MAH الذي يضمن الرابطة بين البوليمرين. لتحسين صلابة الخليط، تم استخدام جزيئات النشاء. تم اختيار هذه الشحنة لأنها تتمتع بميزة كونها طبيعية. يزداد معامل الإجهاد بونغ مع دمج النشاء (1 و 3 و 5 ٪) بينما تنخفض مقاومة الاجهاد و التأثير. سمح لنا التحليل الطيفي لـ IRTF بتأكيد المجموعات المختلفة الموجودة على سطح موادنا. أظهرت دراسة الخواص الريولوجيا عن طريق حساب مؤشر الذوبان أن اللزوجة تزداد كدلالة لإندماج الشحنة. أظهرت دراسة الخواص المورفولوجيا حالة تشتت النشاء داخل المخاليط، مشتت ينزلق مع وجود تكتلات بأحجام مختلفة. تم تحسين التشتت باستعمال جهاز التوافق

الكلمات المفتاحية: بولي بروبيلين، بولي إيثيلين منخفض الكثافة، نشاء مركب.